

Термостойкие связующие на основе олигомерных органосилсесквиоксанов

Heat-resistant binders based on oligomeric organosilsesquioxanes

В.В. КИРЕЕВ, Ю.В. БИЛИЧЕНКО, Н.С. БРЕДОВ

V.V. KIREEV, YU. V. BILICHENKO, N.S. BREDOV

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kireev.v.v@muctr.ru

Показано влияние фазового состояния реакционной системы и концентрации HCl в процессе гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на состав образующихся олигомеров, их стабильность при хранении и способность к термическому отверждению. Разработан технологический процесс производства и представлена схема опытно-промышленной установки для получения олигометилсесквиоксанов, использованных для изготовления высоконаполненных термо- и огнестойких полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: олигосилсесквиоксан, гидролитическая поликонденсация, метилтрихлорсилан, термостойкость, технологический процесс

The influence of the phase state of the reaction system and the HCl concentration during hydrolytic polycondensation of methyltrichlorosilane on the composition of the formed oligomers, their stability during storage and ability to thermal curing is shown. The technological production process is developed and the scheme of a pilot plant for obtaining oligomethylsilsesquioxanes used for the production of highly filled thermo- and fire-resistant polymer composite materials is presented.

Keywords: oligosilsesquioxane, hydrolytic polycondensation, methyltrichlorosilane, heat resistance, technological process

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-5-10

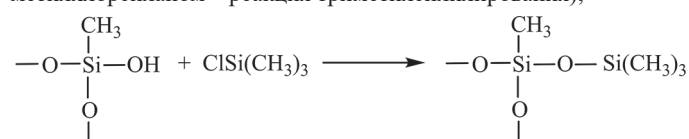
Кремнийорганические термореактивные олигомеры нашли широкое применение в производстве термостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ). Наиболее перспективными среди них представляются олигоорганосилсесквиоксаны (ОССО) общей формулы $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, где R – одинаковые или различные органические радикалы [1–8].

Основной проблемой синтеза ОССО гидролитической поликонденсацией (ГПК) органотрихлорсиланов или органотриалкоксиланов является высокая склонность образующихся на первой стадии олигомеров к гелеобразованию, как в процессе синтеза, так и при хранении, особенно сильно проявляющаяся в случае ГПК метилтрихлорсилана. Последний является наиболее доступным и дешевым, причем образующиеся из него олигометилсесквиоксаны (ОМССО) при наполнении и отверждении образуют одни из самых термостойких и огнестойких ПКМ.

Однако основная сложность процесса ГПК метилтрихлорсилана (МТХС) заключается в высокой химической активности промежуточных продуктов, которые даже при умеренном нагревании быстро переходят в полимеры трехмерной структуры.

Поэтому для изучения строения промежуточных продуктов ГПК высокоактивных мономеров обычно используют два подхода [9–11]:

1) стабилизацию промежуточных продуктов ГПК за счет взаимодействия их групп SiOH с триорганохлорсиланом (чаще с триметилхлорсиланом – реакция триметилсилилирования);



2) синтез модельных трехмерных полимеров из циклических «заготовок» с определенным размером цикла [12].

На рис. 1 приведены хроматограммы продуктов триметилсилилирования олигомеров, образующихся в процессе ГПК метилтрихлорсилана в гомогенных и гетерогенных условиях, детали которых представлены в табл. 1 [10, 13].

Если допустить, что в процессе обработки продуктов ГПК триметилхлорсиланом в присутствии акцептора HCl (обычно – пири-

дин) строение их меняется незначительно, то из анализа данных рисунка можно заключить следующее.

