

The background of the cover features a Russian aircraft carrier, the Admiral Kuznetsov, sailing on the sea. Above the ship, several Russian Su-35 fighter jets are shown in flight, leaving smoke trails. The entire image is overlaid with a semi-transparent light blue rectangle that contains the text.

В.В. САФОНОВ

**СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА
И ПРИМЕНЕНИЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**



РГУ им. А.Н. Косыгина

Министерство науки и высшего образования РФ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение
высшего образования РФ
«Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)»**

Сафонов В.В.

**«СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»**

Допущено к изданию редакционно-издательским советом
университета

Москва - 2018

УДК 677.027
С 12

Сафонов В.В. Строение, свойства и применение кремнийорганических соединений: Монография. - М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. – 160 с.

В монографии описаны основные свойства, строение, получение и применение кремнийорганических полимеров в различных отраслях. Особое внимание уделено силоксанам и их строению, а также термостойкости, гидрофобности и другим свойствам кремнийорганических соединений, их теоретическому обоснованию, применению в легкой и химической промышленности.

Книга предназначена для студентов бакалавриата и магистратуры по направлениям 54.04.04 и 18.04.01 «Реставрация» и «Химическая технология», а также научным и инженерно-техническим работникам, работающим с кремнийорганическими соединениями.

Рецензенты:

Измайлов Б.А. – д.х.н., проф., ведущий научный сотрудник, и.о. зав. лабораторией гетероцепных соединений (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН);

Платова Т.Е. – к.х.н., доц. (РГУ им. А.Н. Косыгина).

ISBN 978-5-87055-671-0

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 2018.

© Сафонов В.В., 2018.

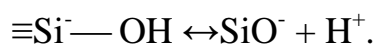
© Обложка. Дизайн. Николаева Н.А., 2018.

СОДЕРЖАНИЕ

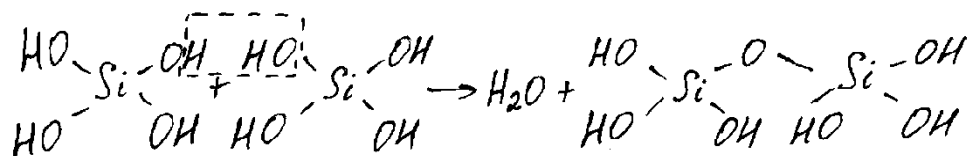
	стр.
Глава 1. Кремнийнеорганические полимеры.....	4
Глава 2. Строение и свойства кремнийорганических соединений.....	8
2.1. Особенности строения кремнийорганических соединений.....	8
2.2. Этапы получения силиконов.....	18
Глава 3. Методы получения кремнийорганических соединений.....	21
Глава 4. Свойства кремнийорганических полимеров.....	25
Глава 5. Технические свойства полиорганилсилоксанов.....	52
Глава 6. Применение кремнийорганических полимеров.....	55
Глава 7. Термостойкие покрытия.....	64
Глава 8. Применение силиконов в легкой и химической промышленности.....	68
Глава 9. Теоретические основы придания гидрофобности и супергидрофобности материалам.....	114
ЛИТЕРАТУРА	156

ГЛАВА 1. КРЕМНИЙНЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Мономеры кремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ могут подвергаться процессу конденсационной полимеризации. Аморфный и кристаллический кремний – практически не растворимое в воде вещество. Его растворимость при обычных температурах и атмосферном давлении измеряется десятymi и сотыми долями грамм на литр. Кварц до температуры примерно 180°C является слабо растворимым, выше этой температуры (вплоть до критической температуры воды 374°C) его растворимость увеличивается пропорционально росту температуры, но прямая равновесная растворимости сдвинута в сторону меньших температур, т.е. растворимость аморфного кремнезема при одних и тех же условиях значительно превышает растворимость кварца. В настоящее время процесс растворимости кремнезема объясняют следующим образом. В водной среде происходит гидролиз силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, имеющих в структуре SiO_2 [1]. Возникают силонольные группы $=\text{SiOH}$, и кремнезем оводняется. Гидролиз первоначально идет на поверхности частиц, причем имеет место поверхностная электролитическая диссоциация:



В конечном итоге образуется ортокремневая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$ и метакремневая кислота H_2SiO_3 , которая, собственно, и переходит в раствор. Это согласуется с тем, что чем более оводнен исходный кремнезем, тем он легче растворяется. Ортокремневая кислота очень склонна к цепной поликонденсации, которую можно представить уравнением: $2\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, или в развернутой форме:



Цепная реакция приводит к образованию довольно больших молекул

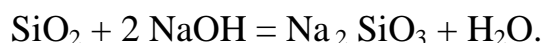
различных по составу и строению поликремневых кислот общей формулы $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x > 1$, являющихся типичными неорганическими полимерами. Помимо этой основной реакции возможно образование некоторого количества разветвленных цепей и появления сетчатых молекул. Поликремневые кислоты плохо растворимы в воде, образуют в ней коллоидные системы-гели. Гель кремневой кислоты представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из губчатой твердой фазы, в порах которой располагаются молекулы воды. Частицы дисперсного компонента могут быть и кристаллическими, и аморфными. Основное требование к частицам следующее: они должны слипаться, чтобы образовывать открытую и нерегулярную основу, в которую включены молекулы дисперсионной среды. На полимеризацию кремневой кислоты большое влияние оказывают рН среды. В кислой среде ортокремневая кислота наиболее стабильна при рН 2-3. Выше и ниже этой области устойчивость ее снижается. Наиболее энергично полимеризация идет при рН 5-6. В щелочной среде при рН > 10 полимеризация практически не идет. Повышение концентрации SiO_2 в растворе ускоряет полимеризацию. Влияние температуры недостаточно изучено. Так, в интервале температур 27-65 °С степень полимеризации увеличивается с ростом температуры, но выше 200°С степень полимеризации становится незначительной. Щелочная среда сильно влияет на растворимость кремнезема (см. табл. 1).

Таблица 1

рН	Растворимость, %
1	0,014
2	0,015
3	0,015
4,2	0,013

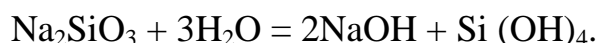
5,7	0,011
7,7	0,010
10,26	0,049
10,6	0,0112

Повышение растворимости кремнезема в щелочной среде при повышенных температурах объясняется, помимо катализирующего действия щелочи, образованием легко растворимых щелочных силикатов, дополнительно переводящих SiO_2 в раствор, в результате чего образуется жидкое стекло:



Обычно химический состав жидкого стекла характеризуется формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где n - модуль стекла, представляющий собой отношение числа молей кремнезема к числу молей оксида металла. Чем выше модуль, тем больше в нем коллоидного кремнезема и выше клеящие свойства жидкого стекла.

Считают, что жидкое стекло представляет собой истинный раствор неорганического полимера, который содержит гидратированные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы. Наличие полярных групп обеспечивает высокую вязкость этих растворов за счет образования водородных связей, а при отверждении – возможность конденсации с получением, в итоге, геля кремневой кислоты. В воде жидкое стекло подвергается гидролизу с образованием ортокремневой кислоты:



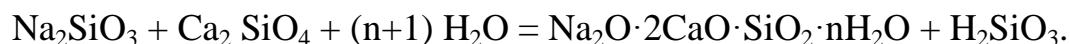
Предложены следующие схемы отверждения:

1.повышение температуры → происходит испарение → коагуляция→поликонденсация с ростом степени полимеризации;

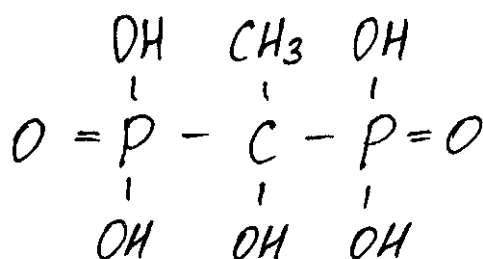
2. при изменении pH среды в кислую область происходит сдвиг равновесия гидролиза вправо, т.е. выделяется гель кремневой кислоты. Изменение pH достигается путем введения кремнефторида натрия, CO_2 , введением наполнителей:



3. при введении в раствор твердых отвердителей



Лучшим растворителем для остатков кремневой кислоты является ОЭДФ (оксиэтилидендифосфовая кислота):



ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Особенности строения кремнийорганических соединений

Кремнийорганические соединения - класс химических соединений, содержащих в молекулах связь кремний — углерод. В периодической системе элементов кремний и углерод находятся в одной главной группе. Это наводит на мысль о сходстве химических свойств этих двух элементов. При первом знакомстве обнаруживается, что оба элемента действительно имеют некоторые общие черты. Так, кремний и углерод образуют соединения с одинаковой молекулярной формулой: CO_2 и SiO_2 , CH_4 и SiH_4 , CCl_4 и SiCl_4 и т.д. Кремний и углерод имеют тетраэдрически направленные валентные связи и способны давать оптически активные соединения, если все четыре заместителя у центрального атома различны. Проявляя четырехвалентность, кремний и углерод соединяются как с электроположительными, так и с электроотрицательными элементами [2].

Однако более характерным и важным является различие между физическими и химическими свойствами как самих элементов, так и соединений, которые они образуют.

Прежде всего отличия продиктованы тем, что атом кремния в полтора раза крупнее атома углерода и имеет ковалентный радиус $1,17 \text{ \AA}^0$, тогда как углерод имеет радиус $0,77 \text{ \AA}^0$. Отсюда вытекает одно важное следствие: заместители, стоящие у атома кремния, находятся на большем расстоянии друг от друга, чем у атома углерода. Например, расстояние между атомами хлора в SiCl_4 и CCl_4 равны соответственно $3,29$ и $2,98 \text{ \AA}^0$. Таким образом, центральный атом кремния менее экранирован, чем атом углерода, и в этом кроется одна из причин чрезвычайной легкости гидролиза галогенсодержащих соединений кремния, которые выделяют

хлористый водород уже под воздействием влаги воздуха.

С другой стороны, большой объем атома кремния позволяет получить соединения кремния с объемистыми заместителями, которые невозможно связать с углеродом, В частности, известны тетраафтилсилан и трис(триметилсилил)фосфит, углеродные аналоги которых получить не удастся. Если сравнить строение электронных оболочек атомов углерода и кремния ($C^{12}_6 1s^2 s^2 2p^2$. и $Si^{28}_{14} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), то можно легко увидеть, что хотя кремний и углерод имеют одинаковое число валентных электронов, однако, у кремния эти электроны расположены на более удаленной от ядра оболочке, которая к тому же имеет вакантные 3d-орбиты.

Большой объем электронной оболочки и наличие вакантных 3d-орбит у атома кремния приводит к тому, что в отличие от углерода, который имеет валентность и координационное число, равное четырем, кремний проявляет валентность четыре, пять и даже шесть. Например, шестивалентным кремний будет в комплексном ионе SiF_6^{2-} , который образуется, если к SiF_4 присоединяются два фтор-иона или промежуточное образование соединений с пятиявалентным атомом кремния при гидролизе трифенилфторсилана.

Указанная способность кремния увеличивать свою валентность является специфической особенностью этого элемента и позволяет в ряде случаев объяснить те реакции, которые не имеют аналогии в ряду соединений углерода.

С образованием промежуточных соединений с пятиявалентным атомом кремния протекают и многие другие обменные реакции кремнийорганических соединений - гидролиз, этерификация, перестерификация и т.д.

Важной особенностью кремния является его значительно меньшая, чем у углерода, электроотрицательность, которая, как известно,

характеризует способность атома в молекуле к удерживанию электронов.

Электроотрицательность элементов является одним из важных факторов, обуславливающих природу связей в химических соединениях.

При взаимодействии двух элементов, разность в электроотрицательностях которых велика (например, щелочных металлов и галогенов), образуются ионные связи. Если разность электроотрицательностей двух элементов равна нулю или еще меньше, то между ними образуется ковалентная связь.

Большинство химических связей занимают промежуточное положение, т.е. они являются и ковалентными, и ионным одновременно, причем степень ионности (полярность) связи определяется в значительной степени разностью электроотрицательности двух элементов, ее образующих. Чем больше разность в электроотрицательностях элементов, тем полярнее связь. Полярность связи, в свою очередь, сильно влияет на физические свойства и химическую активность соединений. Сравнение степени ионности с энергией связи углерода и кремния представлено в табл.2.

Таблица 2. Степень ионности и энергия связей углерода и кремния

Связь	Разность электроотрицательности	Степень ионности, %	Связь	Энергия связи, Ккал/моль	Разность электроотрицательности	Степень ионности, %	Энергия связи, Ккал/моль
C-F	1,3	26	116	Si-F	2,0	46	134
C-Cl	0,5	7	81,0	Si-Cl	1,2	24	90,3
C-Br	0,3	3	68,0	Si-Br	1,0	18	73,5
C-I	0	0	51,0	Si-I	0,7	10	55,0
C-O	0,9	15	85,5	Si-O	1,6	35	106,0

C-H	0,5	6	98,7	Si-H	0,2	3	76,0
C-C	0	0	83,0	Si-C	0	0	51,0

При рассмотрении этой таблицы бросается в глаза большая степень ионности связей кремния с электроотрицательными элементами: галогенами и кислородом. Необходимо подчеркнуть высокую степень ионности и большую энергию силоксановой связи Si—O, которая превышает энергию C—O связи на 20,5 ккал/моль.

Силоксановая связь наиболее характерна для химии кремнийорганических соединений и, как будет показано ниже, ее наличие в кремнийорганических полимерах - полиорганилсилоксанах обуславливает в основном ценные технические свойства последних.

Интересно отметить также, что связь Si—Si менее прочна, чем связь C—C, причем она менее прочна, чем это можно было бы ожидать, исходя из данных энергий связи. Электроположительный характер атома кремния приводит к тому, что цепочки из атомов кремния для химии кремнийорганических соединений не являются характерными, как это имеет место в органических соединениях.

Для углерода образование углерод - углеродная связь C—C является типичным, и длина углеродной цепочки практически не ограничена (она может включать тысячи и более атомов углерода, как в полиэтилене), а для кремневодородов известны только цепочки, содержащие не более шести атомов кремния.

Правда, замена атомов водорода на органические радикалы позволяет получить цепочки, содержащие свыше 50 связанных между собой атомов кремния, но и тогда длина этих цепочек не может конкурировать с длиной цепочек из углерод - углеродных связей.

Важной особенностью атома кремния является его неспособность давать устойчивые двойные или тройные связи между собой или с атомами углерода, кислорода, азота или какого-либо другого элемента.

Если сравнить химические свойства соединений углерода и кремния в общем виде, то наиболее существенная разница между соединениями этих двух элементов будет заключаться в исключительно легкой гидролизваемости кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—O—C , Si—галоген , Si—N , Si—S—C и т. д. Соединения углерода с соответствующими связями как правило значительно более устойчивы к гидролизу.

Соединения, содержащие связь Si—H , называемые «гидросиланами», «гидросилоксанами», существенно отличаются по реакционной способности от своих органических аналогов, содержащих связи C—H .

Это отличие обусловлено прежде всего различным направлением полярности связи. Кремний более электроположителен, чем водород. Углерод, наоборот, более электроотрицателен по сравнению с водородом ($X_{\text{Si}} = 1,9$; $X_{\text{H}} = 2,1$; $X_{\text{C}} = 2,6$). Отсюда понятно, что атом водорода, связанный с кремнием, несет некоторый отрицательный заряд и поэтому может отщепляться в определенных реакциях в виде гидрид-иона (H^-).

В связи C—H водород заряжен положительно. Важной особенностью связи Si—H является уменьшение ее реакционной способности по мере замещения атомов водорода в силане на органические радикалы при переходе от SiH_4 к R_3SiH .

В ряду углеводородов, как известно, реакционная способность изменяется в обратном порядке, увеличивается при переходе от CH_4 к R_3CH .

Соединения, содержащие связи Si—OH - силанолы. По структуре и

некоторым физическим и химическим свойствам органилсиланолы $R_nSi(OH)_{4-n}$ близки к своим органическим аналогам-спиртам. Действительно, органилсиланолы, имея сходные черты со спиртами, резко отличаются от них своим химическим поведением.

Прежде всего необходимо отметить повышенную реакционную способность органилсиланолов. Связь $Si-OH$ имеет более ионный характер, чем связь $C-OH$, что должно обуславливать более основные свойства органилсиланолов по сравнению со спиртами.

Это проявляется при оптических исследованиях неассоциированных триалкилсиланолов в смещении частоты колебания гидроксильной группы $Si-OH$ в область, характерную для иона OH^- .

В химическом отношении основные свойства органилсиланолов проявляются в их повышенной склонности к межмолекулярной ангидроконденсации.

Третичные спирты, в отличие от триорганилсиланолов, не образуют дитретичных эфиров, которые вообще почти неизвестны. При дегидратации третичных спиртов основной является реакция образования олефинов.

Наряду с основными свойствами органилсиланолы в ряде случаев обладают и кислотными свойствами, причем более отчетливо выраженными, чем у соответствующих спиртов. Так, данные ядерного магнитного резонанса триметилсиланола показывают, что протон группы OH в нем экранирован меньше, чем в триметилкарбиноле. Это можно объяснить образованием дополнительной связи между Si и O за счет неподеленной пары p -электронов кислорода и вакантной $3d$ -орбиты кремния.

Более высокую реакционную способность органилсиланолов по сравнению со спиртами можно проиллюстрировать на примере их реакции

с металлическим натрием. Так, взаимодействие триэтилсиланола с металлическим натрием в растворе ксилола приводит к количественному выделению водорода в течение 20 мин. Триэтилкарбинол при кипячении с натрием в течение двух часов вообще не реагирует. Характерно образование триметилсиланолята натрия при взаимодействии триметилсиланола с 12N раствором едкого натра. Существенным отличием органилсиланолов от спиртов является достаточная устойчивость соединений, содержащих две или даже три гидроксильные группы у атома кремния, которые могут быть выделены в свободном состоянии.

Следует подчеркнуть, что соединения типа $R_2Si=O$ (кремнийорганические аналоги альдегидов или кетонов), которые могут образовываться при внутримолекулярной дегидратации, до настоящего времени не были выделены и охарактеризованы. Более того, исследования спектральным методом не подтвердили наличия связи $Si=O$ в кремнийорганических соединениях, хотя предполагаемая область поглощения этой связи была исследована.

К.А. Андрианов, однако, предполагал, что соединение $R_2Si=O$ может существовать в качестве неустойчивого промежуточного продукта при процессах ангидроконденсации [3].

Соединения, содержащие связь $Si-O-Si$, играют основную роль в кремнийорганической химии. Связи этого типа и обуславливают в основном ценные технические свойства полиорганилсилоксанов: повышенную термостойкость, устойчивость к окислению и озонированию, малый коэффициент вязкости и т. д. Перечисленные выше свойства являются, с одной стороны, следствием высокой энергии связи $Si-O$, равной 106 ккал/моль, и, с другой стороны, обусловлены ее сильно ионным характером, который различными авторами оценивается в 30-50%.

На сильную полярность связи $Si-O$ указывают данные по измерению

дипольного момента силоксанов и значительная интенсивность полосы поглощения связи Si—O в ИК-спектрах.

Органические радикалы, связанные с кремнием, обуславливают значительно меньшую термическую устойчивость силоксановой связи в полиорганилсилоксанах (350—600°C) по сравнению с кварцем (180°C), однако и приведенная выше термостойкость достаточно высока.

Если же рассматривать химическую устойчивость дисилоксановой связи Si—O—Si более широко, то следует подчеркнуть, что эта связь более химически активна, чем, например, группировка C—O—C в простых эфирах. Об этом говорит чрезвычайная легкость, с которой протекает расщепление дисилоксановой связи галогенидами, бескислородными и кислородсодержащими кислотами, щелочами, спиртами, фенолами и т.д. Следует отметить, что многие из перечисленных реакций с простыми эфирами не идут вообще или идут в значительно более жестких условиях. Повышенная реакционная способность связи Si—O—Si в органилсилоксанах по сравнению со связью C—O—C в простых эфирах объясняется в различной природе атомов кремния и углерода. Большой объем атомов кремния по сравнению с атомом углерода затрудняет экранирование атома кремния заместителя, что облегчает атаку на него различных реагентов. Вследствие большого объема атома кремния его электронная оболочка легче подвергается поляризации. Поляризуемость атома кремния облегчена и его более электроположительным характером, т. е. его большей электрофильностью. В более высокой поляризуемости атома кремния и его связей с другими элементами лежит вторая причина повышенной реакционной способности органилсилоксанов по сравнению с органическими эфирами.

Третьей важной причиной, обуславливающей повышенную реакционную способность органилсилоксанов, является большая

полярность связи Si—O по сравнению со связью C—O (разность электроотрицательности атомов, образующих эти связи равна 1,6 и 0,9 соответственно). Более ионный характер связи Si—O (35—50%) по сравнению со связью C—O (22%) делает связь Si—O—Si более чувствительной к действию полярных реагентов.

Существенное значение в повышенной реакционной способности соединений кремния по сравнению с соединениями углерода имеет тот факт, что кремний может повышать свою валентность при взаимодействии с реагентами за счет использования вакантных 3d-орбит. У углерода внешние валентные электроны находятся в оболочке, где d-орбит нет. Соединения, содержащие связь Si-галоген, типа $R_nSiH_mX_{t-m-n}$, где $n=0,3$; $t=0$ или 1 ; X=галоген; R-органический радикал, содержащие связь кремний-галоген, называются органилгалогенсиланами. Соединения этого типа (органилхлорсиланы) являются основными исходными промышленными продуктами для синтеза различных полиорганилсилоксанов, полиорганилсилазанов, кремнийорганических эфиров и т. д.

Характерной особенностью связи кремний - галоген по сравнению со связью углерод - галоген в соединениях типа $R_nCH_mX_{t-m-n}$ является ее исключительно высокая реакционная способность, напоминающая скорее связь C—X в галогенангидридах кислот типа RCOX, а не связь C—X в галогензамещенных углеводородах. Это отличие обусловлено прежде всего высокой степенью ионности связи Si—X, а также теми особенностями кремния, о которых было сказано выше.

Алкилгалогенсиланы очень энергично реагируют с соединениями, содержащими активный атом водорода (вода, спирты, фенолы, силанолы, органические и неорганические кислоты), многими солями, аммиаком, первичными и вторичными аминами.

В присутствии хлорного железа или хлористого алюминия органилгалогенсиланы вступают во взаимодействие с алкилаоксисиланами, алкилацилоксисиланами и даже с силоксанами, где $n=0-3$; R и R' = H, галоген, одинаковые или различные органические или кремнийорганические радикалы.

Приведенные примеры дают наглядное представление о реакционной способности связи Si-галоген.

Следует отметить, что скорость реакций органилгалогенсиланов в значительной степени зависит от их строения. Как правило, увеличение количества органических радикалов, связанных с кремнием, уменьшает реакционную способность связи Si-галоген.

Существенную роль играет строение самого органического радикала. Обычно с увеличением его длины и разветвленности реакционная способность связи кремний-галоген уменьшается. Наиболее легко это увидеть на примерах реакции гидролиза четыреххлористого кремния, метилтрихлорсилана, изобутилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, триметилхлорсилана, трициклогексилхлорсилана. Первые пять соединений легко гидролизуются влагой воздуха, причем скорость гидролиза уменьшается в порядке перечисления, а последнее соединение вообще не гидролизуются водой, по-видимому, вследствие пространственных затруднений.

Природа атома галогена у кремния также влияет на устойчивость связи Si-X к гидролизу. Наиболее устойчивой к гидролизу является связь Si-F. По видам связей кремнийорганические соединения подразделяют на следующие группы.

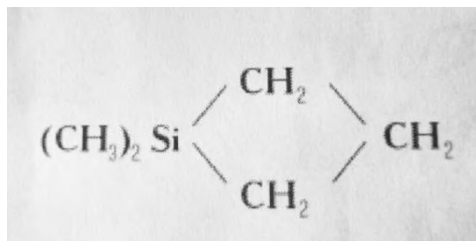
1) Органогалогенсиланы [алкил (арил)-галогенсиланы] R_nSiX_{4-n} ; органогидридгалогенсиланы $R_nSiH_mX_{4-(n+m)}$ (где X — чаще Cl); орстаноалкоксисиланы $R_nSi(OR')_{4-n}$; орстаноацилоксисиланы $R_nSi(OCOR')_4$.

n орстаноамносыланы $R_nSi (NH_2)_{4-n}$.

2) Органосиланы (замещенные силаны) R_nSiH_{4-n} .

3) Органосилоксаны, включающие дисилоксаны $R_3SiOSiR_3$, трисилоксаны $R_3SiOSi (R_2) OSiR_3$ и т.д.; циклосилоксаны $(R_2SiO)_n$, где $n = 3-10$.

4) Гетероциклические соединения – диметилсиланциклобутан



К соединениям первых двух групп примыкают близкие им по химическим свойствам соответствующие неорганические аналоги, такие, как галогенсиланы SiH_mX_{4-m} , силаны Si_xH_y , а также алкоксисиланы $Si (OR)_4$.

2.2. Этапы получения силиконов

Сегодня для получения силиконов пользуются 3-им поколением технологии их получения. В основе 1-ого поколения лежали реакции превращения SiH_4 в эфиры ортокремневой кислоты. Затем пришло время магнийорганического синтеза на основе реактивов Гриньяра (2-ое поколение)[4] .

Именно в это время были созданы основные виды силиконовых продуктов. Затем последовала очередная промышленная революция, вызванная открытием метода прямого синтеза хлорсиланов и получения основного силиконового мономера диметилдихлорсилана, в одну стадию непосредственно из кремния и хлористого метила (3-тее поколение). Силиконы это область промышленного производства только нескольких стран, в том числе и нашей страны.

Производились с 50-х годов и каучуки, лаки, связующие, клеи,

прежде всего, для авиационной и космической техники. В 1991г. в нашей стране производилось 100 тыс. тонн силиконов, в основном, по 3-ему поколению: сначала синтезируются хлорсиланы, которые в процессах гидролитической поликонденсации превращаются в полисилоксановые продукты и полупродукты для дальнейшей переработки.

Сейчас открыты новые каталитические процессы, основанные не на хлорсиланах, а на алкоксисиланах, которые позволяют перестроить всю силиконовую химию, исключив из нее использование хлорпроизводных (4-ое поколение). Теперь алкоксисиланы можно получить непосредственно из кремния и спиртов в одну стадию. Это дает выигрыш на всех технологических этапах производства силиконов.

Кроме того, хлорсиланы достаточно токсичны, и потому работать с ними нужно очень аккуратно, в отличие от алкоксисиланов, которые можно производить в любых условиях.

В целом силиконовые продукты имеют колоссальные преимущества перед углеродными: они полностью утилизируемы. Мы можем без остатка переработать их в исходные материалы: взять кусок силиконовой резины и разделить его на компоненты – мономеры, наполнитель, а потом снова сделать из них ту же самую резину. Такая глубокая переработка, особенно в сочетании с бесхлорной химией процессов, делает силиконы продуктом уникальным и перспективным.

Сейчас говорят о 5-ом поколении процессов, когда силиконы можно получать не из кремния, а непосредственно из его оксида – кремнезема, по сути, песка, и прямо к нему присоединять органику.

Иначе говоря, исключается из производства еще одна стадия – восстановление песка до кремния.

Развитие экологически безопасной «зеленой» химии связано с силиконовыми полимерами, т.к. они не токсичны, а также легко

перерабатываемы. Однако их производство основано на гидролитической поликонденсации органохлорсиланов, что, в свою очередь, связано с экологической нагрузкой. Поэтому развитие бесхлорных методов получения исходных мономеров связано с получением алкоксисиланов путем прямого взаимодействия кремния со спиртом:

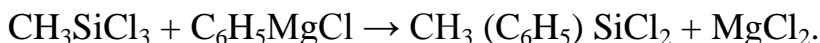


Для активации поверхности используется УФ-излучение.

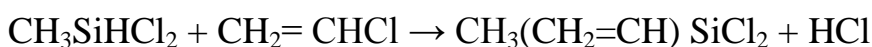
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В промышленности Si-органические соединения получают главным образом непосредственным соединением алкилов или арилов с кремнием в присутствии меди, либо следующими методами:

1. Соединением с металлоорганическими соединениями



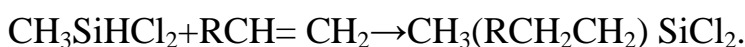
2. Термической конденсацией



3. Жидкофазной дегидроконденсацией

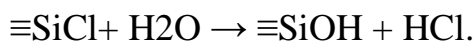


4. Присоединением органогидридхлорсиланов к ненасыщенным соединениям:



Почти все кремнийорганические соединения бесцветные жидкости. Лишь некоторые из них, например, циклосилоксаны (R_2SiO_3) – твердые кристаллические вещества. Обычно кремнийорганические вещества термически устойчивы ($\approx 600^\circ\text{C}$), перегоняются при атмосферном давлении и в вакууме; хорошо растворяются в углеводородах, хлорированных углеводородах, эфирах и других растворителях; с водой не смешиваются.

Кремнийорганические соединения легко гидролизуются, особенно органохлорсиланы:



Образующиеся органогидросилоксаны вступают в межмолекулярную конденсацию с образованием органосилоксанов:



Под влиянием выделяющейся или вводимой кислоты происходит

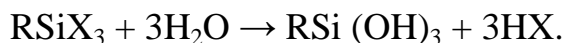
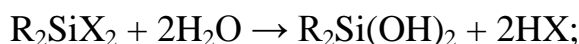
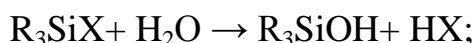
поликонденсация с образованием кремнийорганических полимеров. При этом могут образовываться смеси линейных и циклических соединений. Циклические полисилоксаны используются для производства каучуков и кремнийорганических жидкостей.

Полиорганосилоксаны получают следующими методами:

1. Гидролитический поликонденсацией;
2. Каталитической перегруппировкой;
3. Гетерофункциональной поликонденсацией.

1. Метод гидролитической поликонденсации

Этот метод основан на гидролизе мономерных кремнийфункциональных соединений с последующей поликонденсацией образовавшихся продуктов гидролиза органилсиланолов:

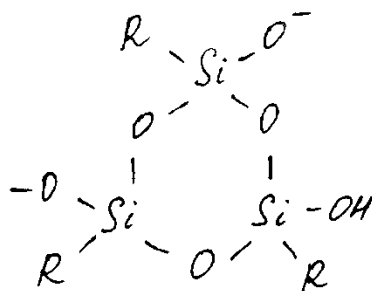


где R – органический радикал; X- галоген, алконси (аронси) группа OR; ацилоксигруппа –O-COR, аминогруппа –NHR.

На втором этапе происходит ангидроконденсация органилсиланов с отщеплением воды и образованием силоксановых связей:



Но при этом может происходить и образование циклических полимеров.

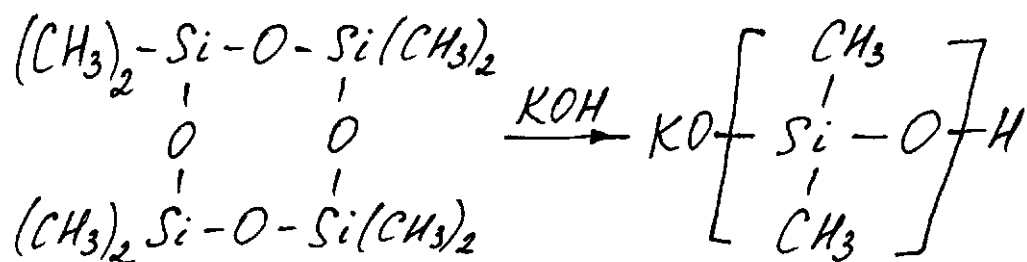


Это может приводить к получению не плавких и нерастворимых полимеров

2. Каталитическая перегруппировка

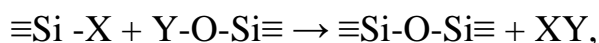
Недостатком метода гидролиза является то, что трудно получить только линейные полимеры. Для улучшения эксплуатационных свойств необходимо удалить циклополисилоксаны, поэтому используют этот метод. Его сущность заключается в раскрытии циклов под действием катализаторов и их перегруппировки в линейные полимеры. В качестве катализаторов используют минеральные кислоты щелочи, соли Al и Fe.

3. Гетерофункциональная поликонденсация



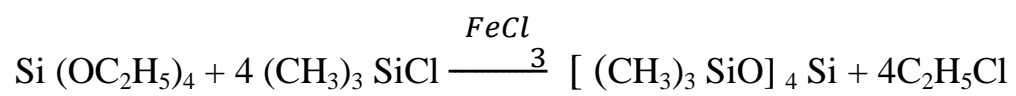
Применение двух вышеописанных методов не дает возможности получать полимеры с определенным чередованием органических радикалов из-за статистической неупорядоченности связывания не одинаковых фрагментов.

Совершенно иной принцип лежит в основе методов гетерофункциональной поликонденсации. По этому методу дисилоксановая связь образуется в результате взаимодействия двух различных функциональных групп, принадлежащих разным мономерам, так как одинаковые группы в условиях реакции не реагируют между собой:



где X- галоген, OR, NH₂, NHR, NR₂, OH;

Y - атом H, щелочной металл, алкильная или ацильная группа,
 например:



ГЛАВА 4. СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Свойства кремниесодержащих соединений, в отличие от углеродных, характеризуются как промежуточные между свойствами неорганических и органических соединений. Кремний более электроположителен, чем углерод в соединениях с другими элементами. Это обуславливает его более высокую реакционную способность по отношению к кислороду: кремний начинает окисляться кислородом O_2 воздуха уже при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как аморфный углерод - только при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, а графит - только при $573\text{ }^{\circ}\text{C}$. При высокой температуре элементарный кремний окисляется даже в атмосфере CO_2 . Кремний образует с кислородом устойчивые соединения типа кварца SiO_2 , соли поликремниевой кислоты это тоже высокомолекулярные соединения, их термостойкость выше, чем у органических полимеров. У органических полимеров температура распада в пределах от $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (полиоксиметилен) до $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (политетрафторэтилен), а силикаты устойчивы до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше (у кварца $\approx 178\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Связь Si-Si мало устойчива и при действии кислорода легко разрушается с образованием более устойчивой связи Si-O-Si.

Термостойкость

Это температура, при которой данное соединение еще сохраняет свои свойства:

$$E_{\text{св Si-O}} = 374 \text{ кДж/мол}, \text{ тогда как } E_{\text{C-C}} = 246 \text{ кДж/мол}.$$

Дипольное строение силоксановой группы вызывает поляризацию связи Si-C с повышением ее прочности до 244 кДж/мол , что придает ей большую устойчивость к тепловым воздействиям и термоокислительной деструкции. При термоокислительной деструкции как правило происходит только отрыв боковых органических радикалов без разрыва основной

силоксановой ПСК цепи. На место органического радикала становится кислород с образованием поперечных силоксановых связей. С увеличением размера органического радикала термостабильность ПСК падает. Пространственная и циклопространственная структура сетчатых ПСК еще больше затрудняет термоокислительную деструкцию, так как связана с необходимостью разрыва цепи по 2 или 3 энергетически устойчивым связям и SiO. Конечный продукт термоокислительной деструкции - $(\text{SiO}_2)_n$. При 200°C длительность сохранения диэлектрических свойств ПСК на 2 порядка выше, чем органических.

Потеря массы ПСК при 250°C за 24 часа составляет 2-8 %, тогда как в этих же условиях: для полиамидов 55,5%, полистирола - 65%. При 350°C за 24 часа органические полимеры выгорают на 70-90 %, ПСК – менее чем на 20%, а метилполисилоксан – на 3-7% .

Покрытия из ПСК сохраняют внешний гляцевый вид после продолжительных экспозиций при высоких температурах.

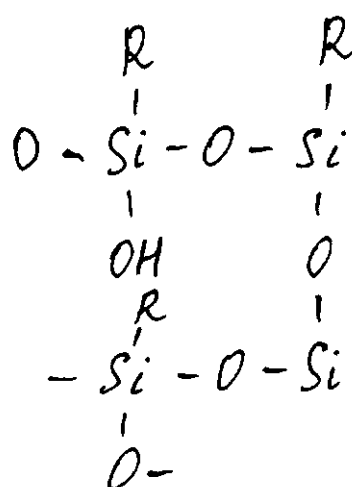
Стойкость к действию растворителей и реагентов

ПСК обладают относительно невысокой устойчивостью к ароматическим и хлорированным углеводородам. Алифатические растворители размягчают пленку, но после испарения полностью восстанавливают твердость. Сушка при повышенных температурах (250-300°C) и применение сшивающих агентов повышают устойчивость к растворителям. ПСК инертны по отношению к большинству реагентов , кроме сильных оснований и концентрированных кислот. Сухой Cl_2 действует на органические группы атома Si. Разбавленные кислоты, щелочи, соли, H_2O_2 , NH_3 , оказывают незначительное действие на ПСК. ПСК не взаимодействует с металлами при 200 – 225°C и не вызывает коррозии, устойчивы к коронному разряду. ПСК относят к радиоционно стойким полимерам, особенно содержащие фенильные и другие

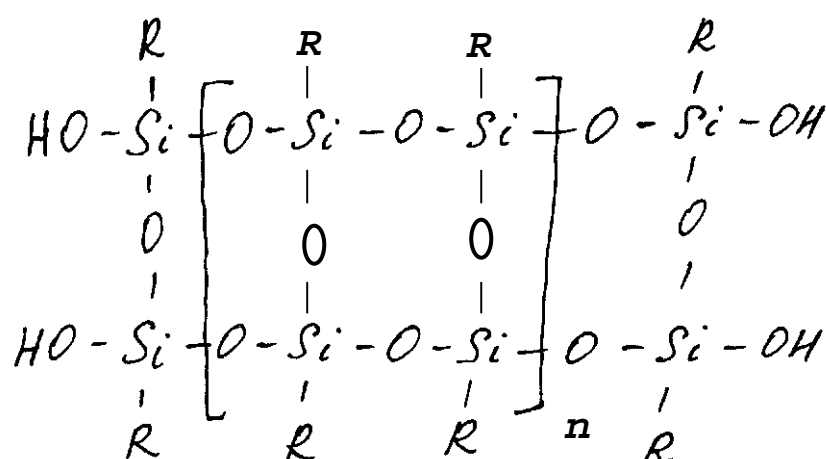
ароматические группы. Устойчивость к γ -излучению, нейтронам, электронам и др. растет с увеличением содержания фенильных групп. Преобладающий процесс при этом - сшивка полимера с увеличением густоты сетки. ПСК на основе лаков обладают 100% проницаемостью к видимому и ИК - спектру. Проницаемость к УФ - спектру уменьшается и при 280 нм доходит до 50% . Они светостойки, не меняют цвет.

Синтез ПСК отработан для определенного строения и свойств:

- разветвленный ПСК



- есть лестничный ПСК (кремнийорганические смолы)



Решающее влияние на свойства ПСК, его лестничное и разветвленное строение, оказывают количество органических групп

R(соотношение R/Si) и степень использования функциональных групп (галогенов, алкоксильных, гидроксильных и других). С увеличением R/Si повышается эластичность ПСК. При R/Si=1 образуются жесткие полимеры. Большинство циклических и разветвленных полимеров получается при R/Si= 1,0-1,6.

Пфенилы СК обладают повышенной термостойкостью, но образуют хрупкие продукты. Большинство лакокрасочных материалов разработано на основе ПСК с метильными и фенильными группами. В качестве растворителя используются ароматические углеводороды. В бензине, алифатических углеводородах, спиртах, ограниченно растворимы. Лаки представляют собой низковязкие концентрированные (20-70%) растворы ПСК смол, хорошо смачивающие пигменты и наполнители.

Полиорганосилазаны (ПСЛ) - полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов Si и N с различными обрамляющими группами или органическими радикалами у атома Si. Они выпускаются в виде олигомеров циклического или линейного строения, а также в виде полимеров с разветвленными или циклическими цепями. Они обладают малой гидролитической стабильностью в кислой и нейтральной средах. ПСА на воздухе даже при нормальной температуре подвергаются гидролизу с заменой 80-85 % силизановых связей на силоксановые Si-O-Si. Выделяющийся при гидролизе NH_3 удаляется из матрицы без нарушения целостности даже при значительной её толщине. Образующиеся ПСЛ обладают высокими физическими и механическими свойствами, а также хорошей адгезией к различным подложкам.

ПСЛ используются и как самостоятельные пленкообразующие покрытия и лаки, отвердители для эпоксидных Si-органических полимеров.

Получают ПСЛ аминлизом ряда органохлорсиланов с последующей

поликонденсацией.

Полиэлементоорганосилоксаны – полимеры, в основной цепи которых чередуются атомы Si, O, других элементов (Al, Ti) с различными органическими радикалами.

Молекулы их имеют разветвленную, лестничную или циклическую структуру. Это связующие для термостойких пластмасс, отвердителей, модификаторов. Их стабилизирующее действие выше, чем у ПСК.

Модификация кремнийорганических полимеров

ПСК совмещаются со многими органическими смолами. Это используется для модификации с заданными свойствами, так например, с акриловыми сополимерами.

Недостаточные ПСК - ограниченная стойкость к действию нефтепродуктов из-за того, что сушка ПСК-покрытий при 150-200°C обеспечивает протекание реакции поликонденсации лишь по концевым ОН-группам. Поэтому модифицируют титан/фосфор органическими соединениями, ПСЛ.

Отверждение кремнийорганических полимеров

ПСК приобретают необходимый комплекс свойств только после термообработки при 200-350°C. При этом происходит конденсация полимерных цепей по остаточным ОН-группам с образованием трехмерной структуры. На практике не всегда допустимо отверждение при нагреве. Для снижения температуры в лакокрасочный материал вводят катализаторы (алкоголяты Me, амины, металлсодержащие сиккативы).

Структура кремнийорганических полимеров аналогична структуре кварца и силикатов, они также обладают большой термической стойкостью. Разница в структурах - наличие органических радикалов у кремнийорганических полимеров, которые придают высокую эластичность молекуле полимера. Изменяя природу и число радикалов, связанных с

кремнием, подвергая гидролизу и реакции конденсации соединения с разным числом реакционноспособных групп, можно широко видоизменять длину цепей кремнийорганических полимеров и их пространственную структуру. Это приводит к изменению свойств получающихся продуктов – могут быть получены жидкие полимеры (кремнийорганические жидкости), смолы или каучуки.

