

УДК 541.64:547(1'128+245)

СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛТРИАЦЕТОКСИСИЛАНА С α,ω -ДИГИДРОКСИОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНАМИ¹

© 2004 г. В. М. Копылов*, Н. С. Плеханова**,
В. В. Иванов*, В. А. Ковязин*, В. В. Киреев**

**Федеральное государственное унитарное предприятие*

*“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38*

***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9*

Поступила в редакцию 17.11.2003 г.

Принята в печать 09.02.2004 г.

Изучена сополиконденсация α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов различной молекулярной массы с метилтриацетоксисиленом. Показано, что сополиконденсация высокомолекулярного α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана с метилтриацетоксисиленом чувствительна к влаге воздуха. Для сополиконденсации низкомолекулярного α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана с метилтриацетоксисиленом определена область гелеобразования продуктов сополиконденсации, которая соответствует мольному отношению указанных соединений, равному 0.9–2.0 (соотношение силанольных и ацетоксисилильных функциональных групп 3.0 : (1.8–4.0)), и близка к рассчитанной по модифицированной формуле Флори.

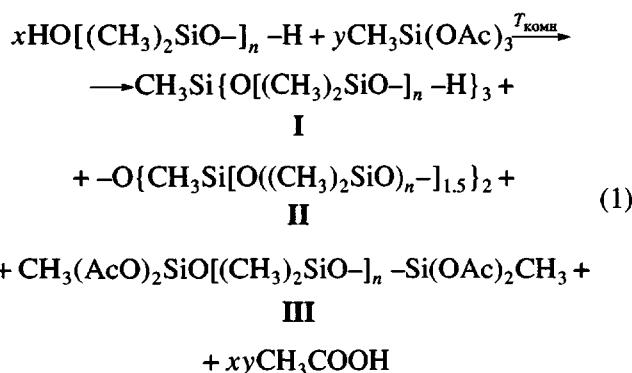
ВВЕДЕНИЕ

Органоацетоксисилены являются вспомогательными реагентами при получении органосилоксановых герметиков [1], композиций для красок, чувствительных к изменению давления [2], компонентов ацетоксисилоксановых промоторов адгезии [3], модификаторов поверхности стекла [4–6].

Практическое применение органоацетоксисиленов связано с их способностью взаимодействовать с водой и олигоорганосилоксандиолами с образованием сшитых эластомеров. Реакции с олигоорганосилоксандиолами можно проводить в присутствии или в отсутствие растворителя, который не влияет на протекание процесса. В качестве “ацетокси-составляющей” силиконовых композиций холодного отверждения используют главным образом метилтриацетоксисилен (МТАС) [7].

Состав и строение продуктов реакции МТАС с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном (СКТН) сильно зависят от соотношения исходных реаген-

тов; при его изменении могут быть получены продукты различного состава и строения:



Так, взаимодействие СКТН с недостатком МТАС может приводить к образованию разветвленных олигосилоксанов I, содержащих концевые силанольные группы (реакция (1)). Эти продукты представляют интерес как компоненты высокоэффективных кремнийорганических пеноносителей.

В работе [8] взаимодействием органотриацетоксисиленов с СКТН были синтезированы разветвленные жидкие олигоорганосилоксаны с низкой вязкостью и с хорошо определенной структурой.

¹ Работа выполнена в рамках программы “Университеты России”.

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

При взаимодействии эквифункциональных количеств МТАС и СКТН можно получить сшитые силоксаны II, которые обладают защитными и гидрофобизирующими свойствами.

Большинство однокомпонентных силиконо-вых изолирующих материалов получают взаимодействием СКТН с большим избытком МТАС (продукт III). В результате реакции образуются олигомеры с концевыми ацетоксильными группами, что позволяет сохранить композицию в текучем состоянии при хранении без доступа воздуха и обеспечить быстрое образование сшитого полимера на воздухе.

