

Лекция №2.  
Кремнийорганические  
модификаторы

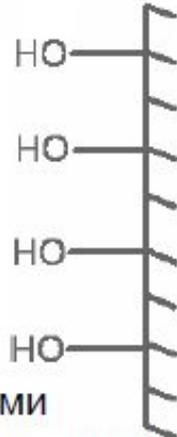
# Необходимость наличия активных центров на поверхности частиц (субстратов)

Подходящие субстраты обладают активными

**-ОН группами:**

- стекло
- керамика
- алюминий
- сталь
- фосфатированная сталь
- полимеры

- с активными -ОН группами
- напр., обработанные коронарной плазмой



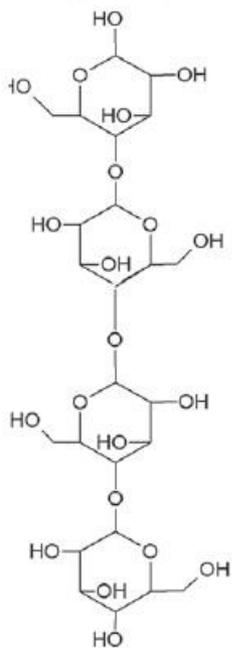
Расчет содержания силанов для создания монослоя на частицах

Средний размер частиц (мкм)	массовое содержание силана
<1	1.5%
1-10	1.0%
10-20	0.75%
>100	0.1%

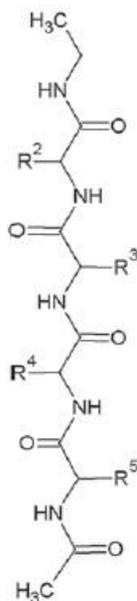
Эффективность использования силанов

субстрат (материал)
Silica
Quartz
Glass
Aluminum (AlO(OH))
Alumino-silicates (e.g. clays)
Silicon
Copper
Tin (SnO)
Talc
Inorganic Oxides (e.g. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Steel, Iron
Asbestos
Nickel
Zinc
Lead
Marble, Chalk (CaCO <sub>3</sub> )
Gypsum (CaSO <sub>4</sub> )
Barytes (BaSO <sub>4</sub> )
Graphite
Carbon Black

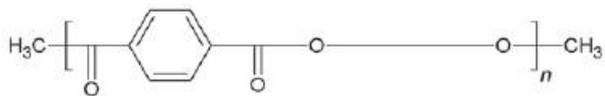
# Модификация тканей



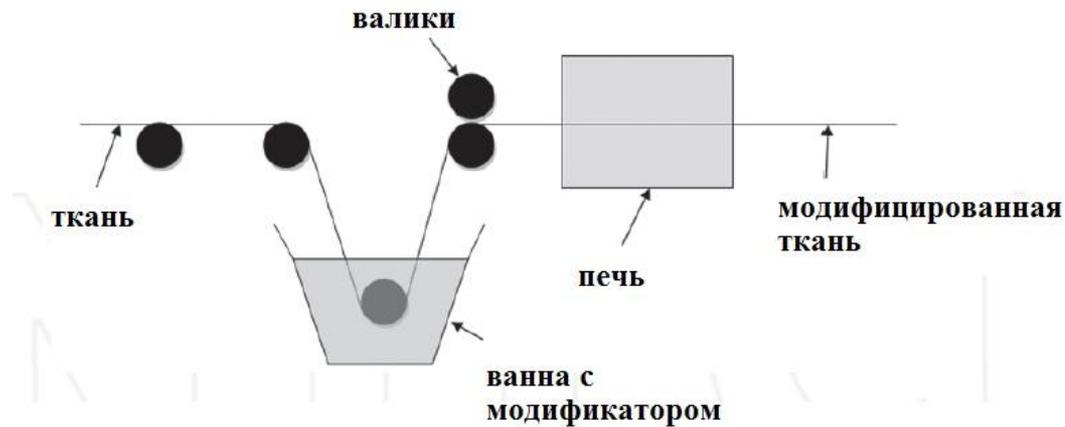
целлюлоза



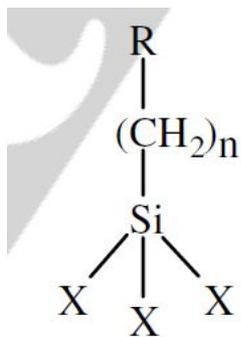
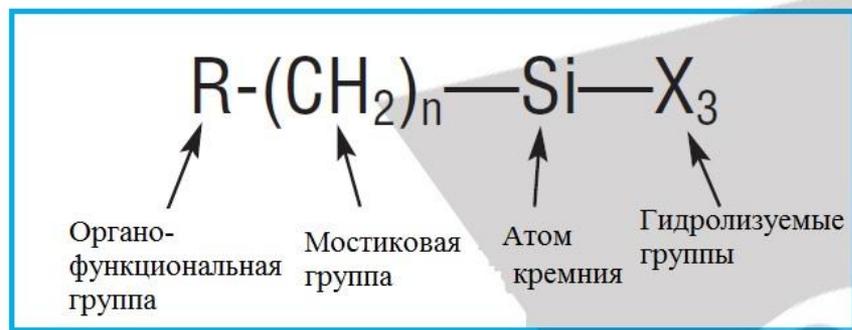
шерсть