Наибольшее применение нашли кремнийорганические жидкости с метальными, этильными и фенильными радикалами. Это бесцветные или слегка окрашенные в темный цвет вещества, представляющие собой смесь линейных и циклических полимеров. Их молекулярная масса колеблется от ≈ 500 до 25 000 Д. Они нерастворимы в воде и спиртах, но хорошо растворимы в ароматических углеводородах и органических растворителях.

Кремнийорганические жидкости не действуют на медь, бронзу, латунь, алюминий, магний, железо, сталь и другие металлы даже в течение длительного времени и при $100-150^{\circ}\text{C}$. По отношению к большинству органических смол, к пластическим массам, каучуку и многим другим материалам кремнийорганические жидкости химически инертны и не растворяют их. Кремнийорганические жидкости могут быть получены с широким диапазоном температур кипения и вязкости. Их вязкость очень мало изменяется в интервале температур от -70 до $+250^{\circ}\text{C}$. Например, если углеводородное масло и полидиметилсилоксановая жидкость имеют одинаковую вязкость при 100°C , то при охлаждении до -35°C вязкость углеводородного масла увеличивается в 1800 раз, вязкость полидиметилсилоксановой жидкости в это же время увеличивается только в 7 раз. Аналогичные закономерности наблюдаются и при повышении температуры. Малая зависимость вязкости полиорганосилоксановых жидкостей от температуры объясняется спиралеобразной структурой

цепей молекул. Такая структура не реагирует на температурные изменения. Температура замерзания большинства кремнийорганических жидкостей около -70°C (иногда -130°C и ниже), в то время как у нефтяных масел с той же температурой кипения она составляет от -20 до -40°C . Полиорганосилоксановые жидкости термически стабильны. Они не изменяют цвета и практически не окисляются кислородом воздуха при длительном нагревании до 200°C . В атмосфере инертных газов, а также на воздухе в присутствии ингибиторов они устойчивы и при более высоких температурах.

Кремнийорганические смолы - бесцветные или от желтого до коричневого цвета продукты. Они хорошо растворяются во многих органических растворителях, и их растворы используются как лаки. Кремнийорганические смолы обладают исключительно высокой термической устойчивостью и стойкостью к окислению. Наибольшим комплексом ценных свойств обладают полиметилфенилсилоксановые смолы, поэтому их применяют наиболее широко.

Полимерные кремнийорганические соединения с линейной структурой цепей молекул могут содержать более двух тысяч звеньев R_2SiO и представляют собой каучукоподобные вещества. Молекулярная масса кремнийорганического каучука может достигать 1,0-1,5 млн. Д. Подвергнутые термической обработке в присутствии катализаторов линейные цепи молекул в отдельных местах соединяются поперечными силоксановыми связями, образуя кремнийорганическую резину. Эластичность и механическая прочность кремнийорганической резины зависят от длины линейных молекул: чем длиннее линейные цепи молекул, тем выше механическая прочность и тем более эластична кремнийорганическая резина. Кремнийорганические резины обладают исключительно высокой тепло- и морозостойкостью. Они сохраняют

высокую эластичность при длительном воздействии температуры от -70 до +250°C, а отдельные виды кремнийорганических резин могут длительное время выдерживать температуру от -90 до +350°C.

Как чистый кремнийорганический каучук, так и теплостойкая резина на его основе обладают исключительно высокими диэлектрическими свойствами. Потери электрической энергии в виде теплоты очень мало изменяются от температуры. Кремнийорганическая резина устойчива к окислению, действию влаги, воды, озона, ультрафиолетового облучения, органических растворителей и минеральных масел.

Хотя функции кремния в живой материи до сих пор не выяснены, все же на основании целого ряда исследований удалось создать относительно полную картину токсичности полимерных кремнийорганических соединений.

Самый простейший представитель полимеров, тексаметилдисилоксан, при подкожных инъекциях вызывает раздражение и некроз, высшие метилполисилоксаны не оказывают никакого влияния. В целом ряде работ, посвященных токсичности полимеров, отмечается, что силиконы не отравляют организм, а воздействуют на него только механически. Из наблюдений за животными установлено, что при введении силиконов определенные изменения возникают в селезенке и печени, где, согласно гистологическим определениям, происходит неспецифическая реакция на чужеродные тела. Что касается внешнего воздействия, то силиконовые масла не раздражают эпидерму, конъюнктивы раздражаются умеренно, акантозы не наблюдаются. Под влиянием кремнийорганических жидкостей и силиконовых эластичных замазок наблюдалось только небольшое раздражение кожи.

Токсичность силиконового каучука и других силиконовых полимеров была изучена *in vitro* на пересаженных клетках куриного

зародыша; никакого изменения в скорости роста, контрактивности мышечных элементов и в цитологии не наблюдалось.

Известны содержащие кремний лекарственные растения, например из *Equisetum arvense*, из которого варят чай, разные виды *Herba gallopsidis*, оказывающие мочегонное действие. Был предложен и ранее применялся ряд лекарств, содержащих кремний. Кремнийорганические полимеры ингибируют рост микроорганизмов. Их действие объясняют тем, что кремнийорганические жидкости обволакивают бактерии, и образовавшиеся пленки ограничивают доступ питательных веществ. Кремнийорганические полимеры также обволакивают эритроциты и тромбоциты, предотвращая агрегацию эритроцитов, однако, при этом не нарушается обмен газов, которые растворимы в полимерах. Метилполисилоксан был применен при лечении желудочных заболеваний. Эмульсии силиконовых масел оказывают лечебное действие на экспериментально вызванные у подопытных животных язвы желудка и двенадцатиперстной кишки. Силиконовые консистентные смазки были успешно применены для улавливания бактерий и спор при низких температурах, когда невозможно применение чашек с агаром. Силиконовые жидкости могут служить в качестве неводного носителя для внутримышечного введения лекарств.

Для полиорганосилоксанов характерно чередование в основной цепи атомов кремния и кислорода.

Кремнийорганические полимеры этого класса наиболее подробно изучены и нашли широкое практическое применение.

Многие особенности механических и физико-химических свойств кремнийорганических полимеров этого класса связаны с высокой гибкостью их макромолекул и относительно малым межмолекулярным взаимодействием. Малое межмолекулярное взаимодействие

полиорганосилоксанов обуславливает их более низкие температуру кипения и теплоту испарения, чем у углеводородов равной молекулярной массы.

Исключительная гибкость силоксановой цепи утрачивается при переходе от линейной структуры к лестничной. Так, высокомолекулярный лестничный полифенилсилсесквиоксан $(C_6H_5SiO_{1.5})_n$ не размягчается при нагревании до $350^\circ C$.

Линейные и разветвленные полиорганосилоксаны невысокой молекулярной массы - вязкие бесцветные жидкости.

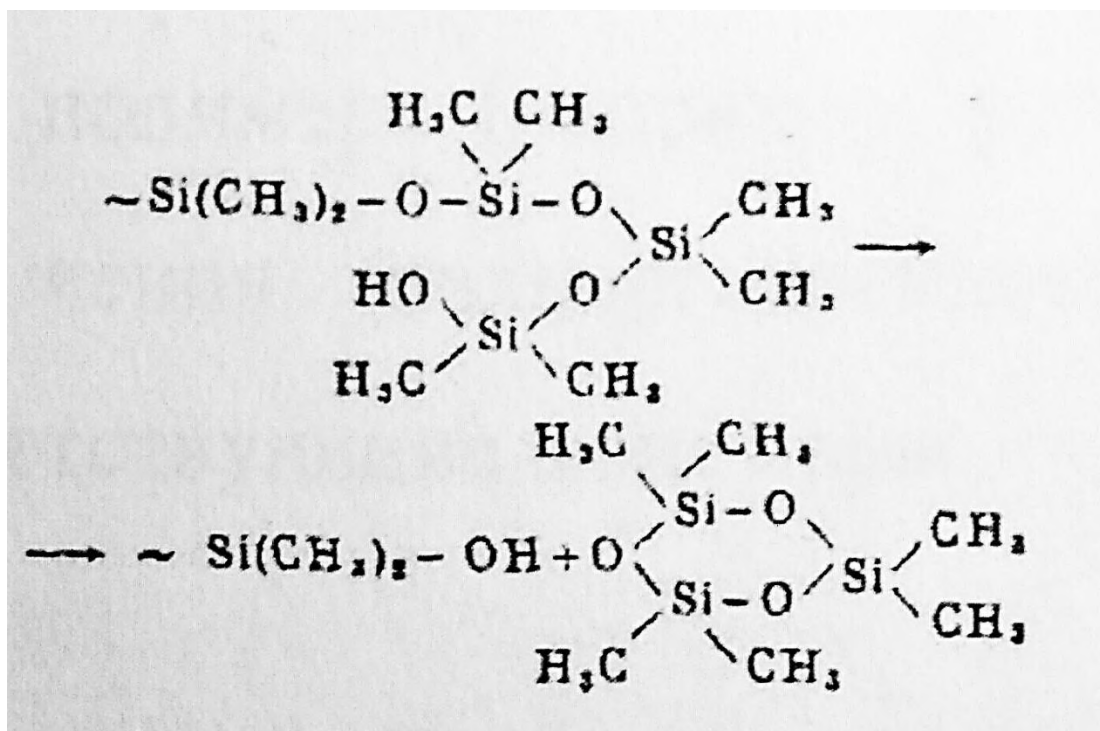
Высокомолекулярные линейные полиорганосилоксаны — эластомеры, сшитые и разветвленные-твердые хрупкие стеклообразные вещества.

Линейные, разветвленные и лестничные полимеры растворимы в большинстве органических растворителей (алифатических и ароматических углеводородах, их галогенпроизводных, кетонах, эфирах), но плохо растворимы в низших спиртах.

Полиорганосилоксаны устойчивы к действию большинства кислот и щелочей; разрыв силоксановой связи вызывают лишь концентрированные щелочи и концентрированная серная кислота.

Полиорганосилоксаны характеризуются высокой термической стойкостью, что обусловлено высокой энергией и полярностью связи Si - O. Органические радикалы у атома кремния стойки к термоокислению из-за поляризации связи Si-C.

При термодеструкции линейных полимеров, имеющих концевые гидроксильные группы, наблюдается деполимеризация и образование низкомолекулярных циклических продуктов:



В отсутствие катализаторов полимеризации термодеструкция полидиметилсилоксанов начинается при 320-330°C. Следы щелочей снижают температуру начала деструкции до 270-280°C. Если концевые гидроксильные группы полидиметилсилоксана блокировать триметилсилоксигруппами, температура начала деструкции возрастает до 380-400°C.

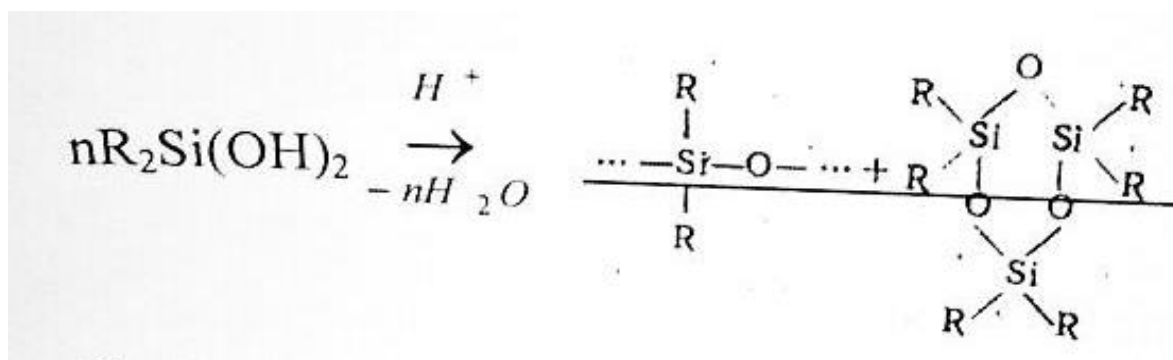
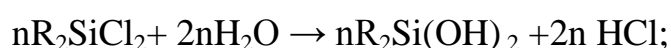
Разветвленные и сшитые полиорганосилоксаны при термоокислительной деструкции теряют в основном обрамляющие органические радикалы. Устойчивость органических радикалов к термоокислительной деструкции убывает в следующем ряду: $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{высшие алкилы}$. В результате окисления органических радикалов число поперечных сшивок в полимере возрастает, он становится более жестким и вместе с тем сохраняет достаточную эластичность.

Полиорганосилоксаны обладают высокими диэлектрическими характеристиками. Сшитый полидиметилфенилсилоксан при 20°C имеет тангенс угла диэлектрических потерь $(1-2)10^{-3}$, диэлектрическую

проницаемость 3-3,5 (при 800 гц), уд. объемное электрическое сопротивление 1000 Том м (10^{17} ом-см) и электрическую прочность 70 - 1000 Мв/м, или кв/мм, при толщине образца 50 мкм.

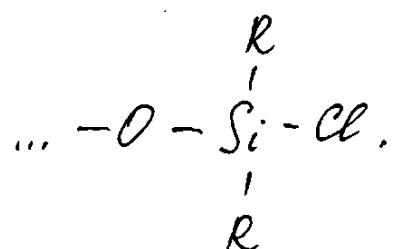
Полиорганосилоксаны имеют невысокую механическую прочность в сравнении с такими высокополярными органическими полимерами, как, например, полиамиды и отвержденные эпоксидные смолы. Для повышения механических свойств полиорганосилоксанов в органические радикалы у атома кремния вводят полярные группы. Известны полиорганосилоксаны, у которых к атому кремния присоединены радикалы ClCH_2 -, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2$ -, CNCH_2CH_2 -, ClC_6H_4 -, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ - и др. Введение полярных групп, помимо увеличения механической прочности, позволяет улучшить и некоторые другие свойства полимера (например, устойчивость к действию растворителей). Для получения полиорганосилоксанов с полярными группами используют соответствующие мономеры.

Полиорганосилоксаны линейной структуры получают гидролизом дихлорсиланов с последующей поликонденсацией или полимеризацией циклосилоксанов. Гидролиз дихлорсиланов и поликонденсация продуктов гидролиза проходят по следующей схеме:



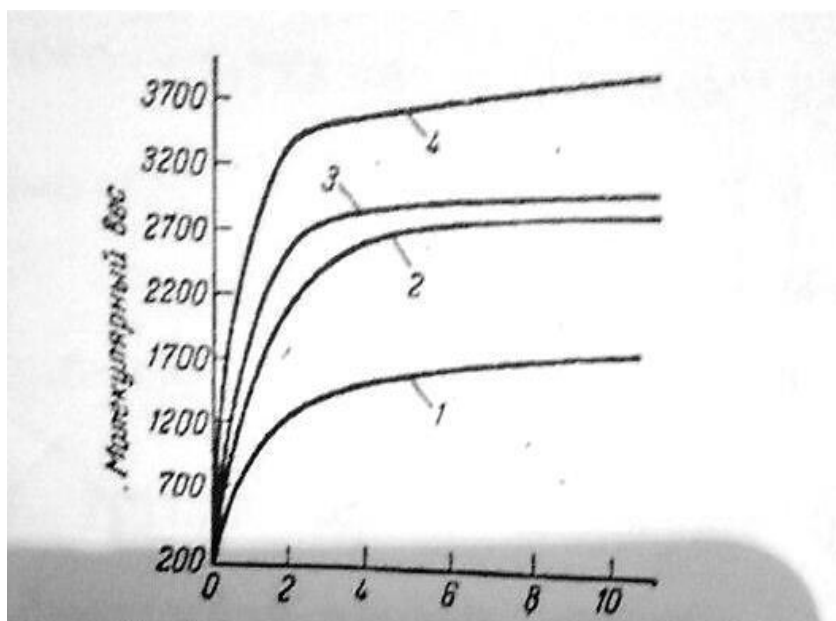
В процессе поликонденсации возникают циклоолигомеры, содержащие от трех до шести звеньев. Состав продуктов поликонденсации и средний молекулярный вес линейного полимера определяются

условиями реакции. При 15-20°C в водной среде преимущественно образуются линейный полимер (около 49%) и циклотетрасилоксан (около 42%). В кислой среде в присутствии растворителей, смешивающихся с водой, основными продуктами поликонденсации являются циклоолигомеры. С повышением температуры возрастает молекулярный вес линейного полимера и циклосилоксанов. В концентрированной соляной кислоте образуются линейные силоксаны с концевыми звеньями



Гидролиз хлорсиланов проходит с высокой скоростью и тем больше, чем больше введено воды в реакцию (рис. 1), поэтому стадией, определяющей скорость всего процесса, является поликонденсация. Катализаторами поликонденсации служат кислоты и, в меньшей степени, основания. Скорость реакции в присутствии HCl в 500 раз выше скорости реакции, проходящей в присутствии KOH.

Если гидролиз дихлорсилана проходит при 350-400°C, то равновесие полимер ↔ циклоолигомер смещается в сторону образования циклосилоксанов, главным образом низкомолекулярных - тримера и тетрамера, которые удаляют из реакционной среды испарением при нагревании.



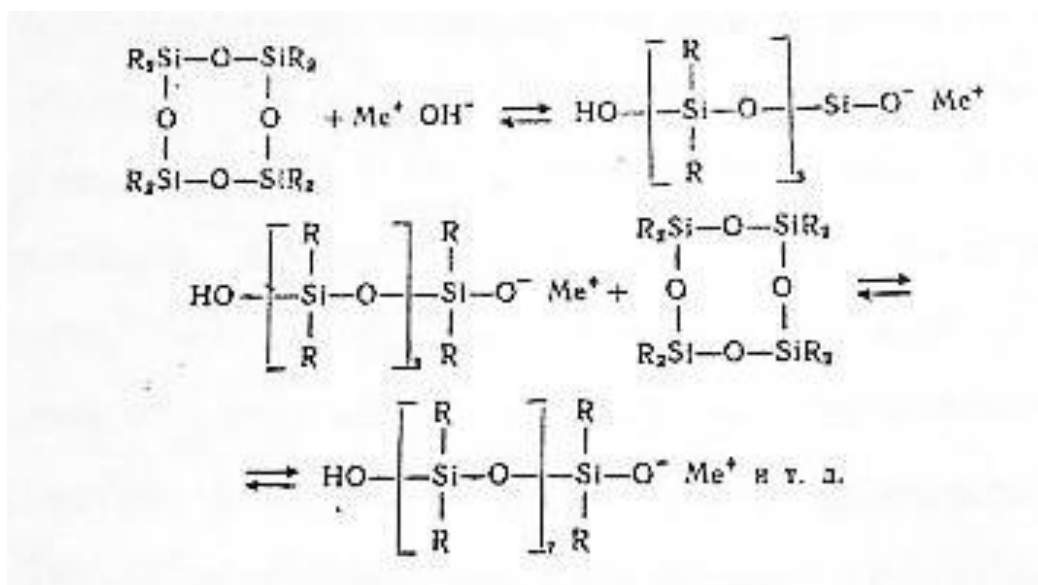
Продолжительность поликонденсации, ч

Рис. 1. Кинетика поликонденсации диэтилдиэтоксисилана в присутствии различных количеств воды (на 1 моль мономера)

1 - 1 моль; 2 - 1,5 моль; 3 - 2 моль; 4 - 3 моль

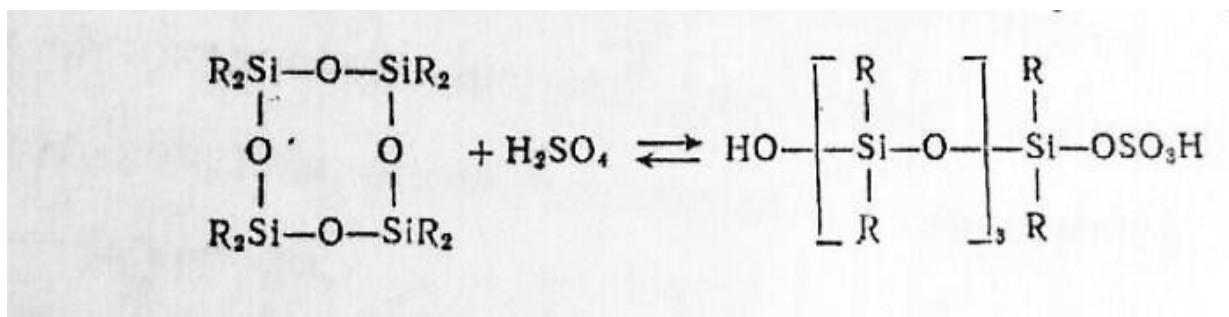
Высокомолекулярные линейные полисилоксаны получают полимеризацией циклосилоксанов по катионному или анионному механизму.

Анионная полимеризация циклосилоксанов протекает по следующей схеме:

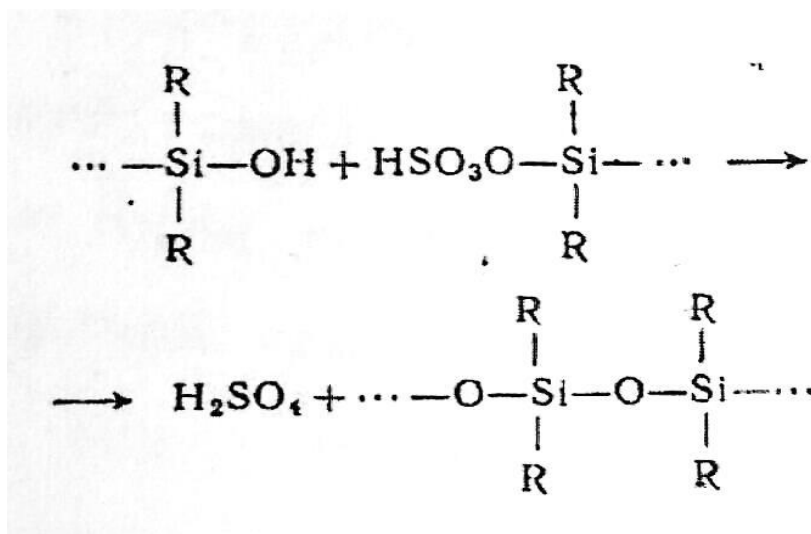


Средний молекулярный вес полимера изменяется обратно пропорционально концентрации катализатора. При использовании в качестве катализатора КОН при 100°C и соотношении Si/КОН, равном 52, молекулярный вес полидиметилсилоксана составляет 6400, с увеличением отношения Si/КОН - до 1230 молекулярный вес полимера возрастает до 164 000. Чем тщательнее удаляется вода из реакционной смеси, тем выше молекулярный вес образующегося полиорганосилоксана.

Полимеризация циклосилоксанов в присутствии кислот, например серной, проходит с разрывом связи Si-O, образованием силанольной группы и присоединением анионного остатка кислоты к атому кремния, например:



Затем силанольная группа одной молекулы линейного тетрамера взаимодействует с сульфогруппой другой молекулы с регенерацией серной кислоты.



Скорость реакции и положение равновесия полимеризация ↔ циклизация в значительной степени определяются природой и размером боковых заместителей.

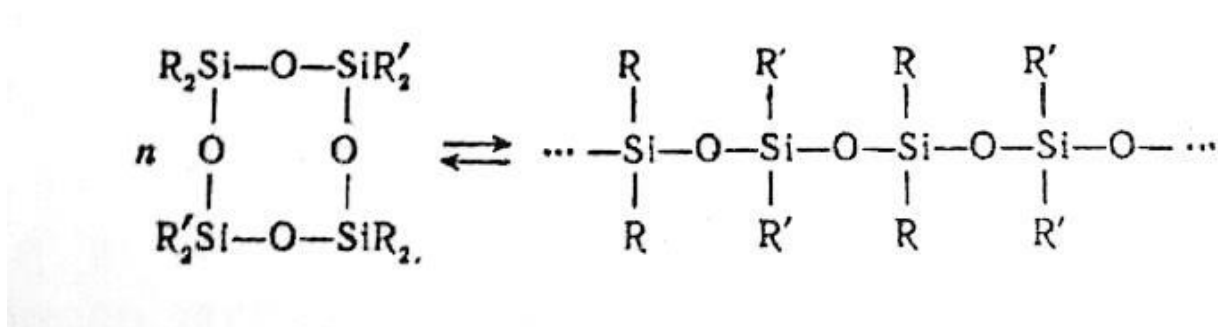
Полисилоксаны с замещающими группами CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_5 термодинамически неустойчивы, и равновесие сдвинуто в сторону образования циклов, главным образом, тримеров и тетрамеров. Замещающая группа CF_3 сдвигает равновесие в сторону образования полимера. Электроноакцепторные заместители способствуют повышению скорости полимеризации. Так, скорость полимеризации тримера дифенилсилоксана при 20°C в 25 раз выше скорости полимеризации тримера диметилсилоксана.

На скорость полимеризации оказывает влияние и напряженность цикла. Тримеры легче вступают в реакцию, чем тетрамеры (скорость реакции выше в 100 раз), шестизвенные циклы быстрее полимеризуются, чем циклы с большим числом звеньев. Скорость полимеризации возрастает с повышением температуры, но при температуре выше 200°C доминирующей реакцией становится деполимеризация с образованием циклоолигомеров.

Сополимеры силоксанов получают гидролизом с последующей поликонденсацией смеси дихлорсиланов или полимеризацией смеси циклосилоксанов.

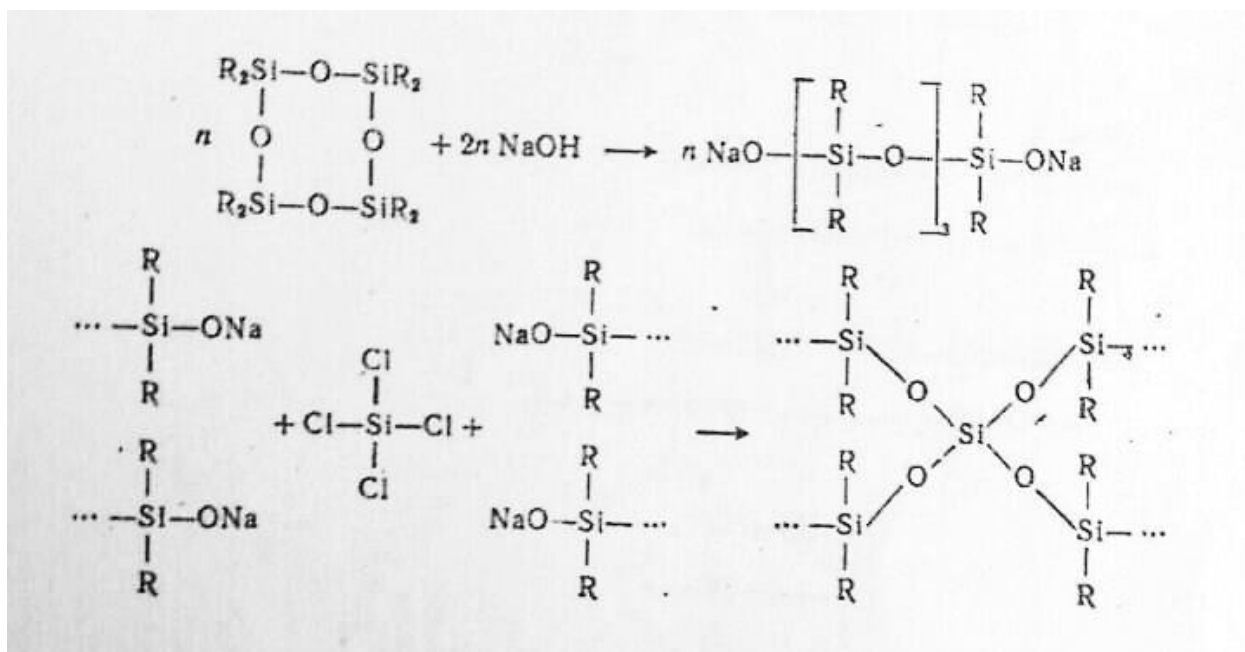
Сополимеризация осложняется различием в скорости полимеризации циклов с различным числом звеньев и с разными замещающими группами.

Для получения сополимеров с регулярным распределением силоксановых звеньев, имеющих различные заместители, применяют циклосилоксаны, в цикле которых эти заместители содержатся:



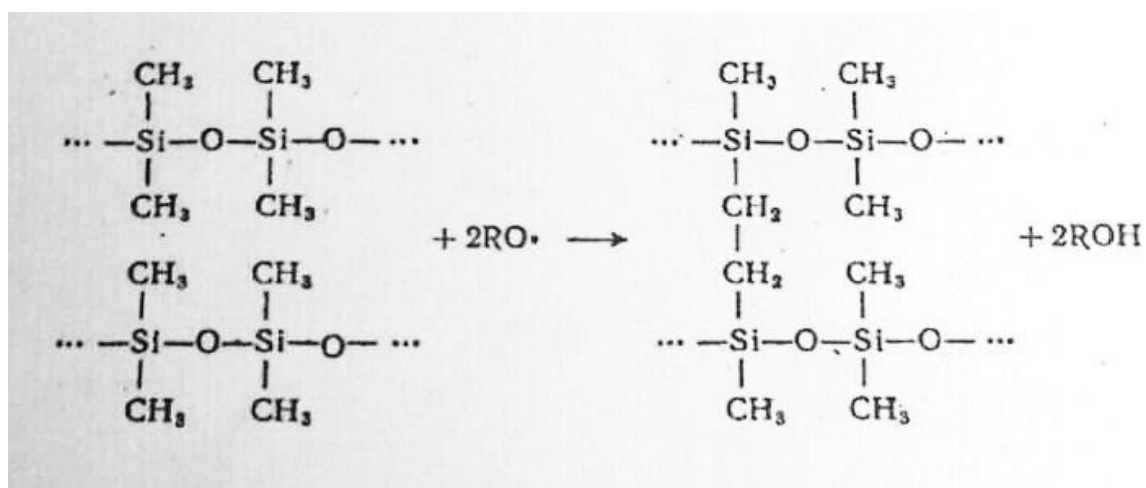
Полисилоксаны сетчатой структуры получают гидролизом с последующей поликонденсацией смеси дихлор- и трихлорсиланов, в результате которой продольные цепи соединяются химическими связями. Гидролиз проводят при комнатной температуре в растворе толуола или ксилола, медленно добавляя воду, чтобы предотвратить образование микродельных структур. Поликонденсация заканчивается при 180-200°C. Сетчатый полимер отличается неравномерным распределением поперечных связей. Явление внутримолекулярной конденсации особенно характерно для полисилоксанов, цепи которых отличаются высокой гибкостью. Катализаторами реакции поликонденсации служат амины или нафтенаты кобальта, цинка, железа. Последние 15-25% силанольных групп вступают в реакцию очень медленно, так как повышается вязкость среды и увеличивается расстояние между еще не вошедшими в реакцию силанольными группами. Для вовлечения в реакцию большего числа силанольных групп температуру повышают до 200°C. Среднюю плотность сетки регулируют соотношением ди- и трихлорсиланов. Свойства полимера зависят от типа замещающих групп и условий поликонденсации.

Сетчатые полисилоксаны с более регулярной плотностью полимерной сетки получают из полифункциональных олигосилоксанов поликонденсацией их с полифункциональными низкомолекулярными соединениями - отвердителями, например:

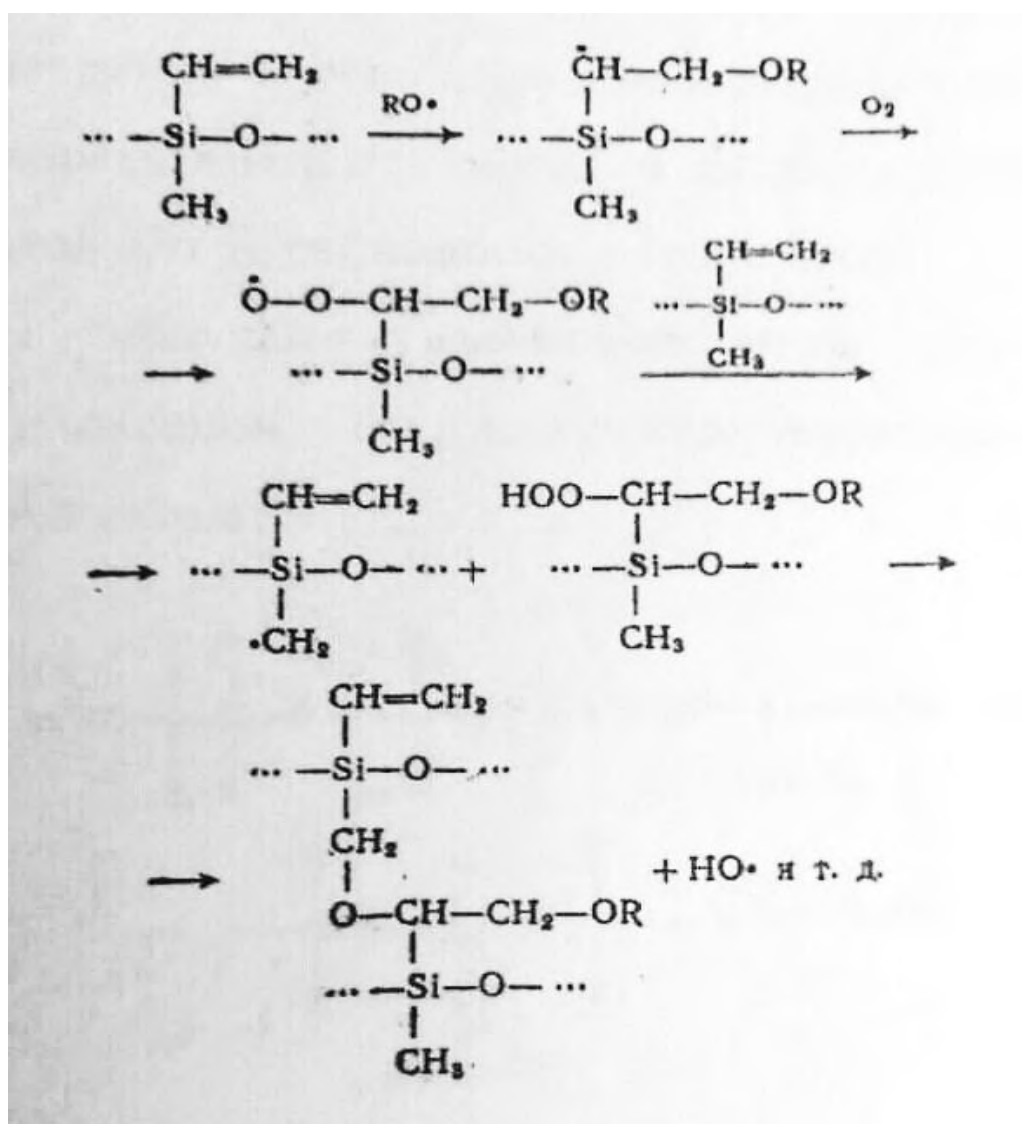


Изменяя число звеньев в начальном циклоолигомере, регулируют длину цепей между поперечными связями.

Редкосетчатые полимеры получают поперечным соединением линейных полиорганосилоксанов. Реакция проходит в присутствии перекисей бензоила, 2,4-дихлорбензола, трет-бутилпербензоата и др. При температуре распада перекиси происходит поперечное соединение - вулканизация линейного полиорганосилоксана:



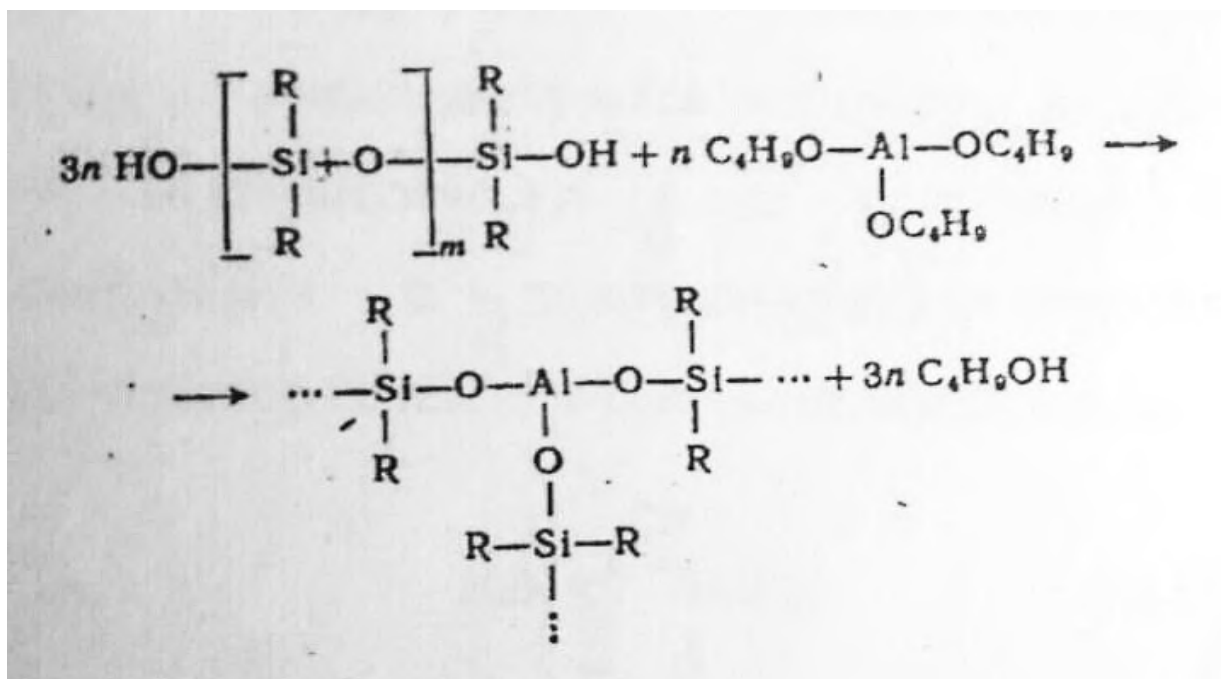
Если в полиорганосилоксане имеются винильные замещающие группы, то процесс вулканизации приобретает цепной характер, в который вовлекается и кислород воздуха:



Полиэлементоорганические силиконы

Основные методы получения этого класса кремнийорганических полимеров - реакция обменного разложения и гетерофункциональная поликонденсация. Введение в основную цепь полиорганосилоксана атомов металлов дает возможность повысить термо- и кислородостойкость полимера, но при этом понижается его устойчивость к гидролизу.

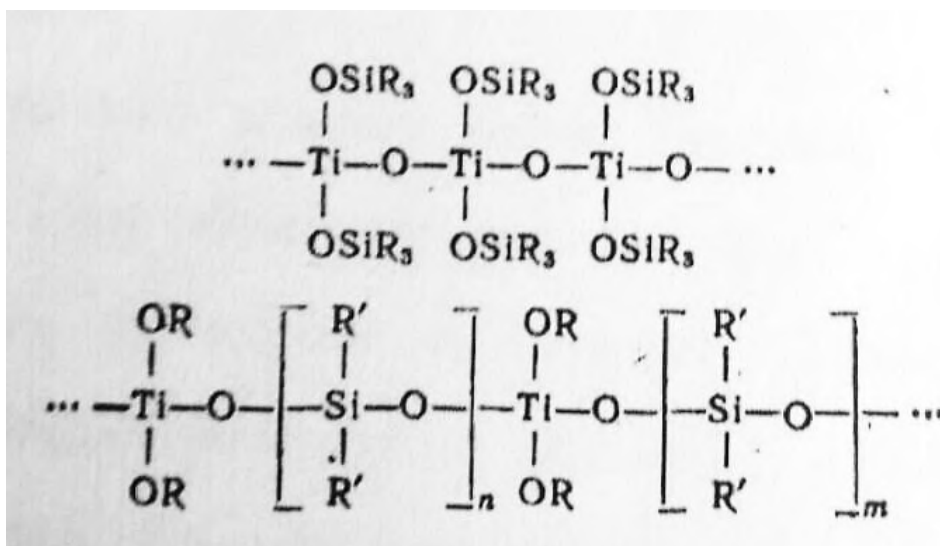
Такие полимеры получают взаимодействием металлоорганического соединения с олигосилоксаном. Так, например, полиорганоалюмосилоксаны получают по следующей схеме:



Полиорганоалюмосилоксаны растворимы в органических растворителях, при нагревании полимеры не переходят в вязкотекучее состояние и не спекаются при температуре до 500°C. Термомеханическая кривая растворимого полифенилалюмосилоксана типична для пространственных полимеров. Между тем средний молекулярный вес полимеров равен 2400, т.е. они принадлежат к сравнительно низкомолекулярным полимерам.

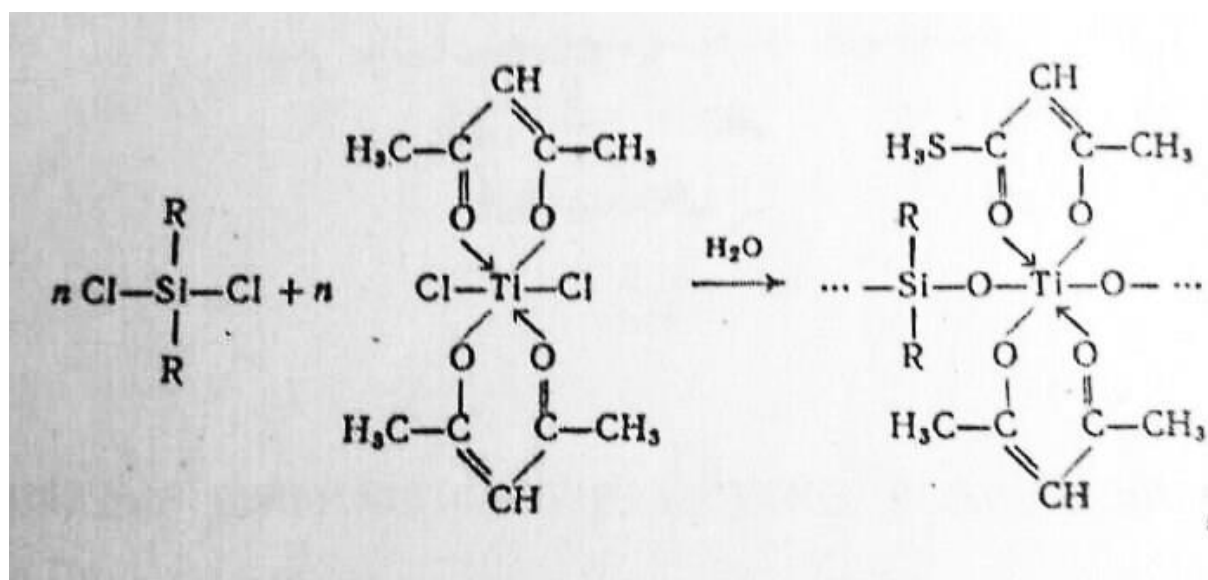
При фракционировании полимера осаждением петролейным эфиром из раствора в четыреххлористом углероде может быть выделена фракция с молекулярным весом около 4 тыс. Д. Поведение такого полимера при высокой температуре свидетельствует о его циклическом строении.

