

Синтез соединений боросилоксана и изготовление композиций на его основе со свойствами дилатантной жидкости

Synthesis of borosiloxane compounds and production of compositions based on it with the properties of a dilatant liquid

Н.Н. СИТНИКОВ¹, И.А. ЗАЛЕТОВА¹, В.И. МАЩЕНКО²

N.N. SITNIKOV¹, I.A. ZALETOVA¹, V.I. MASHCHENKO²

¹ АО ГНЦ «Центр Келдыша», Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ JSC State Scientific Center "Keldysh Center", Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

nanocentre@kerc.msk.ru

Представлена методика синтеза соединений боросилоксана при реакционном взаимодействии полидиметилсилоксана с борной кислотой при нагревании в реакционной ёмкости цилиндрической формы. Перемешивание реакционных компонентов в рассмотренном способе происходит самопроизвольно за счет возгонки паров борной кислоты и их перемещения естественным способом с нижней части реакционной ёмкости в верхнюю часть через объём полидиметилсилоксана. Методика позволяет синтезировать соединения боросилоксана без использования специального оборудования, повышенных энергозатрат и химических растворителей.

Ключевые слова: боросилоксан, полидиметилсилоксан, борная кислота, синтез, неньютоновская жидкость

A procedure for the synthesis of borosiloxane compounds by the reaction of polydimethylsiloxane with boric acid upon heating in a cylindrical reaction vessel is presented. The mixing of the reaction components in the considered method occurs spontaneously due to the sublimation of boric acid vapor and its movement in a natural way from the lower part of the reaction vessel to the upper part through the volume of polydimethylsiloxane. The technique makes it possible to synthesize borosiloxane compounds without the use of special equipment, increased energy consumption, and chemical solvents.

Keywords: borosiloxane, polydimethylsiloxane, boric acid, synthesis, non-Newtonian fluid

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-24-27

Введение

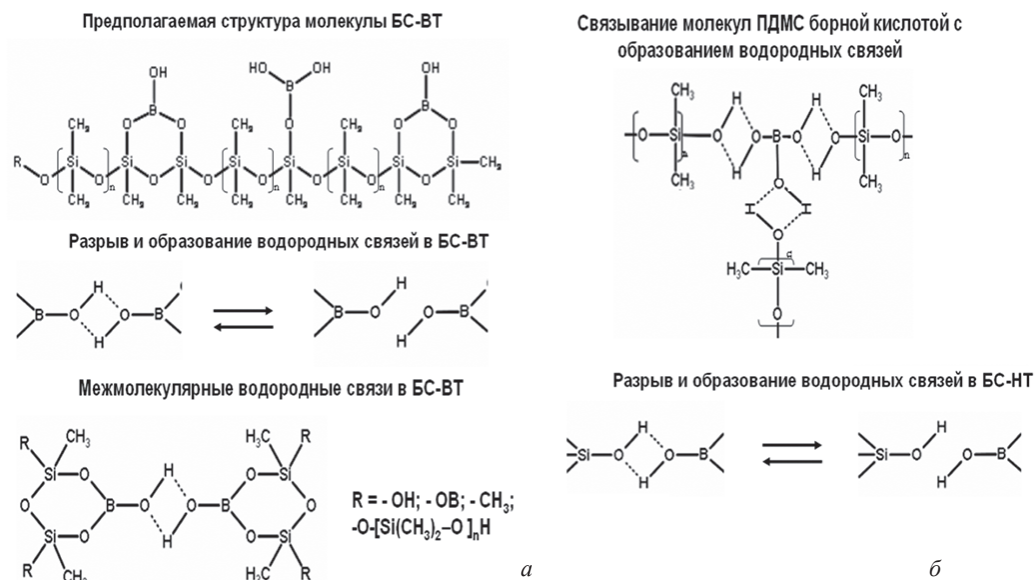
Боросилоксан относится к классу полиборосилоксановых (ПБС) полимерных соединений и представляет собой важную ветвь производных полидиметилсилоксана (ПДМС) [1]. При взаимодействии полиорганосилоксанов с борокислородными соединениями, в зависимости от их вязкости, количества борного ангидрида (борной кислоты) и температурных условий, могут быть получены олигомеры и полимеры самой разнообразной консистенции. При этом их объединяет, в частности, сочетание противоположных свойств – эластичность, подобная эластичности резины, и текучесть, присущая высоковязкой жидкости. При медленном действии постоянной силы материал расплывается (растекается), а при ударном воздействии ниже порога разрушения – проявляет высокую упругость. Например, высота отскока шарика из ПБС после удара о поверхность при свободном падении составляет более 50%. При достаточно резком внешнем механическом воздействии полимер ведет себя как хрупкое тело, растрескивается и разламывается [2]. Таким образом, боросилоксан при нормальных условиях представляет собой неньютоновскую (дилатантную) жидкость, вязкость которой повышается с увеличением скорости приложения напряжения. Поведение дилатантных жидкостей связано со структурными изменениями, происходящими в веществе на различных масштабных уровнях, в том числе на молекулярном уровне. Варьируя исходные компоненты и условия синтеза, можно в широких пределах варьировать свойства получаемых ПБС.