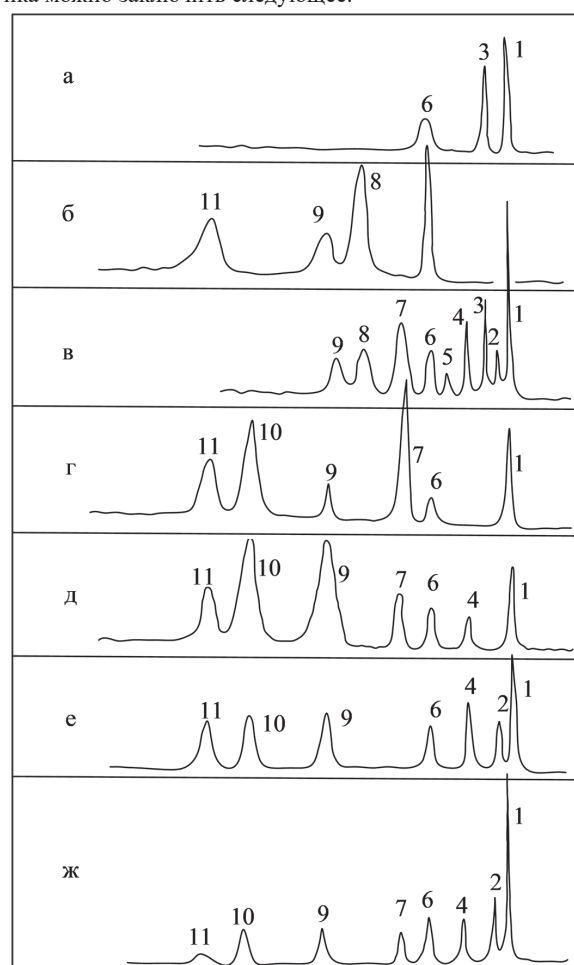


Рис. 1. Хроматограммы триметилсилилированных производных продуктов ГПК метилтрихлорсилана в условиях, приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Условия проведения ГПК метилтрихлорсилана при 20°C в ацетоне.

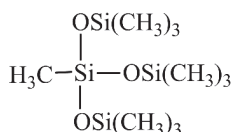
Обозначение продукта ГПК	Вода:МТХС, моль/моль	pH	Время конденсации, мин	Фазовое состояние системы
а	200:1	>1	4	Гетерогенное
б	200:1	>1	1440	Гетерогенное
в	13:1	<1	15	Гомогенное
г*	13:1	<1	15	Гомогенное
д	13:1	<1	15	Гомогенное
е	13:1	<1	20	Гомогенное
ж**	13:1	<1	15	Гетерогенное

* – ГПК при –15°C.

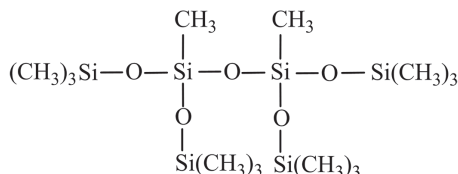
** – ГПК в диэтиловом эфире.

Основным первичным продуктом гидролиза является метилсилантриол $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$, который присутствует в реакционной смеси в первые 15 мин реакции в ощутимых количествах, причем наиболее стабилен он в среде серного эфира.

Пик 1 на рис. 1 относится к триметилсилокси-производному.

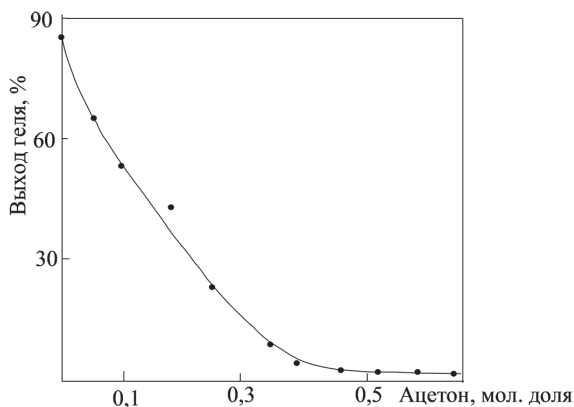


Пик 2 на рис. 1 соответствует дисилоксану



Оба эти пика полностью исчезают на хроматограмме продукта реакции в тех же условиях при длительности процесса 24 ч (опыт б, табл. 2).

Специфическим оказывается процесс ГПК метилтрихлорсилана в смеси толуол-ацетон. Если в толуоле с выходом более 80% образуется трехмерный полиметилсилоксан, то по мере возрастания содержания в реакционной смеси ацетона доля геля понижается, и при равномольном и выше соотношении ацетон-толуол образуется практически полностью растворимый олигометилсилсесквиоксан (рис. 2).