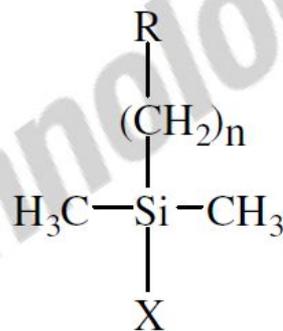
полиэфир



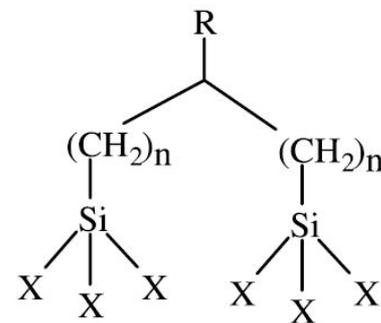
# Типы кремнийорганических модификаторов



триалкоксисилан

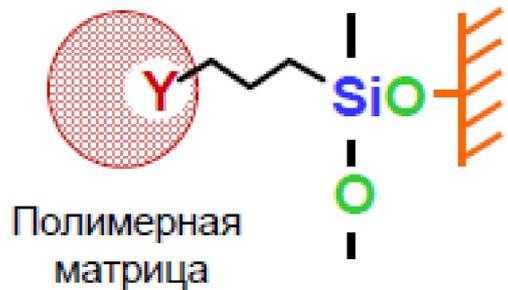
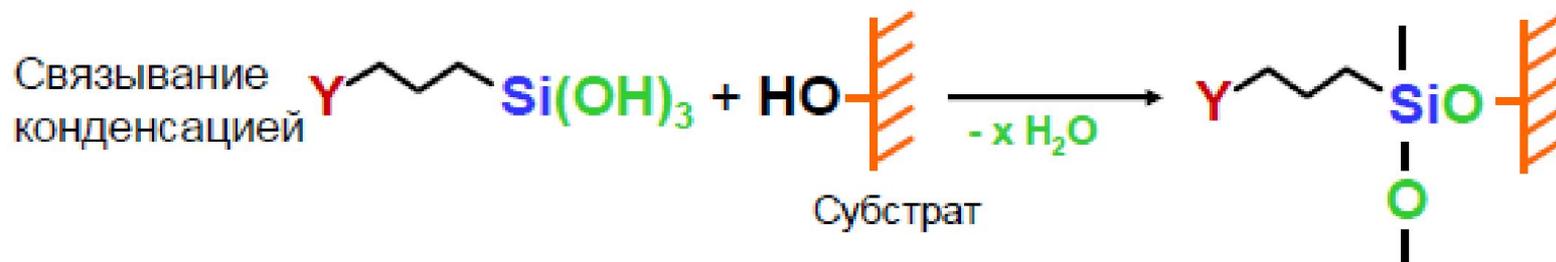
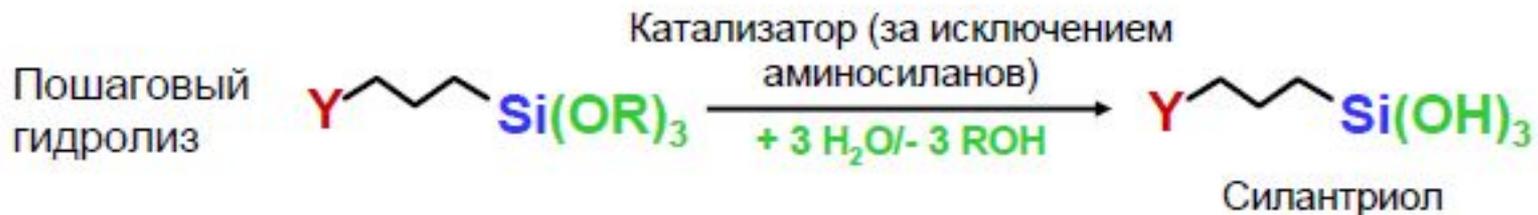