При совместном гидролизе кремнийорганических соединений и эфиров ортотитановой кислоты с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза при 200°C получают полиорганотитаносилоксаны двух типов:



Соотношение атомов титана и кремния может изменяться в широких пределах в зависимости от соотношения реагентов. Полиорганотитаносилоксаны представляют собой стеклообразные вещества, растворимые в спирте и ацетоне. После удаления растворителя остается твердая пленка полимера.

Совместным гидролизом диалкил(арил)дихлорсиланов с тетраалкоксититаном трудно получить полимеры линейного строения, так как связь Ti-O-S гидролитически мало устойчива. Поэтому в реакцию совместного гидролиза с диалкил(арил)дихлорсиланом вводят бис-(ацетилацетонат)-дихлортитан. Реакция проходит в присутствии пиридина:

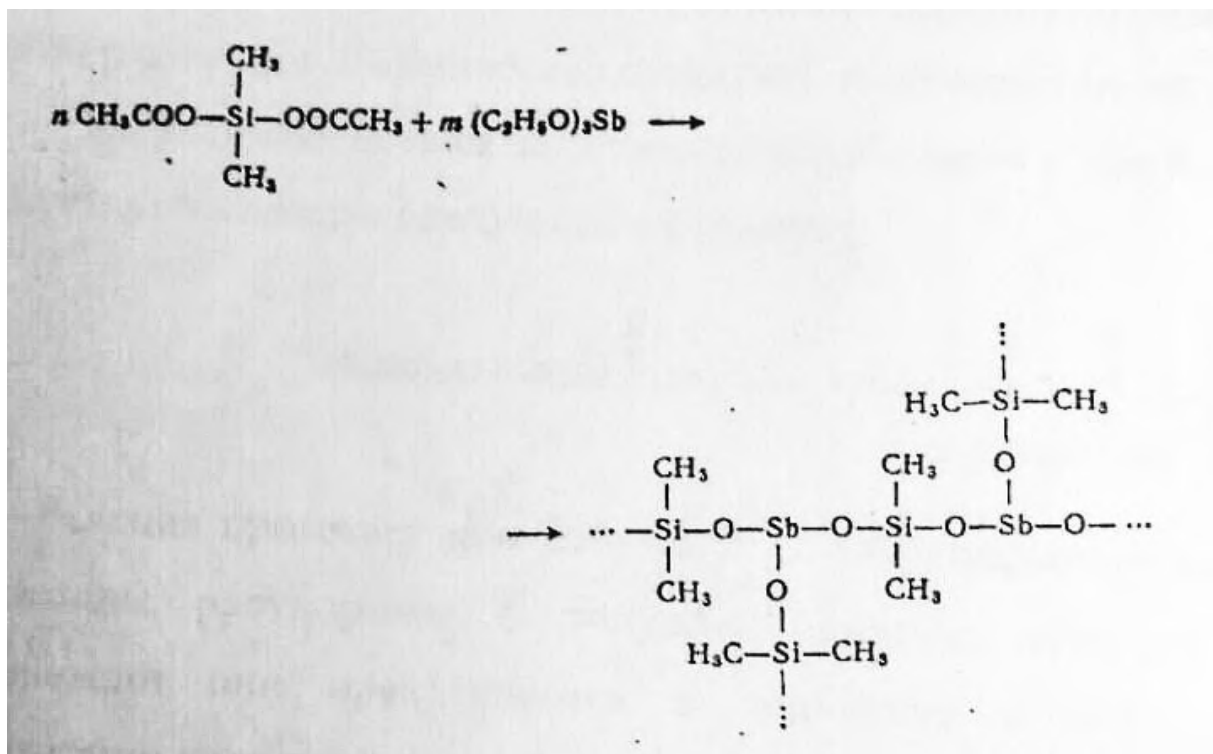


Выход полимера достигает 70,5%, соотношение атомов Ti и Si составляет 1:1. Температура стеклования полимера равна 45-50°C. После нагревания в течение 30 мин при 200° С полимер утрачивает пластичность. Термостойкость сетчатого полимера достигает 500°C.

Совместным гидролизом и последующей поликонденсацией кремнийорганических соединений и алкоксисоединений олова получены полиорганоловосилоксаны.

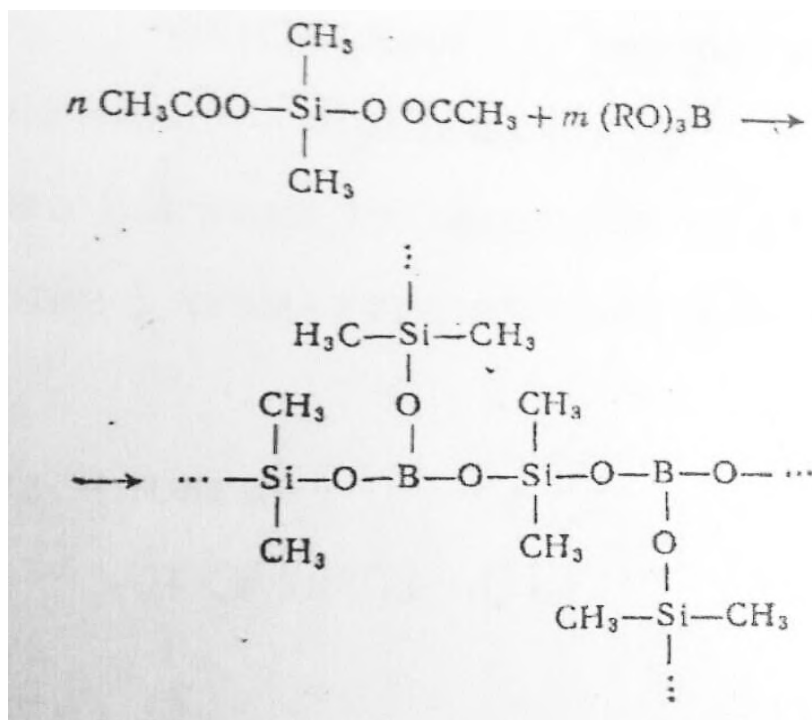
Полимеры, содержащие атомов олова больше, чем атомов кремния, растворимы в спирте. При обратном соотношении атомов Sn и Si полимер становится растворимым в ацетоне и толуоле. Полиорганоловосилоксаны представляют собой низкомолекулярные полимеры с молекулярным весом от 1000 до 5000, они хрупки, температура их плавления составляет 50-70°C. Полимеры водостойки, но легко гидролизуются разбавленными кислотами.

Взаимодействием диметилдиацетоксисилана и триэтоксисурьмы получен сурмянокремнийорганический полимер:



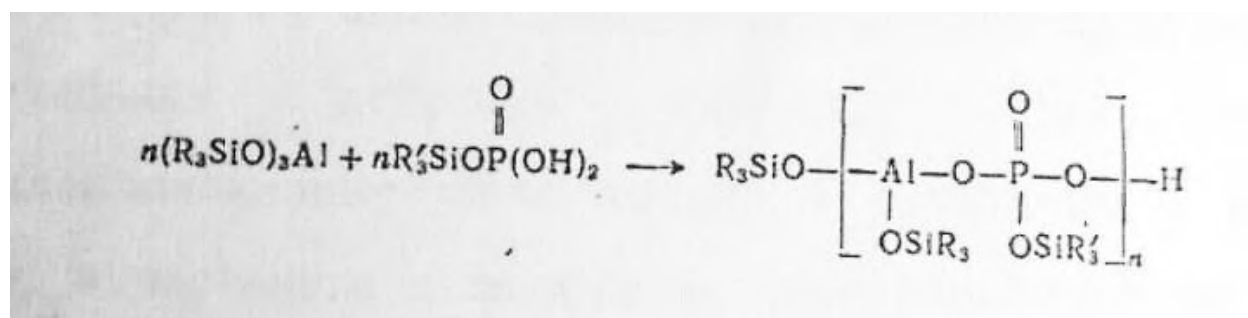
При температуре 100°C реакция развивается очень бурно, выход полимера достигает 89,5%. По внешнему виду полимер напоминает мрамор, легко гидролизуются водой, особенно в присутствии кислот. Соотношение атомов кремния и сурьмы в полимере равно 1,52.

Аналогично протекает реакция с алкоксисоединениями олова и бора и с эфирами ортотитановой кислоты:



Во всех случаях образуются твердые аморфные нерастворимые полимеры, легко гидролизующиеся в разбавленных растворах кислот. Термическая стойкость полимеров около 200°C.

При взаимодействии алюмоорганосилоксанов с кислыми силанфосфатами получены полимеры следующего строения:



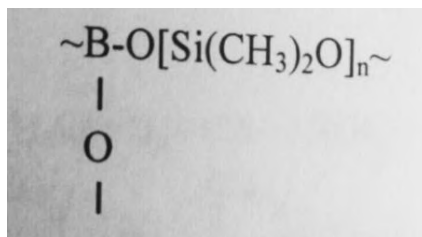
Реакция протекает при 200-220°C. Образующиеся на начальной стадии полимеры растворимы в толуоле, бензоле, этаноле. При дальнейшем нагревании они превращаются в неплавкие и нерастворимые твердые, достаточно упругие материалы желтого цвета.

Известны полимеры, содержащие в основной цепи кроме атомов кремния и кислорода атомы циркония, германия, свинца.

Для отверждения органометаллсилоксановых полимеров применяют различные соли металлов, металлоорганические соединения, эфиры борной кислоты.

При уменьшении содержания гетероэлемента в цепи полиэлементоорганосилоксаны приближаются по свойствам к полиорганосилоксанам, но влияние гетероатома на свойства полимера еще сказывается при содержании 1 атома гетероэлемента на 100-200 атомов кремния.

Так, полибордиметилсилоксан при $n=100-200$ не вулканизуется пероксидами в условиях, обычных для вулканизации полидиметилсилоксанов, и сохраняет способность к самосклеиванию.

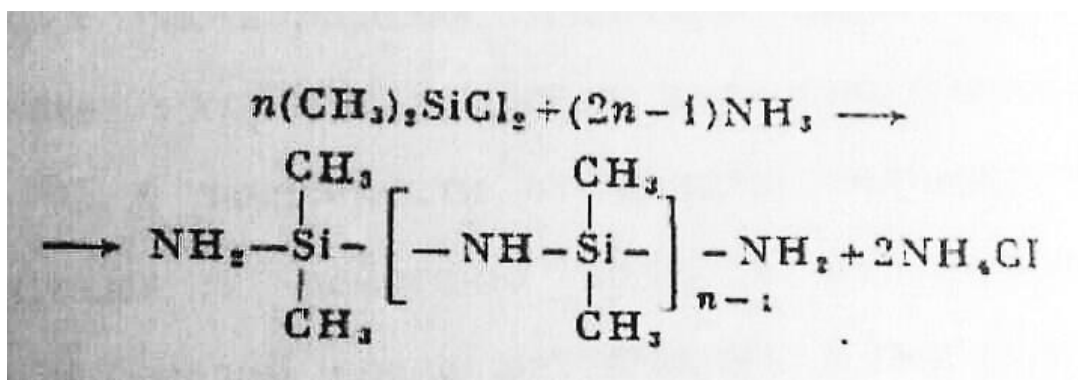


Полибордиметилсилоксаны аналогичного состава проявляют способность к упругим деформациям при кратковременном приложении нагрузки с одновременным сохранением пластических свойств при длительном действии нагрузки. При введении в полидиметилсилоксановые цепи титана в сочетании с некоторыми другими элементами, в частности с фосфором, термоокислительная стабильность полимера значительно возрастает. Это явление наблюдается уже при содержании 1 атома Ti на

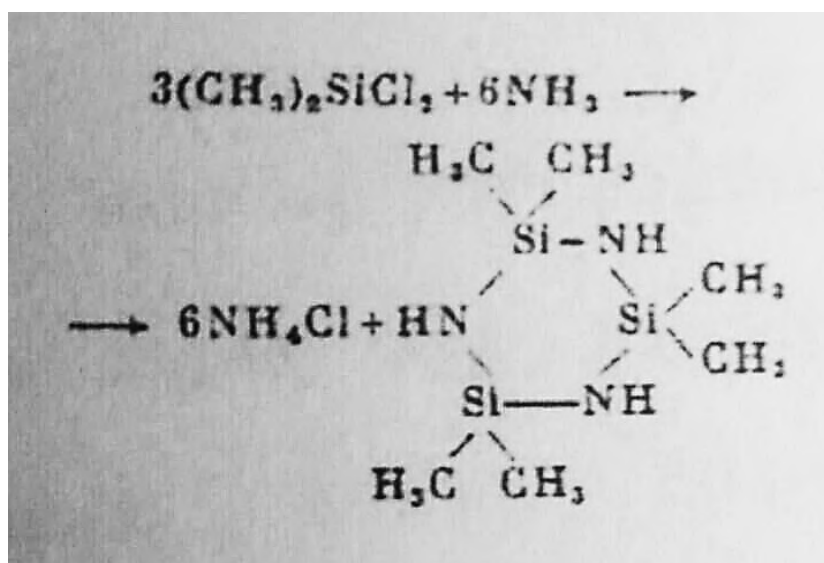
100-300 атомов Si.

Полиорганосилазаны

Эти полимеры получают аммонолизом алкилхлорсиланов аммиаком или первичными органическими аминами с последующим удалением аммониевых солей, например:

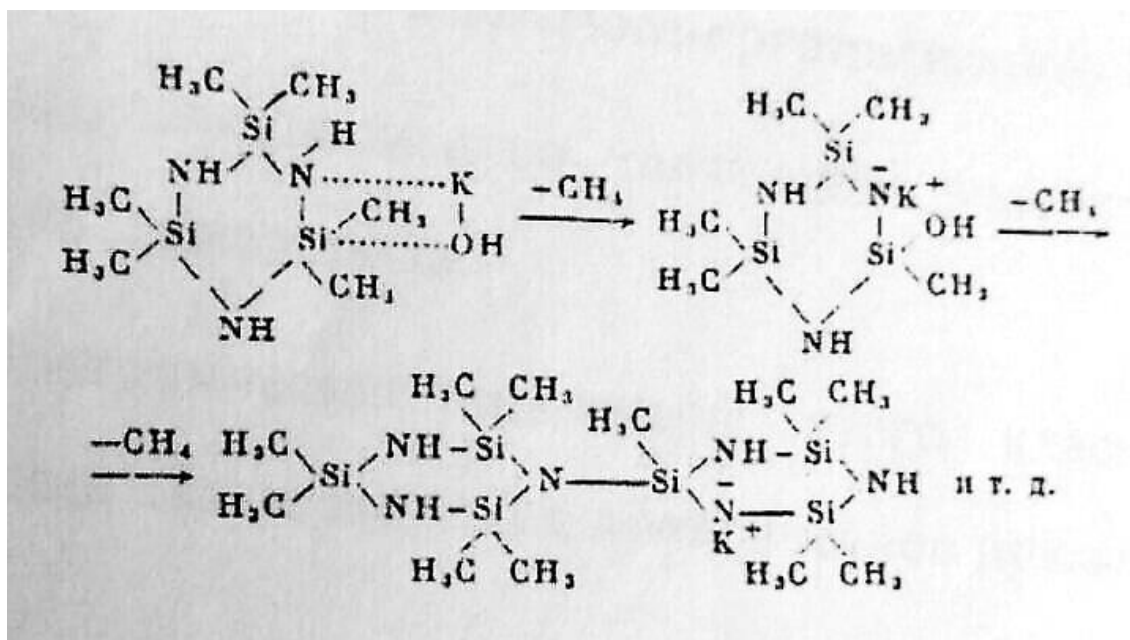


При этом в значительном количестве образуются также циклические соединения, преимущественно гексаметилциклотрисилазан и октаметилциклотетрасилазан:



Получающиеся полимеры имеют низкую молекулярную массу. Полимеры более высокой молекулярной массы (до 5 000) можно получить каталитической полимеризацией органоциклосилазанов в присутствии AlBr_3 . При деструктивной перегонке полидиметилсилазанов в значительном количестве образуются циклический тример и тетрамер.

При полимеризации органоциклосилазанов в присутствии щелочей получают не линейные полимеры, как в случае органоциклосилоксанов, а сложные полициклические структуры; алкильная группа отщепляется от атома Si и образуется углеводород:

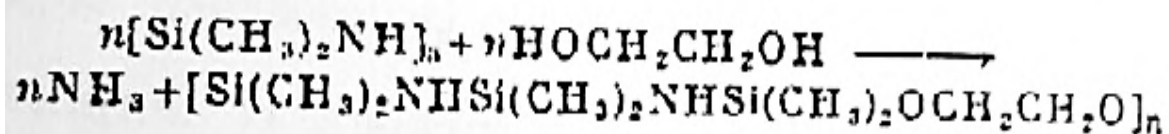


Диметилциклосилазаны в этом процессе отщепляют метан, фенилметилциклосилазаны - бензол.

Полиорганосилазаны линейного строения - вязкие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях; полимеры полициклической структуры - твердые бесцветные хрупкие вещества, имеющие температуру плавления от 150 до 320°C в зависимости от степени полимеризации. Полиорганосилазаны устойчивы к действию воды в нейтральной и слабощелочной средах, но в кислой среде разлагаются с образованием полиорганосилоксанов или силанолов и соответствующих аммонийных солей. Более устойчивы к гидролизу полиорганосилазаны, содержащие органический радикал у атома азота.

При нагревании со спиртами полиорганосилазаны подвергаются алкоголизу с выделением аммиака. Если эту реакцию проводить с

недостаточным количеством спирта, можно получить полимеры, содержащие силазановые и алкоксильные группировки, например:



Полиорганосилазаны находят практическое применение как гидрофобизаторы для различных строительных материалов и тканей, а также в качестве отвердителей для эпоксидных смол.

ГЛАВА 5. ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНИЛСИЛОКСАНОВ

Эти соединения отличаются следующими специфическими свойствами:

1. высокой термостойкостью и морозостойкостью;
2. малым изменением вязкости при изменении температуры;
3. низким поверхностным натяжением;
4. высокими диэлектрическими свойствами;
5. малой адгезионной способностью и несмешиваемостью с большинством органических растворителей;
6. способностью придавать гидрофобные свойства различным материалам;
7. химической устойчивостью к окислению, действию минеральных масел;
8. большой сжимаемостью по сравнению с органическими жидкостями;
9. физиологической безвредностью.

1. ПСК устойчивы в широком интервале температур. Так, Si-органические масла могут нагреваться длительное время без доступа воздуха до 350°C и выше. Не замерзают при температурах до - 70°C и ниже. При нагревании до 150°C в течение года эти масла теряют в весе всего 0,5 %, тогда как тяжелая нефть теряет 15% в течение месяца. Si-органический каучук не меняет эластичность свойств в интервале температур от +200°C до -80°C. Модуль упругости при снижении температуры от 0°C до -80°C изменяется всего в 1,8 раза, тогда как модуль упругости натурального каучука, полученный при t-рах от +25 до -65°C, изменяется в 100 раз. Покрытия на основе Si-органических смол

выдерживают температурный перепад от 250°C до 50°C без заметного разрушения. Некоторые составы смол выдерживают нагрев до 600°C и выше. Si-органические покрытия выдерживают нагрев при 250°C в течение 10000 часов, тогда как фенолалкидные смолы разрушаются уже после 5 часов нагревания при той же температуре.

2. Существенным достоинством полисилоксановых масел является малое изменение их вязкости в большом интервале температур. Например, при охлаждении до -18°C нефтяного и полидиметилсилоксанового масла, имеющих при 50 °C одинаковую вязкость, изменение вязкости ПСК - масла оказалось в 40 раз меньше, чем нефтяного. Малый температурный коэффициент имеет большое значение, т.к. обуславливает постоянство характеристик в широком интервале температур.

3. Низкое поверхностное натяжение обуславливает лучшую смачиваемость и пропитку различных материалов; например, в качестве пеногасителя и добавок к краскам и полирующим составам. Поверхностное натяжение Si – органических жидкостей очень мало изменяется с ростом вязкости: так, гексаметилдисилоксан имеет вязкость 0,65 сст и поверхностное натяжение при 20°C 16 дж/см. Повышение вязкости Si-органических жидкостей от 20 до 1000 сст приводит к увеличению поверхностного натяжения с 20,5 до 21,1 дж/см. Полисилоксаны также имеют невысокое поверхностное натяжение по сравнению с бензолом (28,9), гликолем (47,7 дж/см).

4. Объемное удельное сопротивление чистых полиорганисилоксановых жидкостей имеет величину порядка 10^{15} ом/см. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, характеризующий потери энергии в электроизоляции при нагревании от 20°C до 200°C изменяется у Si - содержащих каучуков в 10 раз, тогда как у натурального каучука возрастает в 60 раз. Высокие диэлектрические свойства Si-органических

соединений сохраняются при температуре 200°C и выше. Si - содержащий каучук устойчив к коронному разряду при $n=140$ кило вольт в течение 12 тысяч часов, а натуральный каучук пробивается уже через 30 минут.

5. Малая адгезионная способность силоксанов и несмешиваемость их с большинством органических полимеров используется в различных отраслях. Так, бумага, обработанная ПСК, приобретает антиадгезионные (противолипкие) свойства, усилия для отрыва от нее клейкой ленты уменьшаются в 30 раз.

6. Гидрофобность играет важную роль в различных областях, что будет описано ниже.

7. ПСК уступает только тефлону по химической устойчивости. Особенно ценным свойством является устойчивость к окислению кислородом и озоном. Кремнийорганический каучук под действием минерального масла и некоторых растворителей набухает, но это процесс обратимый.

8. Интересным свойством Si – содержащих жидкостей является высокая сжимаемость (9,5 - 11%) по сравнению с 5-6% - у минеральных масел. Это свойство используется в гидравлических амортизаторах, жидкостных пружинах.

9. ВМС кремния, в отличие от мономеров, безвредны, благодаря чему используются в медицине, фармацевтике, косметики.

ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Органосиликатные материалы применяются в виде покрытий, паст, пресс-композиций, связующих высокотемпературных стеклопластиков. Они обладают комплексом ценных свойств, что обеспечивает существенное преимущество их перед другими традиционными типами материалов и покрытий [5].

Прежде всего необходимо отметить высокую силу сцепления органосиликатных покрытий с металлическими и неметаллическими поверхностями. Долговечность покрытий из органосиликатных материалов на основании результатов практических испытаний оценивается сроком до 20 и более лет. Органосиликатные покрытия рекомендованы и широко применяются для решения конкретных задач в различных отраслях народного хозяйства, например, для антикоррозионной защиты металлоконструкций (несущих и ограждающих конструкций, опор линий электропередачи, шахтных копров, трубопроводов надземных и в каналах, пролетных строений мостов, наружных поверхностей стальных дымовых труб, стальных конструкций транспортных галерей, мостовых кранов, закладных деталей и связей в крупнопанельном домостроении), защиты арматуры железобетона и анкерных болтов фундаментов опор контактной сети железных дорог от электрокоррозии, для изготовления цветного кирпича, бетонных изделий и других строительных материалов. Органосиликатные покрытия рекомендованы не только к применению на вновь строящихся объектах, но и для защиты от атмосферной коррозии и разрушения зданий, сооружений, конструкций и оборудования действующих предприятий химической, металлургической, машиностроительной, горноперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Органосиликатные покрытия используются не только как антикоррозионные, но и как термостойкие на металлических, бетонных, железобетонных, деревянных конструкциях и поверхностях оборудования, подвергаемых воздействию агрессивных сред и высокотемпературным воздействиям.

В атомной энергетике органосиликатные покрытия применяются для защиты термоэлектродных проводов микротермопар, тепловыделяющих элементов, трансформаторного железа спиральных электромагнитных насосов с заторможенным ротором. Кроме того, органосиликатными покрытиями защищают от коррозии в агрессивных средах различное оборудование и конструкции, работающие при повышенных температурах.

Органосиликатные покрытия применяются для защиты от низкотемпературной сернокислотной коррозии хвостовой части парогенераторов тепловых электростанций.

В радиоэлектронике и электротехнике органосиликатные покрытия применяются в качестве термовлагоэлектроинзоляционной защиты проволочных резисторов, радиоаппаратуры, различных нагревательных устройств, электроизоляции индукторов, упрочнения ламп накаливания общего назначения, жаростойкой изоляции обмоточных проводов и кабелей.

Многие отрасли (котлотурбинная и вакуумная техника) применяют органосиликатные клеи, например, в высокотемпературной тензометрии, при склеивании различных поверхностей.

Органосиликатные покрытия могут быть применены для гидроизоляции, улучшения водонепроницаемости ограждающих конструкций, для защиты от коррозии элементов технических и технологических систем, а также для герметизации различных изделий.

Органосиликатные материалы широко применяются в виде

покрытий, наносимых на различные поверхности из органосиликатных суспензий.

На основе полиорганосилоксановых смол и асбеста, стеклянного волокна, кремнезема, карборунда, каолина, слюды и других неорганических материалов путем прессования при нагревании в присутствии катализаторов получают теплостойкие пластические массы, применяемые в электропромышленности, в авиации и т.д. Особенно широко используются слоистые пластические массы из полиорганосилоксановых смол и стекловолокна или стеклотканей, обладающие наряду с высокой теплостойкостью хорошей механической прочностью.

При совместном нагревании кремнийорганической смолы, газообразователя и катализатора отвердевания получают пенопластмассы с плотностью от 0,16 до 0,32, выдерживающие воздействие высокой температуры (370-400°C). Кремнийорганические смолы можно вспенивать непосредственно в конструкциях и отливать в виде блоков, легко поддающихся механической обработке. Кремнийорганические пенопластмассы применяют в качестве амортизационного материала и как диэлектрики в полях высоких частот. Их можно использовать в конструкциях для противопожарных перегородок. Кремнийорганические смолы применяют также для изготовления термо- и водостойких цементов, служащих для крепления ламповых баллонов к цоколям, для склейки ракетных порошков металлов при изготовлении радиотехнических деталей и т. д.

Кремнийорганические каучуки. Синтетические каучуки по своему назначению делятся на универсальные и специальные. Из первых изготавливают изделия массового потребления: шины, резиновую обувь, предметы домашнего обихода, сангигиены и т.д. Специальные каучуки

являются главной составной частью резиновых изделий, применяющихся в тяжелых или специальных условиях работы.

Из каучуков специального назначения большой интерес представляют кремнийорганические каучуки, ставшие незаменимыми во многих областях современной техники. Характерными свойствами, выгодно отличающими полиорганосилоксановые каучуки от углеводородных, являются термо- и морозостойкость, высокие изоляционные и диэлектрические свойства, химическая стойкость и многие другие. При нагревании до 200°С изделия из лучших натуральных и синтетических каучуков приходят в полную негодность, превращаясь в хрупкую, иногда липкую массу, которой невозможно вернуть прежнюю упругость, а при охлаждении до - 40 °С становятся хрупкими, в то время как изделия из кремнийорганических каучуков даже при более жестких температурных условиях сохраняют эластичность и прекрасно работают.

Изделия из кремнийорганической резины находят широкое применение. Их используют в реактивной авиации в качестве прокладочного материала, различных гибких соединений, резинометаллических втулок, амортизаторов, оболочек свечей зажигания и т. п. Хорошо зарекомендовали себя кремнийорганические резины в качестве уплотнительных материалов в промышленных печах и различных теплообменных аппаратах, эксплуатирующихся при высокой температуре, например, в колоннах для крекинга нефтепродуктов, газопроводах, электрических таловых плитах и т. д.

Прокладки из кремнийорганической резины успешно применяют для герметизации смотровых окон в аппаратах для химической промышленности, термостатах и сушильных шкафах. Уплотнители из кремнийорганической резины, использующиеся в холодильниках, холодильных камерах и других холодильных аппаратах, остаются гибкими

и не теряют механической прочности при длительной эксплуатации при температуре до - 60-80°C, не подвергаясь обледенению.

Кремнийорганические резины сохраняют диэлектрические и электроизоляционные свойства при высоких и низких температурах, что представляет существенное преимущество их по сравнению с резинами из органических каучуков, которые уже при температуре 140 - 150°C быстро теряют изоляционные свойства. Кремнийорганические резины почти не изменяются при нагревании до 250°C и при длительном контакте с водой или влажной атмосферой, поэтому они нашли наибольшее применение в качестве электроизоляционного материала для изоляции проводов и кабелей, предназначенных для работы вблизи печей и некоторых промышленных установок, работающих при высокой температуре. При температуре выше 700°C или в открытом пламени кремнийорганическая резина сгорает, образуя электроизоляционный хрупкий слой оксида кремния SiO_2 , который может легко отлететь от поверхности провода. Если же силиконовая резина была дополнительно заключена в асбестовую оболочку, то провод обеспечивает нормальную работу электрической сети даже при пожаре, так как пленка из оксида кремния на проводе удерживается этой оболочкой.

Кремнийорганическая резиновая изоляция позволяет работать с проводами и кабелями меньшего сечения, масса и размеры которых ниже в среднем на 20%, что имеет большое значение в авиации и радиотехнике. Насыщенный характер полиорганосилоксановых каучуков обуславливает их стойкость к действию окислителей: воздуха, кислорода, озона, пероксида водорода, хромовой кислоты и т. д.

Кремнийорганические каучуки нашли также применение в качестве термостойких клеев для склеивания стекла, стали, алюминия, латуни и т. д., а также для склеивания каучуков и резин друг с другом. Синтетический

кремнийорганический клей при сборке крупных металлических сооружений заменяет заклепки, позволяет обходиться без сварки деталей.

В настоящее время разработаны новые виды кремнийорганических каучуков с бензо-, маслостойкостью, сохраняющих эти свойства как при низких, так и при высоких температурах. При введении в кремнийорганический каучук фтора (фторсиликоновый каучук) он будет сочетать свойства органического пластика - тефлона - и полиорганосилоксанов. Так, степень набухания резины из фторсиликонового каучука в горючем для реактивных двигателей в 10 раз меньше по сравнению с резиной из чистого полиорганосилоксанового каучука. Новый материал превосходит кремнийорганические каучуки и по морозостойкости.

Другой новый вид кремнийорганического каучука разрешает проблему сохранения прозрачности ветровых стекол самолетов, обладающих сверхзвуковыми скоростями. Прозрачный кремнийорганический каучук, силастик типа «К», обеспечивает прочность и прозрачность ветровых стекол в интервале температур от -55 до +180°C и обладает высокими оптическими свойствами. Обычно применяемая для этой цели виниловая пластическая масса (поливинил-бутираль) не выдерживает температур, возникающих при полетах на больших скоростях. Она быстро становится мягкой и пузырчатой при высоких температурах и хрупкой при низких.

В медицине силиконы широко применяются для поверхностной обработки разных материалов, особенно стеклянного оборудования. Наибольшее значение приобрели защитные кремнийорганические пленки на стекле при клинической работе с кровью и при переливании крови. Силиконовые пленки химически инертны и предотвращают выщелачивание щелочей на стекло, благодаря чему в продолжение

нескольких часов кровь не свертывается. Тромбоциты можно уберечь от аглютинации и разложения в течение 30 минут и таким образом получить кровяную плазму без добавки антикоагулянтов.

Кроме ставшего в наше время обычным применения при работе с кровью, кремнийорганические пленки зарекомендовали себя и для специальных целей, например, при внутриартериальном измерении кровяного давления, для культивирования эритробластов, при исследованиях миграции лейкоцитов, при термических исследованиях кровообращения, для подавления денатурации яичного альбумина и т. д. При изготовлении консервированной сухой кровяной плазмы метилсиликоновое масло применяется для смазки сухих пробок при закрывании склянок в асептических условиях.

Гидрофобизация кремнийорганическими соединениями лабораторного стекла и деталей приборов стала ценным пособием для клинических, биохимических и фармацевтических лабораторий.

Стеклянные банки, покрытые силиконами, особенно пригодны для хранения водных суспензий антибиотиков, например прокаина-пенициллина и др., так как делается возможным количественное извлечение суспензии в шприц, чем сберегают не менее 5% ценного препарата. Кремнийорганические пленки препятствуют также потерям изотопов, например P_{32} . Оправдала себя также гидрофобизация желатиновых капсул, пилюль и таблеток, которые предохраняют от влаги и окисления нанесением кремнийорганических пленок. Гидрофобизированную бумагу используют в качестве подложки при перемешивании порошков и для дозирования в качестве прослойки лейкопласта, препятствующей его склеиванию и т. д.

Метилфенилсиликоновые жидкости благодаря их термостойкости и стойкости к окислению с успехом применяют для стерилизации

хирургических инструментов.

Силиконовые пасты пригодны для улавливания пыли, спор и бактерий. Пасты, которые не изменяются в пределах температур от -75 до 200°C , оказались особенно полезными при исследованиях арктической атмосферы. Чашки, покрытые силиконовой пастой, укрепляют в поперечном направлении на крыльях самолетов, совершающих полеты в Арктике. Силиконовые пасты применяют для аналогичных целей в бактериологии, вирусологии, микологии, обычно в условиях работы при очень низких или высоких температурах.

Испытания кремнийорганических жидкостей на подопытных животных, а затем и на людях показали, что они безвредны. Поэтому кремнийорганические жидкости стали использовать для приготовления кремов, мазей и других косметических препаратов. Кремнийорганические жидкие полимеры не сушат кожу и быстрее, чем масла нефтяного происхождения, проникают в кожу, не оставляя на ее поверхности пятен. Кремнийорганические кремы рекомендуется применять для предохранения кожи от воздействия воды, кислот и агрессивных жидкостей. Мази на их основе успешно используют для лечения некоторых кожных заболеваний и ожогов.

В литературе имеются указания на возможность использования кремнийорганических жидкостей в качестве растворителей лекарств, применяемых для внутримышечного вливания, и в качестве среды для стерилизации хирургических инструментов. В последнем случае инструмент во время стерилизации одновременно и смазывается.

В кремнийорганических жидкостях растворяется примерно 20% кислорода - почти столько же, сколько его содержится в воздухе. Это навело в 1966 г. американского химика Л. Кларка на идею использования силиконовых масел вместо воздушной среды. Морская свинка,

погруженная в кремнийорганическую жидкость, насыщенную кислородом, прожила 30 мин. Экспериментируя, Л. Кларк довел время жизни экспериментальных животных до многих часов. Впоследствии Л. Кларк расширил ассортимент жидкостей, растворяющих кислород в достаточном количестве. Они получили название жидкостей Кларка. Кислородсодержащие жидкости можно применять для мгновенной декомпрессии водолазов после глубоких погружений. Объясняется мгновенная декомпрессия тем, что жидкость практически несжимаема, поэтому при декомпрессии крови не возникают пузырьки газа и кесонной болезни можно не опасаться. Идут эксперименты по консервации изолированных почек и других органов, предназначенных для пересадки.

Одним из наиболее перспективных типов связующих можно считать кремнийорганические смолы, которые характеризуются высокой термической устойчивостью, повышенной огнестойкостью, физиологической инертностью, длительным сроком эксплуатации и ярко выраженными гидрофобизирующими свойствами.

ГЛАВА 7. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Силиконовые полимеры широко используются как термостойкие покрытия, то есть они должны выдерживать высокие температуры в течение длительного времени, а также перепады температур. В состав композиций для получения термостойких покрытий входят главным образом неорганические пигменты и наполнитель. Это связано с тем, что органические пигменты при 200°C и выше претерпевают существенное химическое изменение, а также часто деструкцию, что приводит к изменению цвета покрытия.

Основными характеристиками пигментов являются: цвет, укрывистость, форма и размер частиц, маслосмолность, хемостойкость, светостойкость, термостойкость. Важным показателем пигментов является укрывистость, которая в основном зависит от концентрации пигмента в лакокрасочной пленке, степени дисперсии и разности в показателях преломления пигмента и пленкообразующего. Элементы, имеющие показатель преломления 1,5 -1,65, близкий к показателям большинства пленкообразующих, называют лессирующими. Покрытия на их основе образуют полупрозрачные, плохо укрывающие подложку пленки. Пигменты, у которых показатель преломления больше 1,65, называют кроющими. Лессирующие белые и серые пигменты составляют группу пигментов-наполнителей.

Среднее значение показателей преломления различных сред, пигментов и наполнителей приведены ниже:

Среда: воздух – 1,00

вода - 1,33

масло -1,48

Пигменты: неукрывистые (наполнители)

тальк - 1,49

кремнезём – 1,55
углекислый магний – 1,57
мел – 1,58
барит – 1,63

Пигменты укрывистые:

литопон – 1,9
цинковые белила – 2,08
свинцовые белила – 2,09
сульфид цинка – 2,37
двуокись титана -
 анатаз – 2,55
 рутил – 2,77

Другим важным фактором, характеризующим свойства предметов, является размер частиц пигмента, тесно связанный с такими явлениями, как рассеяние света частицами пигмента внутри пленки.

Рассеяние света увеличивается с уменьшением размера частиц до определенной величины, с дальнейшим снижением размеров частиц пигмента рассеяние уменьшается. Существует оптимальная концентрация пигмента, соответствующая максимальному рассеянию. Если показатель преломления частиц пигмента и окружающей среды одинаков, то рассеяния не происходит вовсе. Следовательно, в зависимости от коэффициента преломления для каждого пигмента существует оптимальный размер частиц, обеспечивающий максимальное рассеяние. На практике всё же чаще всего используются полидисперсные пигменты.

В зависимости от формы частиц пигменты подразделяются на 5 основных групп:

- сфероидальные;
- кубические;
- неправильной формы;
- игольчатые;
- чешуйчатые.

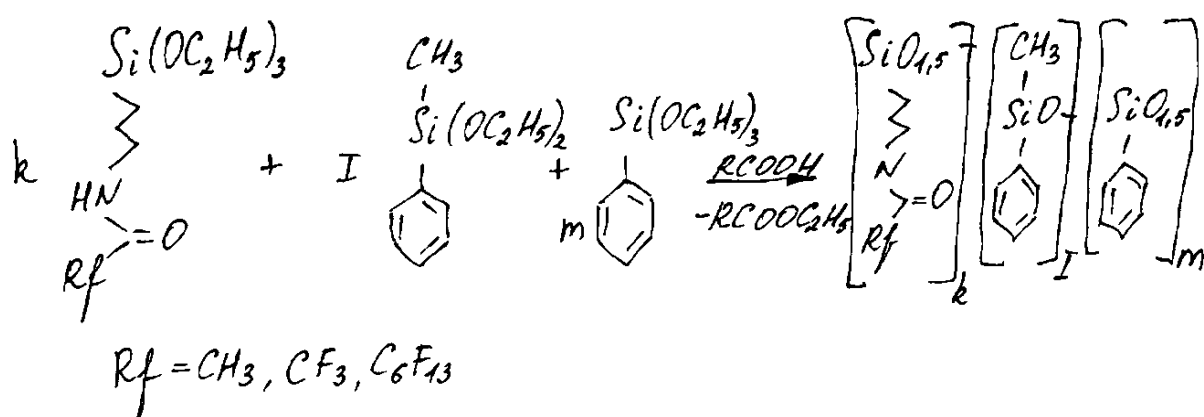
Форма частиц играет существенную роль в придании определенных свойств покрытиям. Так, игольчатая или волокнистая структура может оказывать усиливающее и упрочняющее действие на лакокрасочные материалы. Чешуйчатые пигменты перекрывают друг друга, что снижает проницаемость покрытия.

Под действием солнечной радиация практически все пигменты претерпевают, хотя и в разной степени, те или иные изменения: потемнение, изменение оттенка или даже цвета, понижение насыщенности цвета и другие. Некоторые пигменты, являющиеся солями или оксидами фотохимически активных металлов, под действием квантов света ускоряют процесс деструкции пленкообразующего связующего, вследствие чего может возникнуть меление покрытия, возникающие из-за интенсивного разрушения поверхностных слоев пленкообразующего связующего и обнажения пигментных частиц на поверхности покрытия, а также ускоренное старение покрытия в целом. К фотохимически активным пигментам относятся цинковые белила, диоксид титана (анатаза), титанаты свинца, оксиды свинца, сульфид кадмия и др.

Как правило, высокая фотохимическая активность пигмента нежелательна, так как она сокращает срок службы покрытия вследствие окислительной деструкции пленкообразующего в присутствии кислорода воздуха. Для повышения светостойкости фотоактивных пигментов их подвергают обработке, осаждая на них оксиды металлов (Al, Si, Zn и другие). Механизм действия таких фотостабилизаторов сводится к

затруднению электронных переходов, возбуждаемых квантами света. На свойства лакокрасочных материалов и покрытий влияет смачиваемость пигмента. Одни пигменты гидрофильны и смачиваются лучше водой, чем органическими жидкостями (цинковые белила, диоксид титана). Другие пигменты гидрофобны (свинцовый крон, железная лазурь, тальк) и значительно лучше смачиваются органическими жидкостями, чем водой. При этом адсорбирующиеся на поверхности частиц вода и газы могут быть вытеснены пленкообразующими, обладающими хорошим смачиванием.

Одним из наиболее популярных гидрофобизаторов являются фторкремнийорганические полимеры, но они плохо совместимы с органическими полимерными матрицами и плохо растворимы в органических растворителях. Для совместимости их, например, с эпоксидной матрицей в состав кремнийорганических полимеров вводят фемельные группы по реакции гидролитической поликонденсации [6]:



ГЛАВА 8. ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВ В ЛЕГКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Одним из способов применения силиконов является синтез полимерных ПАВ.