**Рис. 2.** Зависимость выхода трехмерного полимера при ГПК метилтрихлорсилана от мольной доли ацетона в его смеси с толуолом. Вода:МТХС = 13:1, 20°C.

Сильное разбавление реакционной смеси водой приводит к уменьшению доли первичных продуктов ГПК, в то время как повышение кислотности (рост pH) способствует ее возрастанию.

Общей закономерностью для перечисленных в табл. 1 случаев ГПК метилтрихлорсилана является ее замедление на стадии образования олигомерных продуктов; попытки получить в условиях ГПК более высокомолекулярные соединения приводят к гелеобразованию.

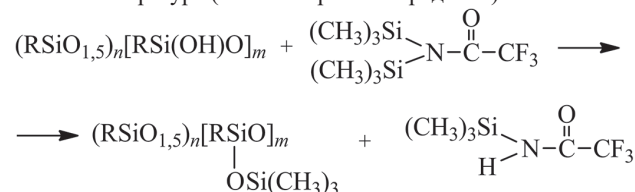
О том, что пик 1 на хроматограмме рис. 1 соответствует продукту триметилсилилирования метилсилантриола, свидетельствует

отсутствие этого пика на хроматограмме олигомера, синтезированного в тех же условиях за 24 ч (табл. 1, опыт б). Понижение pH способствует возрастанию доли олигомеров с более высокой молекулярной массой в условиях гомогенного процесса в течение 15–20 мин. Следует отметить, что каждому пику на хроматограммах рис. 1 могут соответствовать несколько соединений с одинаковой молекулярной массой, но различным строением и содержанием функциональных групп.

Более точно строение промежуточных продуктов удалось установить в случае гидролитической поликонденсации γ -метакрилокси-пропилтриметоксисилана



Образующиеся при этом олигомеры являются более стабильными, но с целью исключения побочных превращений при их идентификации они были подвергнуты триметилсилилированию обработкой N-бис-(триметилсиллил)трифторацетамидом при нормальной температуре (R – метакрилокси-радикал).

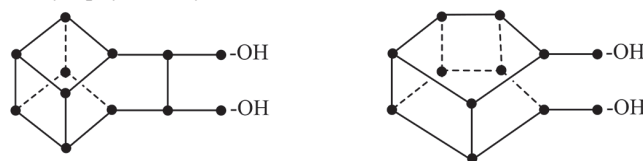


Триметилсилилированные OCCO анализировали методом матрично-активированной лазерной десорбционно-ионизационной спектроскопии, результаты которой представлены в табл. 2.

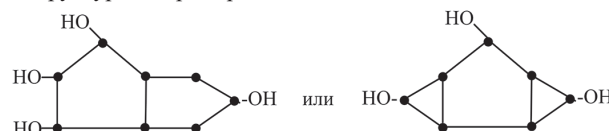
При введении каждой триметилсилильной группы вместо атома водорода в группу Si–OH молекулярная масса молекул силоксана возрастает на $[(73-1) \cdot n]$, где 73 – молекулярная масса группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, а n – число этих групп, введенных в молекулу. Поэтому смещение значений m/z пиков позволяет оценить число силанольных групп в исходном соединении, отвечающем m/z данного пика. На рис. 3 приведены MALDI-TOF масс-спектры продуктов ГПК мономера A-174 и их триметилсилильных производных, а в табл. 2 – отнесение пиков к наиболее вероятным формулам соединений, входящих в состав исходных и триметилсилилированных олигомеров.

Приведенные в табл. 2 формулы соединений содержат только тримерные и, преимущественно, тетрамерные силоксановые циклы. Однако при повышении молекулярной массы олигомеров в их составе возможно появление циклов, содержащих 5 или 6 силоксановых связей как на концах, так и в середине молекул.

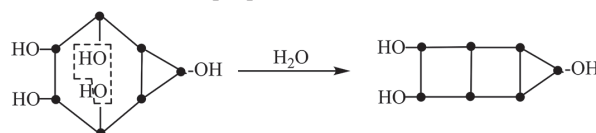
Ниже схематически приведены формулы двух соединений с концевыми четырех- и пятичленными циклическими фрагментами и двумя силанольными группами, имеющие одинаковую расчетную молекулярную массу 2182.