моноалкоксисилан

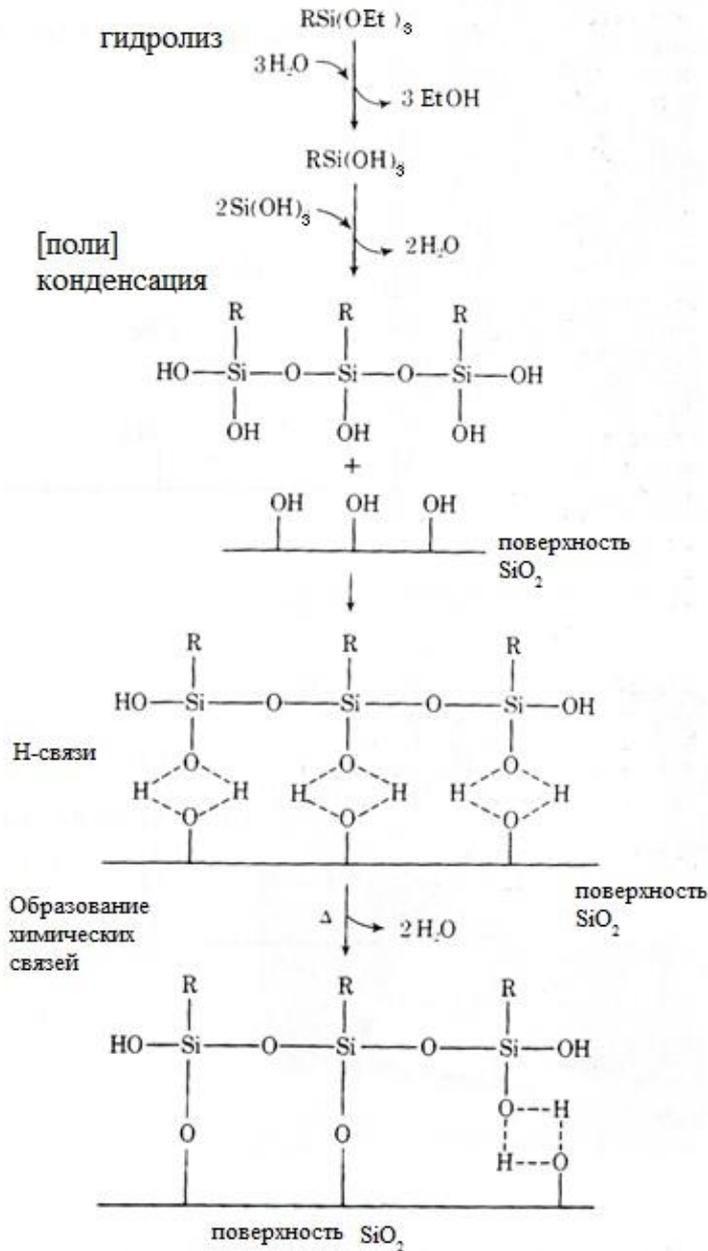


дисилан и пр.

# Механизм гидрофобизации



# Гидролиз и конденсация кремний органических мономеров (олигомеров) на гидроксильной поверхности



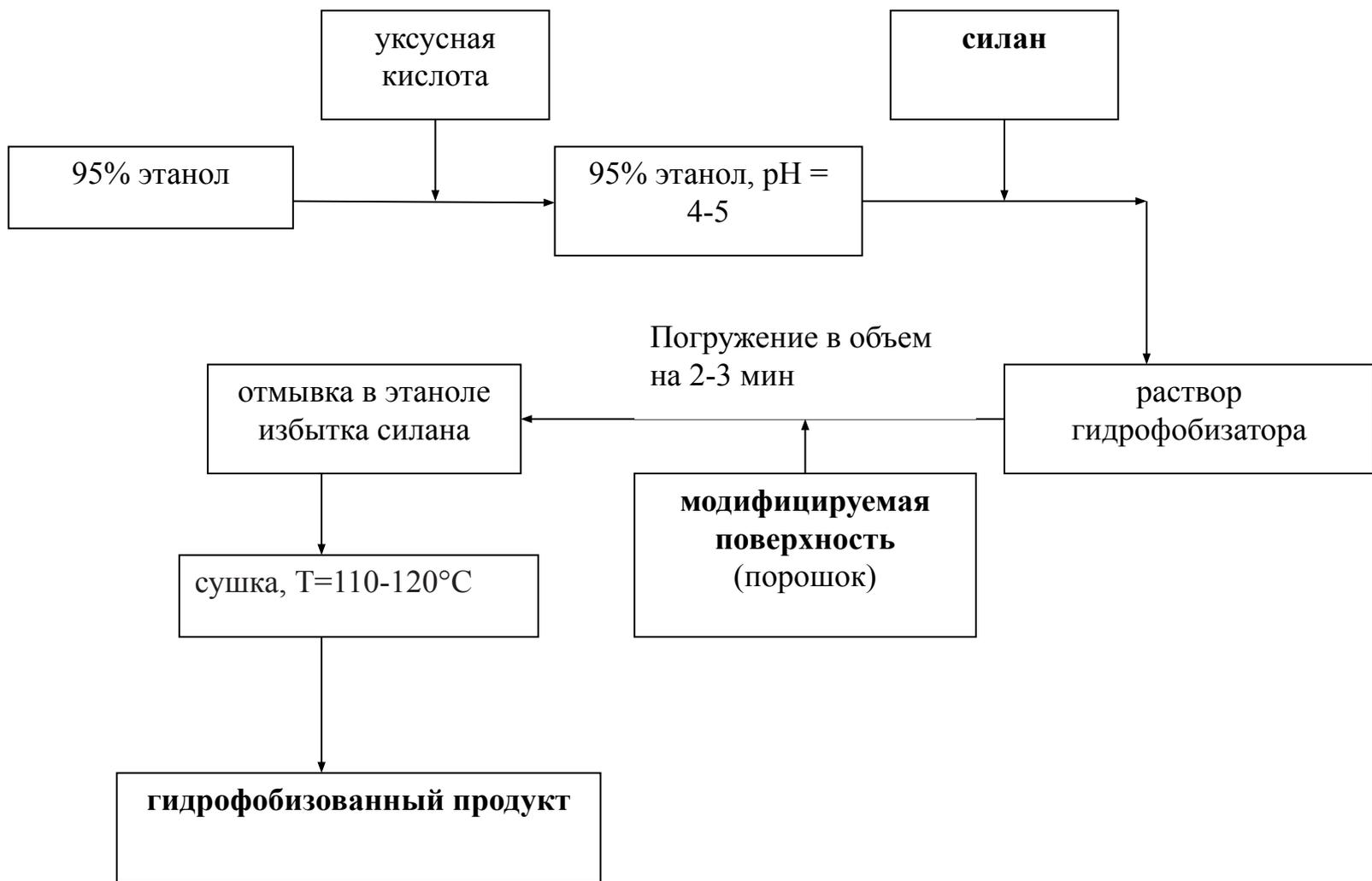
# Методики обработки силанами

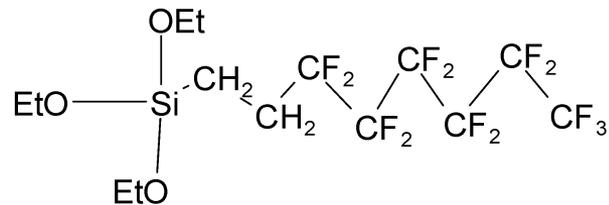
Нанесение силанов на поверхность **из водно-спиртового раствора**.