Несмотря на множество публикаций и широ-кое практическое применение композиций, осно-ванных на реакции МТАС и СКТН, имеется мало работ, посвященных изучению закономерностей взаимодействия указанных соединений. В связи с этим цель настоящей работы – исследование со-поликонденсации МТАС с СКТН в зависимости от соотношения реагентов, молекулярной массы СКТН и условий процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали исходные соединения МТАС с $T_{кип} = 110\text{--}112^\circ\text{C}/2.26 \text{ кПа}$, $T_{пл} = 40.5^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1.1750$, $n_d^{20} = 1.408$, производство Общества ограниченной ответственности “Пента-91”.

α,ω -Дигидроксиолигодиметилсилоксаны ¹СКТН-*n* (продукты производства Общества ограничен-ной ответственности “Пента-91”) имели следую-щие характеристики. СКТН-11: $M_n = 400$, со-держание концевых OH-групп 4.1%, $\eta^{25} = 43.8 \text{ сСт}$; СКТН-17: $M_n = 1250$, $M_w = 3850$, $M_w/M_n = 3.08$, 2.8% OH-групп, $\eta^{25} = 89.9 \text{ сСт}$; СКТН-74: $M_n = 5900$, $M_w = 21\,300$, $M_w/M_n = 6.61$, 0.26% OH-групп, $\eta^{25} = 508 \text{ сСт}$.

Сополиконденсацию МТАС с СКТН проводи-ли в среде толуола при 100, 60 и 25°C без катали-затора в герметично закрытой емкости. Основ-ной метод контроля – измерение вязкости раство-ров в ходе реакции при помощи капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.99 мм, помещенного в термостат при 25°C.

В трехгорлую колбу с обратным холодильни-ком и хлоркальциевой трубкой загружали рас-

четное количество (в зависимости от исходного мольного соотношения) СКТН. Перемешивая при комнатной температуре, приливали толуол и МТАС. Реакционную смесь нагревали до 60°C (100°C) на масляном термостате с термометром, выдерживали при указанной температуре в тече-ние 5 ч, отбирая каждый час пробы реакционной массы и измеряя вязкость продукта. Затем ох-лаждали реакционную смесь до 25°C и определя-ли вязкость проб каждые сутки.

В случае проведения сополиконденсации при 25°C после смешения всех компонентов колбу герметично закрывали. Далее отбирали пробы реакционной массы и измеряли вязкость при 25°C.

Реакционную смесь исследовали методом ЯМР ¹H на спектрометре “Bruker AM-360” с рабо-чей частотой 360.13 МГц.

Параметры ММР продуктов сополиконденса-ции определяли методом ГПХ на гель-хромато-графе фирмы “Knauer”; стирогелевые колонки “Shodex”; детектор рефрактометрический; рас-творитель толуол; калибровка по полистиролу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реакции МТАС с α,ω -дигидрок-сиолигодиметилсилоксантами, отличающимися длиной цепи, проводили при мольном соотноше-нии СКТН : МТАС = 0.33 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = 1.0:3.0).

Как видно из рис. 1, вязкость продуктов сопо-ликонденсации СКТН-11 и СКТН-17 с избытком МТАС мало отличается от начальной вязкости и практически не изменяется во времени. При сопо-ликонденсации СКТН-74 с избытком МТАС вяз-кость быстро нарастала во времени и уже через сутки образовывался гель. Это можно объяснить различным содержанием ацетоксисиильных групп в реакционной среде. В связи с большим различием молекулярных масс СКТН при одинаковом мольном соотношении СКТН : МТАС мас-совоое содержание ацетоксисиильных групп в ис-ходной смеси изменяется от 3.8 мас. % в реакции с СКТН-74 до 27.9 мас. % с СКТН-17 и 36.0 мас. % с СКТН-11.