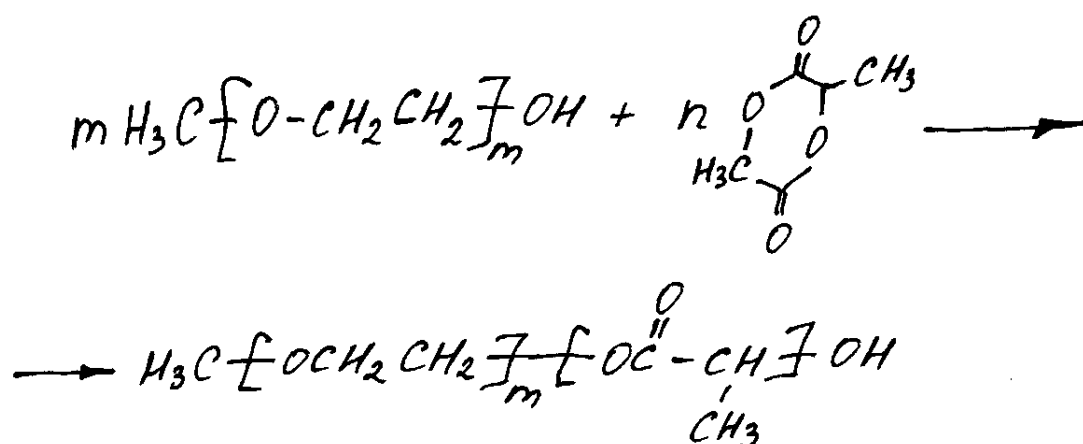
Возрастающий интерес к полимерным ПАВ, как на основе органических полимеров, так и силиконов определяется их двумя уникальными свойствами:

1. Они обладают большим сродством к межфазным границам, что приводит к их сорбции на межфазных границах независимо от физико-химических факторов, в отличие от низкомолекулярных ПАВ. Это, в свою очередь, означает, что, во-первых, продукты эффективно действуют при низких концентрациях, и, во-вторых, они не чувствительны к действию солей, изменениям температуры и других факторов.
2. Они могут состоять из очень длинных полиоксиэтиленовых (или полисахаридных) цепей и всё ещё обладать большим сродством к межфазным границам. В то же время низкомолекулярные ПАВ с длинными гидрофильными цепями склонны к десорбции с границы раздела фаз и переходу в водный раствор.

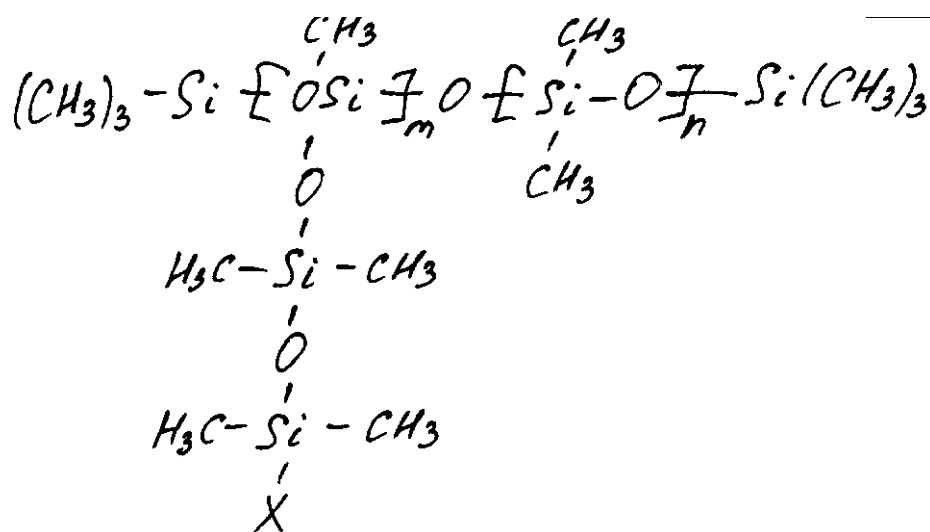
Полимер, обладающий поверхностной активностью, можно построить одним из 3-х главных способов:

- прививать гидрофильные цепи к гидрофобному полимерному основу (основной цепи);
- прививать гидрофобные цепи к гидрофильному основу;
- чередовать в макромолекуле гидрофобные и гидрофильные участки.

Пример синтеза сополимеров на основе метилового эфира олигоэтиленгликоля и лактона Z - молочной кислоты:



Пример силиконового ПАВ с гидрофобной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями:

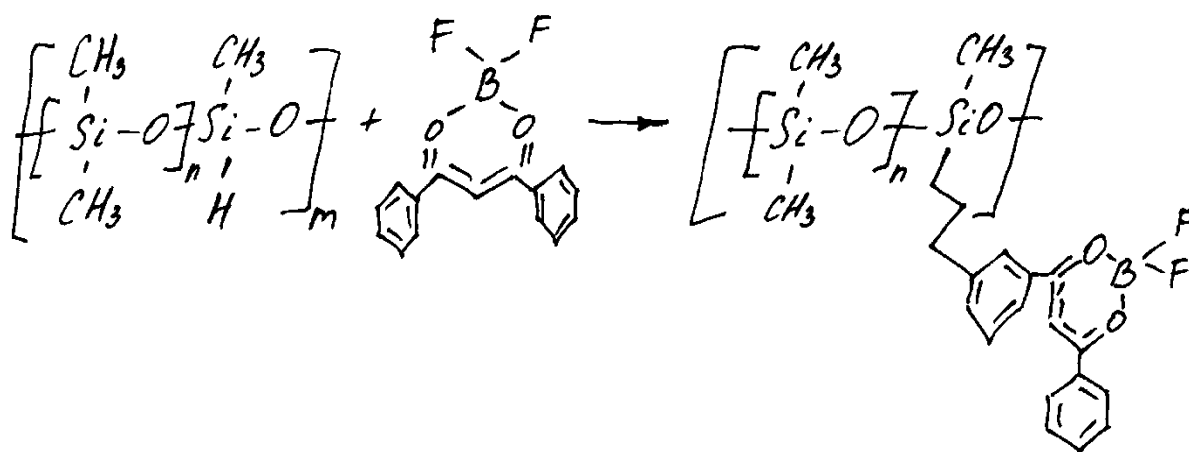


где X - обычно полная или неполная полярная группа, чаще всего сополимер полиэтиленоксида и пропиленоксида, X - слабополярная группа, например, сложноэфирная, алкидная или эпоксидная.

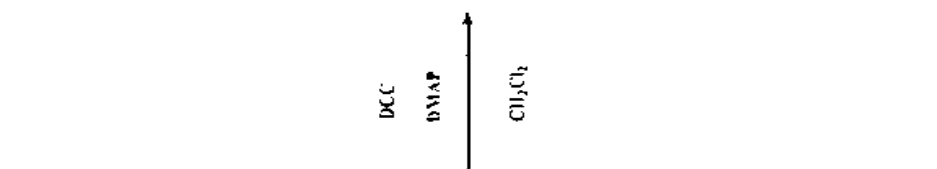
Основной цепью силиконовых ПАВ практически всегда служит полидиметилсилоксаны, который очень гидрофобен и в тоже время растворим в воде. Поверхностную активность в водной среде ему сообщают водорастворимые заместители (заряженные или нейтральные).

В качестве заместителя используют полиэтиленгликоль или сополимеры полиэтиленгликоля с полипропиленгликолем.

На полисилоксаны легко можно привить различные соединения, например красители. В качестве примера можно синтезировать полидиметилсилоксанов с флуоресцентными красителями на основе комплексов дифторида бора (DBMBF2, BODIPY). Синтез проводился по реакции гидросилицирования между гидридсодержащими полидиметилсилоксаном и аллил – проводимыми DBMBF2 в толуоле с использованием катализатора Карстеда:



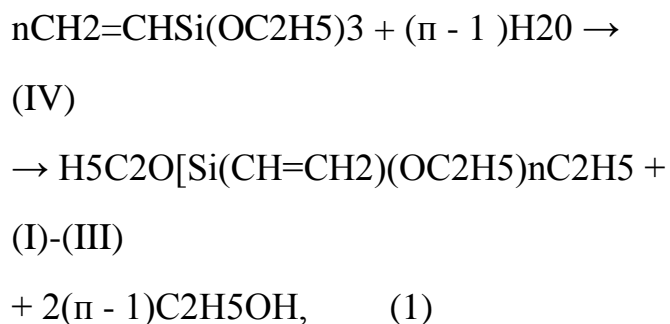
В качестве флуоресцентных меток, солнечных коллекторов, лазаров и т.д., использующих дифторидные комплексы диппролилметана (BODIPY), можно использовать несколько люминофоров в одной молекуле, например, создание дендритной структуры на основе силоксанов. В качестве дендритной матрицы был использован тетраилоксановый фрагмент со спиртовыми группами на периферии [7].



В настоящее время большое значение приобретает задача создания люминесцирующих материалов, свойства которых можно регулировать световым излучением. С этой целью используют люминесцирующие соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), которые позволяют изменять характеристики материалов при световом облучении. В качестве люминесцирующих соединений представляют интерес конъюгаты на основе РЗЭ. Соединения такого типа обладают высокой интенсивностью фотолюминесценции и термической стабильностью [8].

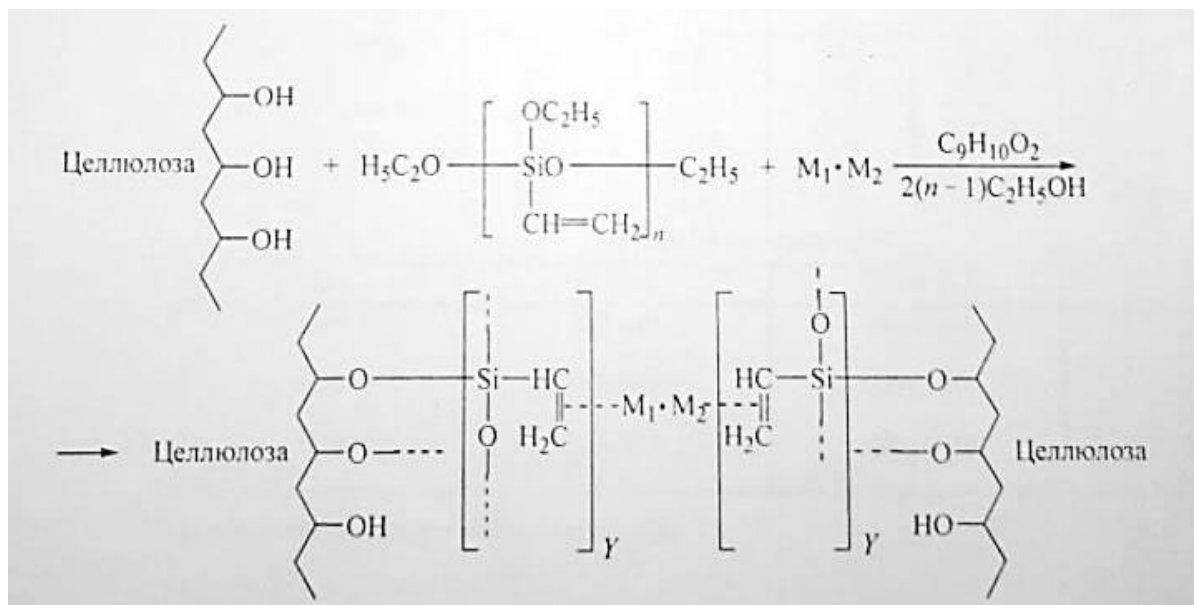
Конъюгаты РЗЭ вводили в структуру органосилоксановых полимерных покрытий, ковалентно связанных с поверхностью полимерных материалов.

Привитые к поверхности материалов органосилоксановые покрытия получали в две стадии. На первой стадии были синтезированы кремнийорганические олигомеры заданного состава, строения и молекулярной массы - олиговинилэтоксисилоксаны:



где $n = 5$ (I), $n = 10$ (II), $n = 15$ (III).

На второй стадии осуществляли прививку олигомеров (I)-(III) к поверхности волокон ткани, а также одновременно и прививку конъюгатов РЗЭ.



где $n=5, 10, 15$; $Y=3$; $M_1=\text{Eu}$; $M_2=\text{Dy}$.

Исходными соединениями для синтеза олигомеров (I)-(III) служил винилтриэтоксисилан (IV) [производства фирмы «Пента-Силикон» (Россия); температура кипения 158-159°C при 0,53 кПа, $n_{\text{D}20} 1,3960$, $d_{204} 0,9027 \text{ см}^{-3}$, содержание основного вещества 99%].

Синтез олигомеров (I)-(III) проводили по следующей методике: в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 30 г (0,16 моль) винилтриэтоксисилана (IV) и 2,27 г (0,13 моль) дистиллированной воды в виде 95%-ного раствора в этиловом спирте. Смесь нагревали до кипения, выдерживали при этой температуре, постепенно отгоняя от реакционной J смеси 11,62 г (0,25 моль) этилового спирта, в кубовом остатке получили 19,82 г (96%) олигомера (I).

Аналогично из 30 г (0,15 моль) соединения (IV) и 2,55 г (0,14 моль) спиртового раствора дистиллированной воды синтезировали 19,00 г (98%) олигомера (II); из 30 г (0,15 моль) соединения (IV) и 2,65 г (0,15 моль) спиртового раствора дистиллированной воды получили 18,48 г (97%) олигомера (III).

ИК спектры регистрировали на ИК спектрофотометре Specord M-80 в области частот 4000-400 см⁻¹ на призмах KBr, NaCl, LiF.

Свойства, данные элементного анализа и ИК спектров, подтверждающие структуру синтезированных олигомеров, приведены в табл. 3.

Приготовление пропиточной суспензии для материалов осуществляли смешиванием 2 мл 84%-ного спиртового раствора олигомеров (I)-(III), 0,8 конъюгата РЗЭ и 10 мл бутилацетата.

Модификацию образцов тканей проводили пропиткой суспензией в бутилацетате, сушкой на воздухе и термообработкой при 140 °С в течение 5 мин. Пропитку, сушку на воздухе и термообработку проводили многократно до получения привеса 1, 5, 10 и 15 мас %. В работе использовали хлопчатобумажную ткань (ХБ; бязь. арт. 262), полиамидную (ПА; арт. 3260), хлопкополиэфирную (ПЭ; арт 82188) и шерстяную ткань (Ш; арт. 3545), а также конъюгаты РЗЭ длительного послесвечения различного цветового спектра: зеленый SeAlO-EuDyB марки ЛДП-2мА (НПО «Платан», Россия), голубой Se₂Al₁₄O₂₅ - EuDyB марки ЛДП-3мА (НПО «Платан», Россия), синий ПЛ-1 [ТУ 214904440245042-2003] (по паспорту 559)] (ОАО «Пента», Россия), желто-зеленый ПЛ-2 [ТУ 2149044 40245042-2003 (по паспорту-№585)] (ОАО «Пента», Россия).

Спектры флуоресценции органосилоксановых покрытий с включениями конъюгатов РЗЭ на стеклянных подложках измеряли с помощью спектрофлуориметрического анализатора «Флюорат-02-Панорама» («Люмекс», Россия). Измерения проводили вне кюветного отделения с использованием приставки, соединенной с анализатором волоконнооптической линии связи. Источником возбуждающего излучения служила лампа накаливания мощностью 150 Вт. Расстояние от источника возбуждения до исследуемого объекта 5 см.

Таблица 3. Физико-химические свойства синтезированных олигомеров*

Соединение	n_D^{20}	d_4^{20} , г·см ⁻³	M_n	Элементный состав, %				Брутто-формула
				C	H	O	Si	
(I)	1.403	0.9541	650	44.07	7.65	26.90	21.41	C ₂₄ H ₅₀ Si ₅ O ₁₁
(II)	1.420	1.1149	655	44.01	7.69	26.87	21.43	C ₄₄ H ₉₀ Si ₁₀ O ₂₁
(III)	1.459	1.1325	1240	42.98	7.39	27.21	22.69	C ₆₄ H ₁₃₀ Si ₁₅ O ₃₁
			1236	42.76	7.34	27.18	22.72	
			1815	42.35	7.23	27.34	23.19	
			1817	42.31	7.21	27.30	23.18	

*В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено.

Данные ИК спектров, ν , см⁻¹

	-CH	Si-O-C	Si-O-Si	CH=CH ₂
(I)	2870	880-810	1080-1050	2990-2970
(II)	2870	880-810	1080-1050	920-900
(III)	2870	880-810	1080-1050	2990-2970
				920-900
				2990-2970
				920-900

Синтезированные олигомеры (I)–(III) представляют собой бесцветные смолообразные продукты, хорошо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах, спиртах, эфире, ТГФ, диоксане и нерастворимые в воде.

Олигомеры (I)–(III) могут применяться в виде растворов в органических растворителях и суспензий для обработки различных полимерных материалов с целью придания им люминесцирующих свойств.

Для получения люминесцирующих органосилоксановых покрытий на поверхности текстильных материалов проводили пропитку образцов

ткани суспензией в органическом растворителе, содержащем пленкообразующий олиговинилэтоксисилоксан (I)-(III), конъюгат РЗЭ и бутилацетат.

В результате указанной обработки олигомеры (I)-(III), ковалентно закрепляются на поверхности волокон текстильного материала вследствие конденсации этоксигрупп олигосилоксана с функциональными группами полимера волокон. На поверхности образуется паро-, газопроницаемая пленка с включениями конъюгата РЗЭ. Химически активные винильные группы у атомов кремния олигосилоксана при термообработке образуют с молекулами РЗЭ координационные связи.

Продолжительность люминесцентного свечения модифицированных образцов тканей из хлопкового, полиэфирного, полиамидного и шерстяного волокон определяли визуально после их освещения лампой накаливания мощностью 150 Вт на расстоянии 5 см в течение 5 мин. В табл. 4 приведены результаты испытаний на продолжительность люминесцентного свечения образцов тканей.

Из данных табл. 3 видно, что тип текстильных волокон в тканях не оказывает существенного влияния на продолжительность люминесцентного свечения органосилоксановых покрытий. Однако природа конъюгата и содержание в РЗЭ оказывают существенное влияние на продолжительность свечения. Так, при содержании в покрытии РЗЭ от 0,39 до 1,74 ммоль продолжительность люминесцентного свечения составляет 5 ч. При увеличении в покрытии содержания РЗЭ в 5 раз продолжительность свечения увеличивается в 1,3, в 10-15 раз – 1,6-1,8 раза.

При содержании в покрытии РЗЭ от 5,85 до 26,0 ммоль продолжительность свечения достигает 8 ч.

Таблица 4. Продолжительность люминесцентного свечения
модифицированных образцов тканей*

Ткань	S, м ² ·г ⁻¹	Оли- гомер	Конъюгат РЗЭ	ΔM, мас%	n, ммоль	Содержание РЗЭ, ммоль		t, ч
						Eu	Dy	
ХБ	4.5	(I)	K1	1	1.73	1.74	1.74	5.0
	4.5	(I)	K1	5	8.65	8.7	8.7	6.5
	4.5	(I)	K1	10	17.3	17.4	17.4	8.0
	4.5	(I)	K1	15	25.95	26.1	26.1	8.0
ПА	1.6	(II)	K2	1	0.39	0.39	0.39	4.5
	1.6	(II)	K2	5	1.95	1.95	1.95	6.0
	1.6	(II)	K2	10	3.9	3.9	3.9	7.5
	1.6	(II)	K2	15	5.85	5.85	5.85	8.0
ПЭ	0.5	(III)	K1	1	1.73	1.74	1.74	5.0
	0.5	(III)	K1	5	8.65	8.7	8.7	6.5
	0.5	(III)	K1	10	17.3	17.4	17.4	8.0
	0.5	(III)	K1	15	25.95	26.1	26.1	8.0
Ш	0.8	(II)	K2	1	0.39	0.39	0.39	4.5
	0.8	(II)	K2	5	1.95	1.95	1.95	6.0
	0.8	(II)	K2	10	3.9	3.9	3.9	7.5
	0.8	(II)	K2	15	5.85	5.85	5.85	8.0

*S-удельная поверхность ткани, K1-конъюгат РЗЭ $\text{SeAl}_2\text{O}_4\text{-EuDyB}$, K2-конъюгат РЗЭ $\text{Se}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{-EuDyB}$, ΔM-привес покрытия, n-содержание винильных групп, t-продолжительность люминесцентного свечения.

Анализ спектров флуоресценции образцов суспензий РЗЭ, нанесенных на стеклянные подложки, показал, что в образцах, содержащих конъюгаты ЛДП-2мА и ЛДП-3мА, присутствуют зеленая и синезеленая полосы свечения. Это соответствует максимуму

интенсивности свечения при длине волны около 525 и 490 нм соответственно. На спектрах флуоресценции образцов, содержащих конъюгаты ПЛ-1 и ПЛ-2, высокие квантовые выходы наблюдаются в синей (~475 нм) и зеленой полосах свечения (~520 нм).

Одна из актуальных проблем органической электроники заключается в печати металлических наночернил на полимерных подложках и связана с потребностью в создании гибких и/или растяжимых электронных устройств. Поверхность большинства широко используемых в органической электронике полимеров, таких как полиэтиленнафталат (ПЭН) или полидиметилсилоксан (ПДМС), является гидрофобной и инертной, что препятствует нанесению на них электропроводящих структур, в частности, металлических проводящих дорожек и электродов, а также не обеспечивает достаточной адгезии между проводящим слоем и полимерной подложкой [9].

Для улучшения печатаемости металлических наночернил на полимерах и повышения адгезии между напечатанным проводящим слоем металла и гибкой полимерной подложкой впервые предложен новый технологический подход к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самоорганизующихся слоев функциональных амино- или меркапто-алкил алкоксилосиланов, а также меркапто-содержащих олигоалкоксилосиланов.

Разработанный подход позволяет создавать методами трафаретной и струйной печати высокопроводящие структуры (сопротивление не превышает 0,1 Ом) на гибких (ПЭН) и растяжимых (ПДМС) подложках, обеспечивает 100%-ю адгезию металлических чернил к полимеру без деламинации проводящего слоя и значительной потери проводимости при многократном (более 1000 циклов) изгибании с радиусом кривизны до 10 мм и растяжении подложек (до 10%) (рис.2).

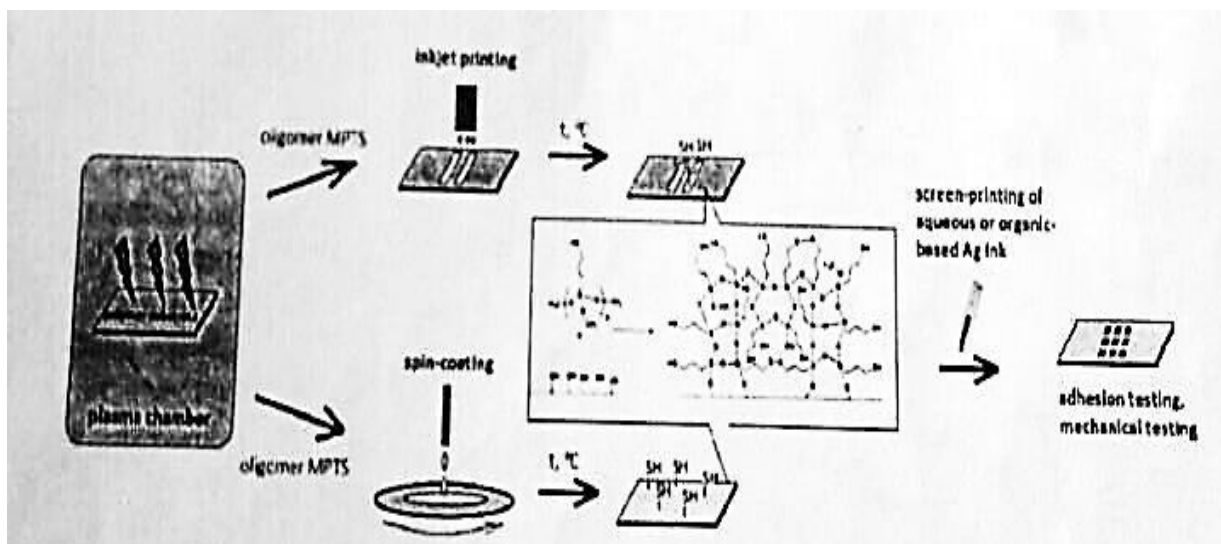
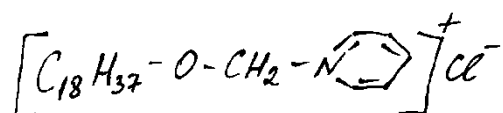


Рис.2. Модификация поверхности полимера функциональными олигоалкоксисилоксанами

Гидрофобная отделка

Способов, придающих материалам гидрофобные свойства, имеется несколько [10]:

- а) применение парафиновых соединений. Однако, этот способ придает неустойчивые свойства, ухудшающиеся после стирки, химической чистки, и действия непогоды;
- б) большую устойчивость придают соединения типа велан-четвертичные пиридиновые производные октадецилхлорметилового эфира. Или аналогичные соединения. Недостатком является технологическая сложность, тщательность мыловки и промывки. Кроме того, выделяется токсичный пиридин



При использовании хромстеарилхлорида может изменяться цвет, а растворы имеют сильно кислую реакцию (pH=2-2,5).

- в) используются кремний кремнийорганические соединения.

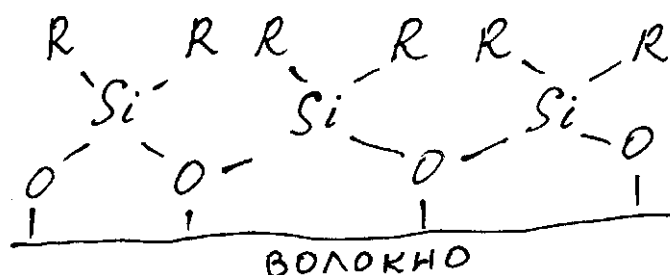
Силиконовые препараты с низким поверхностным натяжением при нанесении их на ткань смачивают её, происходит сорбция препарата на волокне, образуя пленку с высокой адгезией к волокну.

Выделяют три механизма закрепления силиконов на волокне:

- сорбционный — за счет образования водородной связи между SiO и полярными группами волокна;
- химический — за счет взаимодействия реакционных групп Si-органических соединений с функциональными группами волокна;
- физический — вызван низким поверхностным натяжением силиконов и вследствие этого легкой смачиваемостью.

Гидрофобность вызвана главным образом ориентацией молекул полимера, при которой полярные связи SiO направлены к поверхности материала, а гидрофобные углеводородные радикалы - наружу, в сторону окружающей среды.

Силиконовая пленка эластична, бесцветна, гибкая, прочная, тонкая (10-300 Å), химически устойчивая.



Пропитку тканей можно проводить растворами силиконов в воде или органических растворителях, а также эмульсионным способом.

Водные эмульсии силиконов наносят на ткань либо плюсованием, либо выбиранием.

Ткань перед плюсованием подготавливают.

Кремнийорганические гидрофобизаторы можно подразделить на три

группы:

1. кремнийорганические соединения, гидролизующиеся водой с образованием органилсиланолов и далее полиорганилсилоксанов;
2. соединения, не гидролизующиеся водой;
3. водорастворимые соединения.

I. Соединения органилсиланы типа R_nSiX_{4-n} , где X-галоген, алконси, ацилокси, аминогруппы.

Характерная особенность - способность легко гидролизоваться водой с образованием органилсиланолов. Они используются в органических растворителях (ДС -1208).

Полиангилсилазаны со связями Si-NH-Si легко подвергаются гидролизу с выделением аммиака, не разрушающего волокна, под названием ГКЖ-8 и ГКЖ-16.

II. К ним относят полиорганилгидросилоксаны. Они растворимы в органических растворителях, ацетоне, спирте, в виде эмульсий ГКЖ-94, ГКЖ-94М и др.

III. Органилсиликонаты $R Si(OH)_2 ONa$ (ГКЖ -10;ГКЖ-11; ГКЖ-12) растворимы в воде, но обладают высокой щелочностью.

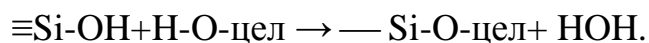
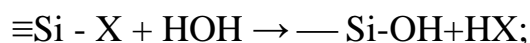
Выделяют две различные точки зрения на природу связи волокна – силикон (физическая и химическая). Сторонники первой теории полагают, что силиконовые аппреты удерживаются на волокне чисто механически и химически не взаимодействует ни с самим волокном, ни с сорбированной влагой. Устойчивость гидрофобных силиконовых покрытий объясняется образованием сплошной полиалкилсилоксановой пленки, обволакивающей волокна.

Согласно другой точки зрения, водоотталкивающие Si-органические покрытия удерживаются на поверхности волокон за счёт адсорбционных

сил (межмолекулярных, водородных). Наконец, есть мнение, что процесс аппретирования текстильных волокон тесно связан с низким поверхностным натяжением последних. Однако большинство ученых, основываясь на убедительных экспериментальных данных, считает, что водоотталкивающие Si-органические покрытия связаны с поверхностью целлюлозных материалов химическими связями Si-O-C. Образовывать устойчивое водоотталкивающее покрытие на поверхности целлюлозного волокна способны лишь Si-органические мономеры, олигомеры или полимеры, имеющие возможность реагировать с OH-группами целлюлозы.

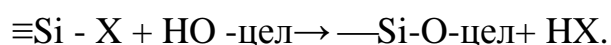
При этом эффективными аниретами-гидрофобизаторами служат только те соединения, которые способны образовывать за счёт реакции с H₂O сплошную силоксановую пленку, сшивающуюся на отдельных участках с макромолекулами целлюлозы. Это доказано методами ИК-спектроскопии.

Поверхность целлюлозных волокон всегда покрыта полимолекулярным слоем воды. Поэтому взаимодействию аппрета с волокном может предшествовать гидролиз с образованием силанольных групп, которые затем вступают в реакцию ангидроконденсации с поверхностными OH-группами целлюлозы:



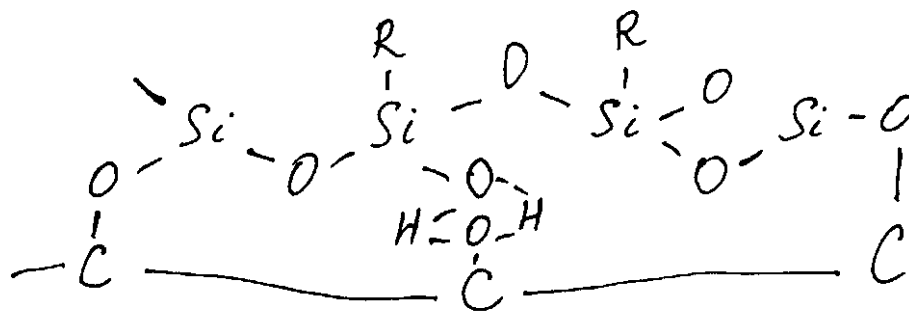
Удаление гидратной оболочки воды приводит к повышению прочности волокна за счет уменьшения поверхностной энергии.

Также возможна непосредственная реакция аппрета с OH-группами волокна:



Образовавшийся хемосорбированный ориентированный сетчатый полиорганилсилоксановый слой связан с волокном в отдельных точках

мостиками Si-O-C



Структура аппретирующего слоя в ряде случаев позволяет молекулам воды проникнуть на границу раздела целлюлоза-полиорганилсилоксан (например, при мыльно-содовой обработке). Это может привести к частичному разрыву связи Si-O-C, но этот эффект может быть восстановлен путём термообработки волокна из-за повторной реакции ангидроконденсации с реставрацией связи Si-O-C.

Олигоалкилгидридсилоксаны

Это наиболее реакционноспособные жидкости, содержащие связь Si-H. Они могут иметь как циклическое, так и линейное строение. Из олигомеров этого типа наиболее ценными свойствами обладает жидкость Ж-136 (ГКЖ-94) - олигоэтилгидридсилоксан; она легко растворяется в различных органических растворителях, а также хорошо эмульгируется. Препарат ГКЖ-94, как универсальное средство, нашёл применение в виде водной эмульсии КЭ-30-04. Этой эмульсией обрабатываются любые ткани: шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные, плащевые, из синтетических и смешанных волокон, для спецодежды [11].

В качестве эмульгатора используют: неионогенные вещества, аммониевые соли простых эфиров полиэтиленгликоля, поливиниловый спирт, содержащий 10—15% ацетильных групп. Многие эмульгаторы, оставаясь на ткани после отделки, ухудшают ее водоупорность. Поэтому

предложено заменить их веществами, которые, будучи эмульгаторами силиконов, при термообработке ткани переходят в нерастворимое в воде состояние и теряют смачивающую и эмульгирующую способность. Такими веществами являются, например, растворимые в воде продукты реакции эпоксидов с аминами. Благодаря наличию активного водорода у атома кремния олигоэтилгидридсилаксан легко вступает в реакцию с другими активными группами, например гидроксильными, и прочно скрепляется на разных поверхностях. При введении в звено полимерной цепи CH_3 получают олигомер с более высоким содержанием активного водорода, а следовательно, с большей реакционной способностью - ГКЖ-94М.

При гидрофобной отделке целлюлозных материалов эмульсиями полиалкилгидросилоксанов или их смесей с полиалкилсилоксанами ткань пропитывают на плюсовке при 90-100%-ном отжиме, высушивают при температуре 70-110° С и термообработывают при температуре 140-170°С в течение 3-5 мин. Концентрация силикона в пропиточной ванне варьируется в пределах 2-6%, в зависимости от эффекта водоотталкивания.

На показатель гидрофобности ткани большое влияние оказывает ее предварительная подготовка. Перед отделкой хлопчатобумажные ткани рекомендуется обрабатывать раствором, содержащим 0,5% борной кислоты, 0,1 % уксусной кислоты и 0,1% хлористого бария при $\text{pH} = 2-6$ или смесью щавелевой кислоты с сульфатом аммония. По имеющимся данным предварительная обработка ткани танином позволяет снизить ее влагопоглощение с 28 до 15%.

При гидрофобной отделке хлопчатобумажных тканей эмульсиями олигоалкилгидросилоксанов (препараты ГКЖ-94, ГКЖ-94М) рекомендуется в пропиточный раствор вводить катализаторы, ускоряющие реакцию образования полимерной пленки на волокне. В качестве

катализаторов могут выступать органические соединения олова, свинца, циркония, а также кремнийорганические амины.

После пропитки, сушки и термической обработки при температуре 150° С в течение 5 минут х/б ткань приобретает эффект водоотталкивания порядка 20-35 см вод. ст. по пенетрометру. Такой широкий диапазон изменения эффекта водоотталкивания обусловлен различиями в структуре, плотности и степени подготовки исходной ткани. При обработке в аналогичных условиях вискозных штапельных тканей эффект водоотталкивания несколько ниже (не превышает 20 см вод. ст.). Наиболее полно гидрофобизирующая способность полиалкилгидросилоксанов проявляется при отделке плотных тканей, изготовленных из смеси хлопка (33%) и полиэфира (67%). В этом случае эффект водоотталкивания достигает 35— 40 см вод. ст. При обработке тканей растворами олигоалкилгидросилоксанов в органических растворителях типа три- и тетрахлорэтилена, а также толуола в качестве катализатора используется тетрабутоксититан в количестве 5% от массы силиконового масла. В этом случае показатели водоупорности отделанных тканей повышаются на 10-15% по сравнению с соответствующими величинами, достигаемыми при применении эмульсий. Как при отделке эмульсиями олигоалкилгидросилоксанов, так и их растворами в органических растворителях на ткань должно наноситься не менее 3% силикона от массы обрабатываемой ткани. При гидрофобизации нерастворимыми в воде силиконами целлюлозные ткани не теряют прочности на разрыв. Устойчивость же их к истиранию даже несколько повышается. Показатели воздухо- и паропроницаемости остаются после отделки такими же, как и у исходной ткани. Отделка устойчива к стиркам, химической чистке и к действию светопогоды.

Обработку тканей эмульсиями олигоалкилгидросилоксанов можно

проводить на тех же поточных линиях, которые используют при несминаемой отделке, или применить для этой цели плюсовки, сушильно-ширильные машины и термические камеры, не агрегированные друг с другом. Для гидрофобной отделки тканей растворами силиконов в органических растворителях требуется специальное оборудование.

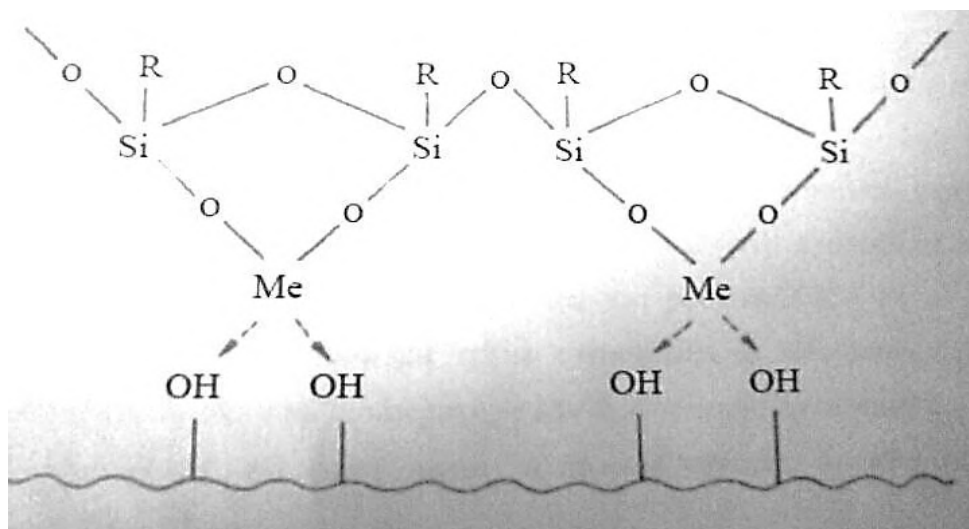
Олигоалкилалкоксисилаксаны

В последнее время для гидрофобной отделки все большее применение находят олигоалкилэтоксигидридсилоксаны. Введение алкоксигрупп в молекулу гидридсилаксана позволяет снизить содержание активного водорода, что способствует получению более дешевых и эффективных гидрофобизаторов. В частности, для отделки тканей из различных волокон рекомендован препарат ЭГЭ-2, содержащий активного водорода 0,6%, этокси групп 20%.

Анализ водо-,кислотоотталкивающих свойств силиконированных тканей показал, что для препарата ЭГЭ-2 оптимальной является концентрация 30 г/л, в то время как препарата Ж-136 60 г/л. Препарат АНМ-9 используется в качестве катализатора реакции отверждения силаксана *кремнийорганический амин*. Концентрация препарата АГМ-9 в обоих случаях составляет 0,5 % от массы силоксана. Наряду с приданием специальных свойств ткань приобретает комплекс ценных потребительских свойств: малосминаемость, малоусадочность; увеличивается устойчивость к истиранию, исчезает пиллингуемость тканей, содержащих полиэфирное волокно. Кроме того, ткань приобретает наполненность, мягкое туше. Следует отметить, что ткань, обработанная препаратом ЭГЭ-2, сохраняет свои гигиенические свойства: гидроскопичность и воздухопроницаемость в результате отделки практически не изменяются.

Алкилсиликонаты

Алкилсиликонаты натрия в отличие от олигосилаксанов хорошо растворимы в воде. Выпускаются в нашей стране в виде 30%-ных щелочных растворов под марками ГКЖ-10 (этилсиликонат натрия) и ГКЖ-11 (метилсиликонат натрия.) Они имеют следующую формулу:



где R-C₂H₅, для ГКЖ-10; R-CH₃, для ГКЖ-11.

Оба препарата характеризуются невысокой степенью полимеризации и существуют в водных растворах в виде мономеров и димеров, где n=1 или 2.

В выпускной форме эти препараты представляют собой жидкости от желтого до светло-коричневого цвета с содержанием около 30% сухого остатка. Щелочность препаратов в пересчете на едкий натр равна $\approx 13\%$, плотность - 1,17-1,24 г/см³, они хорошо растворяются в воде и этиловом спирте, не смешиваются с углеводородами и при использовании не выделяют вредных паров и газов. Гидрофобизирующая способность (проба на кашель) составляет не менее 3ч. При упаривании водных растворов алкилсиликонаты могут быть выделены в виде порошков, растворимых в воде.

Алкилсиликонаты используют для гидрофобной отделки хлопчатобумажных тканей, трикотажа и других материалов и изделий

однованным и двухванным способами.

Однованный способ пропитки заключается в непосредственной пропитке материала на плюсовке, отжиге, термофиксации и промывке раствором уксусной кислоты. Алкилсиликонаты разбавляют водой до необходимой рабочей концентрации, обычно до 2-3%-ной концентрации (по сухому остатку). Уменьшение концентрации алкилсиликоната и уменьшение щелочности раствора в результате разбавления резко увеличивают скорость гидролиза и образование алкилсиликонатной кислоты. Устойчивость разбавленных растворов алкилсиликонатов резко падает. При стоянии таких гидролизованных растворов или при их выпаривании при нагревании происходит полимеризация алкилсиликоната и образование нерастворимых алкилсиликонатов.

Для повышения гидрофобного эффекта используют двухванный способ, основанный на образовании нерастворимых соединений алкилсиликонатов никеля или меди, прочно фиксирующихся на целлюлозных волокнистых материалах. Схематически это можно представить следующим образом:

Материалы пропитывают 0,5-2,0%-ными растворами солей металлов (никеля или меди в пересчете на катион) и затем 2,5%-ными растворами (в расчете на сухой остаток) препаратов ГКЖ-10 или ГКЖ-11, после высушивания или лежки следует промывка и обычная сушка. Такая обработка придает хлопчатобумажным тканям водоупорность, равную 25-30 см вод. ст. При гидрофобизации материалов из вискозного волокна концентрация препарата ГКЖ-10 (ГКЖ-11) и соли никеля (или меди) в пропиточных ваннах должна быть увеличена в 2-3 раза. По данным Института охраны труда хлопчатобумажные ткани для спецодежды, отделанные препаратом ГКЖ-11 и солями никеля, приобретают кроме гидрофобности, кислотоустойчивость и сохраняют эти свойства после 10 и

более стирок в мыльно содовых растворах.

Гидрофобная отделка по двухванному способу может быть выполнена следующим образом. Вначале ткань пропитывают солями металла, затем алкилсиликонатом натрия. Либо первая и вторая ванны содержат раствор азотнокислого никеля-50 г/л, далее следует сушка на сушильных барабанах (20 цилиндров), третья и четвертая ванны содержат раствор ГКЖ-11-100 г/л. Затем происходит окончательная сушка и термообработка при температуре 150°C в течение 5 минут. Или же первая и вторая ванны содержат раствор азотнокислого никеля 50 г/л; третья ванна содержит раствор ГКЖ-11 — 100 г/л; после сушки на сушильных барабанах следует повторная пропитка солями металла, поэтому четвертая ванна содержит раствор азотнокислого никеля 50 г/л; пятая и шестая ванны содержат раствор ГКЖ-11 — 100 г/л. После повторной пропитки ткань окончательно высушивается и термообрабатывается при температуре 150°C в течение 5 минут.