Нельзя исключить наличие в составе продуктов гидролитической поликонденсации соединений с другими 5-членными циклами в структуре, например,



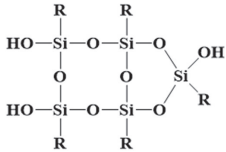
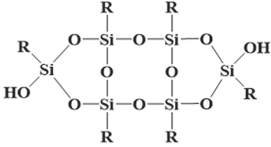
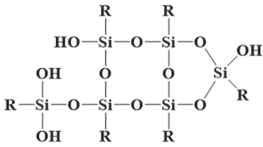
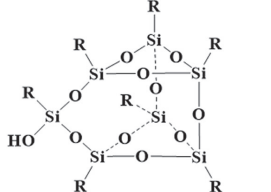
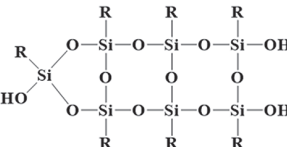
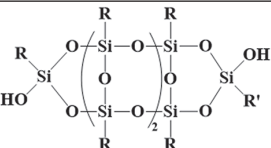
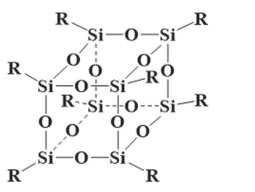
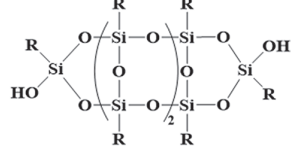
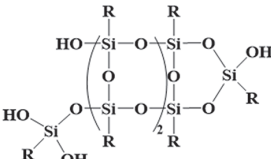
Наличие шестичленных циклов в середине молекул маловероятно из-за очевидного их превращения по схеме



Последнее соединение с тремя силанольными группами и m/z 1280 (Na^+ форма 1303) представлено в табл. 2.

Содержание в составе продуктов ГПК мономера A-174 олигомеров с молекулярной массой более 2000 незначительно (рис. 3).

Таблица 2 Массовые числа и предполагаемые структуры соединений в продуктах ГПК γ -метакрилоксипропилтриэтоксисилана (А-174) и их триметилсилильных производных ($R = -(\text{CH}_2)_3\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$).

Значения m/z		Формула	Значение m/z катионизированной Na^+ формы триметилсилильного производного	Число ОН-групп n
Расчетное значение для исходного соединения	катионизированной Na^+ формы (+23)			
922	945		1161	3
1083	1115		1259	2
1118	1133		1421 1349	4 3*
1262	1285		1357	1
1280	1303		1519 1447	3 2*
1377	1405	 $R' = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – фрагмент, образующийся с выделением метакрилового радикала. Точное расположение R' не установлено	1459	2
1432	1455		1455	0**
1450	1473	 (предшественник кубического октамера)	1617	2
1473	1491		1779	4

* Продукт неполного триметилсилилирования. ** Кубический октациклосилоксан

По аналогии с ГПК мономера А-174 можно предположить, что в составе аналогичных олигомеров, образующихся из МТХС, также будут содержаться соединения, подобные приведенным в табл. 2. Это было подтверждено исследованиями продуктов частичного ацидолиза метил- и фенилтриметоксисиланов методом MALDI-TOF-масс-спектрометрии [15, 16].

Олигомерные силоксаны в составе композиционных материалов при отверждении образуют трехмерную матрицу, свойства которой и всего композита будут зависеть от многих факторов, в первую очередь от того, из каких исходных структурных элементов будет построена матрица и как она взаимодействует с другими компонентами системы.