Поскольку содержание ацетоксисиильных групп в исходной смеси СКТН-74 с МТАС мало,

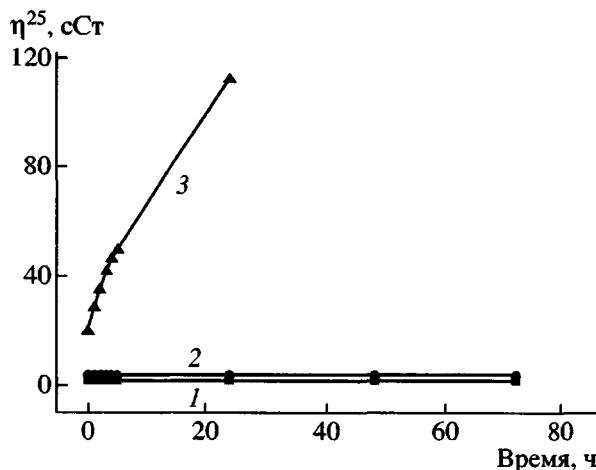


Рис. 1. Изменение во времени вязкости 50%-ных растворов в толуоле продуктов сополиконденсации при 25°C МТАС с СКТН-11 (1), СКТН-17 (2) и СКТН-74 (3). Мольное соотношение СКТН : МТАС = 0.33.

даже попадание следов влаги в реакционную среду приводит к гидролизу значительной части ацетоксисилильных групп и, как следствие, к резкому нарастанию вязкости и образованию щитого полимера. Так, если для системы СКТН-74–МТАС достаточно 0.39 мас.% воды для полного гидролиза всех ацетоксисилильных групп, то для системы СКТН-11–МТАС необходимо почти в 10 раз больше воды (3.70% от массы реакционной среды), а для системы СКТН-17–МТАС – 2.85%.

Влияние температуры на изменение вязкости было изучено при соотношении СКТН-17 : МТАС = 1.14 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = 2.28 : 3.0).

Как видно из рис. 2, после смешения реагентов и выдерживания их при 100°C вязкость реакционной смеси, измеренная при 25°C, достигает значения 16.0 сСт через 24 ч, выдержанная при 60°C – через 48 ч, а при 25°C – через 72 ч. Через 13 суток все продукты переходят в гелеобразное состояние.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сополиконденсацию можно осуществлять не только при нагревании, но и при комнатной температуре (25°C), поэтому дальнейшие эксперименты проводили при 25°C.

Влияние состава реакционной смеси на процесс сополиконденсации СКТН-17 с МТАС исследовали при изменении их мольного соотноше-

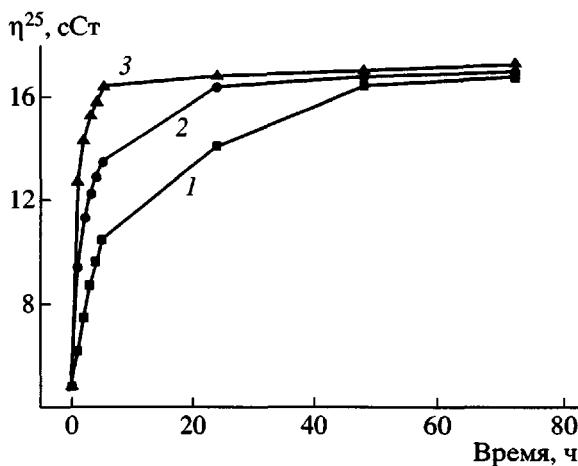


Рис. 2. Изменение во времени вязкости 50%-ных растворов в толуоле продуктов сополиконденсации МТАС с СКТН-17 при 25°C (1), 60°C (2) и 100°C (3). Мольное соотношение СКТН-17 : МТАС = 1.14.

ния в интервале 0.30–2.73, что соответствует соотношению групп SiOH : SiO(O)CCH₃ от 0.60 : 3.0 до 5.46 : 3.0.

Из рис. 3а следует, что вязкость продуктов поликонденсации при избытке СКТН, постепенно возрастающая во времени, через 72 ч повышается в 3–6 раз и далее изменяется незначительно.

При соотношении реагентов, близком к равнофункциональному, наблюдается быстрое нарастание вязкости растворов: за 24 ч вязкость изменилась в зависимости от соотношения реагентов в 7–25 раз (рис. 3б). Такой характер нарастания вязкости связан с образованием высокомолекулярных полимеров, имеющих разветвленную структуру.