При переходе из одной ванны в другую степень отжима ткани составляет 70%.

Основной недостаток препаратов ГКЖ-11 и ГКЖ-10 - высокая щелочность. При нейтрализации рабочего раствора уксусной кислотой гидрофобные свойства препаратов исчезают. С этой точки зрения большой интерес представляет препарат АМСР. Это водный раствор метилсиликоната натрия, содержащий связанный алюминий. Препарат АМСР - прозрачная ополаскивающая жидкость от светло-желтого до желтого цвета без механических примесей, его получают путем растворения металлического алюминия в растворе метилсиликоната натрия. Соотношение кремния и алюминия указаны в марке (соотношение Si: Al= 3-АМСР-3). Технический продукт содержит от 6 до 8% кремния и от 0,5 до 5,3% алюминия. Атомное соотношение Si/Al изменяется от 2 до

10. По составу препарат является многокомпонентным. В его состав входят алюмосилоксаносиланоляты, алюминаты и полимеризованные основные соли. После растворения алюминия рН раствора можно изменять в широких пределах (от 2 до 12). Технология применения препарата АМСР для гидрофобной отделки хлопчатобумажных тканей несколько проще по сравнению с их пропиткой препаратами ГКЖ-10 и ГКЖ-И. В этом случае ткань обрабатывают в ванне, содержащей 60 г/л препарата АМСР, и высушивают при температуре 100°C. Для приготовления рабочего раствора необходимое количество препарата АМСР частично разбавляют водой. Затем при непрерывном перемешивании вводят 30%-ную уксусную кислоту в количестве, необходимом для установления рН ванны равным 5,5-6, после чего объем раствора доводят до рабочей концентрации.

Описанные способы отделки тканей растворимыми в воде силиконовыми препаратами сообщают текстильным материалам не только эффект гидрофобности, но и повышают их износоустойчивость, гнилостойкость при сохранении прочностных показателей и воздухопроницаемости на исходном уровне, что очень важно для спецодежды и некоторых других изделий бытового и технического назначения.

Неорганические и органические производные кремния давно зарекомендовали себя в качестве эффективных и удобных сорбционных материалов для решения технических и аналитических задач. Природные и искусственные кремнеземы, а также продукты их модификации кремнийорганическими соединениями, в отличие от органических сорбентов, проявляют повышенную химическую и термическую устойчивость, более высокую механическую прочность. Однако, как сами кремнеземы, так и продукты их модификации в качестве сорбентов обладают недостаточной эффективностью и избирательностью.

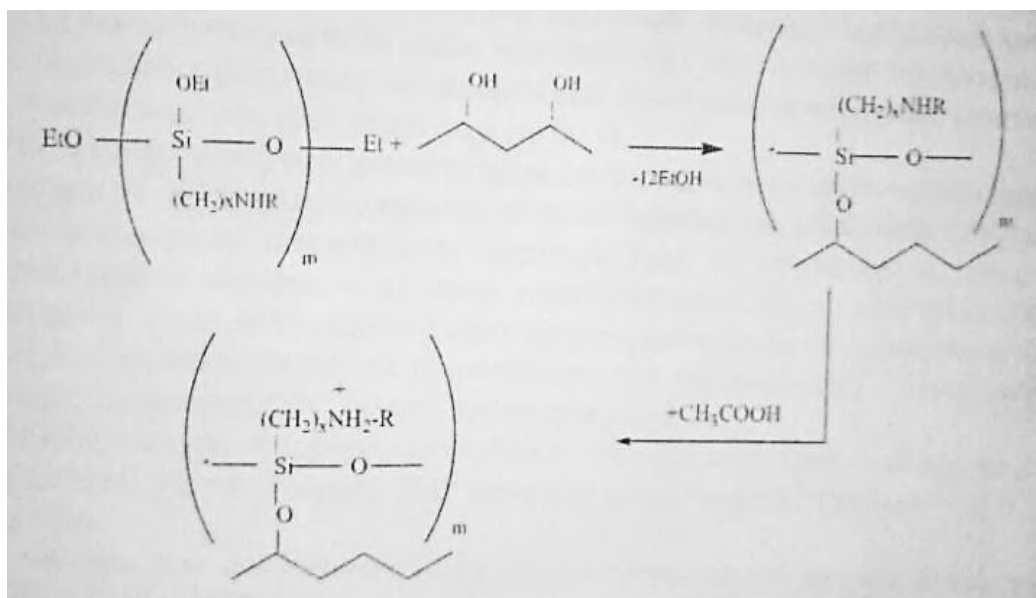
Всех этих недостатков лишены волокнистые сорбенты с привитыми органосилоксановыми полимерными покрытиями, содержащими комплексообразующие, редокситные и ионообменные лиганды. Ранее предпринимались попытки синтеза кремнеземов с ковалентно закрепленными группами фосфоновых кислот. Однако при этом были получены либо полифункциональные (т.е. содержащие смесь привитых групп различной природы) материалы с низким содержанием закрепленных фосфоновых кислот, либо гидролитические неустойчивые арилфосфоновые группы [12].

Приведены основные результаты работ по получению привитых к поверхности текстильных материалов из волокон различных типов органосилоксановых полимерных покрытий, обладающих комплексообразующими свойствами, которые содержат у атомов кремния алкиламинометилефосфоновые лиганды. Введение аминогрупп в молекулу фосфоновой кислоты улучшает ее комплексообразующую способность и расширяет синтетические возможности, позволяя получать различные виды дифосфоновых кислот. По своим комплексообразующим характеристикам такие привитые группы можно отнести к классу фосфорсодержащих комплексонов.

Прививку аминометилефосфоновых лигандов к поверхности волокон проводят в две стадии. На первой стадии на поверхности волокон ковалентно закрепляют наноразмерные органосилоксановые полимерные покрытия, содержащие аминоалкильные группы у атомов кремния, обработкой водным или спиртовым раствором олиго(аминоалкил)этоксисилоксана заданного состава и строения, который содержит химически активные алкоксильные функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами полимера волокон обрабатываемых текстильных материалов с образованием

химических связей (схема 1).

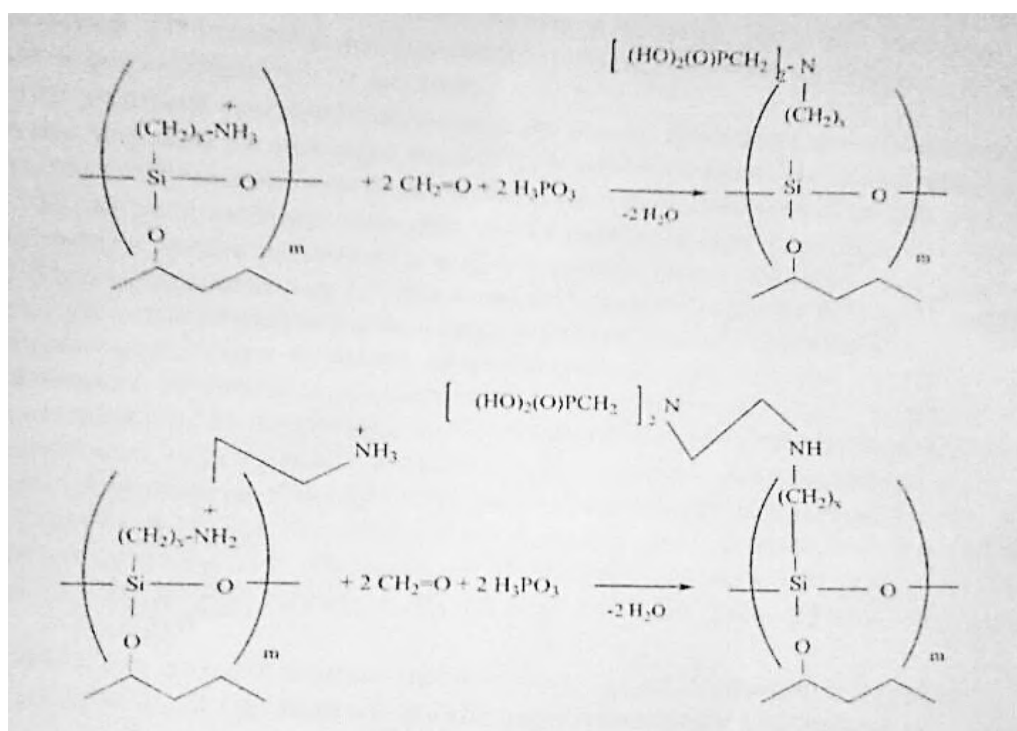
Схема 1



где $\text{R}=\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; $m=5,10,15,20$; $x=1,2,3,4$.

На второй стадии проводили конденсацию привитого амина с H_3PO_3 и параформом по реакции Кабачника-Филдса (схема 2).

Схема 2



В результате были получены волокнистые сорбенты с привитыми

наноразмерными органосилоксановыми полимерными покрытиями, содержащими аминотилеифосфоновые лиганды у атомов кремния.

Известно, что реакции на поверхности имеют ряд особенностей, одна из которых - низкая степень превращения одних закрепленных групп в другие. Для оптимизации условий синтеза привитых аминотилеифосфоновых лигандов и выявления факторов, которые наиболее существенно влияют на степень прохождения реакции на поверхности, были использованы волокна различной природы: плавные кварцевые волокна (К) и хлопчатобумажная ткань «Белтинг» (Б). При синтезе аминотилеифосфоновых лигандов варьировали также мольные соотношения исходных компонентов, природу и концентрацию привитого слоя (табл. 5).

Для экспресс-контроля полноты превращения привитых аминотилеифосфоновых групп в аминотилеифосфоновые модифицированные волокна обрабатывают нингидрином. Отсутствие окраски твердой фазы свидетельствует об отсутствии на поверхности модифицированного волокна остаточных аминотилеифосфоновых групп. Исходные аминотилеифосфоновые волокна полифункциональной фазы окрашиваются этим реагентом в синий цвет. Этот подход оказался весьма эффективным, так как позволял добиться оптимизации процесса без химического анализа продуктов реакции.

Иммобилизацию фосфорорганического лиганда подтверждали данными элементного анализа, твердотельного ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{31}P и ^{13}C и ИК - спектроскопией.

В ИК-спектрах полученных сорбентов регистрируются полосы поглощения в области 2920-2850 и 1600-1580 см^{-1} , соответствующие колебаниям С-Н и С-С привитых углеводородных групп. Полоса поглощения группы Р=О (1240-1140 см^{-1}) перекрывается полосами

поглощения силоксановых связей и потому недоступна для наблюдения. Отнесение полос поглощения привитой кислоты проводили на основе сравнения со спектрами волокон, модифицированных аминоалкильными группами и их протонированными формами. В спектре исчезает интенсивная полоса в области 1516 см^{-1} , характерная для протонированной формы аминогруппы, и появляется полоса поглощения в области 1698 см^{-1} . Наличие полос поглощения в области 3689 см^{-1} указывает на валентные колебания ОН-группы фосфоновой кислоты, а в области 3350 см^{-1} на наличие цвиттер-ионной формы привитого лиганда.

Влияние условий проведения синтеза на выход привитых аминометиленфосфоновых лигандов изучали на примере плавленных кремнеземных волокон (образцы К-1, К-2, К-3) и хлопчатобумажной ткани «Белтинг» Артикул 2030 (образцы Б-1, Б-2, Б-3, Б-4) (табл. 5). Было установлено, что при стехиометрическом соотношении реагентов превращение аминогрупп в аминометиленфосфоновые лиганды составляет более 80% (см. табл. 5). При использовании 1,7-кратного избытка параформа и H_3PO_3 превращение аминогрупп в аминометиленфосфоновые лиганды достигает 95-99%.

Некоторые параметры волокон, использованных при синтезе привитых аминометиленфосфоновых лигандов и условия получения последних представлены в табл. 5.

Волокнистый сорбент (образец Б-4) - ткань «Белтинг» с привитым органосилоксановым покрытием, содержащим комплексообразующие алкиламинометиленфосфоновые лиганды, был использован для сорбции ионов токсичных металлов. Результаты определения статической сорбционной емкости (CCE) по отношению к исследованным элементам составляют: Hg(II)-40, As(V), -40 мг/г покрытия в 3М HNO_3 , Bi (III)-40 мг/г покрытия в 1М HNO_3 , Cd(II)-30, Sb(III)-33, Pb(II)-35 мг/г покрытия при

pH=1. Таким образом, разработанные новые эффективные и высокоселективные волокнистые сорбенты представляют собой перспективные сорбционные материалы для извлечения из природных и технологических сред ионов токсичных элементов, а также ионов тяжелых V (V), Mo (VI), YV(VI), Th(IV), U (VI), цветных Cu(II), Zn (II), Co(II), Ni (II) и редкоземельных элементов РЗЭ.

Таблица 5

Волокно	Шифр	φ_1 , %масс	φ_2 , ммоль/г	Мольное соотношение реагентов- $\text{NH}_2:\text{H}_3\text{PO}_3:\text{CH}_2\text{O}$	φ_3	
					ммоль/г	Выход, %
Плавленное кремне-земное КН-11м	К-1	1	1.13	1:2:2	1.82	80
	К-2	3	3.95	1:3,4:3,6	7.50	95
	к-3	5	6.58	1:4,4:6,3	12.89	99
Хлопчатобумажная ткань «Белтинг»	Б-1	1	1.14	1:2,4:2,5	1.94	85
	Б-2	3	3.95	1:3,4:3,6	7.66	97
	Б-3	5	6.58	1:4,4:6,3	13.02	99
	Б-4	10	11.3	1:4,4:6,3	22.4	99

Примечание: φ_1 - содержание на волокне оргаксилосанового покрытия; φ_2 - содержание привитых аминоалкильных групп; φ_3 - содержание привитых аминометиленфосфоновых лигандов.

На протяжении более двух десятков лет фоточувствительные полимеры, содержащие азобензольные группы, являются объектами интенсивного исследования. Это связано с поиском новых материалов для быстрой обратимой записи и долговременного хранения информации, а также создания оптических переключателей и модуляторов для оптоэлектроники и фотоники, что диктуется быстрым ростом коммуникационных систем и информационных технологий [13].

Успехи в области синтеза и изучения фоточувствительных полимеров базировались в основном на аморфных и

жидкокристаллических (ЖК) соединениях с линейной топологией цепи. В последнее время внимание исследователей направлено на дендритные системы — особый класс сверхразветвленных соединений, характеризующихся сферической симметрией (рис.3). Изучению дендримеров с фотохимически активными группами, расположенными в их линейных структурных фрагментах, посвящен целый ряд работ. В частности, исследованы дендримеры, в которых азобензольные группы, способные к E-Z-фотоизомеризации, локализованы только внутри дендритной матрицы или только на «поверхности» дендримера. Следует отметить, что большинство работ проводили на так называемых гомодендримерных аморфных или кристаллических образцах и лишь в нескольких случаях изучено фотохимическое поведение содендримеров, содержащих разные типы концевых групп. Лишь единичные публикации посвящены активным дендримерам, способным образовывать ЖК-фазы. Между тем благодаря способности таких соединений к самоорганизации фотохромные ЖК-дендримеры представляют интерес с точки зрения возможности управления их молекулярным строением и супрамолекулярной структурой под действием света.

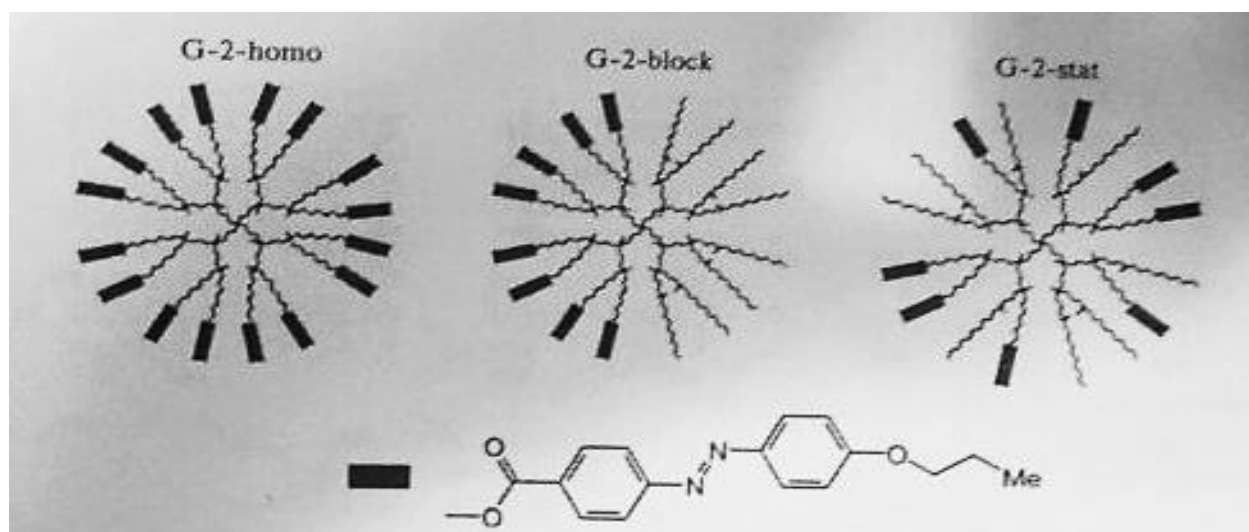
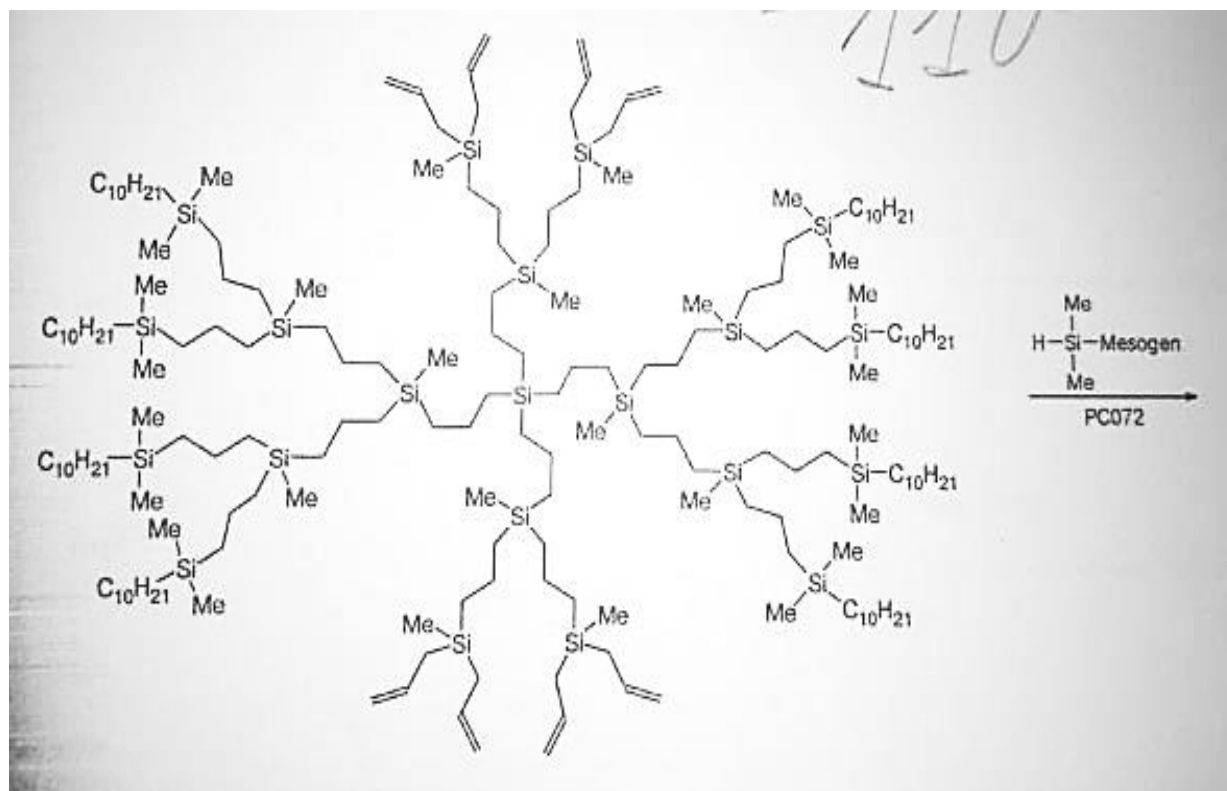
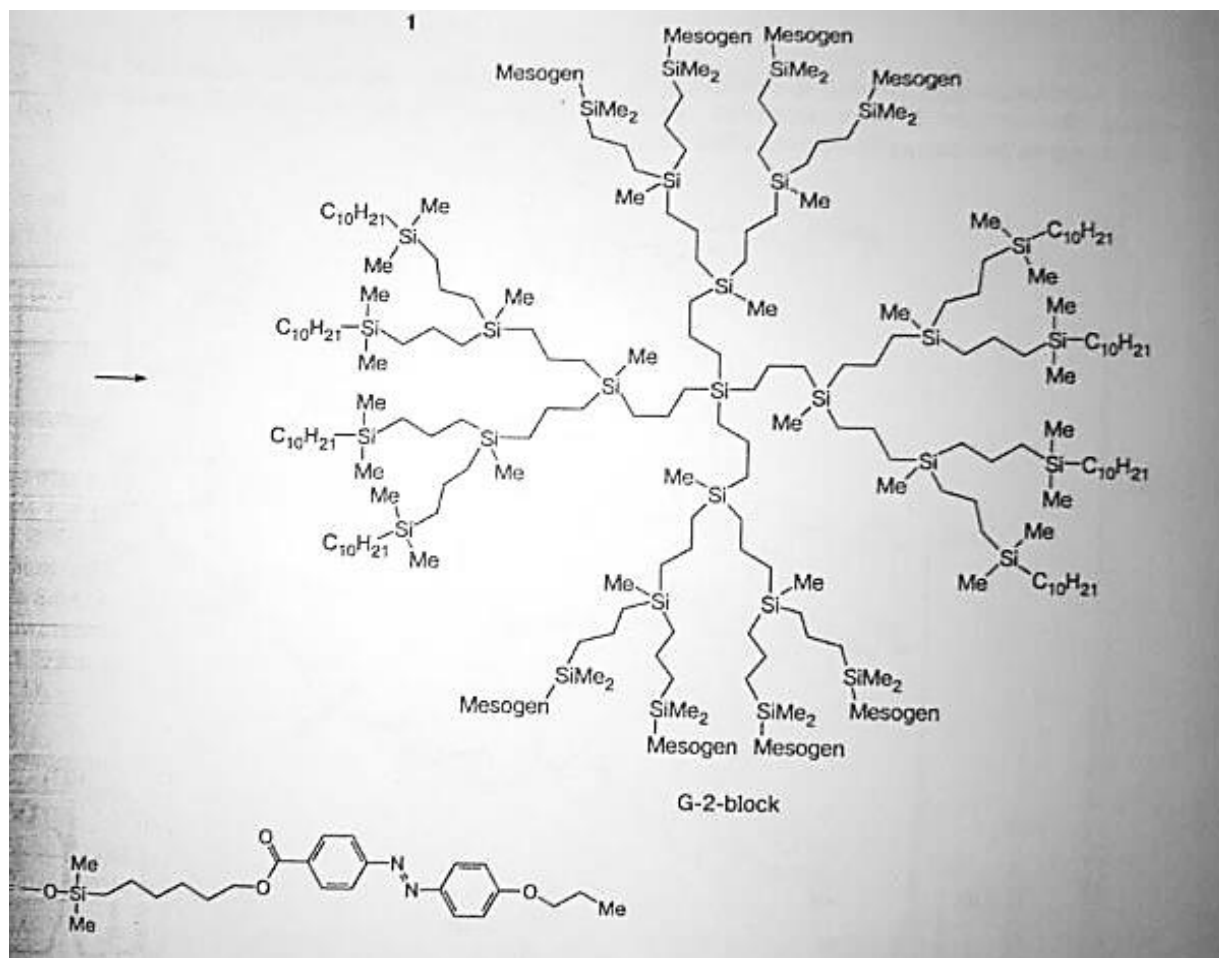


Рис.3. Схематическое изображение синтезированных в работе фотохромных карбосилановых ЖК-дендримеров

Дендример G-2-block (схема 1). Смесь 0,345 г ($1,04 \times 10^{-4}$ моля) соединения 115, 0,626 г ($1,25 \times 10^{-1}$ моля) $\text{HSiMe}_2\text{Mesogen}$ 10 и 20 мкл PC072 (3-3,5%-ный комплекс платины с цикловинилметилсилоксаном; ABCR, Германия) и 10 мл абсолютного толуола перемешивали 72 ч магнитной мешалкой в закрытом сосуде при 35°C . После завершения реакции реакцию массу очищали от катализатора, пропуская через колонку с силикагелем, элюенты толуолом, затем этилацетатом. Для окончательной очистки использовали ГПХ. Выход 490 мг (64%). Спектр ЯМР1 Н (δ , м.д.): -0,08 (с, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 0,03 (с, $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)$); 0,53 (м, $\text{Si}-\text{CH}_2$); 0,86 (т, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,05 (т, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 1,20-1,45 (м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,80 (м, OCH_2CH_2); 4,00 (т, AROCH_2); 4,30 (т, COOCH_2); 7,00-8,20 (м. Ar) в соотношении —5,25:6:9:15: 15: 14,5: 2:1 : 1:4. что согласуется в расчетом.

Схема 1





Дендример G-2-stat (схема 2). Реакцию 0,064 г (3.75×10^{-5} моля) карбосилановой дендритной матрицы второй генерации (G-2-(All)16) с 0,190 г (3.77×10^{-4} моля) $\text{HSiMe}_2\text{:Mesogen}$ и 0,104 г ($5,2 \times 10^{-4}$ моля) децилдиметилсилана¹⁵ в присутствии 15 мкл PC072 в 7 мл абсолютного толуола проводили и продукт очищали, как описано выше. Выход 170 мг (62%). В спектре ЯМР¹Н присутствуют практически те же сигналы в том же соотношении.

Дендример G-2-homo. Реакцию 0,065 г ($3,81 \times 10^{-5}$ моля) карбосилановой дендритной матрицы G-2-(All)16 с 0,459 г ($9,15 \times 10^{-4}$ моля) $\text{HSiMe}_2\text{Mesogen}$ в присутствии 15 мкл PC072 в 7 мл абсолютного толуола проводили и продукт очищали, как описано выше. Спектр ЯМР¹Н (δ , м.д.): -0,09 (с, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 0,02 (с, 192 H, $\text{O-Si}(\text{CH}_3)$); 0,53 (м, 144 H,

Si-CH₂); 1,05 (т. 48 Н, О (CH₂)₂CH₃) ; 1,20-1,45 (м, 152 Н, CH₂CH₂CH₂); 1,80 (м, 64 Н, OCH₂CH₂); 3,99 (т, 32 Н, ArOCH₂); 4,31 (т, 32 Н, COOCH₂); 7,00-8,20 (м, 128 Н, Ar).

Синтез карбосиланового блок-содендримера, содержащего по восемь концевых аллильных и алифатических децильных групп (соединение 1), подробно рассмотрен в работе [16]. Присоединение азобензолсодержащих мезогенных групп проводили по реакции гидросилилирования в присутствии Pt-катализатора PC072 путем гидросилилирования карбосилановых дендритных матриц, содержащих концевые аллильные группы, мезогенсодержащим фрагментом (в случае дендримера G-2-homo) и смесью мезогенсодержащего и алифатического фрагментов (G-2-stat).

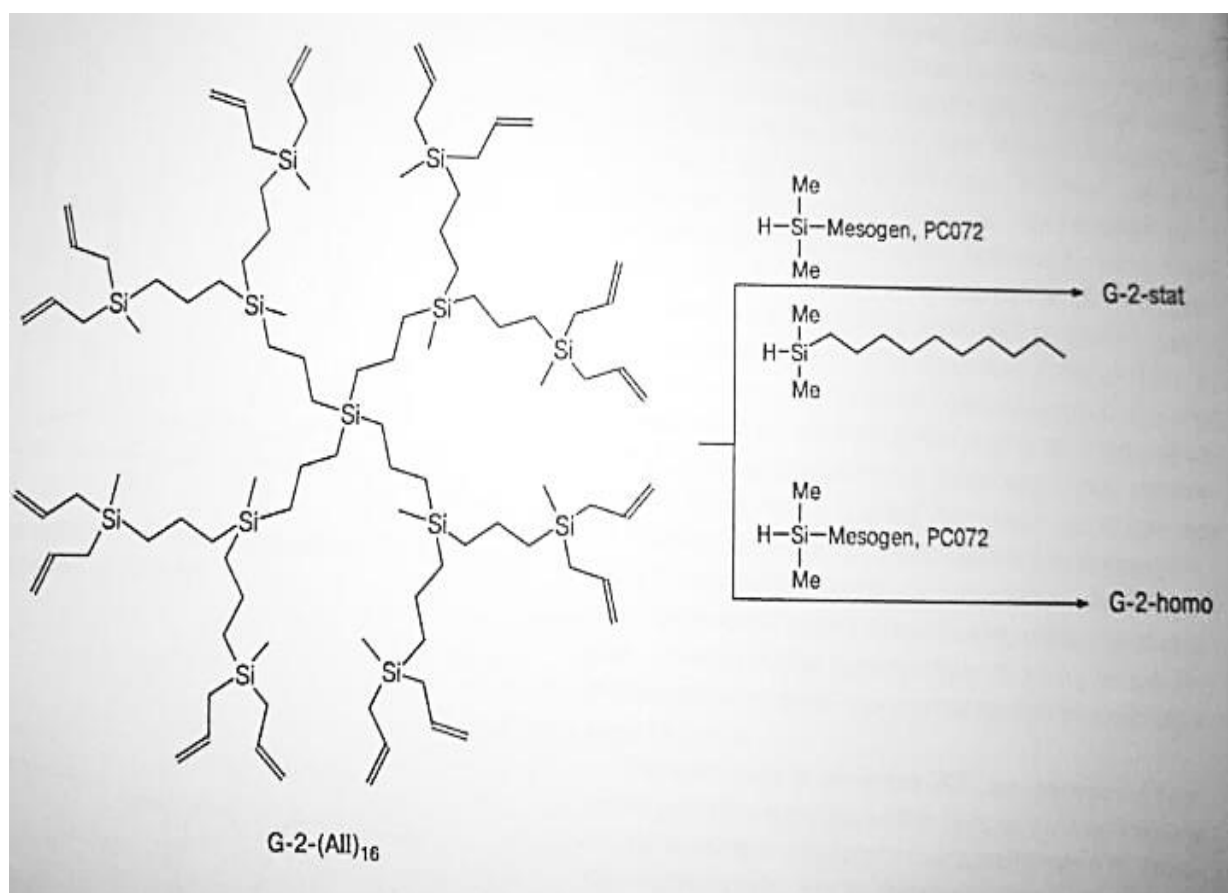
Во всех случаях для реакции гидросилилирования использовали полуторакратный избыток соединений, содержащих связь Si—H. чтобы гарантировать полное присоединение концевых фрагментов к концевым связям C=C дендритных матриц. Ход взаимодействия контролировали по исчезновению в спектрах ЯМР¹H сигналов с δ 4,9 и 5,8 м.д., соответствующих протонам концевых аллильных связей дендритных матриц. Чистота всех синтезированных дендримеров доказана методом ГПХ, строение — методом спектроскопии ЯМР¹H. Спектр ЯМР¹H дендримера G-2-block приведен на рис. 4.

Состав дендримера G-2-stat определен по соотношению в спектре ЯМР ¹H интегральных интенсивностей сигналов с δ 0,86 и 1,05 м.д., соответствующих концевым Me-группам разных типов терминальных фрагментов дендримера (рис. 5). Оно составило ~ 1:1, т.е. содержание мезогенного азобензолсодержащего концевого фрагмента и алифатического децильного остатка примерно одинаково.

Фазовое поведение ЖК-дендримеров. Для изучения фазового состояния синтезированных дендримеров использовали методы ДСК и

поляризационной оптической микроскопии. На ДСК-кривых дендримеров присутствуют два эндотермических пика. Низкотемпературный пик можно отнести к переходу из кристаллической фазы в ЖК-мезофазу (исходя из величины теплоты плавления $\sim 7 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, что согласуется с данными для карбоксилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами). Высокотемпературный пик соответствует переходу из ЖК-фазы в изотропное состояние.

Схема 2



В качестве примера на рис.4 приведена ДСК-кривая для дендримера G-2-block. Образование ЖК-фазы подтверждается также методом поляризационной оптической микроскопии; наблюдается образование веерной текстуры, характерной для смектической А (SmA) мезофазы.

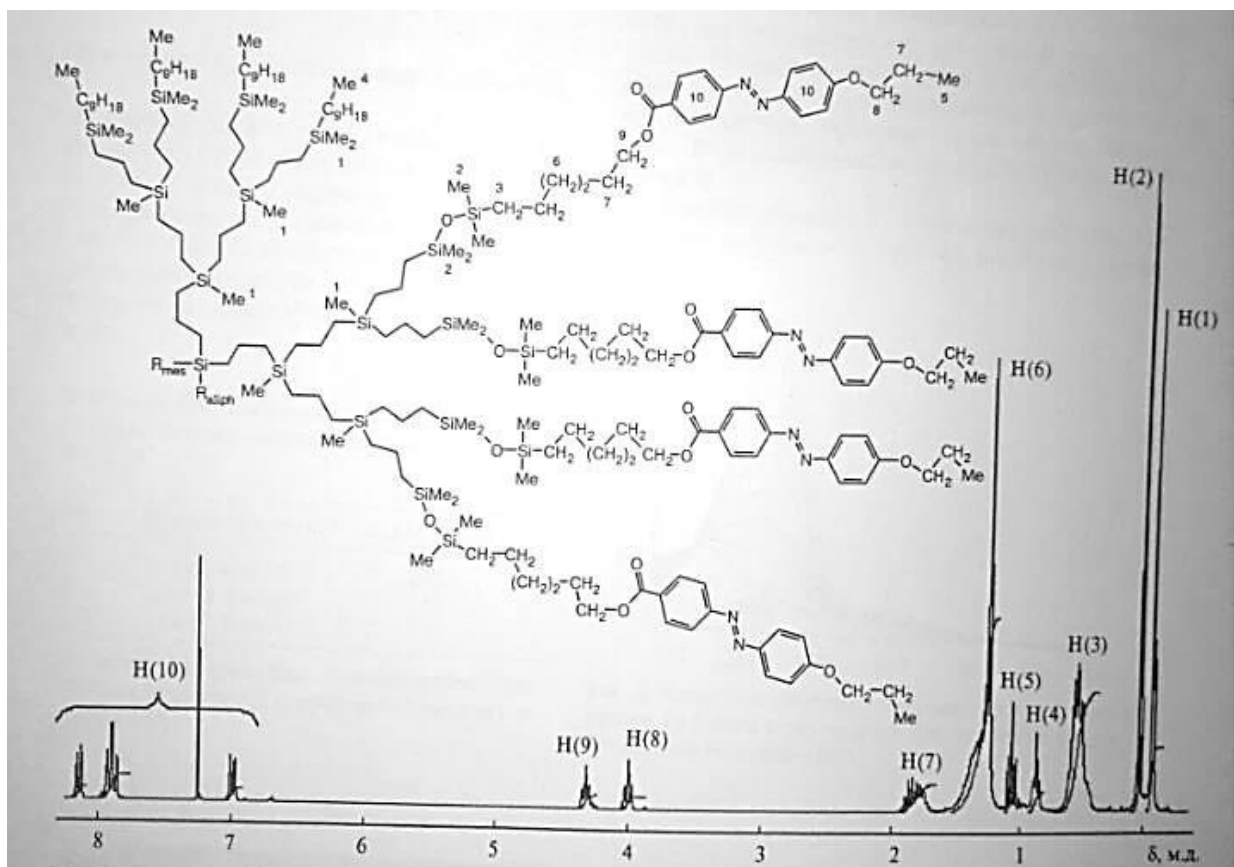


Рис.4. Спектр ЯМР¹Н соединения G-2-block (R_{mes} и R_{aliph} – ветви дендритной молекулы, содержащие соответственно мезогенные азобензолсодержащие и денцильные концевые группы)

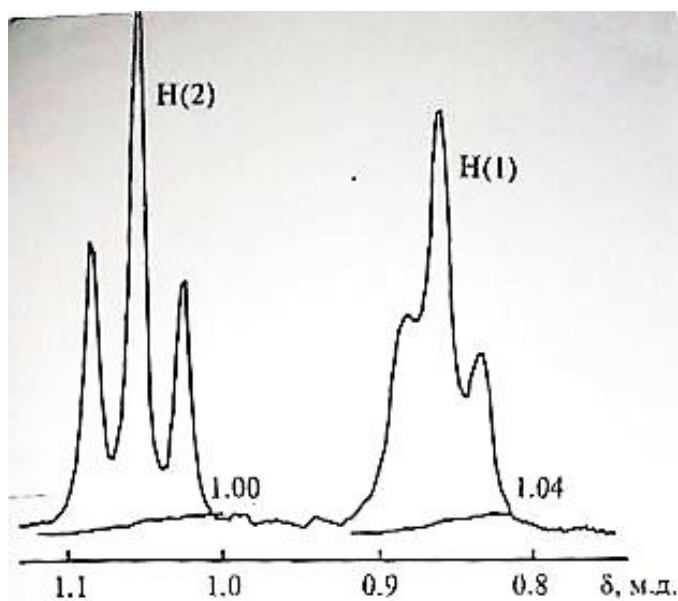


Рис.5. Определение состава содендримера G-2-stat методом спектроскопии ЯМР¹Н

Таким образом, независимо от молекулярной архитектуры для всех трех дендримеров - G-2-homo, G-2-stat и G-2-block – характерно образование одинакового набора фаз, кристаллической фазы и ЖК-фазы SmA. Однако температуры фазовых переходов существенно зависят от состава и организации концевых групп на поверхности дендритной матрицы (табл.6, рис.6).

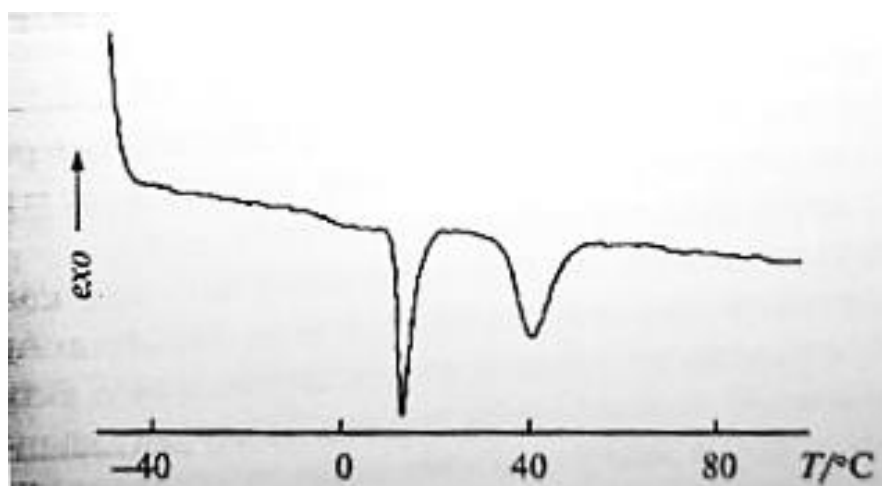


Рис.6. Кривая ДСК содендримера G-2-block

Таблица 6

Дендример	Фазовое поведение	M_w/M_n (ГПХ)
G-2-homo	Cr 8 SmA 62 I	1,02
G-2-block	Cr 12 SmA 40 I	1,05
G-2-stat	Cr-9 SmA 2 I	1,03

Cr-кристаллическая фаза, SmA-жидкокристаллическая смектическая мезофаза A; I-изотропный расплав. Прежде всего следует отметить, что все синтезированные дендримеры являются монодисперсными, индивидуальными соединениями. Как видно из табл. 4, для содендримеров

G-2-block и G-2-stat наблюдается значительное уменьшение температурного интервала существования ЖК-мезофазы и понижение температуры изотропизации по сравнению с гомодендимером G-2-homo. По-видимому, это связано с уменьшением содержания в данных дендимерах мезогенных групп, ответственных за формирование ЖК-порядка. Хотя статистический содендимер G-2-stat и блочный содендимер G-2-block характеризуются одинаковым составом, температура просветления для первого ниже, чем для второго. Очевидно, это является следствием различных конформационных искажений в упаковке концевых фрагментов на поверхности дендритных молекул. Можно предположить, что в случае содендимера G-2-stat со статистическим расположением разнородных концевых фрагментов образуется более дефектная смектическая фаза, чем в случае блочного содендимера G-2-block, где сама топология молекулы предопределяет более совершенную упаковку мезогенных групп. Это приводит к понижению температуры просветления и уменьшению температурного интервала существования мезофазы для статистического содендимера G-2-stat.

Фотооптические свойства ЖК-дендимеров. Облучение растворов дендимеров светом с длиной волны 365 нм вызывает существенные изменения в их спектрах поглощения. Как видно из рис. 7, при увеличении времени облучения значительно уменьшается оптическая плотность в области спектра, соответствующей π - π^* -электронному переходу азобензольного хромофора. В области электронного n - π^* -перехода (~450 нм) наблюдается незначительный рост поглощения. Указанные изменения, а также наличие изобестических точек свидетельствуют о протекании при воздействии УФ-света только одного процесса — E-Z-изомеризации азобензольных групп (схема 3).

Обратная реакция Z-E-изомеризации идет как под действием света с $\lambda \sim 450$ нм, так и при нагревании.