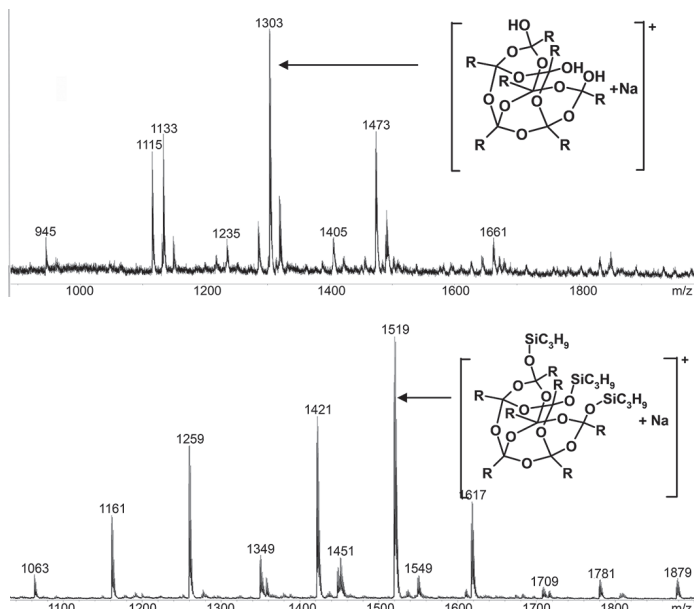


Рис. 3. Фрагменты масс-спектров MALDI олигометакрилоксипропил-силсескви-оксана (верхний спектр) и продукта его триметилсилоривания (нижний спектр) [14].

*Технологический процесс производства
олигометилсилсесквиоксанов непрерывным гидролизом
метилтрихлорсилана*

С учетом изложенных выше результатов по гидролизу МТХС в различных условиях в основу технологии получения ОМССО были положены следующие предпосылки и допущения:

- двухфазность реакционной системы в виде водной и органической фаз;
- основной процесс полимерообразования протекает в органической фазе, в которую диффундируют из водной фазы постепенно теряющие в ней растворимость первичные продукты гидролиза;
- полимерообразование в органической фазе катализирует находящаяся в водной фазе HCl, образовавшаяся при гидролизе CH_3SiCl_3 или специально добавляемая;
- постоянная площадь контакта фаз, определяющая диффузию олигомеров и HCl в органическую фазу.

Для установления оптимальных условий процесса ГПК метилтрихлорсилана была выбрана модельная двухфазная система, составы водной и органической фаз которой приведены в табл. 3 [9].

Толуол использован в качестве инертного растворителя, и его количество определяется только достижением необходимой концентрации ОМССО в конечном растворе. Роль ацетона, как полагают, связана с регулированием поверхностного натяжения на границе раздела верхней и нижней фаз и диффузией через эту границу HCl (вернее, ионов H_3O^+), катализирующего дальнейшее полимерообразование в органической фазе. Кроме того, ацетон как термодинамически более «плохой» растворитель (константа термодинамического взаимодействия его с полидиметилсилоксаном $\chi = 1,089$ в сравнении с $\chi = 0,791$ для толуола), вероятно, способствует более благоприятным для внутримолекулярных взаимодействий конформациям растущих молекул ОМССО. На эти взаимодействия может оказывать влияние и образование водородных связей ацетона с олигомером.

Хлористый натрий в воде не воздействует на ход гидролиза и последующей поликонденсации, но способствует более быстрому переходу растворимых в воде первичных метилсиланолов в органическую фазу, являясь, таким образом, специфическим высаливателем.

Для оценки влияния на процесс полимерообразования в органическом слое концентрации HCl в водной фазе была проведена серия модельных экспериментов.

Заранее приготовленный раствор олигометилсилсесквиоксанов (верхний слой) приведенного в табл. 3 состава размещали над водным раствором переменного состава, содержащего различные количества его компонентов (HCl, ацетон, 10%-ный водный раствор NaCl). За процессом полимерообразования следили по увеличению вязкости проб органического раствора. Выдержка органического раствора при постоянной температуре и без перемешивания

моделирует процесс хранения ОМССО до начала самопроизвольного гелеобразования; время гелеобразования τ_f оценивали по общепринятой методике – экстраполяцией значений обратной вязкости на ось абсцисс (время, сутки).

Таблица 3. Состав верхней и нижней фаз после завершения первой стадии процесса – гидролиза CH_3SiCl_3 (Количество исходных веществ: МТХС – 1271 г (1 л), ацетон – 1817 г, толуол – 627 г, вода – 2300 г).