Этот метод – наиболее прост в исполнении: 95% этанол доводится уксусной кислотой до значения рН 4.5 – 5.5, силан вводится при перемешивании до содержания 2% масс. Перемешивание продолжают в течение 5 минут для проведения гидролиза активных групп. Объекты, которые необходимо подвергнуть гидрофобизации, например стекла, погружаются в раствор силана, и систему осторожно перемешивают в течение 1-2 минут, после чего вынимают из раствора и удаляют излишки силана путем быстрого погружения в этанол.

В случае гидрофобизации частиц, например частиц наполнителя, их перемешивание в растворе силана осуществляют в течение 2-3 мин, после чего выделяют путем декантации. Частицы обычно 2-хкратно быстро промывают в этаноле.

После нанесения силана осуществляют сшивку либо путем прогревания в течение 5-10 мин в термошкафу при температуре 110°C, либо путем сушки на воздухе (относительная влажность менее 60%) в течение суток.





Обычно силан разбавляется до концентрации 1 вес. % в подходящем растворителе (напр., изопропанол), после чего прибавляют 2-10 вес. % дистиллированной воды и 0,2 вес. % соляной кислоты (37%). Раствор перемешивают в течение 5 часов и затем применяют в течение 1 дня. Субстрат обрабатывают погружением, распылением, омыванием, окрашиванием, или полированием.

- *Обработка автомобильного стекла (лобовое стекло без протирки щетками)*
- *Легкоочищаемое водоотталкивающее УФ-стойкое покрытие для флоат-стекла (структурное остекление)*
- *Добавка для золь-гель систем*
- *Синтез фторсиликонов*
- *Покрытие пигментов (напр., в косметике)*
- *Процессы осаждения химических паров*
- *Легкоочищаемые покрытия для керамики*

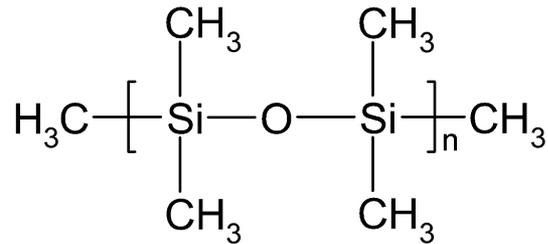
# Гидрофобизация из водного раствора (эмульсии)

Гидрофобизацию **из водных растворов** проводят в большинстве случаев для промышленно выпускаемых продуктов типа стекловолокна. Алкоксисиланы добавляют в воду до концентрации 0.5 – 2.0%. Для малорастворимых силанов в воду предварительно вводится порядка 0,1% НПАВ, получая таким образом силановую эмульсию. рН системы доводят до 5,5. уксусной кислотой. Полученный прекурсор либо распыляют на какой-либо субстрат, либо производят гидрофобизацию путем погружения, после чего проводится термообработка в течение 20-30 мин при температуре 110-120°C.

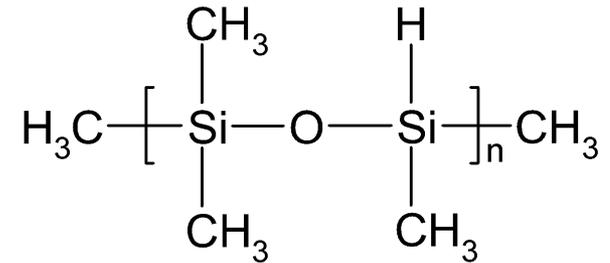
Следует учитывать, что для простых алкилсиланов стабильность водных растворов (эмульсий) сохраняется в течение 2-12 часов после приготовления. Силаны с большой длиной углеводородного радикала либо с ароматическими радикалами не применяются в данном случае по причине низкой растворимости в воде.

Для осуществления гидрофобизации не обязательно использовать дистиллированную воду, однако следует следить, чтобы в воде отсутствовали анионы фтора.

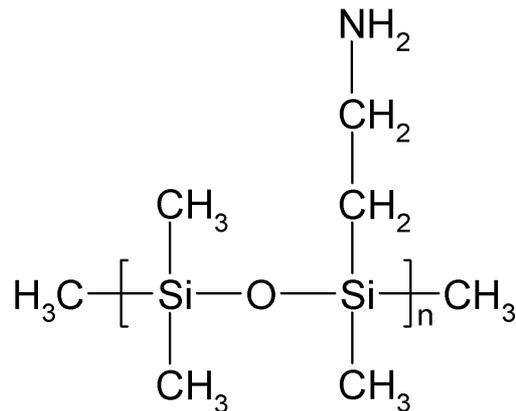
# Водные гидрофобизаторы



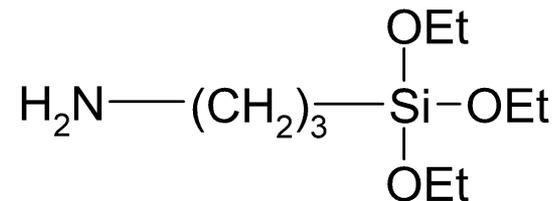
ПМС – полидиметилсилоксан  
(не растворим в воде, эмульсия)