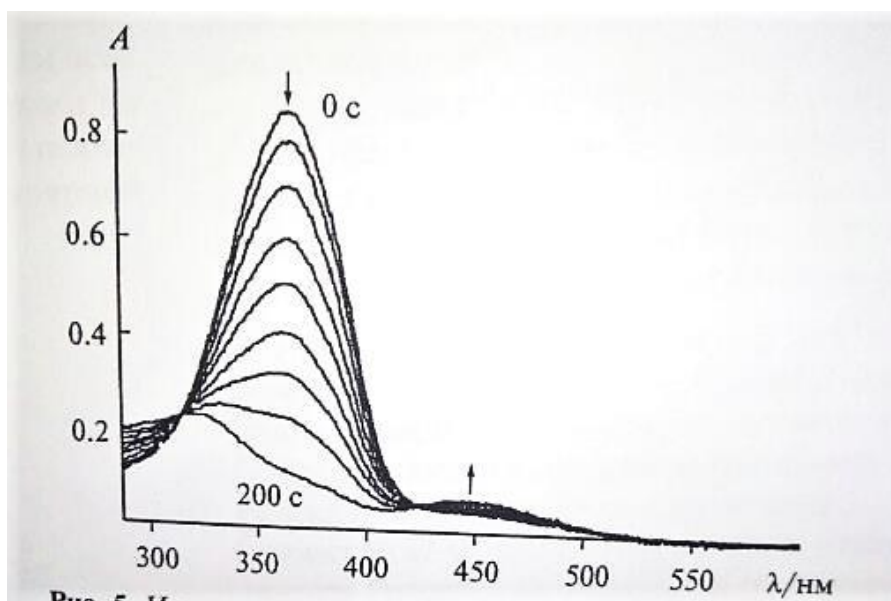
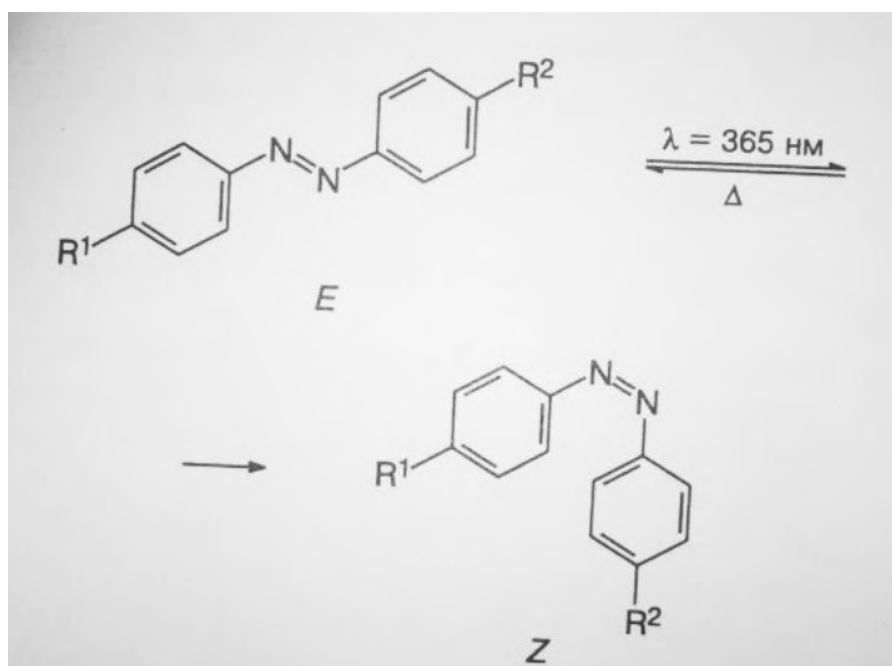


Рис.7. Изменение спектров поглощения раствора содендримера G-2-block в дихлорэтане при облучении светом с $\lambda=365$ нм в течение 0-200 с

Схема 3



Для изучения кинетики данного термического процесса растворы дендримеров облучали до достижения фотостационарного состояния светом с $\lambda=365$ нм, а затем при разных температурах измеряли кинетику увеличения оптической плотности на длине волны, соответствующей максимуму электронного π - π^* перехода азобензольных групп (362 нм).

Скорость обратной изомеризации существенно зависит от температуры. Для того чтобы рассчитать для всех дендримеров константы скорости этого процесса при разных температурах, были построены временные зависимости величины $(A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty)$, где A_0, A_t и A_∞ - поглощение при $t=0$, в момент времени t и после достижения стационарного состояния соответственно (рис.8).

Полученные зависимости хорошо аппроксимируются моноэкспоненциальной функцией

$$(A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty) = e^{-kt}.$$

Рассчитанные константы скорости Z-E-изомеризации приведены в табл. 7.

Как видно из полученных данных, константы скорости Z-E-изомеризации азобензольных групп всех трех дендримеров при одной температуре близки по значению в пределах ошибки измерения, что свидетельствует об отсутствии влияния молекулярной структуры дендримеров на кинетику Z-E-изомеризации концевых азобензольных групп в растворах дендримеров (рис.9).

Построение температурных зависимостей констант скорости обратного процесса в координатах Аррениуса (рис.11) позволило оценить энергию активации термического Z-E-перехода азобензольных групп. Для всех трех дендримеров энергия активации также близка по величине и составляет $90 \text{ кДж} \cdot (\text{моль мезогенных групп})^{-1}$, что примерно соответствует значению для низкомолекулярных азобензолсодержащих аналогов.

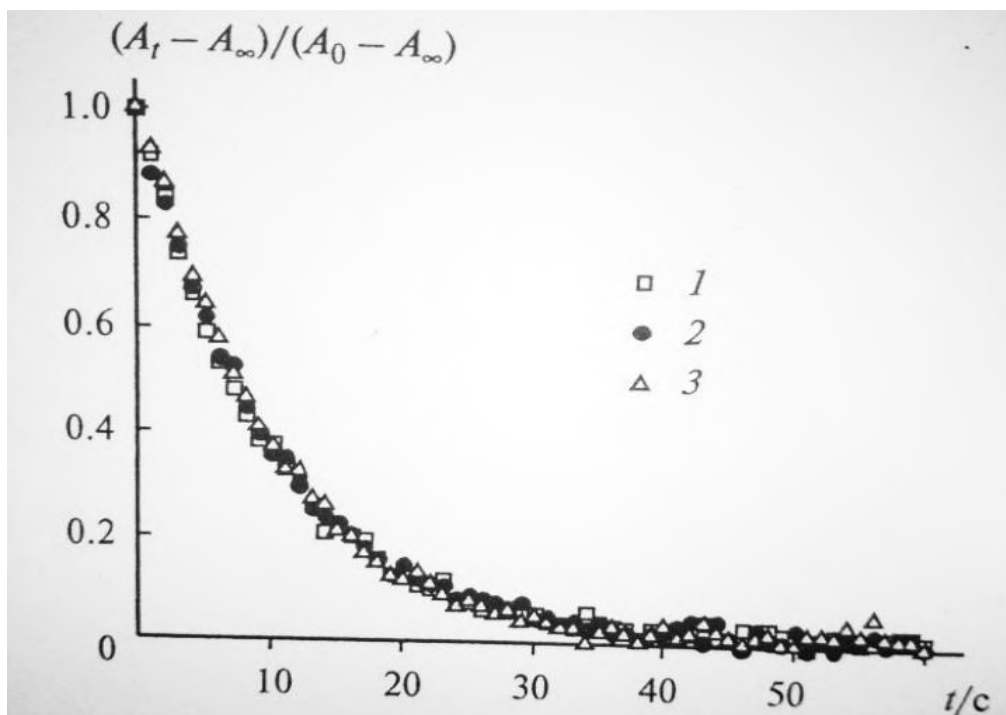


Рис.8. Кинетические кривые Z-E-перехода азобензольных групп дендримеров G-2-homo (1),G-2-block (2) и G-2-stat(3) при 60 °C

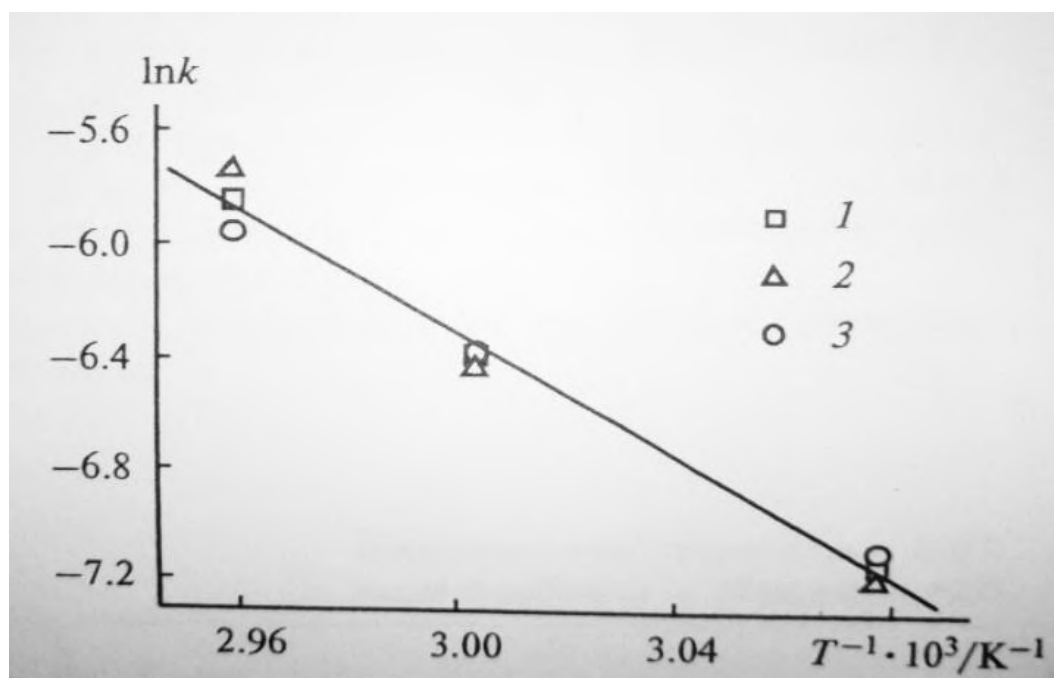
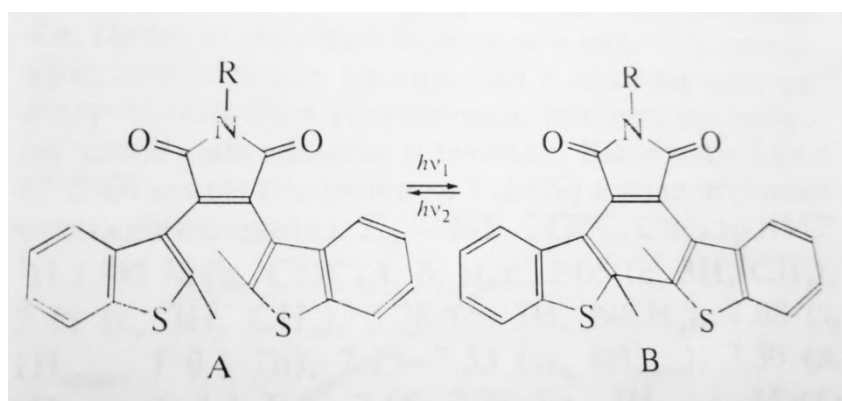


Рис.9. Температурная зависимость логарифма константы скорости Z-E-изомеризации азобензольных групп для дендримеров G-2-homo(1),G-2-block(2) и G-2-stat (3)

Таблица 7. Константы скорости Z-E-изомеризации азобензольных групп синтезированных дендримеров для растворов в дихлорэтане

Дендример	$k \cdot 10^3 / \text{с}^{-1}$ при различных $T/^\circ\text{C}$		
	52	60	65
G-2-homo	0.76	1.7	2.9
G-2-block	0.75	1.6	3.2
G-2-stat	0.88	1.7	2.6

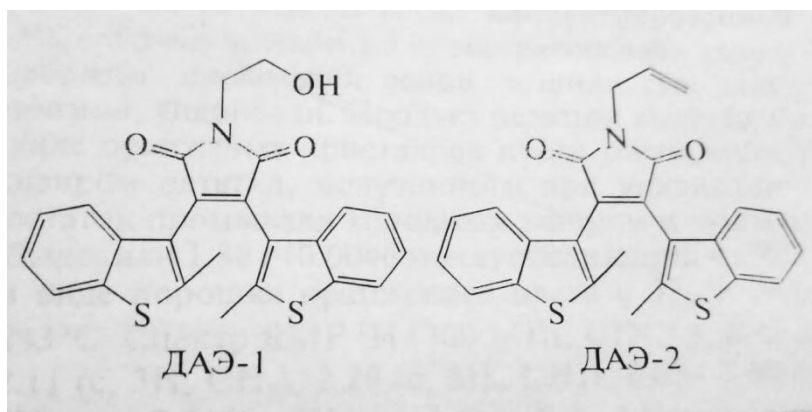
В настоящее время всё большее значение приобретает задача получения функциональных полимерных материалов, свойства которых можно регулировать световым излучением. С целью её решения в макромолекулы вводят фотохромные фрагменты, которые позволяют изменить характеристики полимеров при световом облучении. В качестве фотохромных элементов представляют интерес 1,2-дигетарилэтены (ДАЭ). Соединения такого типа испытывают под действием света обратимые фотопревращения между бесцветной открытой формой А и окрашенной циклической формой В, обусловленные валентной изомеризацией между ними [14].



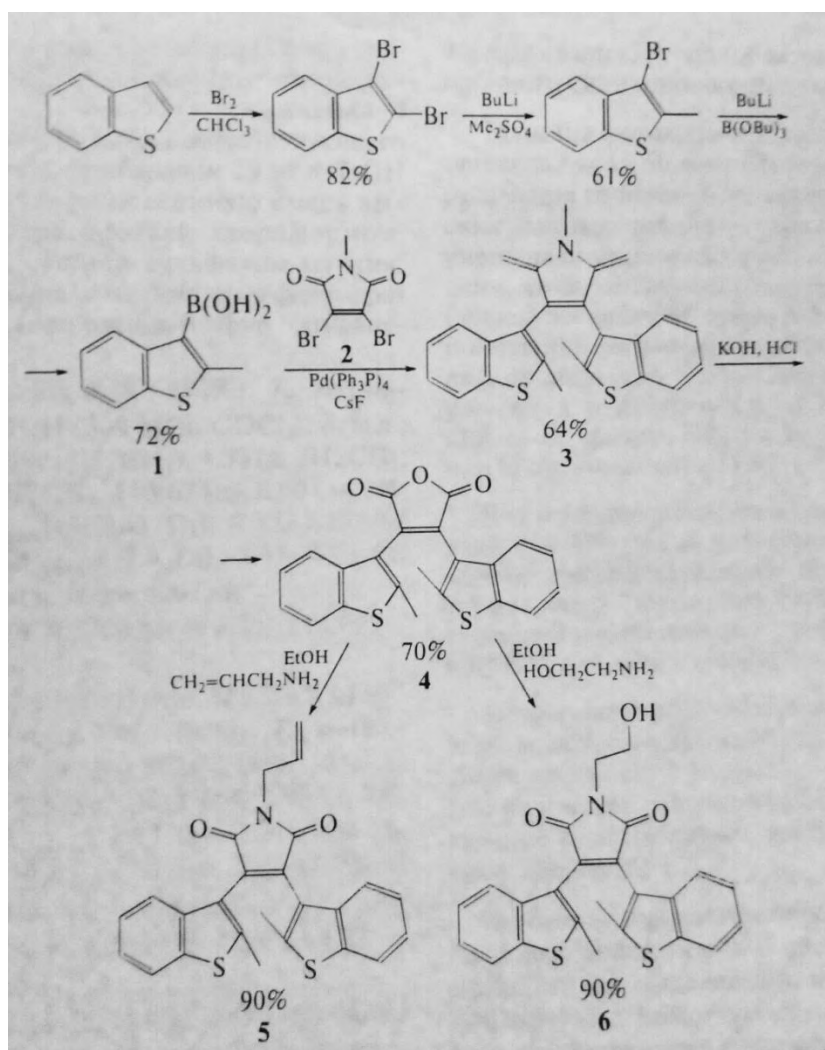
Фрагменты ДАЭ вводили в структуру кремнийсодержащих полимеров – полисилоксанов и полисилазанов, которые под действием влаги воздуха образовывали прозрачные фотохромные полимерные покрытия на силикатном стекле.

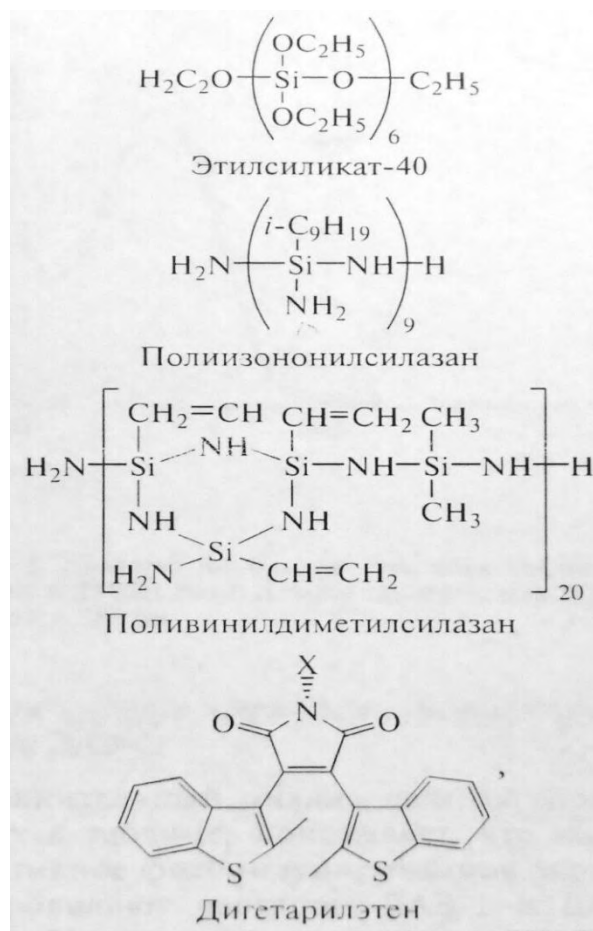
Для получения фотохромных полимеров были синтезированы ДАЭ с

N-гидроксиэтильной (ДАЭ-1) и N-аллильной (ДАЭ-2) группами, взаимодействие которых с функциональными группами исходных силиконов приводит к образованию фотохромных трехмерных полимерных структур:



ДАЭ-1 (соединение 6) и ДАЭ-2 (соединение 5) получали в соответствии со схемой:





где $\text{X} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ДАЭ-1) и $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (ДАЭ-2).

Фотохромные полимеры получали при взаимодействии указанных кремнийорганических соединений с ДАЭ на силикатном стекле.

При взаимодействии ДАЭ-1 с этилсиликатом-40 или полиизононилсилазаном фотохромный фрагмент входит в структуру полимера за счет протекания реакций (1) и (2) соответственно:

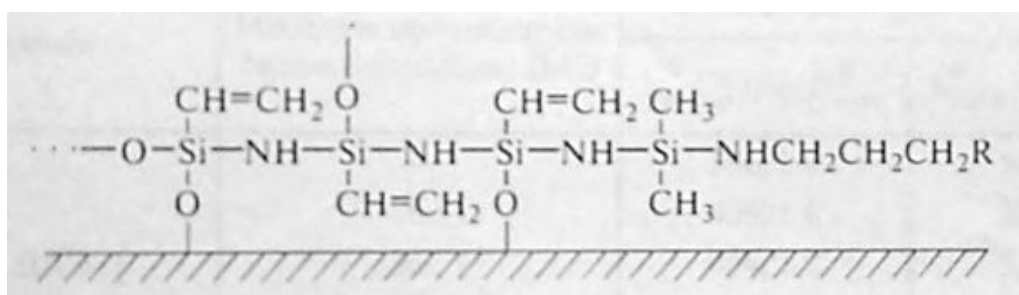
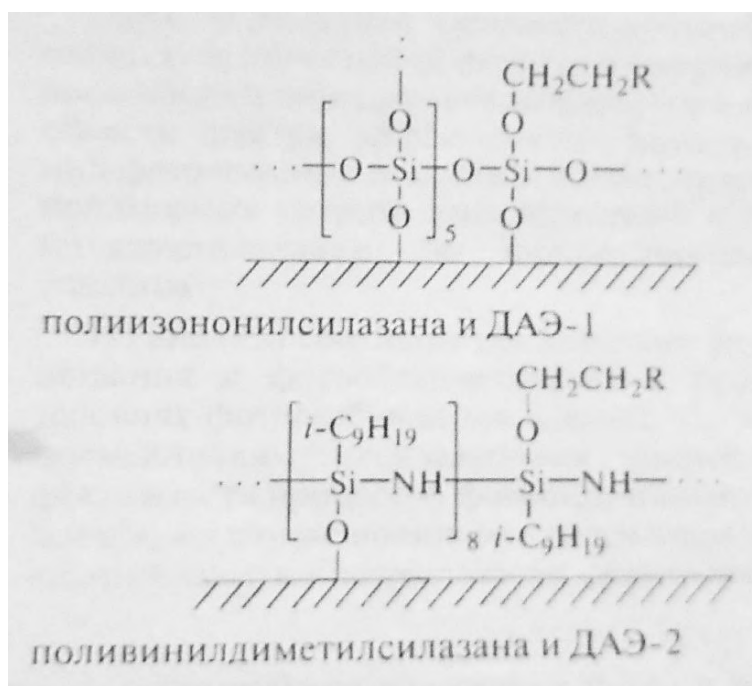


В случае поливинилдиметилсилазана аллильная группа ДАЭ-2, по-видимому, взаимодействует с аминогруппой силазана, что способствует присоединению фотохромных структур к макромолекулам по реакции



В свою очередь группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ этилсиликата-40 и группы NH_2

полисилазанов реагируют с влагой воздуха и группами $\equiv\text{Si-OH}$ силикатного стекла, в результате чего формируются трехмерные силиконовые полимерные покрытия. Безусловно, процессы отверждения, приводящие к образованию полимерных фотохромных покрытий, в полной мере не описываются представленными уравнениями реакции (1)-(3) и требуют дальнейших исследований. Ниже показана структура полимерных покрытий, полученных на поверхности силикатного стекла на основе этилсиликата-40 и ДАЭ-1.



На рис.10 приведены спектры поглощения открытой и циклической формы соединения ДАЭ-1 (раствор в ДМФА). Аналогичные спектральные характеристики для открытой и циклической форм были получены для соединения ДАЭ-2 (раствор в ДМФА).

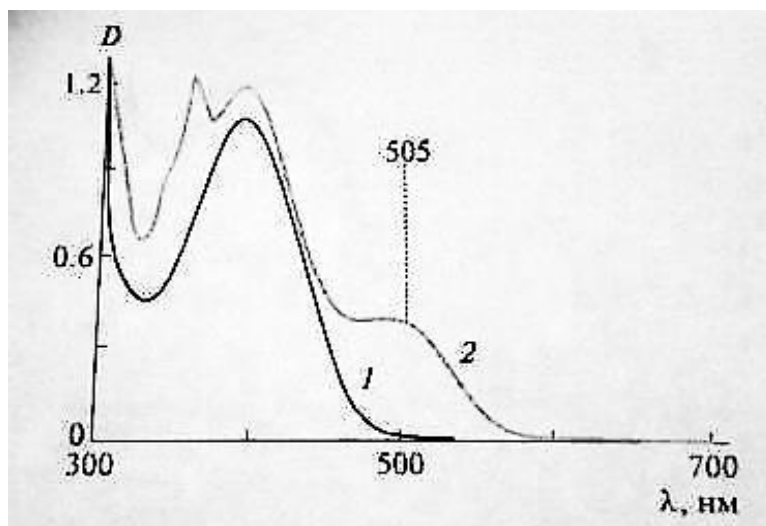


Рис.10. Спектры поглощения раствора соединения ДАЭ-1 в ДМФА до (1) и после (2) облучения УФ светом с $\lambda=380$ нм

Кинетические характеристики ДАЭ-1 и ДАЭ-2 также оказались идентичными (рис.11). При облучении растворов этих соединений в ДМФА нефильтрованным светом ксеноновой лампы обнаружена их аномально высокая устойчивость к фоторазложению, что свидетельствует о высоком ресурсе обратимых фотопревращений ДАЭ-1 и ДАЭ-2.

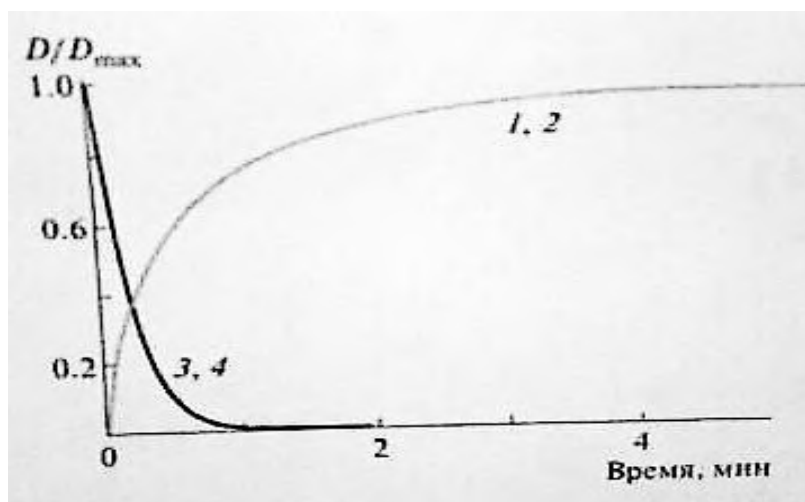


Рис.11. Кинетические кривые фотоиндуцированного окрашивания (1,2) и фотоиндуцированного обесцвечивания (3,4) соединений ДАЭ-1 (1,3) и ДАЭ-2(2,4) в ДМФА. Регистрация в максимуме полосы поглощения циклической формы при 505 нм

Сравнительный анализ данных, представленных в таблице,

показывает, что наиболее эффективное фотоиндуцированное окрашивание проявляют растворы ДАЭ-1 и ДАЭ-2 в ДМФА. Наименее светочувствительным оказался фотохромный полимер на основе этилсиликата -40. Наиболее светочувствительный полимер был получен на основе полиизононилсилазана (табл.8, рис.12). Как видно из таблицы, светочувствительность поливинилдиметилсилазанов возрастает с увеличением содержания дигетарилэтиновых фрагментов в полимерной цепи. При введении фотохромных соединений в полимерную цепь максимумы полос поглощения как открытой, так и циклической форм испытывают батохромное смещение.

Судя по величине фотоиндуцированного изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в видимой области спектра, эффективность фотопревращений фотохромных соединений изменяется в ряду полимерных матриц: этилсиликат-40 < ДАЭ-1 < ДАЭ-2 (табл.8).

Таблица 8. Спектрально-кинетические характеристики покрытий фотохромных полимеров, полученных из ДАЭ и силиконов

Объекты исследования	Мольное соотношение звено полимера: ДАЭ	Спектрально-кинетические характеристики		
		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{А}},$ нм/D $\frac{\text{А}}{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{В}},$ нм/D $\frac{\text{А}}{\text{макс}}$	$k_{\text{А-В}}/k_{\text{В-А}}$
Раствор ДАЭ-1 в ДМФА	-	390/1.0	505/0.35	0.80
Этилсиликат 40+ДАЭ-1	6:1	409/1.0	520/0.03	0.77
Полиизононилсилазан +ДАЭ-1	36:1	409/1.2	520/0.21	2.15
Поливинилдиметилсилазан +ДАЭ-2	2:1	409/1.0	520/0.09	0.39
	2,5:1	409/1.0	520/0.15	0.69

Из анализа соотношения констант фотоокрашивания и фотообесцвечивания в сравнимых условиях фотовозбуждения следует, что в случае поливинилдиметилсилазановых покрытий эффективность

процессов фотоокрашивания понижается, а в случае полиизонилсилазановых покрытий заметно возрастает по сравнению с растворами исходных дигетарилэтенон, что, по-видимому, связано с влиянием структуры полимерной матрицы на конформацию открытой формы дигетарилэтенон.

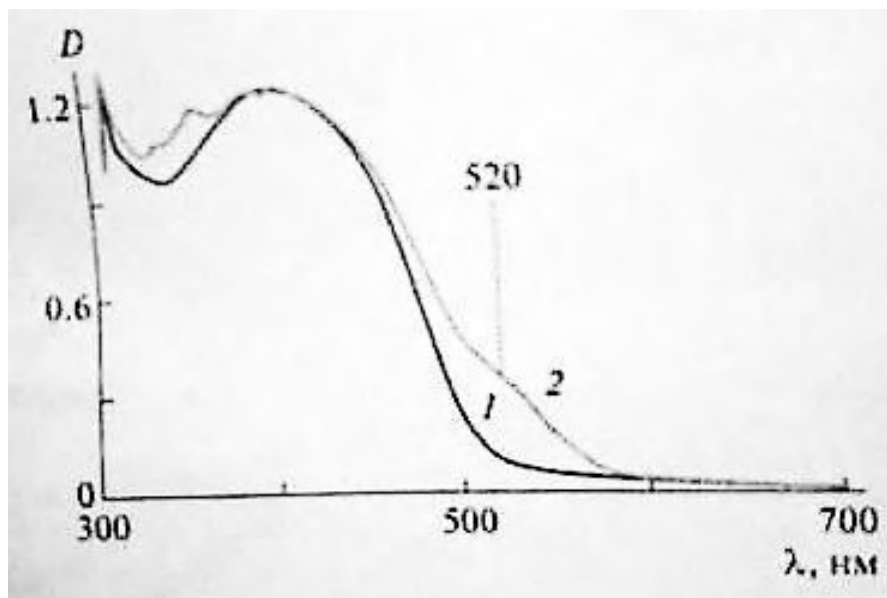


Рис.12. Спектры поглощения фотохромного силиконового покрытия на основе полиизонилсилазана и ДАЭ-1 до (1) и после (2) УФ-облучения светом с $\lambda=380$ нм

Таким образом, все полученные силиконовые полимерные покрытия, содержащие в своей структуре фрагменты фотохромных ДАЭ, проявляют фотохромные свойства. Эффективность фотохромных превращений в покрытиях понижается по сравнению с растворами исходных ДАЭ и зависит от структуры полимерной матрицы и содержания фотохромных фрагментов.

ГЛАВА 9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИДАНИЯ ГИДРОФОБНОСТИ И СУПЕРГИДРОФОБНОСТИ

Традиционно под гидрофобными понимают материалы и покрытия, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает 90° . Особенностью таких материалов является неустойчивость тонких смачивающих водных слоев на их поверхностях. Гидрофобность - свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной в несколько нанометров. Поэтому для создания гидрофобных материалов и покрытий в первую очередь требуется анализ процессов, происходящих в наноразмерных системах, а это - типичная задача нанотехнологии [15].

Практический интерес представляют высокогидрофобные материалы с краевыми углами натекания воды $> 120^\circ$. Особое место среди таких материалов занимают супергидрофобные материалы и покрытия, характеризующиеся высокими краевыми углами ($> 150^\circ$) и малым углом наклона поверхности к горизонту, при котором капля воды скатывается (соскальзывает) с поверхности.

Гидрофобные и супергидрофобные материалы обладают рядом уникальных функциональных свойств - водонепроницаемостью, стойкостью к коррозии, устойчивостью к биообрастанию, к неорганическим, а в ряде случаев и к органическим загрязнениям. Вблизи гидрофобной поверхности таких материалов облегчено скольжение жидкого потока. Благодаря многообразию функциональных свойств создание гидрофобных материалов и покрытий выделилось в отдельное направление современного материаловедения, бурно развивающееся как у нас в стране, так и за рубежом. В то же время возрастает число публикаций, посвященных особенностям смачивания супергидрофобных

поверхностей, описанию новых методов получения поверхностных текстур, созданию новых гидрофобных агентов, формированию условий и составов для получения поверхностей с переключаемым смачиванием.

Более двухсот лет назад Т. Юнг впервые рассмотрел и описал силы, действующие на жидкую каплю [16]. В этой работе рассматривалась идеальная, т.е. химически инертная по отношению к тестовой жидкости, гладкая и однородная поверхность (рис. 13, а, б).

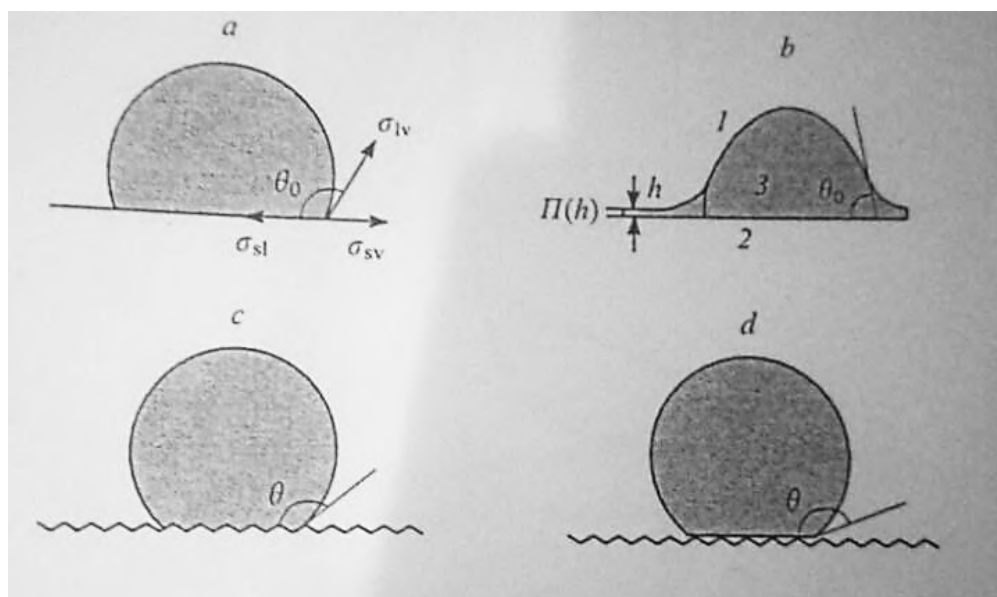


Рис.13. Капля на подложке:

а-гладкая гидрофобная подложка; б-гладкая гидрофильная подложка; с-гомогенный режим смачивания на шероховатой подложке; д-гетерогенный режим смачивания на шероховатой подложке; 1-3-см.текст; θ-эффективный краевой угол

Было показано, что равновесный макроскопический краевой угол θ_0 между мениском объемной жидкости и подложкой определяется соотношением

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}},$$

где σ_{sv} и σ_{sl} - поверхностные энергии на границах твердое тело/пар и твердое тело/жидкость, σ_{lv} - поверхностное натяжение жидкости. В общем

случае σ_{sv} отличается от поверхностной энергии на границе твердое тело/вакуум из-за присутствия на поверхности твердого тела тонкой смачивающей/адсорбционной пленки жидкости, находящейся в равновесии с каплей и паром. Анализ соотношения Юнга (1) показал, что гидрофобность можно наблюдать лишь на твердых поверхностях с низкими значениями σ_{sv} .

С понижением σ_{sv} возрастает краевой угол. В качестве иллюстрации такой корреляции в табл. 9 представлены значения поверхностной энергии и краевых углов на гладких поверхностях некоторых материалов. Необходимо отметить следующее: свободная энергия поверхности определяется поверхностными силами, быстро уменьшающимися с углублением в объем фазы, поэтому для придания поверхности гидрофобных свойств достаточно нанести нанометровый слой соответствующего материала на высокоэнергетическую поверхность.

Таблица 9. Значения поверхностной энергии твердых тел и краевых углов натекания воды на гладких поверхностях некоторых материалов

Материал	Поверхностная энергия, мДж · м ⁻²	Краевой угол, град
Поли(метилпропенокси-фторалкилсилоксан) с числом CF ₂ -групп (n)		
n=3	14.2	105
n=5	16.4	102.4
n=7	12.6	106.7
n=9	12.2	109.3
Политетрафторэтилен	21	110
Октадекантиол	20	117
Перфторэйкозан	6.7	122

Так, на рис. 16 представлены зависимости краевых углов воды и поверхностной энергии золотой подложки, покрытой самоорганизованным монослоем, состоящим из смеси молекул алкантиолов с метильными и

карбоксильными концевыми группами, от концентрации гидрофильной компоненты (рис.14). Монослой алкантиола с метильными концевыми группами достаточно для придания поверхности гидрофобных свойств.

Другой подход к описанию смачивания гладкой однородной поверхности предложен Дерягиным и Фрумкиным [17]. Развита ими теория смачивания позволяет связать макроскопический краевой угол θ_0 (см. рис.13, б) с изотермой расклинивающего давления $\Pi(h)$, характеризующей зависимость сил взаимодействия фаз 1 и 2, ограничивающих смачивающую/адсорбционную пленку жидкости 3, от ее толщины h .

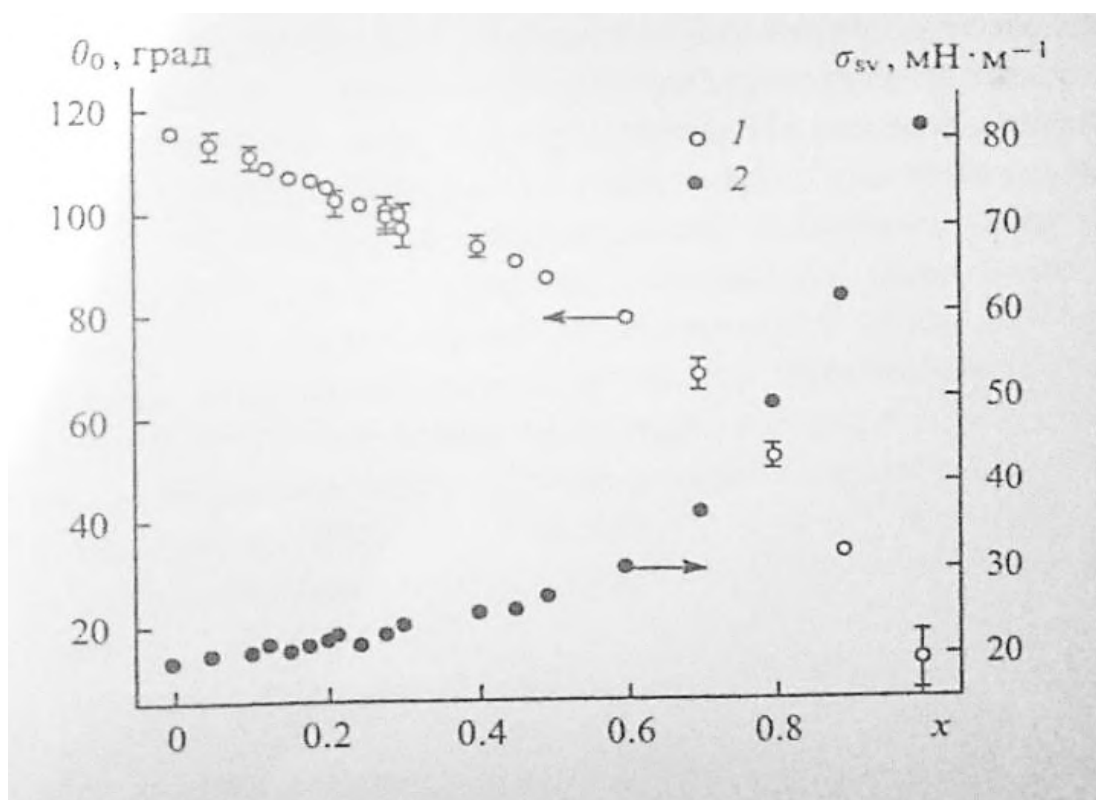


Рис.14. Зависимости краевых углов воды (1) и поверхностной энергии (2) золотой подложки, покрытой самоорганизованным монослоем, состоящим из молекул алкантиолов с метильными и карбоксильными концевыми группами, от концентрации гидрофильной компоненты x

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{1}{\sigma_{lv}} \Pi(h_e) \cdot h_e + \frac{1}{\sigma_{lv}} \int_{h_e}^{\infty} \Pi(h) dh \approx 1 + \frac{1}{\sigma_{lv}} \int_{h_e}^{\infty} \Pi(h) dh,$$

где h_e - равновесная толщина смачивающей пленки при расклинивающем давлении, равном капиллярному давлению в капле. Радиусы кривизны менисков и капель, используемых для экспериментального измерения краевых углов, как правило, находятся в пределах от 1 до 20 мм, что соответствует капиллярным и расклинивающим давлениям, не превышающим 1 мПа. В этом случае h_e практически не отличается от толщины h_0 , соответствующей на изотерме точке с нулевым расклинивающим давлением (рис. 15).

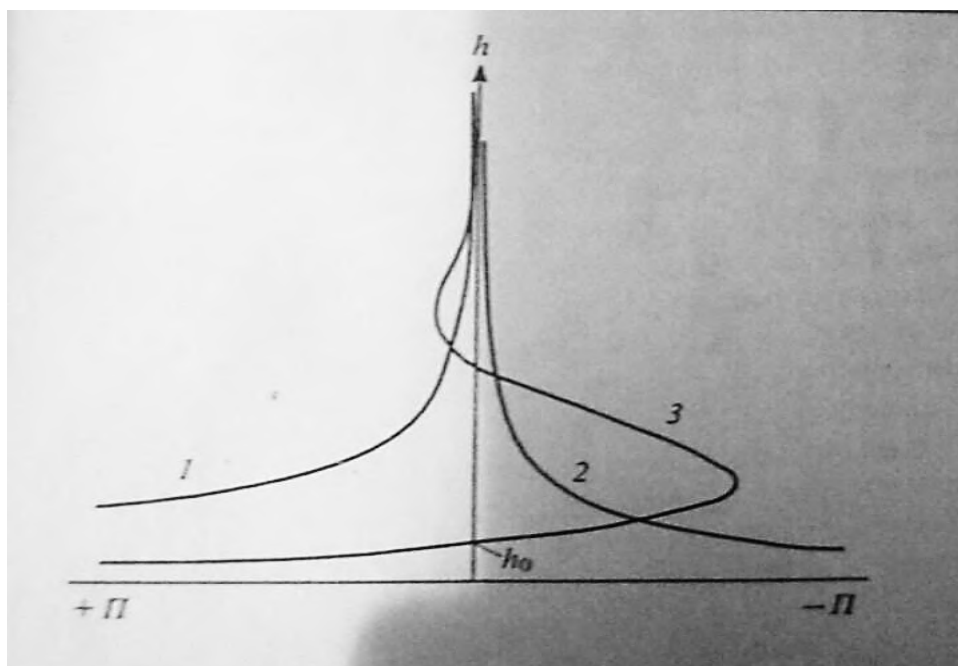


Рис.15. Виды изотерм расклинивающего давления

Анализ особенностей трехфазного равновесия показал, что смачивание зависит от вида изотермы расклинивающего давления (см. рис. 15), который, в свою очередь, определяется природой поверхностных сил, действующих в рассматриваемой системе. Так, в случае изотермы типа 1 значение интеграла в уравнении (2) будет положительным. Такая изотерма характеризует трехфазные системы, в которых имеет место полное

смачивание с нулевым краевым углом. В этих системах капля жидкости, помещенная на подложку, в атмосфере насыщенного пара будет растекаться с образованием макроскопически толстой пленки с нулевым краевым углом. Неполному смачиванию отвечают изотермы типа 2 и 3.