Слой	Компоненты слоев	Количество компонентов в слое, г	Концентрация компонентов в слое, %
Верхний	ОМССО	571*	38
	толуол	627	40
	ацетон	337	22
Нижний	HCl	904*	—
	ацетон	1480	—
	водный 5–10%-ный раствор NaCl	2300	—

* Расчетное количество ОМССО, образовавшееся из 1271 г МТХС составляет 569 г, а HCl – 930 г.

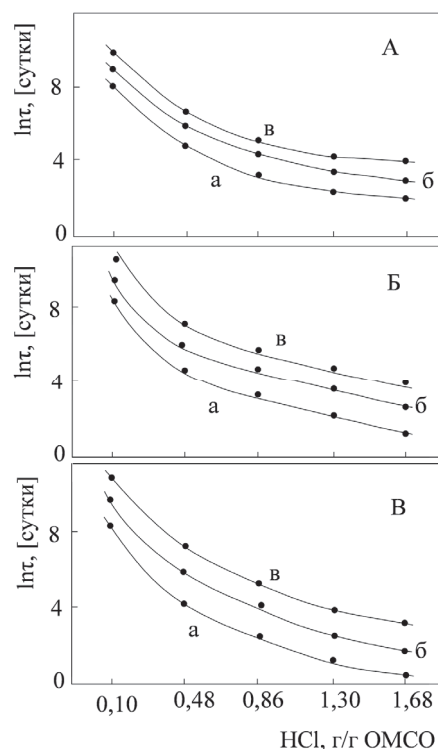


Рис. 4. Зависимость логарифма времени гелеобразования $\ln\tau$ от количества HCl в водной фазе. Количество других компонентов в исходной смеси, г/г ОМССО: ацетона 4,7 (А), 2,8 (Б) и 1,0 (В); воды 3,8 (а), 7,8 (б) и 11,8 (в).

Представленные на рис. 4 данные позволяют сделать следующие заключения.

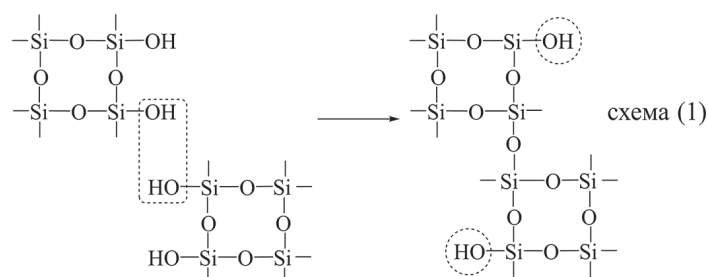
Основным фактором, влияющим на процесс полимерообразования в органическом слое, является концентрация в нем HCl: во всех случаях ее повышение способствует уменьшению времени гелеобразования. Но концентрация HCl связана с количеством воды, используемой для гидролиза: как видно на рис. 4, кривые б на всех частях А, Б и В этого рисунка лежат выше кривых а, б. Следовательно увеличение количества воды в нижнем слое естественно понижает концентрацию HCl и способствует росту времени гелеобразования τ_f . Однако увеличение количества воды снижает эффективность процесса, в котором значительные объемы занимает инертное вещество, уменьшающее долю конечного продукта.

Здесь дело за выбором: получать малые количества более стабильного ОМССО или большие объемы с меньшим временем гелеобразования τ_f .

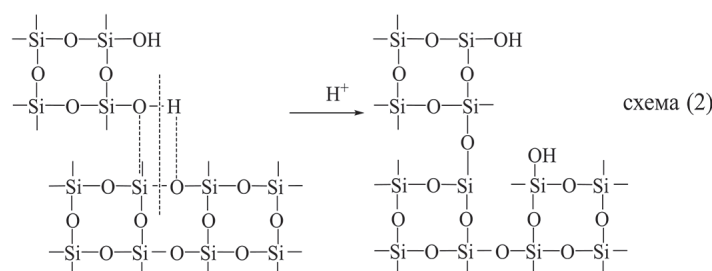
При анализе рис. 4 прослеживается также некоторое влияние ацетона: при уменьшении его количества ниже 2,8 г/г ОМССО время гелеобразования также понижается.

Принципиальным является установление природы химических реакций, протекающих при гелеобразовании в растворе ОМССО. Ранее считали, что ответственна за этот процесс межмолекулярная

поликонденсация остаточных силанольных групп олигометил-силсесквиоксанов.