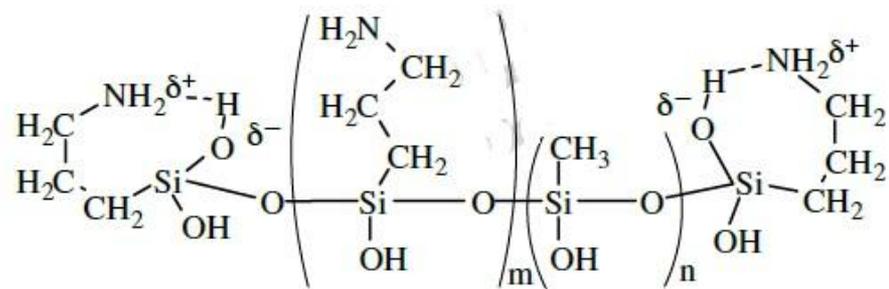
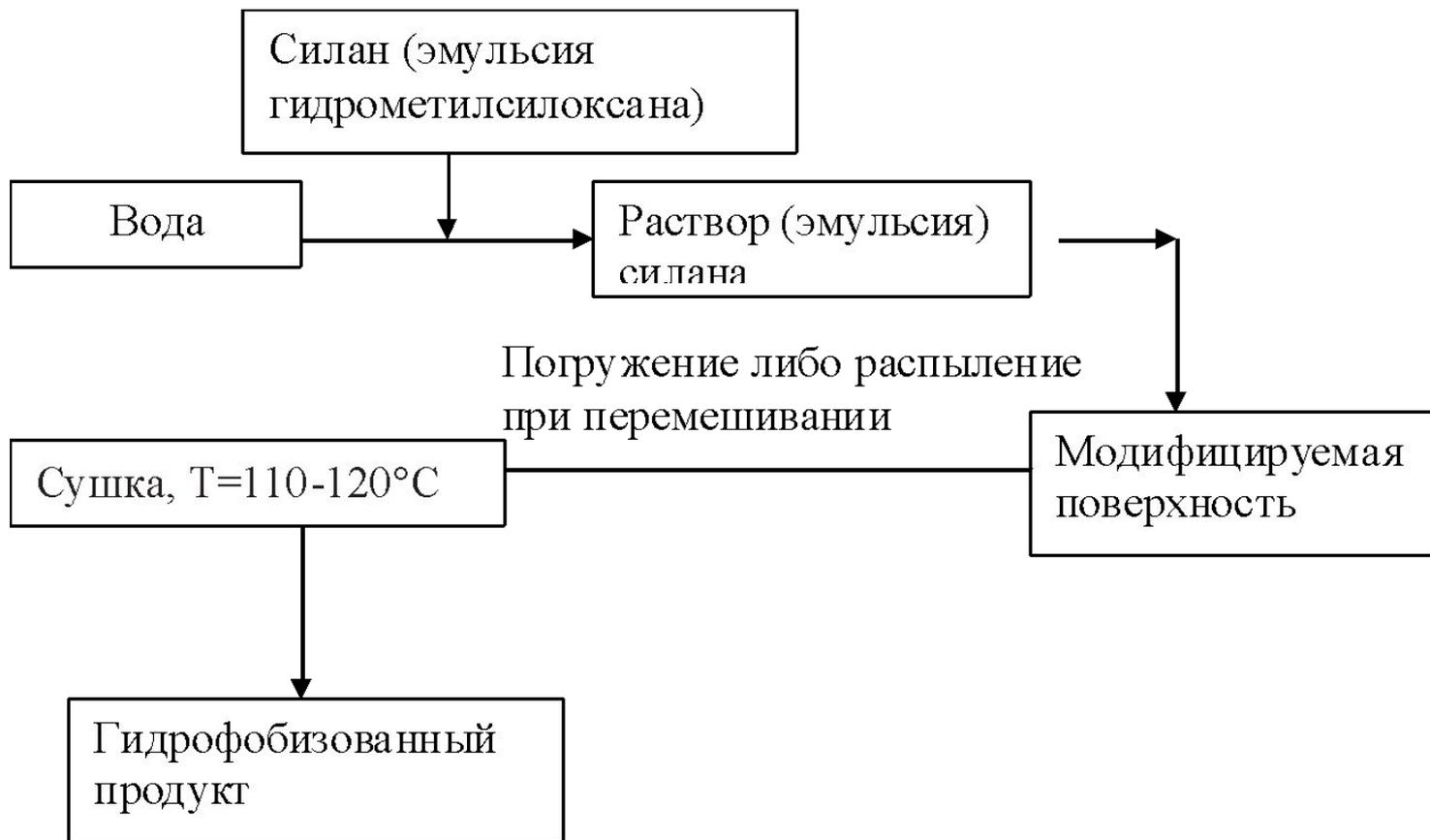
ПГДМС – полигидродиметилсилоксан  
(используется в виде водных дисперсий)  
например продукт Пента-814. Различное  
соотношение  $\text{CH}_3/\text{H}$



аминосилоксаны  
(часто самодиспергируются в воде)  
либо в виде эмульсий)