Принципиальное различие между системами с двумя последними типами изотерм связано с особенностями смачивания, характеризующими трехфазное равновесие. В системах с изотермой типа 2 «сидящая» капля жидкости будет находиться в равновесии с «сухой» подложкой, свободной от молекул жидкости, в то время как для систем с 8-образной изотермой растягивающего давления (типа 3) характерно равновесие между каплей и подложкой, покрытой смачивающей/адсорбционной пленкой конечной толщины. Кроме того, значение интеграла в соотношении (2) для систем с изотермой 2 всегда оказывается отрицательным, чем обусловлена отличная от нуля величина краевого угла. Значение краевого угла, устанавливающееся в системе, зависит от соотношения между площадью под изотермой расклинивающего давления и поверхностным натяжением жидкости.

Для систем с изотермой типа 3 возможно установление полного смачивания, если интеграл в соотношении положительный, и неполного, если этот интеграл отрицательный. Формально большие краевые углы для капель воды на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях могут быть достигнуты в системах, характеризующихся как изотермой типа 2, так и изотермой типа 3. Необходимым условием здесь является наличие в системе значительных сил притяжения той или иной природы, например структурных.

Соотношения были выведены для равновесных углов смачивания, однако их можно применять и для определения квазиравновесных углов оттекания и затекания. При этом необходимо лишь учесть различие

толщин смачивающих оценок (а значит, и σ_{sv}), находящихся в квазиравновесии с отступающим или наступающим фронтами жидкости. Анализ многочисленных экспериментальных данных по определению углов смачивания, полученных на гладких поверхностях, показал, что за счет варьирования химического состава поверхностного слоя можно лишь ограниченно увеличивать гидрофобность. Типичные значения краевых углов втекания на поверхностях гладких объемных материалов составляют 100-110°. Если на гладкие поверхности нанести самоорганизующиеся монослои, то в случае, например, додекантиолов можно достичь 115-116°, а для монослоев с концевыми CF₃-группами - 118 -120°.

Однако на практике редко имеют дело с гладкими однородными поверхностями поэтому применимость соотношений (1) и (2) для расчета краевых углов на реальных поверхностях ограничена. Влияние химической гетерогенности поверхности на измеряемый краевой угол может быть учтено на основе предложенного Касси, позднее обоснованного методами статической физики.

$$\cos \theta = \sum_i f_i \cos \theta_{i0}, \quad (*)$$

где f_i - доля площади гладких участков i -го типа на поверхности изучаемого материала, характеризующихся краевым углом θ_{i0} .

Уравнение (*) можно применять при размерах неоднородностей, существенно меньших диаметра контакта капли жидкости с подложкой. Как следует из уравнения (*), угол смачивания гладкой гетерогенной поверхности в зависимости от соотношения площадей участков различного химического состава изменяется в интервале значений, характерных для каждого из типов поверхностей. На гладкой поверхности с глубокими порами могут иметь место два типа равновесия капли жидкости на гетерогенной подложке: первый тип реализуется, если поры не заполнены жидкостью капли (поры, в которых жидкость граничит с

воздушно-паровой фазой). Второй тип реализуется при заполнении пор жидкостью капли. Учитывая, что в первом случае угол смачивания на поверхности пор (граница жидкость/воздушно-паровая фаза) равен 180° , соотношение (*) для гладкой поверхности незаполненными жидкостью пора́ми сводится к выражению, которое получили Касси и Бакстер;

$$\cos \theta = f_1(\cos \theta_0 + 1) - 1,$$

где f_1 - доля площади поверхности, занятая материалом матрицы.

Во втором случае, поскольку смачивание поверхности поры, заполненной жидкостью, является полным ($\theta = 0^\circ$), соотношение (*) принимает вид

$$\cos \theta = f_1(\cos \theta_0 - 1) + 1; \quad [18].$$

Шероховатость смачиваемой поверхности обуславливает отклонение измеряемого краевого угла от краевого угла на гладкой поверхности. На шероховатых поверхностях реализуется один из двух типов смачивания: гомогенное, при котором жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, полностью заполняя на ней впадины (см. рис. 13, с), и гетерогенное, при котором воздух (или жидкость) захватывается внутрь впадин (см. рис. 13, d). Эффективный краевой угол на шероховатой подложке в режиме гомогенного смачивания рассчитывают на основе соотношения Венцеля

$$\cos \theta = \frac{S}{S_0} \cos \theta_0 = r \cos \theta_0, \quad (**)$$

где $r = S/S_0$ - коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности S к кажущейся S_0 . Позднее Дерягиным это соотношение было термодинамически обосновано для случая погружения подложки в жидкость. Было показано, что соотношение (**) справедливо при условии малости высот выступов поверхности и расстояний между ними по сравнению с капиллярной постоянной смачивающей жидкости, а

также радиусом кривизны жидкого мениска в зоне трехфазного контакта.

$$a = \left(\frac{2\sigma}{\Delta \rho g} \right)^{1/2},$$

где $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкости и пара, g - ускорение свободного падения.

Как следует из соотношения, на шероховатой поверхности в гомогенном режиме смачивания краевой угол увеличивается в случае гидрофобных поверхностей, когда $\theta_0 > 90^\circ$, и уменьшается на гидрофильных поверхностях при $\theta_0 < 90$ (рис.16).

При втором режиме смачивания, когда поверхность гетерогенная, составленная из участков с краевым углом θ_0 и впадинами, частично или полностью заполненными воздухом, эффективный краевой угол определяется соотношением Касси-Бакстера

$$\cos \theta = fr \cos \theta_0 + f - 1.$$

Здесь f – доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учетом частичного заполнения пор, r - коэффициент шероховатости смоченной поверхности. Очевидно, что при $f \rightarrow 1$ режим смачивания поверхности переходит из гетерогенного в гомогенный, в то время как при $f \rightarrow 0$ смачиваемость поверхности уменьшается. Необходимо отметить, что вышеприведенные соотношения можно применять для анализа краевых углов, образуемых каплями жидкости конечного размера с подложкой, только если характерные размеры шероховатости подложки много меньше диаметра контакта капли с подложкой.

Условия реализации того или иного режима смачивания зависят от геометрических особенностей рельефа твердой поверхности и несколько различаются для поверхности, контактирующей с каплей конечного размера, и поверхности, погруженной в объемную жидкость. Поскольку супергидрофобное состояние с гетерогенным режимом смачивания

представляется весьма перспективным для ряда практических применений, рассмотрим кратко условия реализации каждого из режимов.

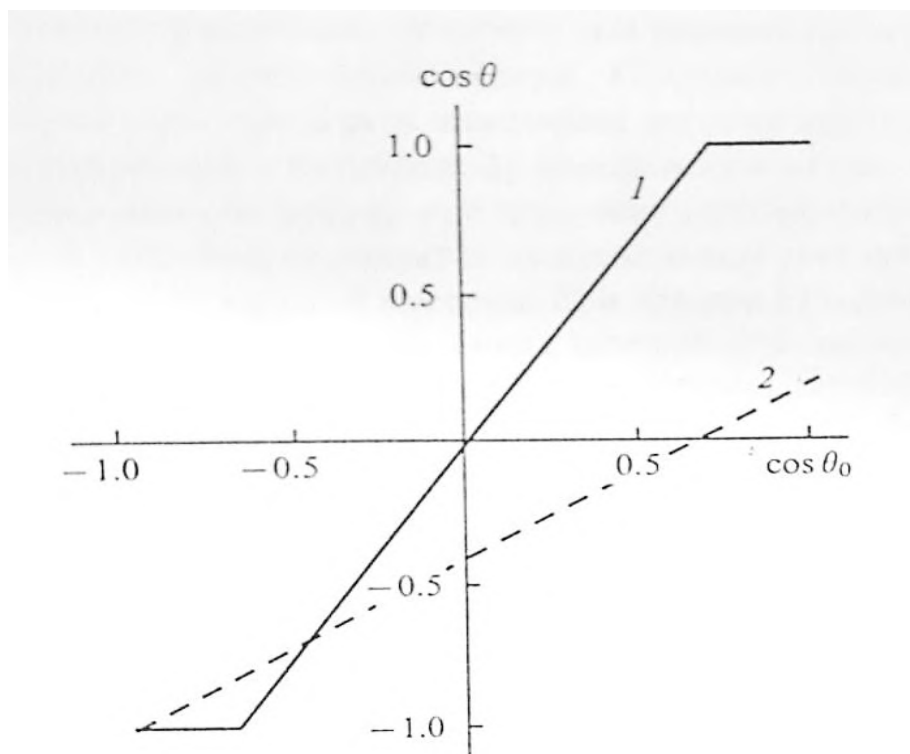


Рис.16. Зависимости косинуса эффективного краевого угла на шероховатой подложке от косинуса угла Юнга в режиме гомогенного (1) и гетерогенного (2) смачивания. Расчет выполнен для текстуры, созданной столбиками квадратного сечения с коэффициентом шероховатости 1,4 и долей смоченной площади, равной 0,6

Теоретический анализ условий реализации каждого из режимов смачивания для сферической капли на шероховатой поверхности выполнен в пренебрежении гравитацией и линейным натяжением и с частичным учетом гравитации - в работе [19]. При различных значениях θ и f путем минимизации свободной энергии Гиббса определяли параметры, соответствующие устойчивому и метастабильному состояниям рассматриваемой системы (рис.16). Было показано, что режим гомогенного смачивания Венцеля соответствует граничному минимуму свободной энергии, в то время как режим гетерогенного смачивания Касси-Банстера



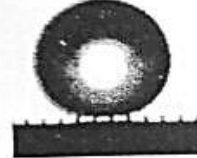
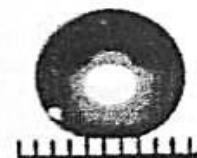

отвечает локальному минимуму. Для обеспечения режима гетерогенного смачивания на гидрофобной поверхности необходимо, чтобы локальный минимум свободной энергии, при условии его существования, на всей области определения $f \in 0 \div 1$ и $\theta \in 90 \div 180^\circ$ был ниже граничного минимума, т.е. был глобальным минимумом [20].

Ранее было отмечено, что путем изменения химического состава материала либо применения различных гидрофобизирующих агентов на гладких поверхностях можно достичь краевых углов $< 120^\circ$. Для получения материалов с большими краевыми углами необходимо использовать совместное влияние шероховатости поверхности и химической структуры. Именно подбором поверхностной текстуры можно достичь супергидрофобных состояний. Большинство из применяемых в настоящее время методов позволяют получать высокогидрофобные материалы на основе неупорядоченных поверхностных текстур. В этом случае технологические режимы нанесения покрытия или обработки поверхности подбирают в процессе долгой и кропотливой экспериментальной работы. В то же время, например, такие методы, как нанесение покрытий на дисперсии, фотолитографические и темплатные методы, позволяют получать высокоупорядоченную и хорошо контролируемую поверхностную шероховатость.

Для анализа наиболее проста текстура на основе столбиков или отверстий, упорядоченно расположенных по поверхности материала. В зависимости от метода создания такой текстуры и от используемого шаблона получают набор форм сечений этих структур. Изменяя высоту, размер и расстояние между элементами текстуры, можно в широких пределах варьировать шероховатость поверхности и краевой угол. Для примера в табл. 10 представлены данные работы [21], в которой в качестве элементов текстуры были использованы столбики квадратного сечения со

стороной $a = 50$ мкм и расстоянием между столбиками $b = 100$ мкм. Меняя высоту c , можно существенно изменить краевой угол.

Таблица 10. Влияние высоты столбиков на режим смачивания и краевой угол

Капля	θ , град	r	c , мкм
	114	1.0	0
	138	1.1	10
	155	1.2	36
	151	2.0	148
 600 мкм	163	3.1	282

Важной особенностью текстуры на основе столбиков, упорядоченно расположенных на поверхности материала, является возможность достижения углов натекания, близких к 180° . Если провести дополнительную обработку поверхности столбиков гидрофобизирующим агентом, в результате которой значительно увеличится наноструктурная

шероховатость, то можно получить углы оттекания также близкие к 180° . Другой часто используемый для увеличения шероховатости вид упорядоченной текстуры связан с осаждением на поверхность сферических частиц. При этом значение τ непосредственно зависит от плотности упаковки частиц, количества гидрофобизирующего агента и наличия связующего вещества между частицами.

Так, если нижние половины частиц оказываются внедренными в матрицу связующего или гидрофобизирующего агента на обрабатываемой поверхности, то рельеф образуется полусферами либо обрезанными сферами.

Получены соотношения для расчета основных параметров, характеризующих смачивание поверхностей при различных плотных упаковках монодисперсных частиц на поверхности.

Расчеты показали, что при введении двух масштабных факторов, связанных с размером частиц и расстоянием между ними, можно достичь супергидрофобного состояния на текстурированной поверхности, образованной монодисперсными частицами (рис.17).

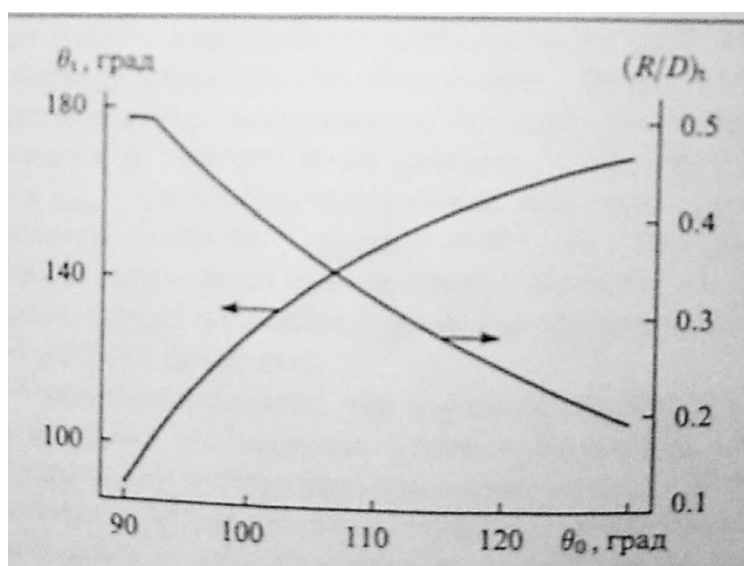


Рис.17. Зависимости отношения $(R/D)t$ и эффективного краевого угла θ_t , соответствующих переходу режима смачивания, от краевого угла Юнга

Однако требования, накладываемые при этом на угол Юнга ($\theta_0 > 113^\circ$) и на расстояние между частицами ($R/D < 0,3$), достаточно жесткие, поэтому для создания на поверхности требуемой текстуры используют специальные технологические приемы.

Иная ситуация при агрегации частиц на поверхности с образованием многомерной (многомодальной) шероховатости [22]. В простейшем случае это бимодальная текстура, полученная с использованием частиц двух видов, существенно различающихся размерами, - на поверхность наносят большие частицы, покрытые монослоем малых. При значительном увеличении коэффициента шероховатости при плотных упаковках в такой текстуре, с одной стороны, становится термодинамически невыгодной реализация гомогенного режима смачивания уже на слабогидрофобных частицах, а с другой, - уменьшается доля смоченной площади, что, в свою очередь, приводит к увеличению краевого угла в гетерогенном режиме.

Необходимо подчеркнуть, что практически для всех супергидрофобных поверхностей, на основе как неупорядоченных текстур, получаемых искусственно, так и текстур природных материалов (рис.18), характерна многомодальная шероховатость.

Для практического применения наиболее привлекательны супергидрофобные материалы, отличительной особенностью которых являются не только большие краевые углы натекания, но и малые углы соскальзывания/скатывания капли с наклонной подложки (а). Именно малость угла однозначно указывает на преобладание гетерогенного режима смачивания, при котором площадь контакта подложки с водой минимальна. Угол α в первую очередь определяется массой капли и величиной гистерезиса краевого угла, определяемого как разность углов натекания (θ_{adv}) и оттекания

$$(\theta_{rec}) \Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec}.$$

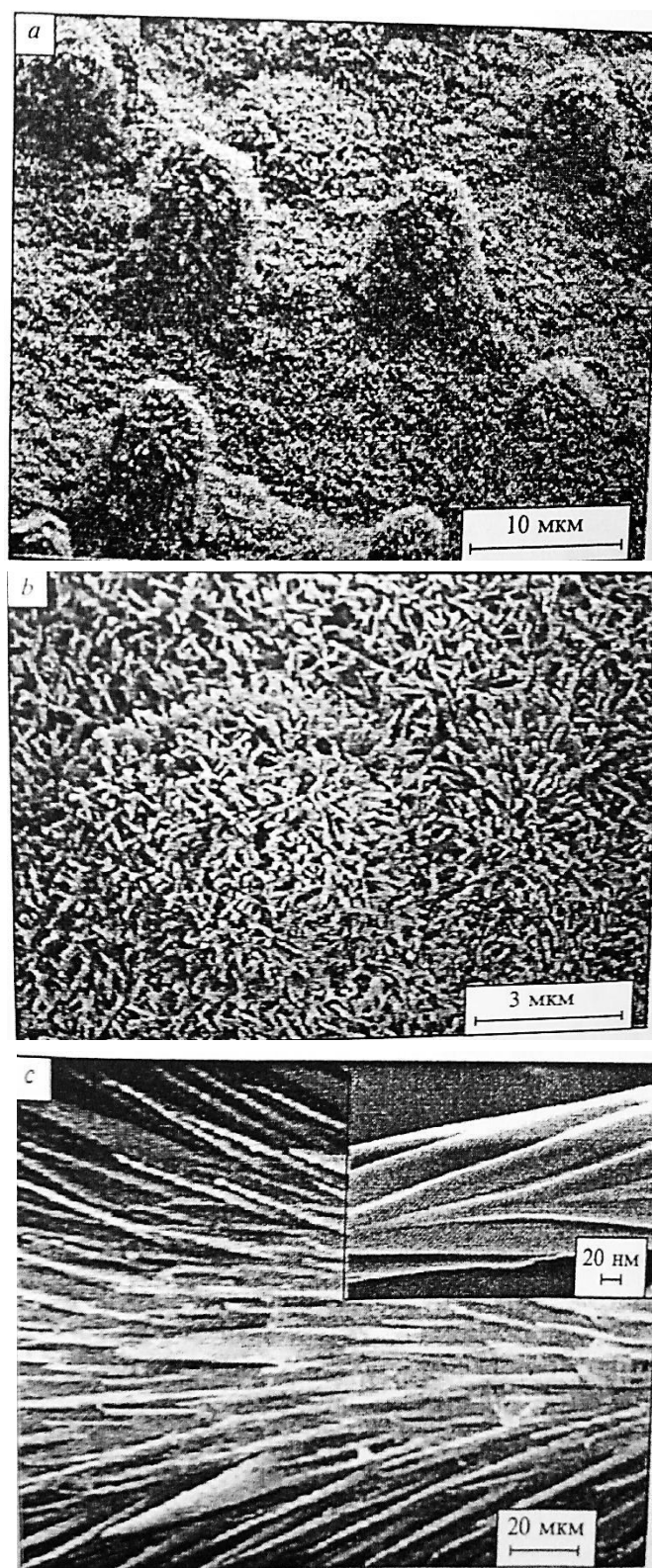


Рис.18. Текстуры поверхности листа лотоса *Nelumbo nucifera* при различных увеличениях (a, b) 46 и ножки водомерки *Gerris hemigis* (c) 31

В работе Деттра и Джонсона [23] систематически исследовано влияние шероховатости на углы оттекания и натекания (рис. 19). По данным авторов, в экспериментах гистерезис угла смачивания для поверхности, покрытой фторуглеродными восками, составлял 15° , а для парафиновых восков -8° . На начальном этапе с возрастанием шероховатости обеих поверхностей наблюдали увеличение угла натекания и уменьшение угла оттекания. В результате величина гистерезиса возрастала до 100° на фторуглеродных восках и до 85° на парафиновых. На втором этапе по достижении некоторого критического значения шероховатости поведение угла оттекания меняется: рост шероховатости сопровождается быстрым увеличением угла оттекания при одновременном существенно более медленном росте угла натекания. Наконец, для третьего этапа характерно практически постоянное значение угла натекания при небольшом увеличении угла оттекания. В результате гистерезис краевого угла достигает значений, существенно меньших, чем на гладкой поверхности, и соответствующих углам соскальзывания/скатывания в несколько градусов.

Описанный характер изменения гистерезиса краевого угла с ростом шероховатости, многократно наблюдавшийся и в более поздних работах, был связан с проявлением гомогенного режима смачивания в области уменьшения угла оттекания и гетерогенного режима в области быстрого роста θ_{rec} . Интересно, что уменьшение угла оттекания на начальном этапе от значений $>90^\circ$ до $<90^\circ$, на первый взгляд, противоречит соотношению Венцеля. Однако с позиций теории Фрумкина-Дерягина это кажущееся противоречие легко объяснить (рис.19).

Поэтому для расчета эффективного угла оттекания необходимо подставлять не значение угла оттекания $\theta_{0\text{rec}}$ на гладкой поверхности, полученное для капли, сосуществующей с пленкой, а значение угла

оттекания для капли, находящейся в квазиравновесии с более толстой пленкой. Это, в свою очередь, вызывает падение $\theta_{0\text{rec}}$ для трехфазных систем, описываемых изотермами типа 2 и 3 (см. рис.15).

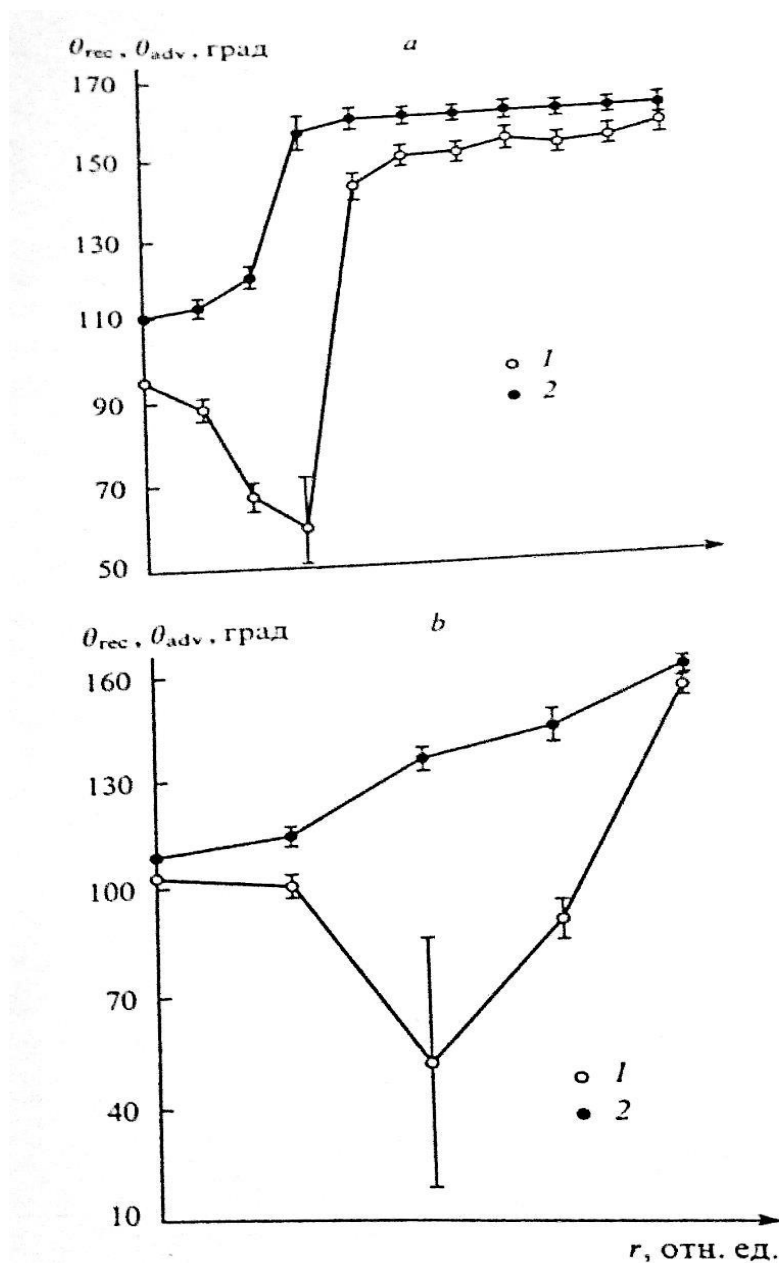


Рис.19. Влияние шероховатости на величины углов оттекания (1) и натекания (2) на поверхности, покрытой фторуглеродными (а) и парафиновыми (б) восками

Однако при переходе к гетерогенному режиму смачивания при большей шероховатости из-за отсутствия жидкости во впадинах эффективная толщина пленки жидкости, остающейся за оттекающим

фронтом, быстро уменьшается, что приводит к увеличению угла. Наконец, в случае предельно достижимых углов оттекания, соответствующих отсутствию жидкости за отступающим фронтом, различие между углами натекания и оттекания определяется лишь разностью капиллярных давлений в оттекающих/натекающих фронтах капли. При этом величина остаточного гистерезиса зависит от формы изотермы расклинивающего давления в области малых отрицательных значений Π и, как правило, очень мала.

Влияние массы капли (m) на угол соскальзывания может быть оценено следующая образом. По достижении угла наклона подложки, равного углу соскальзывания, когда равновесие капли еще не нарушено, сумма проекций на наклонную плоскость сил, действующих на каплю вдоль плоскости скольжения, должна быть равна нулю. Следовательно, проекция силы тяжести, зависящая от угла наклона подложки, будет компенсироваться суммой напряжений смачивания по линии контакта капли с подложкой. В первом приближении для этого случая выполняется соотношение, которое показывает, что угол соскальзывания уменьшается с увеличением массы капли и уменьшением гистерезиса смачивания,

$$mg \sin \alpha = \pi R \sigma_{lv} (\cos \theta_{\text{rec}} - \theta_{\text{adv}}),$$

где R - радиус контакта капли с подложкой.

Таким образом, именно малой величиной гистерезиса смачивания, связанного с переходом смачивания в гетерогенный режим, обусловлена неустойчивость капли на наклонных гидрофобных поверхностях. При экспериментальном исследовании влияния массы капли на угол соскальзывания/скатывания обнаружена анизотропия угла соскальзывания на анизотропных текстурах. При этом направление легкого соскальзывания совпадало с направлением текстуры, характеризующимся непрерывной линией контакта капли с подложкой (рис. 20).

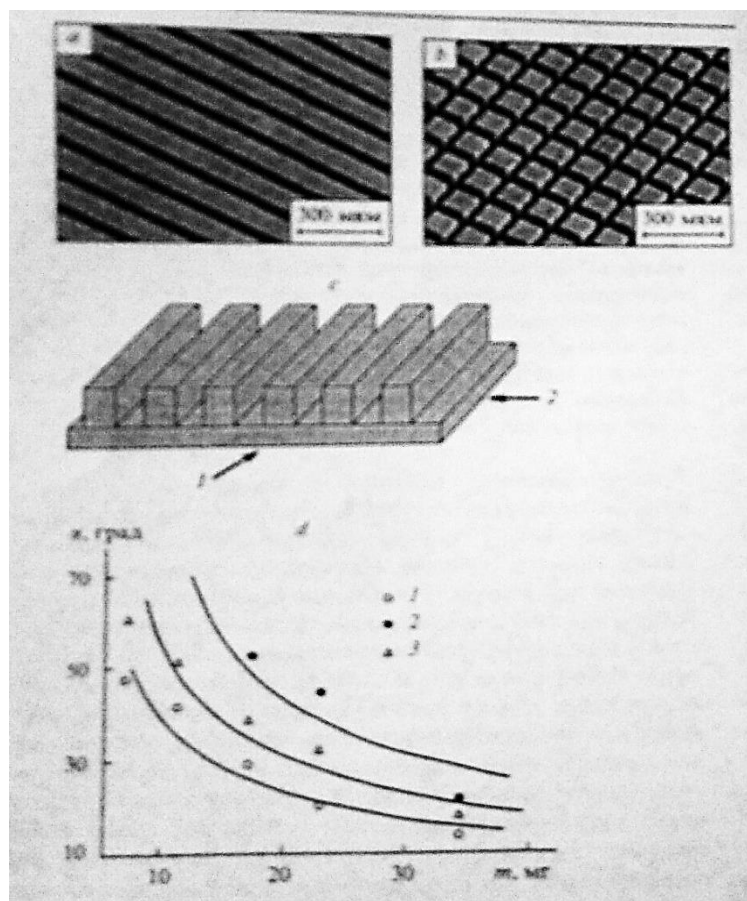


Рис.20. Изображения структуры в виде канавок (а) и столбиков (б), полученные в сканирующем электронном микроскопе: схема, иллюстрирующая направления измерений угла скатывания вдоль (1) и поперек (2) канавок (с), а также зависимости углов скатывания от массы капли m (d).

d: 1 – вдоль канавок; 2 – поперек канавок; 3 – по столбчатой структуре

Было предложено множество различных подходов к созданию поверхностных текстур, необходимых для достижения супергидрофобных свойств. В настоящее время активно используют следующие основные методы:

- нанесение толстых слоев димеров алкилкетенов методом извлечения подложки из расплава с последующей кристаллизацией покрытия и образованием фрактальной структуры;
- полимеризация покрытия из растворов с образованием губчатой фазы на различных поверхностях;

- химическое осаждение из паров упорядоченных структур с последующей обработкой гидрофобными материалами;
- плазменное травление поверхности полимеров;
- нанесение пленок сублимирующихся материалов;
- электроосаждение и электрохимическое осаждение наночастиц и пленок с последующей обработкой гидрофобными материалами;
- применение органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам, встроенных в матрицу гидрофобного материала;
- применение темплатных методов для создания шероховатости с последующим удалением темплата и обработкой гидрофобными материалами;
- контролируемое агрегирование наночастиц на поверхности, приводящее к многомодальной шероховатости, с последующей обработкой гидрофобными материалами;
- применение фотолитографических методов с последующей обработкой гидрофобными материалами;
- травление поверхности материалов с последующей обработкой гидрофобными материалами.

Рассмотрим подробнее характерные особенности различных методов на примерах некоторых из упомянутых работ.

Авторы статьи [24] для создания текстуры на поверхности кремния, покрытого оксидной пленкой, применяли метод химического осаждения углеродных нанотрубок, стимулированного плазмой. Процесс включает два основных этапа: нанесение на подложку катализатора в виде островков никеля путем расплавления тонкой никелевой пленки и выращивание на островках углеродных нанотрубок в плазменном разряде (в газовой смеси ацетилена и аммиака) постоянного тока при давлении 4 мм рт.ст. При

плазменно стимулированном химическом осаждении обеспечивается нормальная к подложке ориентация нанотрубок. Диаметр и число нанотрубок на единицу поверхности задаются размером и распределением островков катализатора, а высота пропорциональна времени осаждения. Полученная таким методом текстура достаточно однородна по распределению нанотрубок по поверхности подложки, а однородность по высоте тем лучше, чем меньше их длина (рис. 21).

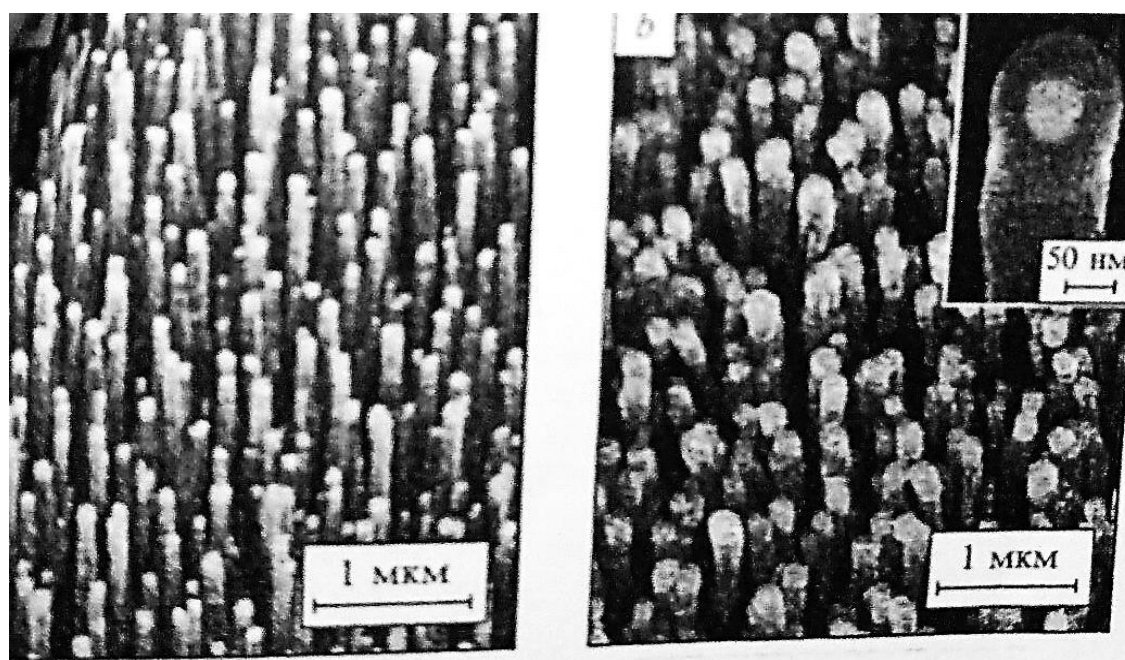


Рис. 21. Изображение поверхности, покрытой углеродными нанотрубками, в сканирующем электронном микроскопе:

***a* - негидрофобизованная поверхность, *b* - поверхность после гидрофобизации путем химического осаждения политетрафторэтилена из паров при термическом разложении гексафторпропиленоксида**

Однако значения краевых углов, образуемых каплями воды на поверхностях, текстурированных нанотрубками, колеблются в интервале от 84 до 86°. В частности, именно из-за того, что краевые углы $< 90^\circ$, при тепловом равновесии возможна конденсация воды в пространство между нанотрубками. При этом вследствие капиллярных эффектов происходит объединение отдельных трубок в пучки, что негативно сказывается на

эксплуатационных свойствах трубок. Последующая обработка поверхности углеродных трубок также выполняется на основе химического осаждения паров: при термически активированном разложении гексафторпропиленоксида образуются радикалы CF_2 , которые полимеризуются и формируют тонкий слой политетрафторэтилена на поверхности нанотрубок. В результате выполнения описанных выше процедур краевые углы натекания и оттекания на поверхностях, покрытых «лесом» гидрофобизованных нанотрубок, достигают 170° и 160° соответственно.

Интересный способ достижения супергидрофобного состояния подложек различной природы за счет плазменного травления заключался в следующем [25]. Пленку полибутадиена наносили на кремниевую (или из бромида калия) подложку из раствора в толуоле и отжигали для удаления следов растворителя. Затем образец помещали в вакуумную камеру ($2 \cdot 10^{-4}$ атм), заполненную тетрафторуглеродом, и включали электрический разряд. В результате такой обработки поверхность полибутадиеновой пленки приобретала шероховатость и одновременно происходило фторирование поверхностного слоя. Степень шероховатости зависела как от мощности разряда (рис. 22), так и от времени выдержки в разряде. Для достижения супергидрофобного состояния подложек было необходимо, чтобы среднеквадратичное значение шероховатости составляло не менее 46,5 нм. Максимальное значение краевых углов воды на такой поверхности достигало 175° , а гистерезис не превышал 1° .

Путем нанесения пленок сублимирующихся материалов с включениями диоксида титана на поверхность стекла удалось решить сразу три практически важные задачи - создать супергидрофобное состояние, сохранить прозрачность стекла с покрытием и осуществить фотокаталитическую очистку поверхности от загрязнений при

эксплуатации в атмосферных условиях.

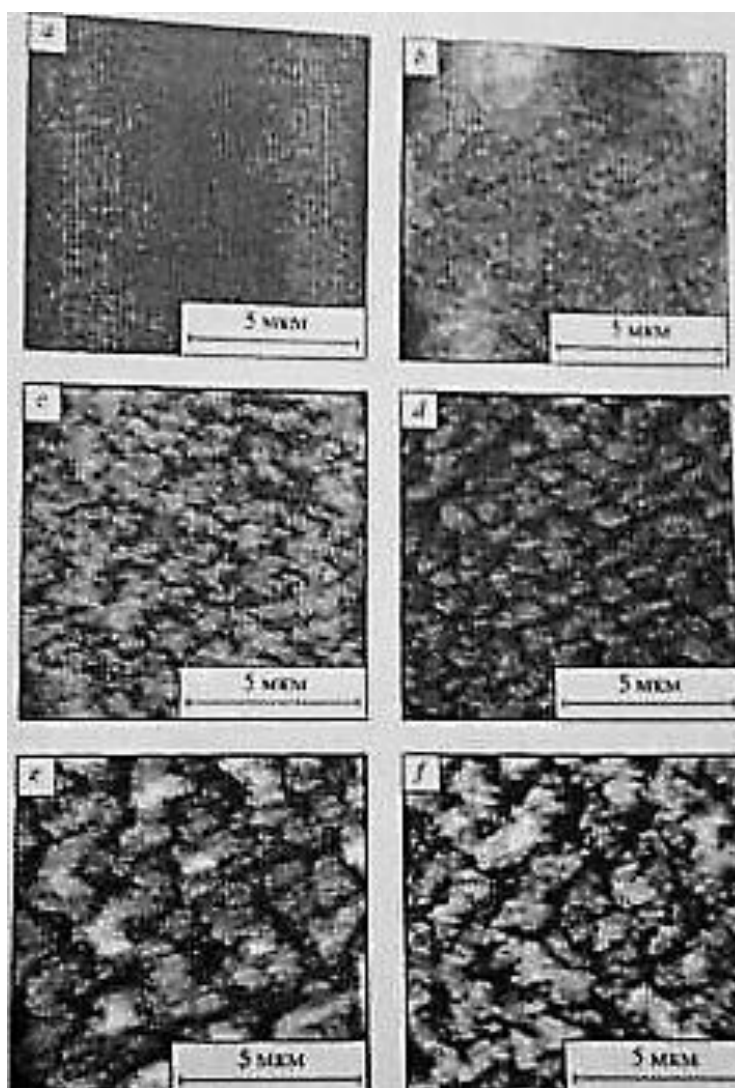


Рис. 22. Изображения в атомно-силовом микроскопе поверхности полибутадиеновой пленки после плазменного травления в течение 5 мин в атмосфере тетрафторида углерода при мощности разряда 0(*a*), 10 (*b*), 20 (*c*), 30 (*d*), 40 (*e*), 80 Вт (*f*)

Схема процесса приготовления таких гидрофобных пленок на основе гидроксида алюминия или диоксида кремния представлена на рис. 23.

Ацетилацетонат титана, продуктом термического разложения которого является диоксид титана, смешивают с порошкообразным гидроксидом алюминия или диоксидом кремния, ацетилацетонатом алюминия ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) и этанолом, в результате чего образуется

суспензия. Ультразвуковая обработка такой суспензии приводит к однородному распределению компонентов и растворению $(\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)$. Суспензию наносят на стеклянную подложку и высушивают при комнатной температуре. Получается матовое покрытие. При кратковременной тепловой обработке (500°C) подложки с покрытием происходят разложение ацетилацетоната титана, сублимация $(\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)$, а также повышается прозрачность пленки. Устанавливающийся уровень пропускания света такой системы для видимой области спектра существенно зависит как от шероховатости, достигаемой за счет сублимации, так и от концентрации диоксида титана. Процедуры нанесения, сушки и прокаливания суспензии повторяют несколько раз для достижения равномерного распределения покрытия по подложке.

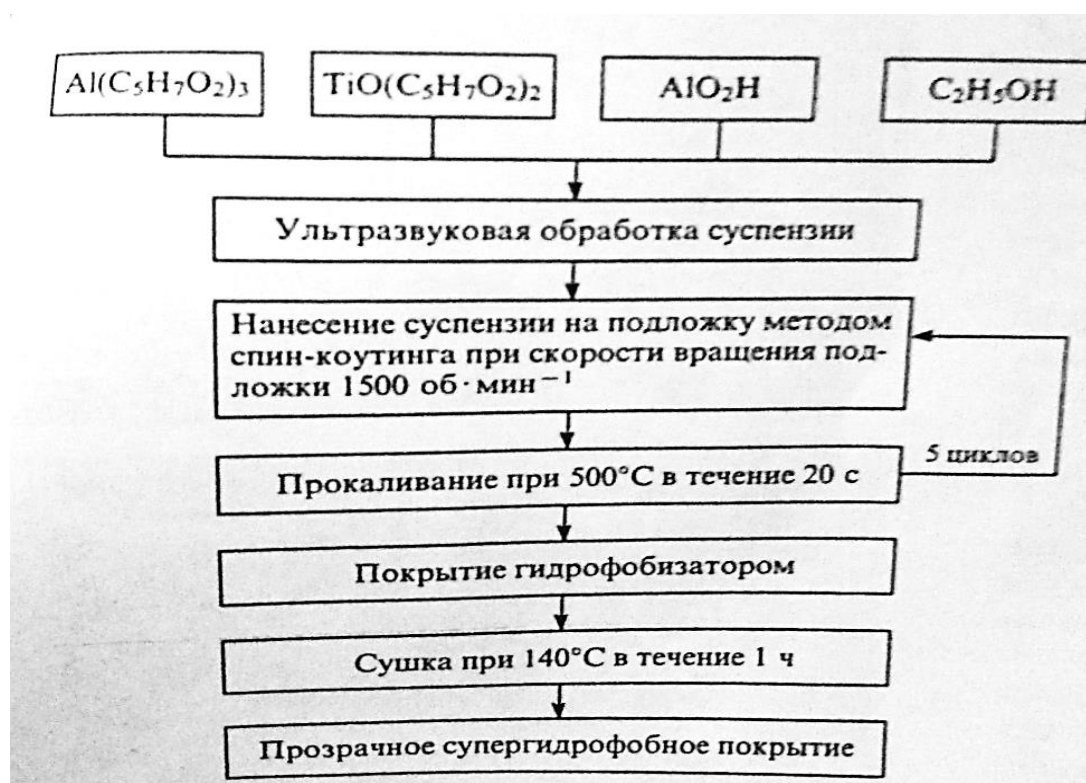


Рис. 23. Блок-схема процесса получения прозрачного супергидрофобного покрытия, содержащего диоксид титана

В целях гидрофобизации полученного покрытия образцы в течение

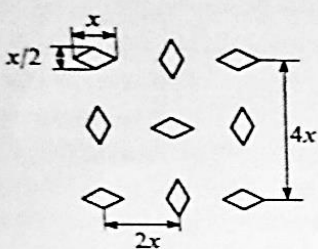
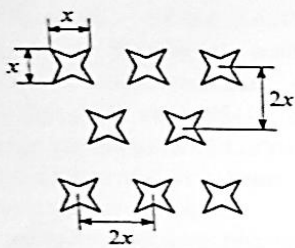
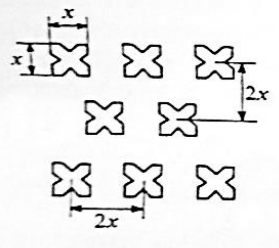
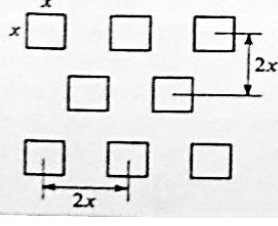
часа выдерживают в растворе гептадекафтордецилтриметоксисилана в метаноле при комнатной температуре, а затем высушивают при 140°C также в течение часа.