Как видно из рис. 3в, при избытке МТАС (мольное соотношение СКТН-17 : МТАС = 0.30–0.45) вязкость реакционной смеси со временем изменяется медленно и незначительно. Для соотношения СКТН-17 : МТАС = 0.91 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = 1.82 : 3.0) через 3 суток вязкость возрастает в 1.5 раза, а для соотношения СКТН-17 : МТАС = 1.14 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = 2.28 : 3.0) она увеличивается в ~4 раза.

На основании данных рис. 3 были построены зависимости вязкости 50%-ного раствора продуктов сополиконденсации МТАС с СКТН-17 через 72 ч.

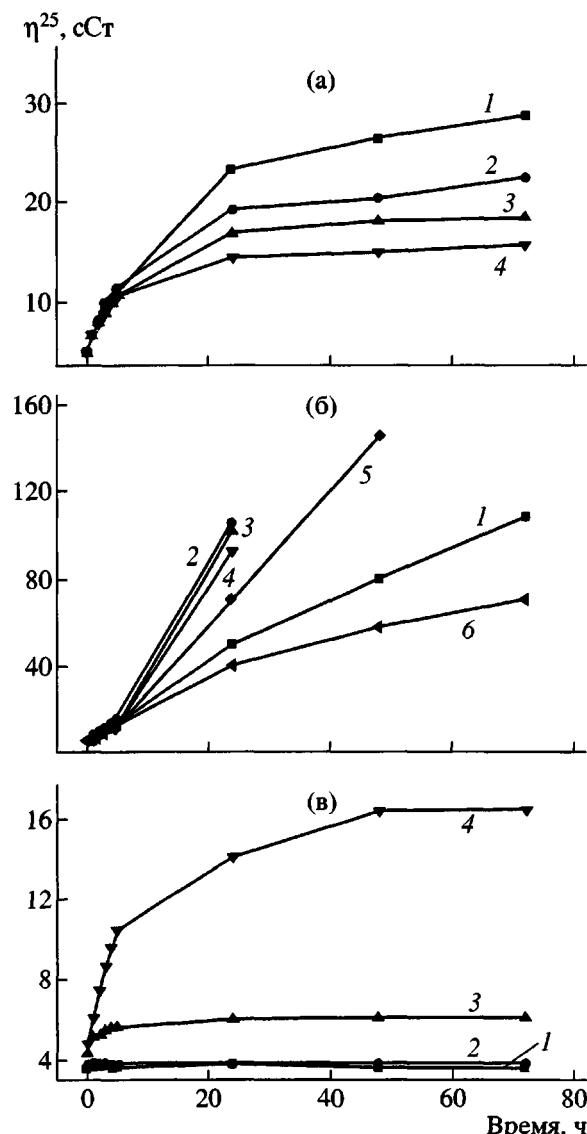


Рис. 3. Изменение во времени вязкости 50%-ных растворов в толуоле продуктов сополиконденсации МТАС с СКТН-17 при 25°C и различном мольном соотношении СКТН-17 : МТАС: а – 2.18 (1), 2.36 (2), 2.55 (3) и 2.73 (4); б – 1.36 (1), 1.50 (2), 1.59 (3), 1.68 (4), 1.82 (5) и 2.0 (6); в – 0.30 (1), 0.45 (2), 0.91 (3) и 1.14 (4).

На рис. 4 видны три области, в которых продукты сополиконденсации сильно отличаются друг от друга. Первая область соответствует мольному соотношению СКТН-17 : МТАС = 2.0–2.7 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = (4.0–5.4) : 3.0), когда в результате реакции образуются растворимые полимерные продукты с концевыми силанольными группами. Вторая область – соотношение СКТН-17 : МТАС = 1.36–2.0 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = (2.72–4.0) : 3.0); в этой области в результате реакции образуются