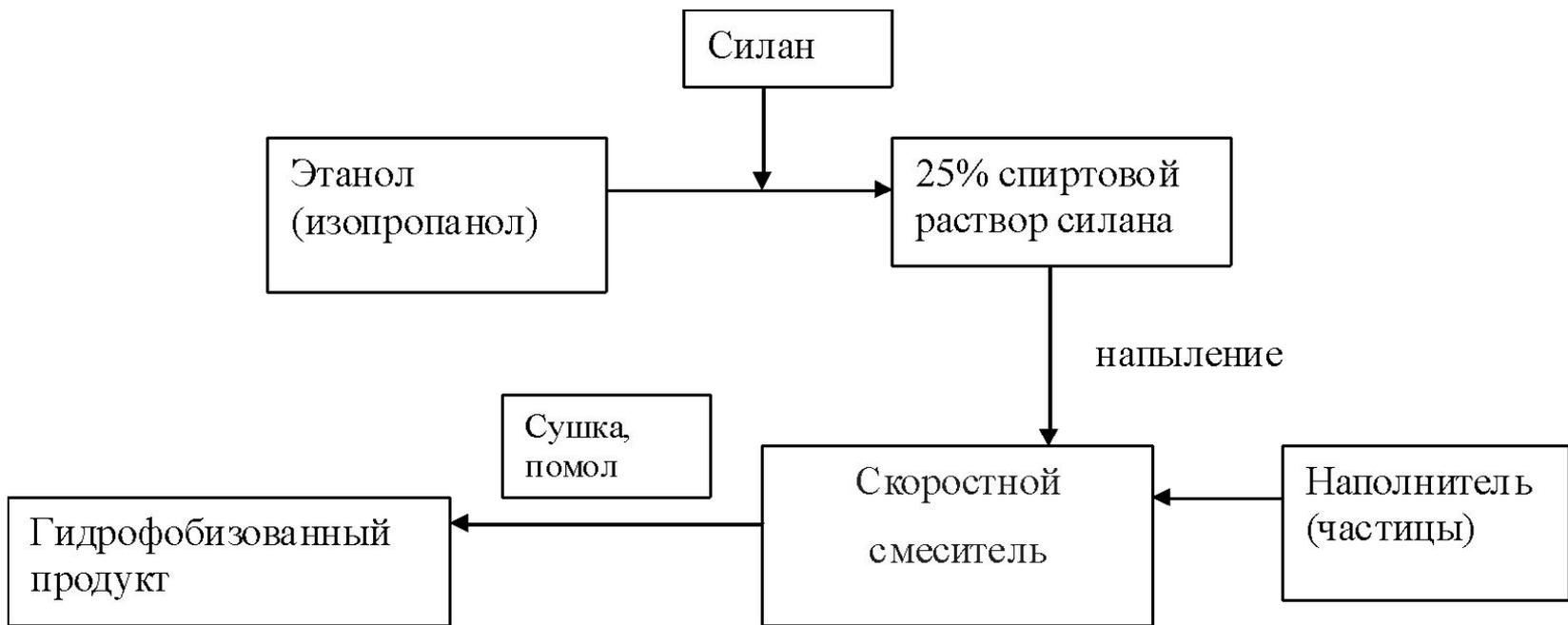
аминопропилтриэтоксисилан АПТЭОС и т.п.  
растворяется в кислой и щелочной средах