При исследовании полученных покрытий показано, что потеря гидрофобности при длительной эксплуатации пленок, содержащих 2 мас.% TiO_2 , незначительна, они также обладают свойством фотокаталитического самоочищения поверхности и высокой прозрачностью ($\approx 90\%$) во всей видимой области спектра.

В последние годы стали широко применять методы текстурирования поверхности с использованием шаблонов. Такой подход позволяет получать как поверхности, покрытые столбиками, так и пористые подложки с системой углублений правильной формы. Достоинством этих методов является возможность контролируемо менять не только плотность впадин/столбиков, но и варьировать их размеры. Как правило, процедура получения текстурированных поверхностей этими методами включает несколько этапов. На первом этапе на поверхность подложки наносят слой фоторезиста. Затем с помощью контактной литографической маски, полученной на принтере с высоким разрешением, либо с использованием электронного пучка на поверхности фоторезиста создают шаблон. Методом химического травления шаблон переносят на обрабатываемую подложку, при этом продолжительность и режим травления определяют высоту столбиков или глубину впадин окончательной текстуры. Чтобы получаемая текстура была гидрофобной, используют гидрофобные материалы с низкой поверхностной энергией, например, на поверхность текстурированной кремниевой подложки наносили (путем адсорбции из паров) слои метилированных или фторированных органосиланов. Краевые углы натекания на таких поверхностях достигали 176° , однако наблюдался значительный гистерезис, существенно зависевший от формы сечения

столбиков (табл. 11). Недостатком фотолитографических методов является то, что их использование ограничено малыми площадями. Кроме того, текстуры, содержащие столбики, механически непрочные, что также сужает область их применения. Структуры с углублениями механически более прочны, однако на них не достигается состояние супергидрофобности.

Таблица 11. Краевые углы на текстурированных поверхностях (столбики высотой 40 мкм различной формы) гидрофобизованных диметилдихлорсиланов

Схема расположения и форма столбиков	Параметры текстуры	Краевой угол, град	
		наступающий	отступающий
	Ромбовидные столбики с чередующейся ориентацией, $x = 8$ мкм	176	156
	Звездообразные столбики, $x = 8$ мкм	175	149
	Крестообразные столбики, $x = 8$ мкм	175	143
	Столбики с квадратным сечением		
	$x = 16$ мкм	173	134
	$x = 23$ мкм	175	146
	$x = 32$ мкм	173	154
	$x = 56$ мкм	121	67

Широко используемые в нанотехнологиях темплатные методы только начинают применять для создания супергидрофобных поверхностей материалов, например, для создания бимодальной шероховатости на стеклянных подложках. В качестве темплата использовали монослой полистирольного латекса с диаметром сферических частиц 5 мкм, который наносили на подложку из суспензии методом спин-коутинга (Spin-Coating). После капиллярной пропитки монослоя раствором ацетата серебра (AgOAc) и его последующей сушки на нижней поверхности латексных частиц появлялся тонкий слой AgOAc . При следующем медленном нагреве и выдержке в течение 3 ч при 360°C происходили термическое разложение AgOAc с образованием наночастиц серебра и их спекание, при этом темплат удалился. Полученная структура (рис.24) обладает бимодальной шероховатостью с характерными размерами наночастиц серебра 150 нм (средний размер) и 5 мкм. Краевой угол воды на такой текстурированной поверхности после нанесения монослоя гексадекантиола достигал 169° .

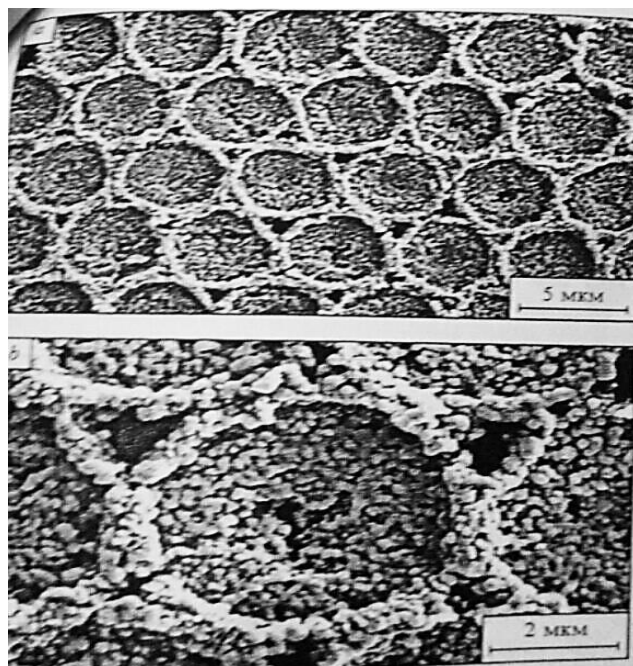


Рис.24. Изображения в электронном микроскопе пленки из наночастиц серебра с бимодальной шероховатостью при различных увеличениях

Рассмотрим более подробно широко распространенный метод получения супергидрофобных покрытий, основанный на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам. В качестве наполнителей используют частицы оксида кремния, стеклянные шарики, фторидные латексы, полистирольные латексы и углеродные нанотрубки. После нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды такие частицы либо самоорганизуются на поверхности в монослой, либо агрегируют с образованием би- или многомодальной шероховатости. На поверхность больших частиц наносили пленку с эпоксигруппами, а поверхность более мелких частиц покрывали аминогруппами. В результате реакции между эпокси- и аминогруппами происходило ковалентное связывание малых частиц с поверхностью больших. Полученные частицы осаждали из дисперсии в этаноле на подложку из алюминия, покрытую пленкой, содержащей эпоксигруппы, при этом формировалась бимодальная шероховатость. Вследствие взаимодействия непрореагировавших аминогрупп на поверхности малых частиц теперь уже с композитными частицами происходило ковалентное связывание последних с поверхностью эпоксипокрытия подложки. При последующей вулканизации эпоксидной пленки частицы внедряются в эпоксиматрицу, а за счет связывания с поверхностью моноэпоксифункционализованного полидиметилсилоксана обеспечивается гидрофобизация полученной текстуры.

Авторы работы [22] применяли частицы оксида кремния с первичным диаметром 16 нм. При нанесении таких частиц из дисперсии в гексане в присутствии диметилдихлорсилана на поверхность стеклянной подложки происходила их агрегация. Вид агрегатов существенно зависел от структуры подложки. Так, на гладкой поверхности образовывалась

островковая пленка из агрегированных частиц, а после предварительной шлифовки поверхности получалось однородное распределение агрегированных частиц по поверхности подложки с двумя характерными масштабами шероховатости – 0,2-1 мкм и 40-80 нм. Для гидрофобизации полученной текстуры на поверхность наносили полимерную пленку промышленного фобизатора FC735, представляющего собой смесь фторакрилатного полимера и фторалкилэфиров. Необходимо отметить, что только в случае однородного распределения агрегированных частиц по поверхности подложки удавалось достичь супергидрофобного состояния подложки с углом натекания 170° и гистерезисом, не превышающим 2° . Перспективность методов получения супергидрофобных покрытий, основанных на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением по размерам частиц, обусловлена прежде всего относительной технологической простотой нанесения покрытий на большие площади. Кроме того, возможно применение композитных составов, при этом можно не только придать гидрофобность поверхностной текстуре, но и химически связать ее с поверхностью подложки, вследствие чего повышается устойчивость гидрофобных покрытий в условиях эксплуатации.

Многочисленные эксперименты показали, что поверхностная энергия и смачиваемость зависят не только от химического строения поверхности и ее текстуры. В значительной степени проявляется зависимость краевого угла от ориентации молекул на поверхности и степени их упорядочения. Для нанесения гидрофобизирующих монослоев чаще всего используют следующие методы: дип-коутинга (Dip-Coating), спинкоутинга, адсорбции из растворов или паров и испаряющейся капли.

Метод дип-коутинга, или погружения, заключается в предварительном погружении и последующем извлечении образца из

раствора, содержащего фобизирующий агент либо дисперсию гидрофобных частиц. При нанесении покрытия из раствора его равномерность по толщине определяется возможностью поддержания постоянной скорости погружения и извлечения подложки, в то время как толщина покрытия зависит от скорости движения отступающего (наступающего) мениска жидкости, концентрации гидрофобизирующего агента и вязкости раствора. Помимо указанных выше факторов при нанесении покрытий из дисперсий важное значение имеет также и диаметр частиц. Наконец, качество и структура покрытия в значительной степени определяются характером взаимодействия гидрофобизирующих компонентов (гидрофобизованных частиц дисперсии) с подложкой, с растворителем и между собой.

В методе спин-хоутинга или центрифугирования капли раствора (либо дисперсии) на вращающейся подложке, для получения однородного по толщине покрытия большое значение имеют частота вращения и вязкость раствора. Кроме того, немаловажную роль играет летучесть растворителя (дисперсионной среды), определяющая как равновесность структуры покрытия, так и его однородность по толщине и составу.

Метод адсорбции из растворов или паров используют в основном для получения монослойных гидрофобных покрытий, например на основе самоорганизованных монослоев. Качество покрытия, его пространственная однородность и шероховатость подложки с покрытием во многом зависят от используемого растворителя, присутствия воды в растворителе, на поверхности и в окружающей атмосфере, температуры и предварительной обработки поверхности подложки. Значение краевого угла, которого можно достичь на той или иной поверхности за счет адсорбции гидрофобизирующего монослоя, в большой мере зависит от плотности и правильности упаковки монослоя. Обычно самоорганизованные монослои имеют множество структурных дефектов, понижающих гидрофобность. В

работе [26] предложен метод получения механически организованного монослоя на относительно гладкой поверхности, краевой угол смачивания которого достигал 130°C . Схему предложенной процедуры иллюстрирует рис. 25. Подложку из полидиметилсилоксана (ПДМС) (1) предварительно растягивают (2) и выдерживают в озоне, при этом она подвергается УФ-облучению для создания на поверхности гидроксильных групп (3). На следующем этапе (4) на поверхность путем адсорбции из паровой фазы наносится самоорганизующийся монослой хлорсилана. После снятия напряжений на подложке (5) образуется плотноупакованный монослой привитых молекул с числом структурных дефектов, значительно меньшим, чем в самоорганизованном монослое на подложке, не подвергавшейся первичному растяжению. Полученное таким образом покрытие имеет самый высокий угол смачивания водой для гладкой поверхности.

Метод испаряющейся капли наиболее быстрый и простой, его можно использовать для грубой оценки свойств покрытия. Он заключается в нанесении капли раствора (дисперсии) с гидрофобным агентом на поверхность подложки, которая самопроизвольно растекается. Пленки, получаемые таким методом, как правило, неоднородны по толщине и составу даже в случае полного смачивания подложки раствором или дисперсией. При этом, как и в перечисленных выше методах, свойства получаемого покрытия зависят от состояния поверхности, используемого растворителя, температуры и влажности, тем не менее технологическая простота метода в ряде случаев оказывается определяющей, поскольку можно быстро подобрать состав, растворитель, температуру и т.д. при разработке новых покрытий.

Покрывтия, полученные рассмотренными выше методами, как правило, различаются не только по толщине, но и по степени

упорядочения и ориентации молекул. Это, в свою очередь, отражается на значении краевого угла Юнга. Так, при нанесении алкантиолов на поверхность золота методом адсорбции из растворов краевой угол на покрытии может достигать $115-116^\circ$, в то время как при использовании для этой же цели дип-коутинга значение данного угла составляет лишь $100-110^\circ$. Значения краевых углов на монослоях фторированных хлорсиланов, нанесенных разными методами, также варьируются от 100 до 114° . Анализ экспериментальных данных по краевым углам, полученным на гидрофобизованных текстурированных подложках, показал, что небольшие вариации угла Юнга не препятствуют получению на текстурах с многомодальной шероховатостью эффективных краевых углов, превышающих 150° . Однако для обеспечения малых углов скатывания капель с таких гидрофобных поверхностей необходимо в каждом случае подбирать метод нанесения, обеспечивающий химическую и структурную однородность покрытия. Другим необходимым требованием к гидрофобизирующим покрытиям является их химическая стойкость и стойкость к истиранию, поскольку именно эти свойства обеспечивают долговечность покрытий при эксплуатации.

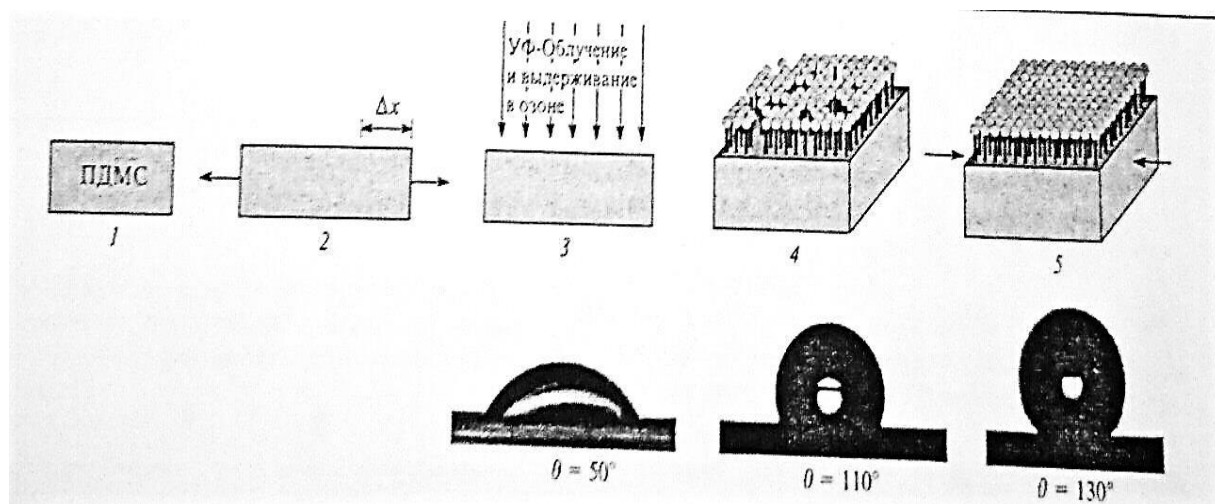


Рис.25. Схема получения механически организованного монослоя 1-5 – см. текст

Чрезвычайно важное значение при оценке потенциальных областей применения гидрофобных и супергидрофобных материалов имеет их способность сохранять гидрофобность в условиях эксплуатации. При этом старение и деградация (потеря гидрофобных свойств), очевидно, будут определяться как свойствами самого покрытия и особенностями эксплуатации, так и характером его взаимодействия с окружающей средой.

Одна из причин потери гидрофобности при эксплуатации материалов на открытом воздухе связана с атмосферными загрязнениями. Как правило, в результате осаждения на поверхности пыли и химических веществ органической природы значительно усиливается ее гидрофильность. Для снижения этого эффекта в гидрофобизирующие покрытия, наносимые на стекла зданий, предложено добавлять диоксид титана, который проявляет фотокаталитическую активность: под действием УФ-излучения в присутствии TiO_2 органические остатки окисляются до CO_2 . Испытания покрытий с различным содержанием диоксида титана и условиях города Токио на 20-метровой высоте от уровня земли в зимний период показали, что в присутствии малых добавок TiO_2 (порядка 2 мас.%) деградация исходных покрытий, вызываемая загрязнениями, значительно замедляется, а в присутствии больших - ускоряется (рис. 26). При этом для оптимальной концентрации TiO_2 краевой угол воды за 75 суток уменьшается от 150° до 140° , а для гидрофобного покрытия без добавок TiO_2 —от 148° до 100° . Гидрофобизацию поверхности можно проводить путем выдерживания образца в плазме тетрафторуглерода. Были изучены образцы двух типов: ПДМС, очищенный от наполнителей центрифугированием, и ПДМС со значительным количеством кварцевого наполнителя. Выдерживание в плазме приводило к гидрофобизации поверхности за счет фторирования и одновременного увеличения шероховатости. При времени выдержки ≤ 15

мин на поверхности ПДМС появлялся слой, содержащий группы C_mF_n , ($m > 1$) или CF_xH_{3-x} , ($0 < x < 3$), при этом поверхностная энергия значительно понижалась. Старение такой поверхности на воздухе изучали с использованием элементного анализа (таблица 12). Так, было обнаружено, что при длительном хранении образцов содержание углерода и кислорода возрастает, фтора падает, а кремния практически не изменяется. После 5 недель выдержки на воздухе атомная концентрация фтора составляла 93% от начального количества в образцах с наполнителем и 89 % в образцах без наполнителя. Менее значимую потерю гидрофобности тефлоноподобной поверхности с кварцевым наполнителем авторы связали с жесткой фиксацией фторсилановых групп на поверхности наполнителя.

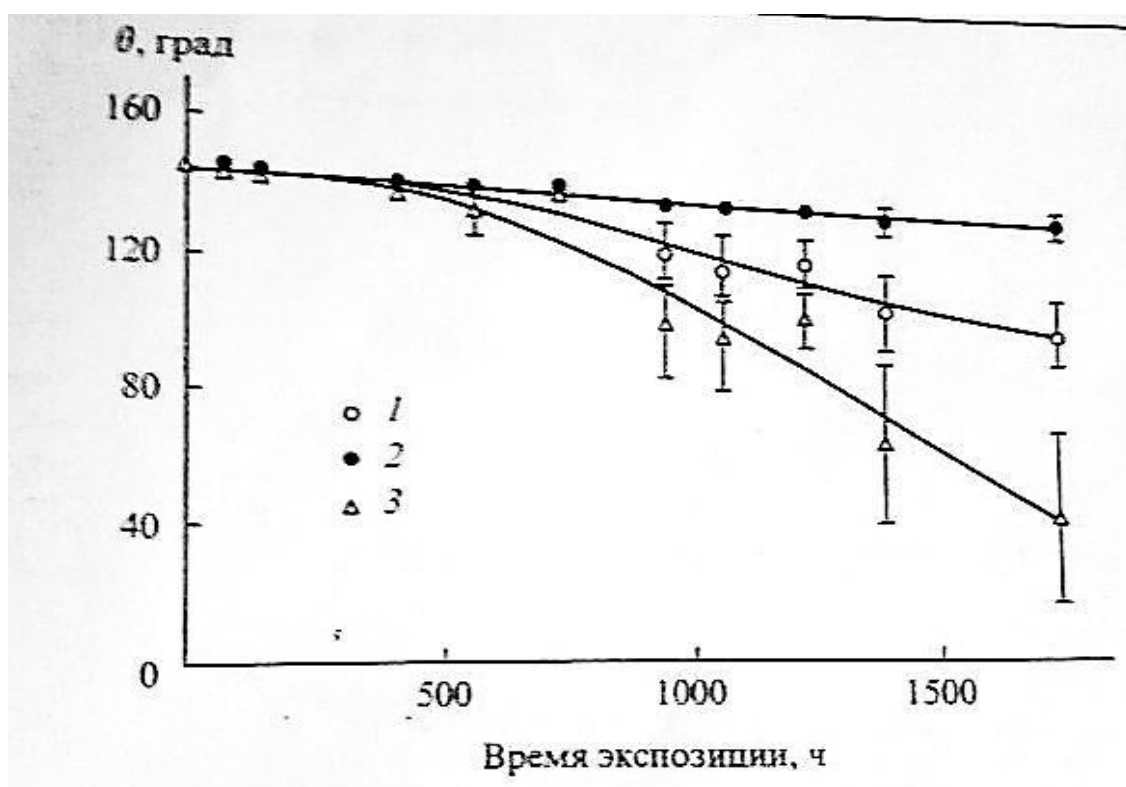


Рис.26. Изменение краевого угла на поверхности, покрытой композитной гидрофобизирующей пленкой из оксидов алюминия и титана, в зависимости от времени экспозиции пленки в атмосферных условиях. Содержание TiO_2 , мас. %:
1-0 , 2-2, 3-20

Таблица 12. Элементный состав (в %) поверхности после травления образца полидиметилсилоксана в течение 15 мин в плазме тетрафторуглерода и последующей выдержки на воздухе

Время выдержки	ПДМС с кварцевым наполнителем				ПДМС без наполнителя			
	C	Si	O	F	C	Si	O	F
Свежепри- готовлен- ный образец	18.7	5.8	10.8	64.7	18.9	4.8	18.8	57.5
5 сут.	19.7	5.9	11.2	63.2	21.2	5.2	19.5	54.2
15 сут.	19.3	6.5	12.0	62.2	22.4	5.3	19.6	52.7
35 сут.	20.9	6.4	12.4	60.3	23.7	5.3	20.1	50.9

Старение супергидрофобных противокоррозионных покрытий различного состава на поверхности углеродистой стали исследовали авторы работы [27]. Для обеспечения противокоррозионных свойств и задания рельефа на поверхность стального образца наносили либо слой Ni- P- композита, либо фосфатную пленку сложного состава, далее методом дип-коутинга на противокоррозионный слой наносили раствор гидрофобизирующего агента, содержащего фторидный латекс, и проводили термическую обработку в течение 1-2 ч при температуре 150-200°C. Краевые углы на свежеприготовленных покрытиях на основе фосфатной пленки составляли 155-168°; при хранении в лабораторных условиях они незначительно изменялись. Так, угол смачивания на таких пленках за 45 дней уменьшился на $\approx 3^\circ$, угол скатывания существенно увеличился - с 2-3 до 15-20°. При выдерживании тестируемых покрытий в воде обнаружено уменьшение краевого угла на 4° за 24 ч и на 6° за 48 ч. Угол скатывания за 48 ч увеличился на 2°. Что касается устойчивости и коррозии, то и по

результатам теста на водную эррозию, и по характеру взаимодействия образцов с 0,5%-ным раствором NaCl разработанные покрытия с супергидрофобным поверхностным слоем существенно превосходили покрытия без гидрофобного слоя.

Путем нанесения на различные материалы текстурированного покрытия на основе наночастиц оксида кремния, обработанного фтороксиаминосиланами, можно создать супергидрофобную поверхность с многомодальной шероховатостью (рис.27).

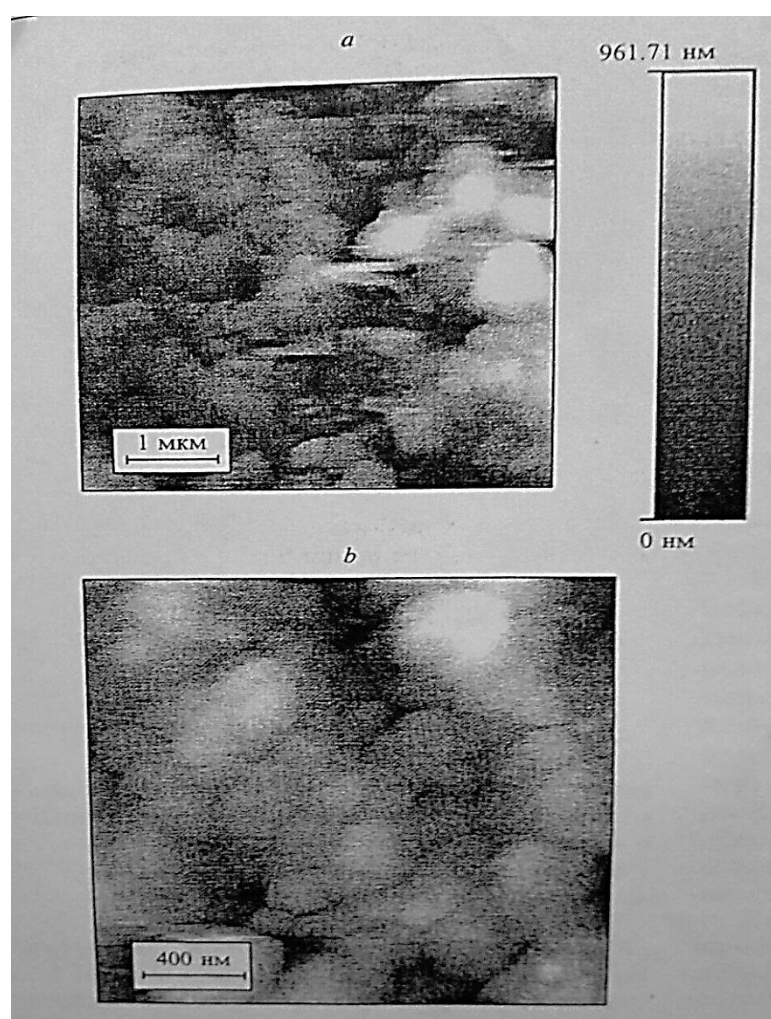


Рис.27. Изображения в атомно-силовом микроскопе при разных увеличениях поверхности супергидрофобного покрытия, полученного осаждением из дисперсии аэросила на подложку из силиконовой резины с последующей гидрофобизацией фтороксиаминосиланами

При тестировании этих покрытий на сохранение супергидрофобных свойств установлено, что при хранении в атмосферных условиях в течение 60 дней краевой угол уменьшился со 158 до 156°, значение угла скатывания капли сохранялось равным $\approx 5^\circ$. На основании результатов изучения динамики потери гидрофобности при длительном контакте с водой можно заключить, что полученное покрытие обеспечивает углы смачивания $> 150^\circ$ и полностью защищает поверхность от проникновения воды в течение 10-15 ч. Однако и при более длительном нахождении в воде гидрофобность поверхности мало меняется. Так, в течение 48 ч краевой угол на полученном покрытии уменьшился на 18° . При тестировании этих же покрытий в солевых, слабокислых и слабощелочных растворах выявлены незначительные изменения степени гидрофобности в течение 2-4 ч непрерывного контакта с раствором (рис. 28).

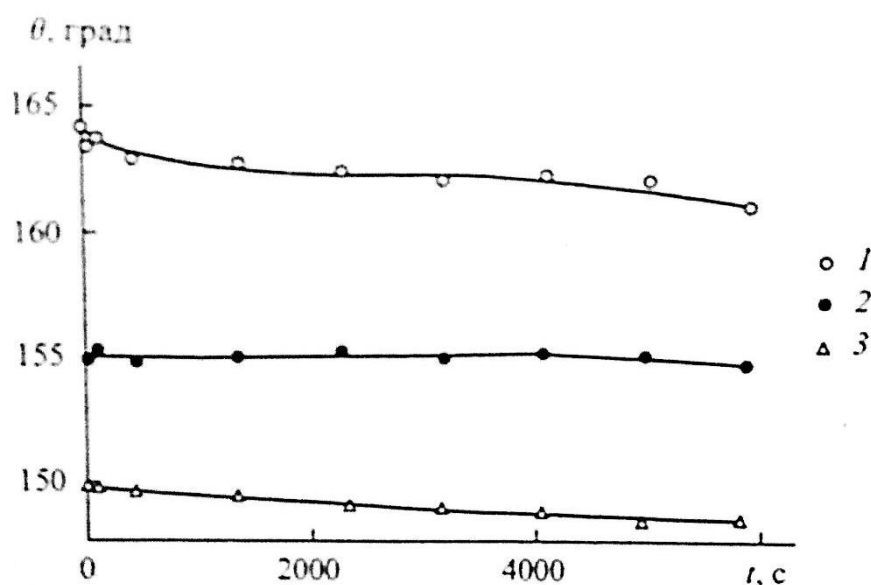


Рис.28. Динамика изменения краевого угла капель водных растворов на поверхности с текстурированным супергидрофобным покрытием: 1 - щелочной раствор с pH 7,45; 2 – 0,5 М раствор NaCl; 3 - кислый раствор с pH 6

Следует отметить, что при длительном контакте гидрофобного покрытия с водой наблюдается их взаимодействие, интенсивность которого зависит от химической структуры гидрофобизирующего агента. Поэтому необходимым условием увеличения долговечности гидрофобного покрытия является минимизация площади его контакта с жидкостью. Последнее обеспечивается при гетерогенных режимах смачивания.

За счет обработки поверхности спутниковых антенн супергидрофобными покрытиями значительно снизилась адгезия снега к металлической поверхности антенн и, как следствие, уменьшилось число случаев нарушения спутниковой связи.

С применением специальных структурированных покрытий на микроситах создано эффективное устройство для разделения водной и масляной фаз. Принцип действия таких сит основан на использовании существенно различающихся краевых углов, образуемых водой и маслом на поверхности сита. Так, для воды угол натекания $> 156^\circ$, а угол скатывания $\approx 4^\circ$. В то же время по отношению к маслу поверхность оказывалась олеофильной. Водно-масляная эмульсия в таком сите быстро разделялась, так как капли масла, протекая через отверстия сита, оказывались в нижнем резервуаре.

Из текстильных волокон с наноструктурированной поверхностью можно производить водозащитную одежду на хлопковой основе, а также выпускать галстуки и рубашки, обладающие свойством самоочищения [28].

Очень эффективным оказалось применение супергидрофобных покрытий в электроэнергетике. Например, при использовании проводов линий электропередачи, покрытых супергидрофобными пленками, значительно снизился шум, связанный с коронными разрядами, вызываемыми водными каплями на поверхности проводников.

Разработаны специальные гидрофобные покрытия с многомодальной шероховатостью для поверхности силиконовых изоляторов высоковольтных линий электропередачи, позволяющие значительно снизить интенсивность взаимодействия материала изолятора с атмосферными осадками и, следовательно, уменьшить токи утечки по поверхности таких изоляторов.

Кратко остановимся на применении материалов в качестве адаптивных материалов, которые изменяют свои свойства под влиянием внешних воздействий. Химические свойства и смачивание текстурированных гидрофобных материалов могут меняться под действием облучения, электрического поля, термообработки, обработки растворами, в результате изменения pH.

Обратимое изменение свойств поверхности по отношению к смачиванию под воздействием УФ-облучения от супергидрофобной к супергидрофильной (рис. 29), обнаруженное для оксидов цинка, титана, олова, вольфрама, было использовано специалистами фирм «PPG Industries» и «Pilkington» для создания самоочищающихся стекол. При самоочистке реализуются два механизма. Днем под воздействием УФ-излучения происходит, с одной стороны, фотокаталитическое разложение органических загрязнений, а с другой - гидрофилизация поверхности за счет инициированной излучением дополнительной адсорбции молекул воды. С таких поверхностей грязь смывается либо при выпадении осадков, либо при искусственном орошении. После выдержки поверхности в темноте в течение некоторого времени восстанавливается ее супергидрофобное состояние и начинает действовать второй механизм, связанный с захватом загрязнений, имеющих слабую адгезию к стеклу, каплями воды, скатывающимися по супергидрофобной поверхности. При этом, например в случае гладкой поверхности ZnO, под воздействием

излучения краевой угол уменьшается от 109 до 10°, в не текстурированной поверхности - от 163 до 0°.

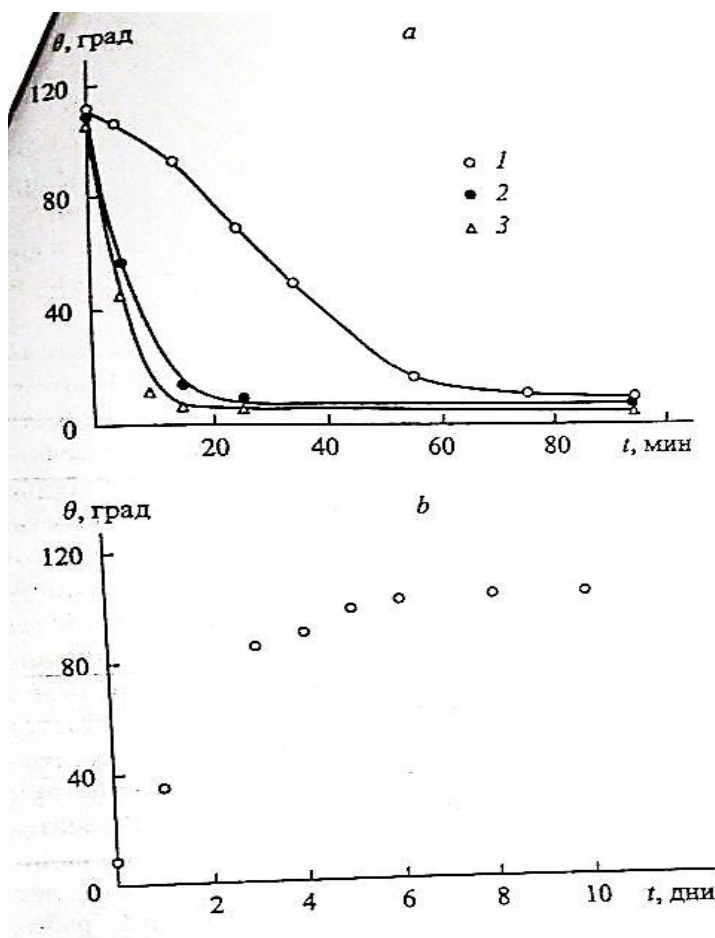


Рис.29. Изменение краевого угла смачивания на поверхности ZnO под действием УФ-облучения мощностью 0,1 (1), 2,0 (2) и 50 мВт · см⁻² (3) (а) и при выдержке облученных образцов в темноте (b)

Интересное применение нашло фотоперключаемое смачивание во флюиде и в органическом синтезе управляемое облучением. Макроскопическое движение малых капель жидкости по фоточувствительной поверхности используется для доставки компонентов в зону реакции. Свойство фоточувствительности поверхности придавал монослой на основе производных азобензола. Облучение поверхности УФ-светом с длиной волны 360 нм вызывает фотоизомеризацию с увеличением доли цис-изомеров, которые обеспечивают гидрофилизацию поверхности. Облучение голубым светом с длиной волны 436 нм вызывает переход от

цис- к транс-изомеру, вследствие которого поверхность возвращается в гидрофобное состояние. Если на такую поверхность поместить каплю размером в несколько миллиметров и создать асимметричное по длине волны облучение, то за счет разности поверхностных энергий по периметру капля будет двигаться. Таким движением можно управлять с высокой точностью.

Еще одно применение фотопереключаемого смачивания предложено в работе [29]. Поверхность мембран из нанопористого алюминия модифицировали смесью спиропирана и гидрофобных молекул. Необлученная мембрана содержала е=спиропиран в неполярной форме, обеспечивающей несмачивание такой мембраны водными растворами. Под воздействием УФ-облучения спиропиран переходит в полярную мероцианиновую форму, при этом молекулы воды и растворенных ионов могут проходить сквозь мембрану. Таким образом, мембрана действует как фоточувствительный затвор, переключающий транспорт воды и ионов, а также меняющий ионную проводимость.

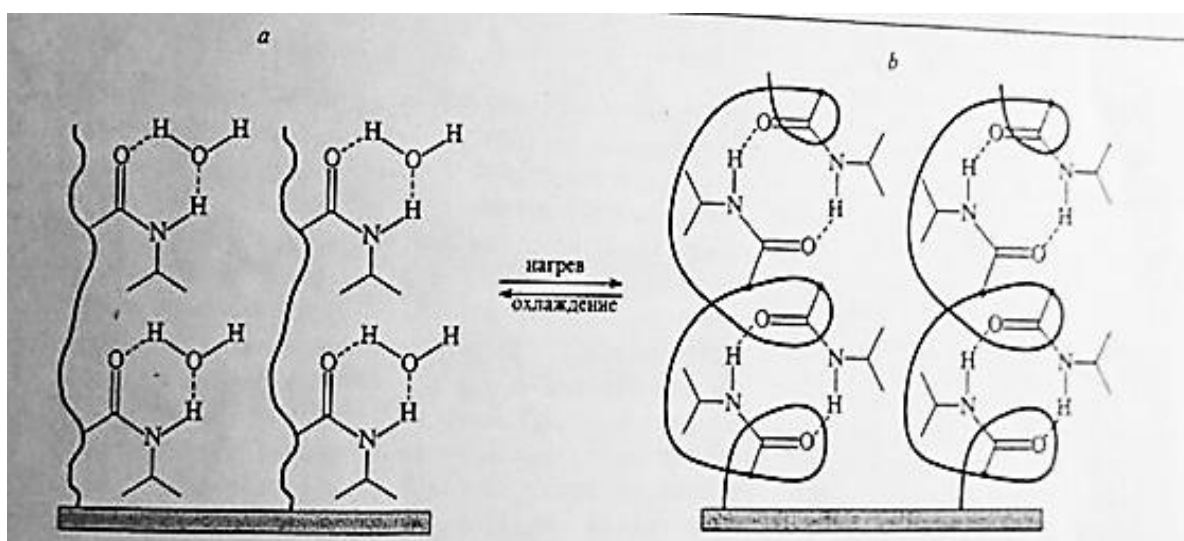


Рис.30. Обратимый конформационный переход с образованием вытянутых (а) и спиралевидных (b) конформаций цепочек поли- (N-изопропилацетамида) при нагреве и охлаждении

Для борьбы с биообрастанием поверхностей может быть использовано температурно-переключаемое смачивание, наблюдающееся в ряде систем, имеющих нижнюю критическую температуру растворения. Наиболее изученным полимером, обладающим этим свойством, является поли-(N-изопропилацетамид) (PNIPAAm). Переход смачивания связывают с изменением конформации молекул PNIPAAm, привитых к поверхности (рис 30). Показано, что такой конформационный переход при повышении температуры вызывает изменение угла смачивания поверхности, покрытой PNIPAAm, с 63 до 93°. Путем нанесения текстуры в виде канавок микрометрового размера можно добиться перехода от супергидрофобности к супергидрофильности с очень малым гистерезисом смачивания. Система выдерживает многократное переключение режимов смачивания без деградации покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцева Е.И. Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол. // Российский химический журнал. 2003, т. XLVII, №4, С. 26-31.
2. Орлов Н.Ф., Андросова М.В., Введенский Н.В. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. М.: Легкая индустрия, 1986, 239 с.
3. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
4. Музафаров А.М. Новые горизонты элементоорганики. ИНЭОС готов к технологическому прорыву. // Аналитика, 2016, т. 27, №2, С. 10-17.
5. Молотова В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978, 112 с.
6. Солдатов М.А., Камшина А.А., Шереметьева Н.А., Серенко О.А., Музафаров А.М. // Тезисы XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», М., ИНЭОС РАН, 28 июня – 1 июля 2015, С.71.
7. Стукалова М.В., Касонович Ю.Н., Пахомов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. // Тезисы Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», М., ИНЭОС РАН, 2015, С.143.
8. Борисова М.И., Измайлов Б.А., Сафонов В.В., Васнев В.А., Радловская Е.Н. // Журнал прикладной химии. 2009, т. 82, вып. 11, С. 1865-1868.
9. Агина Е.В., Кирикова М.Н., Борщов О.В., Сизов А.С., Бессонов А.А., Пономаренко С.А. // Тезисы Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». М.: ИНЭОС РАН, 2015, С.70.

10. Сафонов В.В. Защитные и полимерные покрытия. Ч.1. 2014.
11. Вонков М.Г., Макарская В.М., Аппретирование текстильных материалов кремнийорганическими мономерами и олигомерами. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1978, 79 с.
12. Измайлов Б.А. Синтез и свойства волокнистых сорбентов с привитыми наноразмерными органосилоксановыми полимерными покрытиями, содержащими полимексообразующие аминотриэтилфосфоновые лиганды // Вестник МГТУ, 2009, С.55-58.
13. Лысачков А.И., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шибает В.П. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2007, № 12, С.2325-2331.
14. Измайлов Б.А., Васнев В.А., Кештов М.Л., Краюшкин М.И., Шимкина Н.Г., Барачевский В.А., Дунаев А.А. // ВМС, серия А, 2009, т. 51, № 6, С.1-6.
15. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии, 2008, т.77, № 7, С. 619 – 638.
16. Young T., Philos. Traus, R. Soc. Zoudor, 1805, т.95, P.65.
17. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
18. Emelyanenko A.M., Boinoqich Z.B. The Bth Anteruatiinne Conference on Syrface Forces (Boorof of abstacts), Moscow, 2006, P.43.
19. Patanraz N.A. Zangmuir, 2003, v.19, P.1249.
20. Marmur A. Zangmuir, 2006, v. 22, P.1400.
21. Yoshimitsu Zn., Narajama A., Watrnabe T., Hashimoto K. Zangmuir, 2002, v. 18, P. 5818.
22. Ferrari M., Ravera F., Ziggieri Z. Appl. Phys. Zett, 2006, v.88,

P.203125.

23. Dettre R.H., Jonson R.R. Jr An «Contact Angle, Wettability and Adgesion» (Advances in chemical Socicty, Washington, DC, 1963, P.136.

24. K. KS. Ziu and ofh. Nano Zett, 2003, v.3, P.1701.

25. Woodward I., Schofield W.C.E., Roucoules V., Badyal J.P.S. Zangmuir, 2003, v.19, P.3432.

26. Genzer J., Efimenko K. Science, 2000, v.290, P.2130.

27. Zhy L., Jin Y. Appl. Surf Sci, 2007, v.253, P.3432.

28. Cyzanosri D. Nature (London), 2001, v.414 , P.240.

29. Vlassiour I., Park C.D., Vail S.A., Gust D., Smirnov S. Nano Lett, 2006, v.6, P.1013.

Валентин Владимирович Сафонов

**СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Научное издание

Подготовка макета к печати
Николаева Н.А.

На обложке использовано изображение с сайта kak.znate.ru

Подписано в печать 20.09.18 Формат бумаги 60х84/16
Бумага множ. Усл.печ.л. 10 Заказ № 1476-Н Тираж 500

Редакционно-издательский отдел РГУ им. А.Н. Косыгина
115035, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО РГУ им. А.Н. Косыгина