Предполагается, что эти свойства в ПБС обусловлены межмолекулярными донорно-акцепторными взаимодействиями атомов бора и кислорода [1–4]. С точки зрения молекулярной структуры ПБС представляют собой олигомерные или полимерные кремнийорганические соединения (органосилоксаны), содержащие две группиро-

ровки $-\text{Si}-\text{O}-\text{B}-$ и $-\text{RR}'\text{SiO}-$, где R и R' – углеводородные радикалы [5]. Структуру ПБС условно можно отобразить следующим образом (рис. 1).

Одно из первых упоминаний соединений ПБС было при получении вещества Silly Putty®. В России это вещество известно как силиконовый пластилин или «жвачка для рук». Этот силиконовый пластилин практически не липнет к рукам и обладает пластичностью и эластичностью. Ему легко можно придать любую форму, но это вещество достаточно быстро растекается, теряя свою форму. Шарик из Silly Putty® при ударе о поверхность отскакивает от неё как резиновый мячик. Пластилин растягивается при медленной нагрузке и рвётся, если резко его растянуть, при этом соединённые разорванные части быстро объединяются за счёт консолидации разрушенных связей. Silly Putty® используется в основном как игрушка, но у данного вещества есть перспективы более серьёзного применения. Благодаря своим уникальным свойствам ПБС применяют в качестве упругой резины для демпферов железнодорожного подвижного состава и узлов передачи ударных нагрузок [6], в качестве высокотемпературных клеев и растворителя в химии невесомости [3], для инкапсуляции светодиодов в качестве светостойких материалов [7].

Из литературных источников известно несколько способов получения ПБС-соединений низкотемпературным и высокотемпературным синтезом. Низкотемпературный синтез может быть осуществлён путем гидролиза дихлорфенилметилсилана водным раствором тетрабората натрия с последующим нагревом до 80°C в вакууме [1]. Содержащийся в исходном соединении хлор может загрязнять готовый продукт и является коррозионно-активной средой для производственного оборудования. Высокотемпературный синтез осуществляется при температурах более 100°C.



В работе [4] ПБС был синтезирован путем смешивания полидиметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами и борной кислоты в толуоле при 120°C. Наиболее близким к рассматриваемому в данной статье способу получения является метод, представленный в работе [3], который заключается во взаимодействии ПДМС с борной кислотой при 200°C с последующей очисткой. Указанные способы осуществлялись с принудительным механическим перемешиванием в процессе синтеза. Процесс синтеза ПБС прерывается через 6 часов после начала, поскольку на этой стадии продукт становится слишком вязким для механического перемешивания. Чтобы удалить непрореагировавшую борную кислоту, другие продукты реакции и возможные загрязнения, получившийся материал растворялся в гексане, несколько раз фильтровался с последующим удалением растворителя.

Такое характерное увеличение вязкости реакционной смеси в процессе синтеза связано с появлением донорно-акцепторных взаимодействий и водородных связей между молекулами БС. В связи с этим перемешивание реакционной смеси в процессе синтеза требует больших затрат энергии. Авторами разработан и запатентован оригинальный способ получения БС без принудительного механического перемешивания реакционной смеси в процессе синтеза [8].

Целью данной работы является получение соединений боросилоксана и композиций на его основе со свойствами дилатантной жидкости новым эффективным способом.

Применяемые материалы и методы

Для получения соединений боросилоксана (БС) проводили реакцию взаимодействия полидиметилсилоксана (ПДМС) с борной кислотой при нагревании в реакционной ёмкости цилиндрической формы. В качестве исходных материалов были взяты следующие вещества:

- ПДМС с концевыми гидроксильными группами марки «СКТН А» (динамическая вязкость 2000 мПа·с, что соответствует молекулярной массе около 20 000 г/моль);
- ортоборная кислота (БК) марки «Б» по ГОСТ 18704-78 (содержание основного вещества 99,9%, массовая доля борного ангидрида 57,1%, средний размер частиц БК 75 мкм).