Однако по мере роста размеров молекул в соответствии со схемой (1) остающиеся в них силанольные группы (на схеме они обведены круговым пунктиром) в условиях начинающегося формирования сетки оказываются изолированными, что затрудняет необходимые для их взаимодействия взаимные контакты. Поэтому, вероятнее всего, на завершающих стадиях гелеобразования начинают преобладать катализируемые ионами H_3O^+ процессы межцепного взаимодействия силанольных групп с силоксановыми связями соседних молекул по типу



По обеим схемам происходит увеличение размеров молекул силоксанов, однако в случае схемы (2) не выделяется вода и, следовательно, нет необходимости в контактах силанольных групп, концентрация которых не изменяется или изменяется незначительно.

С использованием полученных результатов была создана опытно-промышленная установка непрерывного гидролиза МТХС, схема которой представлена на рис. 5.

Исходные компоненты – МТХС из мерника 2 с помощью дозирующего насоса Z_1 , смесь толуола и ацетона из мерника 3 (дозатор Z_2) подают в насос-смеситель 4, куда также через дозирующие устройства Z_3 и Z_4 поступают вода и водный раствор NaCl (дозатор Z_3 и Z_4 , соответственно). После смешения реакционная масса через холодильник 5 (съем теплоты реакции гидролиза и теплоты растворения HCl) попадает в циркуляционный контур с кратностью циркуляции от 10 до 50. Через отборник 9 часть реакционной смеси следует в разделитель 6, из которого кислый нижний водный слой идет на нейтрализацию, а верхний – в попеременно работающие аппараты 7

и 8 для отмывки водой раствора ОМССО до нейтральной реакции, далее на осушку и в емкость готовой продукции.

Минимальная мощность приведенной установки, созданной на Данковском химическом заводе, составляла 100 т лака в год. С его использованием в качестве связующего были получены наполненные минеральным наполнителем и рубленым высокомолекулярным стекловолокном композиционные материалы, перерабатываемые литьем под давлением или прессованием.

На рис. 6 представлены фотографии изготовленных из ОМССО защитных изделий, которые выдерживают горящий напалм (температура $1600^\circ C$) без потери механических и радиотехнических свойств. Раствор полученного ОМССО был также использован для производства корпусов высоковольтных переключателей, устойчивых к воздействию электрической дуги.

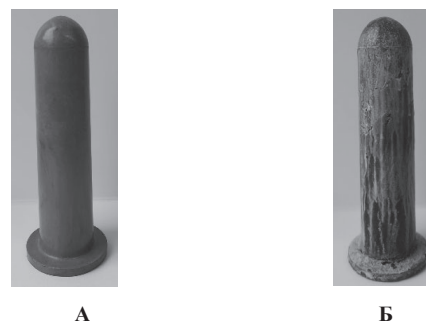


Рис. 6. Фотографии защитных изделий до (А) и после (Б) воздействия горящего напалма.

Литература

1. Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 440(1). P. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.006>.
2. Liu L., Zhang W., Yang R. Flame retardant epoxy composites with epoxy-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes // *Polymers for Advanced Technologies*. 2020. V. 31. №9. P. 2058–2074. <https://doi.org/10.1002/pat.4929>.
3. Jothibasu S., Chandramohan A., Kumar A. A., Alagar M. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) reinforced-unsaturated polyester hybrid nanocomposites: Thermal, thermomechanical and morphological properties // *Journal of Macromolecular Science. Part A*. 2018. V. 55(5). P. 433–439. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453264>.
4. Qi Z., Zhang W., He X., Yang R. High-efficiency flame retardancy of epoxy resin composites with perfect T_8 caged phosphorus containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (P-POSSs) // *Composites Science and Technology*. 2016. V. 127. P. 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.02.026>.