Самодиспергирующийся в воде аминофункциональный полисилоксан

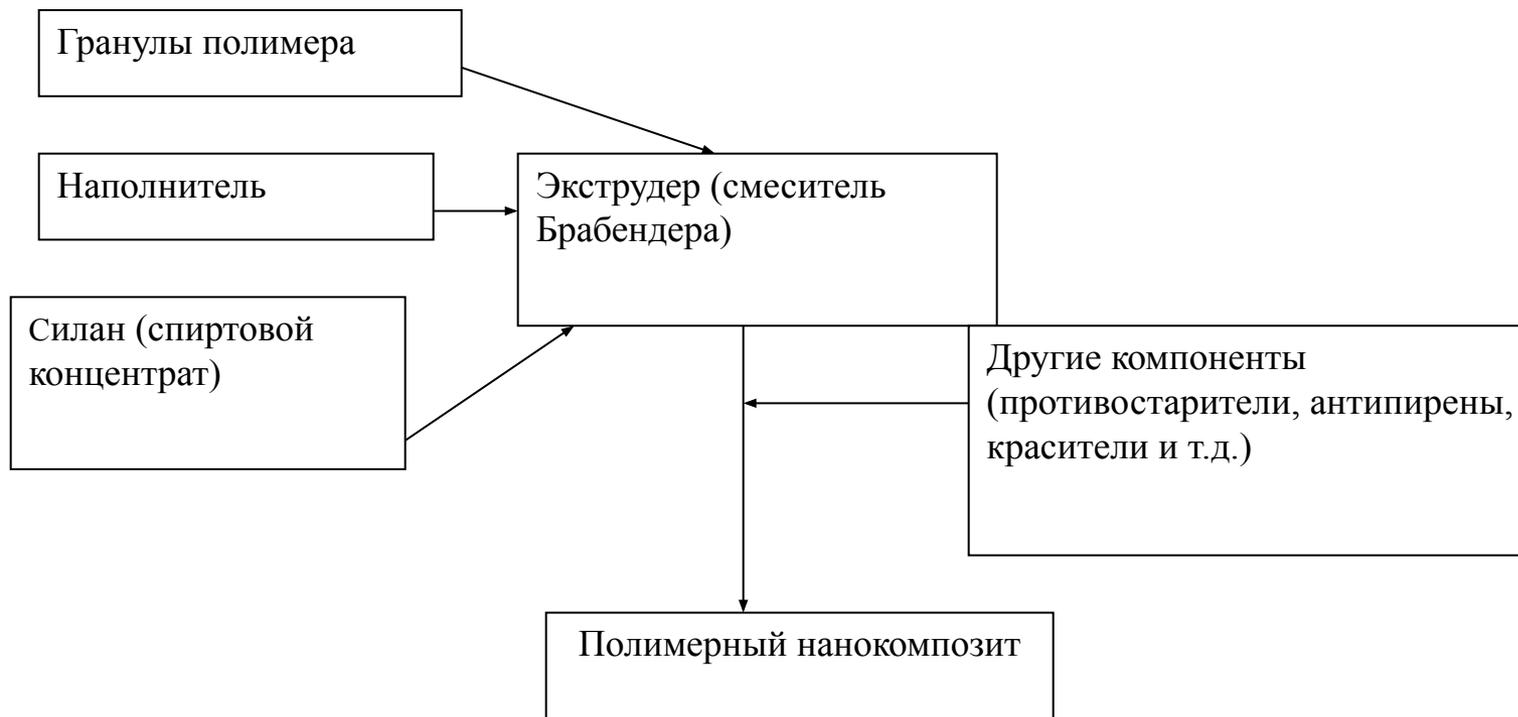
# Напыление спиртового раствора

Объемная обработка порошкообразных продуктов, например гидрофобизация наполнителей, чаще всего осуществляется путем **напыления спиртовых растворов** силанов с концентрацией 25%. При этом порошок как правило помещают в высокоскоростной смеситель. В том случае если во время обработки либо на следующей стадии сушки порошкообразных продукт находится в лотках, следует следить за тем, чтобы на поверхности не происходило сильного увлажнения либо, наоборот, образования непроницаемой корки.



# Обработка *in situ*

Обработка аппретом непосредственно во время изготовления композиционного материала (*in situ*). Такая техника применяется во многих случаях при изготовлении полимерных нанокомпозитов. Как правило количество силана, вводимого в полимерную смесь, составляет 0.2 – 1.0 % (от общей массы). Силан наносится в виде спиртового раствора путем распыления на механическую смесь полимера с наполнителем перед смешением компонентов в смесительном оборудовании. Не рекомендуется наносить силаны таким способом на те наполнители, которые плохо смешиваются с полимерной матрицей, поскольку силаны могут вызвать агломерацию порошков. Оптимальным при таком подходе является использование вакуума для удаления летучих продуктов взаимодействия силана с наполнителем. В некоторых случаях можно добиться дополнительного улучшения свойств композиции за счет введения 0.5 – 1.0 % тетрабутоксититана либо бензилдиметиламина в раствор силана перед смешением компонентов.