В качестве пластифицирующих и стабилизирующих добавок применялись:

- стеариновая кислота марки 1842;
- вазелиновое масло фармацевтическое;
- вода дистиллированная.

Для синтеза БС брали массовое соотношение основных компонентов ПДМС и БК 10:1. Массовое соотношение вазелинового масла к стеариновой кислоте в пластифицирующей композиции составляло 9:1. Для пластификации БС использовали 3 массовых % пластифицирующей композиции от массы готового продукта. Дистиллированную воду вводили в количестве 2 массовых % в пластифицированный продукт.

Синтез БС начинают с последовательной загрузки компонентов в реакционный сосуд цилиндрической формы. Для наглядности экс-

перимента был использован химический стакан объемом 1000 мл и высотой 180 мм с соотношением высоты к диаметру основания около 1,9. Реакционный сосуд заполняли компонентами не более чем на 2/3 высоты. Количество исходных веществ рассчитывали, исходя из вместимости реакционного сосуда. Для данного эксперимента навеска борной кислоты составила 60 г, а ПДМС соответственно – 600 г. Борная кислота в виде мелкодисперсного порошка помещалась на дно химического стакана, а сверху помещался слой ПДМС. Синтез осуществлялся при нагреве реакционной емкости снизу без принудительного перемешивания компонентов. Температура реакционной смеси повышалась постепенно в диапазоне от 100 до 220°C.

После завершения реакции между компонентами синтеза, который проходил в течение 15 часов, реакционный сосуд охлаждали при нормальных условиях до температуры около 90°C. Затем в синтезированный БС вводили пластифицирующие компоненты – стеариновую кислоту, растворенную в вазелиновом масле, с перемешиванием до однородной консистенции. Для предотвращения снижения пластических свойств полученной композиции при хранении на воздухе в неё вводилась дистиллированная вода. Далее изготовленная композиция со свойствами дилатантной жидкости разливалась на поднос для остывания, после которого проводилось дополнительное ручное перемешивание для гомогенизации массы.

Экспериментальная часть синтеза боросилоксана и изготовление композиций на его основе

Авторами накоплен богатый опыт по получению соединений БС и композиций на его основе [5, 8–10]. В ходе поиска оптимального метода синтеза в качестве исходных веществ были использованы различные кремнийорганические и борсодержащие соединения, а также пластифицирующие компоненты. Соотношение компонентов варьировали в широких диапазонах от 2% до 40% борной кислоты в реакционной композиции. В работе авторов [5] подробно исследовано влияние температуры синтеза БС на вязко-упругие свойства полученных образцов.

Принципиальной технологической сложностью синтеза БС является значительное увеличение вязкости реакционной смеси в процессе синтеза. Обычно это обстоятельство требует использования мощного оборудования для перемешивания смеси, такого как Z-образные миксеры или резиносмесители типа Вернер-Флайдер.

При получении БС и композиций на его основе представляемым способом выделяются следующие основные этапы синтеза:

- 1) Последовательная загрузка исходных компонентов в цилиндрический реакционный сосуд.
- 2) Синтез БС при постепенном нагревании с повышением температуры до 220°C без принудительного перемешивания. Проверка готовности боросилоксана – с завершением реакции синтеза реакционная масса становится прозрачной без видимых включений, у материала появляются упругие свойства (скатанный шарик при падении отскакивает от поверхности).
- 3) Пластификация, гидратирование и гомогенизация композиции на основе БС.

*Загрузка исходных компонентов и синтез БС
при нагревании до 220°C.*

Из анализа литературных данных [1–5] было установлено, что реакция получения БС идет с заметной скоростью при температурах свыше 150°C. Борная кислота при таких температурах интенсивно возгоняется с присоединённым водяным паром. Данное явление было использовано для реализации самоперемешивания реакционной смеси за счет перемещения естественным способом паров борной кислоты из нижней части реакционной ёмкости в верхнюю часть через объём ПДМС (рис. 2а). Такой процесс переноса компонентов и перемешивания позволяет избежать использования специального перемешивающего оборудования. Для реализации данного способа сначала на дно химического стакана (или другой цилиндрической реакционной ёмкости) помещают борную кислоту. Затем без перемешивания на неё сверху наливают ПДМС. Нагревание реакционной ёмкости проводят в нижней части с помощью любого нагревательного термостатирующего устройства, например, при помощи электрической плитки.