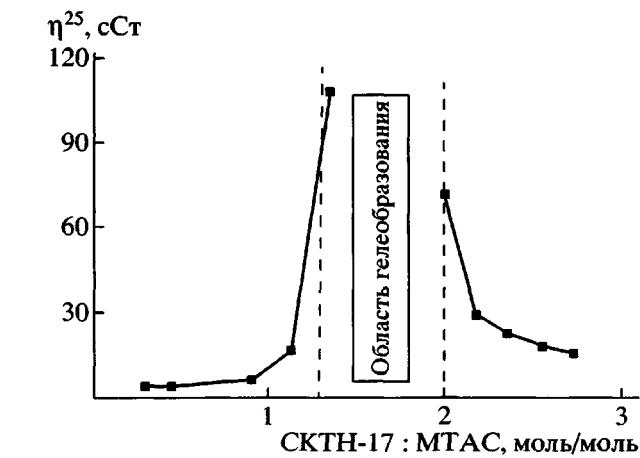


Рис. 4. Зависимость вязкости 50%-ных растворов в толуоле продуктов сополиконденсации МТАС с СКТН-17 от их мольного соотношения. Температура 25°C, продолжительность 72 ч.

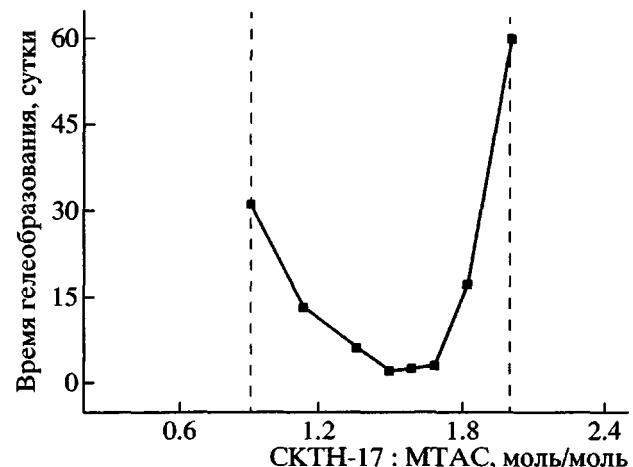


Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования 50%-ного раствора в толуоле продукта сополиконденсации СКТН-17 и МТАС при 25°C. Продукты, полученные при соотношении СКТН-17 : МТАС = 0.30, 0.45, 2.18, 2.36, 2.55 и 2.73 при 25°C геля не образуют.

гелеобразные продукты. Третья область – СКТН-17 : МТАС = 0.30–1.36 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = (0.60–2.72) : 3.0); здесь образуются растворимые полимерные продукты с концевыми ацетоксисилильными группами.

Однако область гелеобразования при хранении продуктов сополиконденсации расширяется до мольного соотношения СКТН-17 : МТАС = 0.91–2.0 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = (1.82–4.0) : 3.0) (рис. 5).

Результаты расчета процесса гелеобразования по модифицированному уравнению Флори

Реагент, обеспечивающий избыток функциональных групп	Уравнение для расчета P_{kp}	Условия гелеобразования
МТАС	$P_{kp} = 1/[(2n_2/n_3) - 1]^{0.5}$	$n_2/n_3 \geq 1$ ($n_2 \geq 0.5$, $n_3 \leq 0.5$)
СКТН	$P_{kp} = 1/[5 - (2n_2/n_3)]^{0.5}$	$n_2/n_3 \leq 2$
Равнофункциональное соотношение МТАС и СКТН	$P_{kp} = 1/[f_b - 1]^{0.5}$	$f_2 n_2 = f_3 n_3$

Примечание. P_{kp} – конверсия начала гелеобразования в системе; гелеобразование наблюдается в системе при $P_{kp} \geq 1$; n_2 и n_3 – мольные доли СКТН и МТАС соответственно.

В связи с высокой склонностью органосилоксанов к циклообразованию в процессах поликонденсации было проведено сравнение наблюдаемой области гелеобразования с расчетной, для определения которой было использовано модифицированное уравнение Флори.