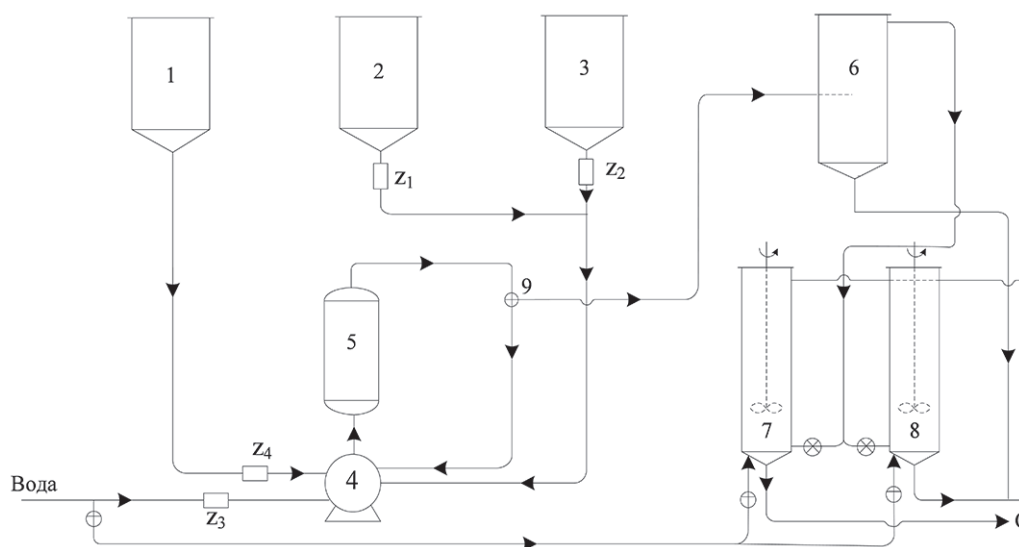


Рис. 5. Схема опытно-промышленной установки получения олигометилсилсесквиоксана непрерывным гидролизом CH_3SiCl_3 . Пояснения в тексте.

5. Laine R.M., Roll M.F. Polyhedral phenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2011. V. 44(5). P. 1073–1109. <https://doi.org/10.1021/ma102360t>.
6. Seidi F., Jouyandeh M., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Habibzadeh S., Jin Y., Xiao H., Zarrintaj P., Saeb M. R. Polyhedral oligomeric silsesquioxane/epoxy coatings: a review // *Surface Innovations*. 2021. V. 9(1). P. 3–16. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00037>.
7. Wang M., Chi H., K.S. J., Wang F. Progress in the synthesis of bi-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane // *Polymers*. 2019. V. 11(12). P. 2098. <https://doi.org/10.3390/polym11122098>.
8. Hoque M. A., Kawakami Y. Synthesis of polysilsesquioxanes with double-decker silsesquioxane repeating units // *Journal of Scientific Research*. 2016. V. 8(2). P. 217–227. <https://doi.org/10.3329/jsr.v8i2.26791>.
9. Kireev V.V. *Advances in chemistry of organosilicon polymers*, Mir Publisher, Moscow. 1986. P. 198–256.
10. Петровнина Н.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 1979.
11. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovkov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V. Preliminary silylation for the structure determination of oligomeric silsesquioxanes by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2009. V. 15. P. 231–238. <https://doi.org/10.1255/ejms.946>.
12. Соколов Н.Н. Полиорганосилоксаны. М.: ВЭИ им. В.И. Ленина. 1962.
13. Киреев В.В., Таланов В.Н. *Химия кремнийорганических полимеров*. М.: МИХМ. 1986. 89 с.
14. Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Заикин В.Г., Филатов С.Н. Дери-ватизация силсесквиоксанов для определения структуры методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десор-бцией/ионизацией // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5. №1. С. 25.
15. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Kireev V.V., Borisov R.S., Fedotova T.I., Bilichenko Yu.V. A MALDI mass spectrometry inves-tigation of the composition of the products of the partial acidolysis of MeSi(OMe)₃ // *Polymer Science B*. 2014. V. 56. №1. P. 49–54. <https://doi.org/10.1134/S1560090414010035>.
16. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasi-mov K.L., Bilichenko Yu.V. Composition and structures of oligosi-loxanes forming during the partial acidolysis of PhSi(OMe)₃ // *Poly-mer Science B*. 2015. V. 57. №1. P. 9–15. <https://doi.org/10.1134/S1560090415010078>.