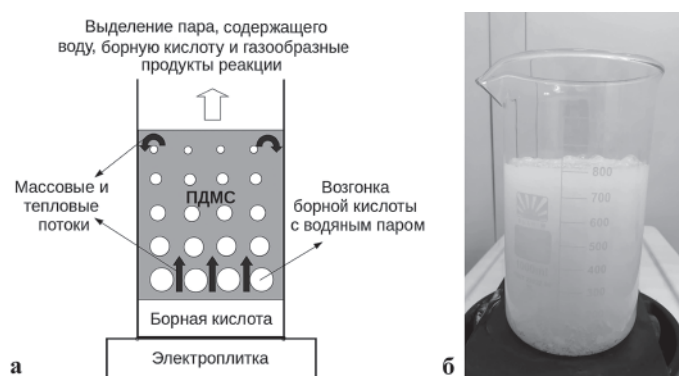


Рис. 2. Схематическое изображение реакционной ёмкости с отображением процессов, протекающих в реакционной смеси (а); изображение процесса синтеза в химическом стакане (б).

Борная кислота, размещенная на дне реакционной ёмкости, при нагревании возгоняется, и ее пары в виде пузырей, проходя через расположенный над ней слой ПДМС, эффективно с ним взаимодействуют. Такие процессы при нагреве только нижней части реакционной ёмкости приводят к появлению интенсивных массовых и тепловых потоков, которые гомогенизируют получающуюся композицию (рис. 2б).

Экспериментально установлено, что соотношение высоты цилиндрической реакционной ёмкости к диаметру её основания должно быть не менее 1,5, но и не более 5, для того, чтобы пузыри возгоняющейся борной кислоты достаточно долго оставались в ПДМС для синтеза БС и обеспечивали массоперенос. Это позволяет достичь максимально полного взаимодействия между компонентами в отсутствие принудительного механического перемешивания, что упрощает технологический процесс получения БС и снижает энергозатраты на него.

Признаками завершения реакции являются:

- 1) Полное израсходование борной кислоты со дна химического стакана.
- 2) Замедление интенсивности бурления и значительное повышение вязкости реакционной смеси.
- 3) Гомогенность и прозрачность реакционной смеси, отсутствие белых вкраплений частиц борной кислоты;
- 4) Отскок скатанного из БС шарика достигает величины не менее 50% от начальной высоты свободного падения.

Длительность синтеза в зависимости от интенсивности нагрева и объема ПДМС может составлять от нескольких часов до суток. Скорость нагрева рекомендуется подбирать так, чтобы 1 кг ПДМС переходил в БС за время около 12 часов. Выход готового продукта обычно составляет около 95 масс.% от исходного количества реагентов.

Концентрация борной кислоты влияет на вязкотекучие свойства БС. При содержании от 5 до 15 масс.% БК в реакционной смеси полученные образцы БС представляют собой вязко-эластичную растекающуюся массу, обладают хорошей пластичностью при нормальных условиях. При содержании 2 масс.% БК в реакционной смеси образцы обладают лучшей способностью к растеканию, но менее пластичны. При повышении содержания борной кислоты

более 15 масс.% вязкость повышается так, что боросилоксан постепенно твердеет, и при нормальных условиях со временем в нём выкристаллизовывается борная кислота. При комнатной температуре боросилоксаны с содержанием БК выше 30 масс.% представляют собой твердые стеклообразные тела, сохраняющие форму без заметного растекания. С повышением содержания БК возникает необходимость увеличения времени синтеза для обеспечения полного реагирования борной кислоты.

*Пластификация, гидратирование и гомогенизация
композиции БС*

Получившийся БС представляет собой однородную прозрачную очень вязкую массу, которая при охлаждении до комнатной температуры практически полностью затвердевает и не является пластичной (рис. 3а). Охлажденные на этой стадии образцы БС обладают хорошей упругостью, растекаются по подложке, но при этом хрупкие. Для повышения пластичности и уменьшения хрупкости в БС вводят различные пластифицирующие добавки. Одним из классических пластификаторов соединений ПБС является олеиновая кислота, однако пластификация этим веществом имеет ряд недостатков, таких как: сложность подбора концентраций (избыток может разрушить вязкоупругие свойства БС), появление липкости к рукам у готового продукта, окисление пластификатора при повышенных температурах. При этом пластификация только вазелиновым маслом не приводит к необходимой пластичности композиции при комнатной температуре. Поэтому авторами разработана пластифицирующая композиция, включающая два компонента пластификатора – стеариновая кислота, растворённая в вазелиновом масле, затем проводится стабилизация смеси дистиллированной водой. Пластификация отдельно стеариновой кислотой приводит к получению композиции с повышенной липкостью.