При избытке одного из реагентов конверсию начала гелеобразования рассчитывают по формуле

$$P_{kp} = 1/[f_b - 1 - ((f_{изб} n_{изб}/n_b) - (f_{нед} n_{нед}/n_b))]^{0.5}, \quad (A)$$

где P_{kp} – конверсия начала гелеобразования, $f_{изб}$ – функциональность реагента в избытке, $n_{изб}$ – мольная доля избыточного реагента, $f_{нед}$ – функциональность реагента в недостатке, $n_{нед}$ – мольная доля реагента в недостатке, f_b – высшая функциональность МТАС, n_b – мольная доля реагента с высшей функциональностью МТАС.

При избытке какого-либо компонента уравнение (A) может быть представлено уравнениями для расчета P_{kp} , приведенными в таблице.

Результаты расчетов по уравнению Флори показали, что образование геля происходит при мольном соотношении СКТН-17 : МТАС = 1.0–2.0 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = (2.0–4.0) : 3.0). Продукты сополиконденсации при других соотношениях в процессе хранения геля не образуют.

Сопоставление экспериментальных данных с расчетными показывает, что они хорошо согласуются между собой. В реальных системах возможно отклонение области гелеобразования от расчетных. В нашем эксперименте при избытке МТАС область гелеобразования смещается до мольного соотношения МТАС : СКТН-17 = 0.91 (соотношение групп SiOH : SiO(O)CCH₃ = 1.82 : 3.0),

что связано, по-видимому, с попаданием влаги воздуха в реакционную смесь. При избытке СКТН область гелеобразования совпадает с расчетной; это свидетельствует о незначительной роли процессов конденсации силанольных групп.

Спектр ЯМР ¹H продукта сополиконденсации СКТН-17 с МТАС (мольное соотношение 3.3) содержит два сигнала протонов с хим. сдвигом δ_H = 0.566 и 0.624 м.д., соответствующих сигналу протонов метильных групп во фрагментах (CH₃)₂SiO и CH₃SiO_{1.5} соответственно.

Продукт сополиконденсации СКТН-17 и МТАС при мольном соотношении 3.3 имел, по данным ГПХ, значения $M_n = 1.9 \times 10^3$, $M_w = 9.3 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 4.9$). Величина M_n близка к расчетному значению для продукта взаимодействия 3 молей СКТН-17 с 1 молем МТАС ($M_n^{\text{расчет}} = 2.0 \times 10^3$), а некоторое расширение ММР, возможно, связано с присутствием в реакционной смеси избыточного СКТН-17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beers M.D. Pat. 4680363 USA. 1987.
2. Schwab S.D., Levy R.L. Pat. 5612492 USA. 1997.
3. Kohl Jr., Charles F. Pat. 3960800 USA. 1976.
4. Воронков М.Г., Игнатьева Л.П., Кухарская Э.В. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 6. С. 1392.
5. Воронков М.Г., Долгов Б.Н. // Природа. 1954. Т. 5. С. 22.
6. Макарская В.М., Воронков М.Г., Игнатьева Л.П., Стоцкий А.А. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 101. С. 661.
7. Nitzsche S., Wick M. Pat. 3082526 USA. 1963.
8. Eugene R.M. Pat. 6150488 USA. 2000.

Copolycondensation of Methyltriacetoxysilane with α,ω -Dihydroxyoligodimethylsiloxanes

V. M. Kopylov*, N. S. Plekhanova**, V. V. Ivanov*,
V. A. Kovayzin*, and V. V. Kireev**

*Federal State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—The copolycondensation of methyltriacetoxysilane and α,ω -dihydroxyoligodimethylsiloxanes having different molecular masses was studied. The copolycondensation of high-molecular-mass α,ω -dihydroxyoligodimethylsiloxane and methyltriacetoxysilane was shown to be sensitive to the moisture in the air. For the copolycondensation of low-molecular-mass α,ω -dihydroxyoligodimethylsiloxane and methyltriacetoxysilane, the region of gelation of copolycondensation products was determined; this corresponded to the molar ratio of the above compounds, 0.9–2.0 (the ratio of silanol and acetoxy functional groups was 3.0 : (1.8–4.0)), and was close to the region calculated by the modified Flory formula.