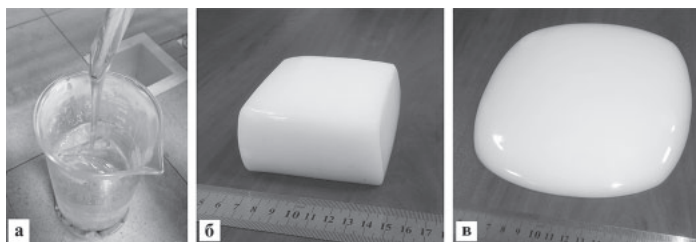


Рис. 3. Изображения синтезированного БС (а) и композиции на его основе после введения пластификаторов и стабилизатора (б, придана форма параллелепипеда) и форма после 15 минут «покоя» (в).

Перед введением пластифицирующей смеси в БС стеариновую кислоту растворяют в вазелиновом масле при температуре около 60°C. Соотношение компонентов в рецептурном составе пластифицирующей композиции может варьироваться для получения необходимых оптимальных свойств композиций дилатантной жидкости на основе БС. При перемешивании БС с пластифицирующей композицией его вязкость значительно понижается. После гомогенизации пластификатора в полученную композицию вводилась добавка воды (2 масс. %), что обеспечивало стабилизацию свойств на воздухе. При взаимодействии с водой БС мутнеет и становится молочно-белым (рис. 3б). Это явление связано с гидролизом БС и с выделением борной кислоты. Подробности взаимодействия БС с водой подробно рассмотрены авторами в работе [5].

Из литературных источников [1, 3, 4] известно, что вязкоупругие свойства боросилоксана зависят от внутренних супрамолекулярных взаимодействий, которые сочетают водородные связи концевых групп Si-O-B(OH)₂ и слабую связь Si-O-B (обратимые физические сшивки). Предполагается, что определенная часть молекул борной кислоты при взаимодействии с ПДМС производит расщепление молекулярных цепей и встраивается в его структуру, а другая часть присоединяется по краям в виде гидроксильных групп. Данное явление объясняет гигроскопичность синтезируемого продукта. При хранении на воздухе может возникать потеря пластичности из-за кристаллизации части борной кислоты в составе структуры боросилоксана. Для предотвращения данного явления готовый продукт стабилизируют введением добавки воды. Также возможна фильтрация растворенного образца (в растворителе – этиловом спирте, толуоле или гексане и др.) с отделением части кристаллизовавшейся борной кислоты и последующей очисткой.

Пластифицированная и стабилизированная композиция на основе БС разливается на термостойкую подложку для остывания до комнатной температуры. После остывания полученный материал дополнительно гомогенизируется при помощи ручного перемешивания.

Тестирование полученных свойств композиции на основе БС

В процессе гомогенизации можно испытать основные свойства композиции.

Готовая композиция должна:

- не липнуть к рукам;
- вытягиваться в нити при медленном растягивании;
- обладать упругостью (при свободном падении шарик БС должен отскакивать от твёрдой подложки более чем на 70% от исходной высоты падения);
- кратковременно сохранять форму (рис. 3б, придана форма параллелепипеда) и растекаться по поверхности подложки при приложении нагрузки, так и без неё (рис. 3в, форма после 15 минут «покоя»);
- разрываться при резком растягивании;
- хрупко разрушаться при резком приложении нагрузки.

БС обладают способностью смешиваться с различными твёрдыми компонентами как жидкость, гомогенно распределяя их по всему объёму материала. Данное свойство может быть использовано для придания материалу новых функциональных свойств за счёт введения различных наполнителей, например, волокон, частиц и др., или при пропитывании каркаса, например, губчатых или ячеистых структур, поры которых будут удерживать боросилоксан. В качестве волокон могут быть использованы, например, полиэфирные, полиимидные и другие спутанные волокна, асбестовое, углеродное волокно [8–11].

При смешении полученного БС с различными катализаторами типа К-18, Пента-68 и Юнисил-9628 сшивания молекул в единую пространственную сетку не происходит, но наблюдается снижение пластических свойств и повышается эластичность, данные явления указывают на частичное прохождение вулканизации [10].

Полученные соединения БС в различных композициях с пластификаторами и армирующими наполнителями могут применяться в качестве: ударопоглощающих материалов, например, в демпферах и бронезилетах [3, 6]; изоляционных материалов для электрических проводов [1, 7]; защитных поверхностей и покрытий, а также как самозалечивающиеся компоненты в композиционных материалах [9–12]. Например, в гибком слоистом композите, внутренняя часть которого содержит слои из БС в вязкотекучем состоянии и армированные углеродными волокнами или сшитые компаундом Юнисил-9628. Такие самозалечивающиеся слоистые композиты, благодаря внутреннему вязкотекучему слою из боросилоксана, позволяют реализовывать эффект самозалечивания (восстановление герметичности надувных конструкций) отверстий и других сквозных дефектов с характерными размерами менее 2–3 мм за время около нескольких секунд [9–12].

Заключение

В работе представлена подробная методика получения пластичной и эластичной композиции на основе БС. Методика позволяет синтезировать БС без использования специального оборудования, повышенных энергозатрат и химических растворителей. Перемешивание реакционных компонентов в процессе синтеза происходит самопроизвольно за счёт возгонки паров борной кислоты и их перемещения естественным способом с нижней части реакционной ёмкости в верхнюю часть через объём полидиметилсилоксана.

Выход целевого продукта составляет более 90%. После синтеза не требуется очистка продукта от побочных продуктов реакции. Вязкоупругие свойства полученных композиций БС в исходном состоянии по общим свойствам аналогичны силиконовому пластилину Silly Putty.

Представленный метод синтеза был запатентован – патент RU 2714203 C1 «Способ получения органоборосилоксана» [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18095\18 (мк).

Литература

1. Li X., Zhang D., Xiang K. and Huang G. Synthesis of polyborosiloxane and its reversible physical crosslinks // The Royal Society of Chemistry, 2014, № 4, pp. 32894–32901.
2. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевич Э.Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. М.: Химия, 1966, с. 544.
3. Liu Z., Picken S.J., Besseling N.A.M. Polyborosiloxanes (PBSs), Synthetic Kinetics, and Characterization // Macromolecules, 2014, №47 (14), pp. 4531–4537.
4. Tang M., Wang W., Xu D., Wang Z. Synthesis of Structure-Controlled Polyborosiloxanes and Investigation on Their Viscoelastic Response to Molecular Mass of Polydimethylsiloxane Triggered by Both Chemical and Physical Interactions // Ind. Eng. Chem. Res., 2016, №55 (49), pp. 12582–12589.
5. Машенко В.И., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. и др. Влияние борной кислоты на структуру и свойства боросилоксанов. Высокомолекулярные соединения (серия А), 2021, Т. 63, №2, с. 83–91.
6. Zhao Z., Liu F., Yang X., Structure and impact properties of a thermoplastic elastomer silly putty blend // Polymer International, 2021, 364.
7. Wu T., Chen B. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotube-Reinforced Polyborosiloxane Nanocomposites with Mechanically Adaptive and Self-Healing Capabilities for Flexible Conductors // ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, №8 (36), pp. 24071–24078.
8. Машенко В.И., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. Способ получения органоборосилоксана. Патент на изобретение RU 2714203 C1, 13.02.2020. Заявка № 2019128033 от 06.09.2019.
9. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Машенко В.И. и др. Слоистые самозалечивающиеся композиты с внутренним функциональным слоем на основе боросилоксана // Перспективные материалы, 2020, №4, с. 11–23.
10. Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Машенко В.И. и др. Самозалечивающийся композит с внутренним функциональным слоем на основе соединений боросилоксана // В сборнике: Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, ВИАМ, г. Москва, 2020. С. 140–153.
11. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Машенко В.И. и др. Слоистые композиционные материалы с самозалечивающейся полимерной матрицей на основе соединений боросилоксана // В книге: Новые материалы и перспективные технологии. Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, 2019, с. 294–299.
12. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Ризаханов Р.Н. Композиционный слоистый самозалечивающийся материал (варианты). Патент на изобретение RU 2710623 C1, 30.12.2019. Заявка №2019111370 от 16.04.2019.