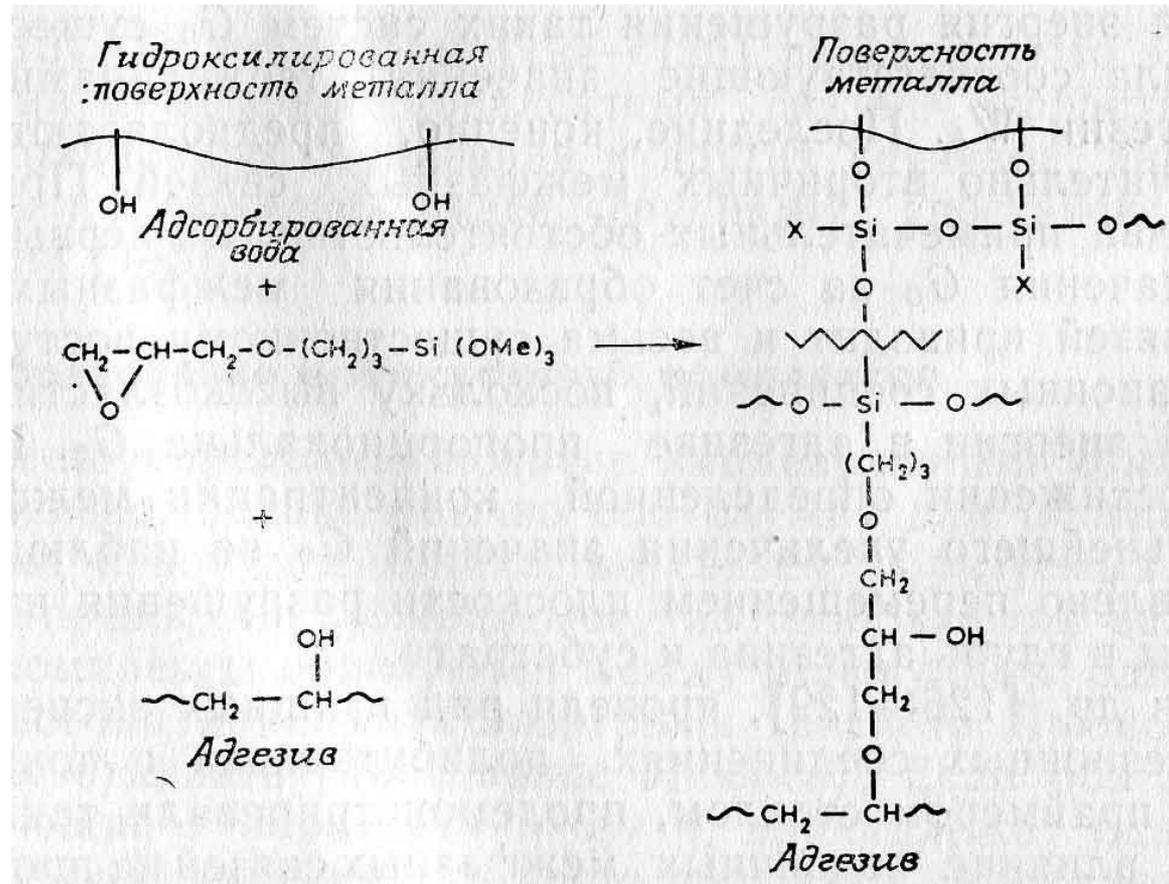


# Гидрофобизация в неполярных средах

Гидрофобизация в неполярной безводной среде. Используется в случае хлорсиланов, метоксисиланов, аминосиланов, а также циклических азасиланов для гидрофобизации тонкодисперсных частиц (наночастиц). Готовят ~3-5% растворы силанов в растворителях типа толуола, тетрагидрофурана, у/в. В раствор вводят обрабатываемый субстрат (частицы) и кипятят с дефлегматором (reflux conditions) 12-24 час. Растворитель удаляется путем испарения на воздухе либо при Т. Дополнительной термообработки не требуется. Реакция заключается в прямом нуклеофильном замещении атома хлора в силане на гидроксильную группу субстрата (частицы). В том случае, если требуется создание монослоя, субстрат следует предварительно прогреть в течение 4-х часов при 150 град, поскольку в присутствии воды может происходить объемное заполнение поверхности с образованием полислоев. Данный метод с трудом поддается масштабированию, и желательно каждый раз в точности соблюдать условия гидрофобизации. Наиболее воспроизводимые результаты дает реакция с монохлорсиланами.

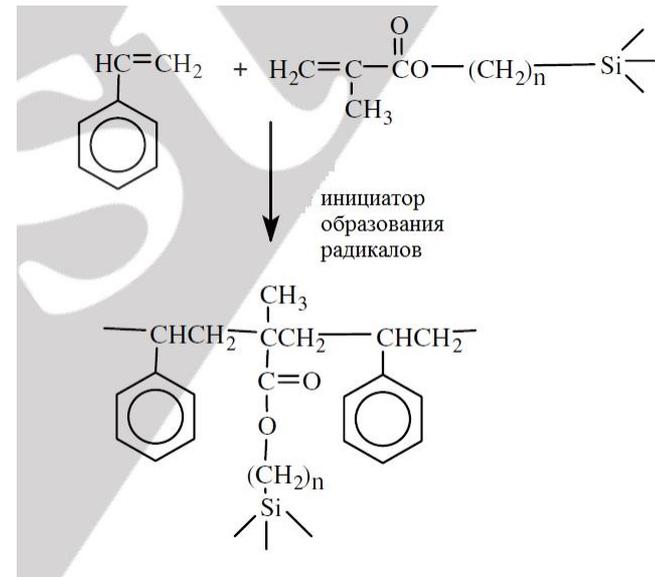
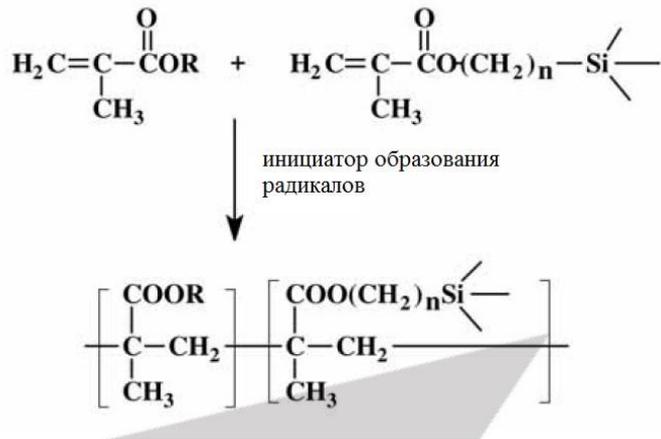


# Использование бифункциональных аппретов



Реакция эпоксидного адгезива с гидроксилированной поверхностью металла с участием алкилтриметоксисилана с концевой эпоксидной группой в качестве аппрета

# Силаны с (мет)акриловой функциональной группой

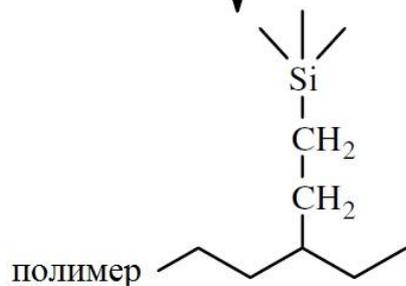


Реакции сополимеризации метакрилоксипропилтриэтоксисилана с эфиром метакриловой кислоты и со стиролом

# Силаны с винильными группами

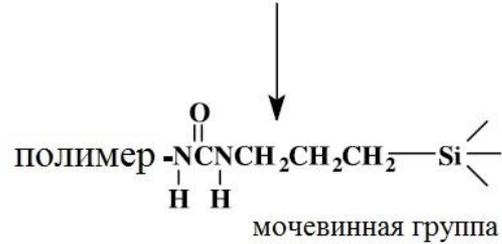
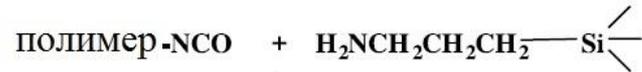


↓  
органическая  
перекись



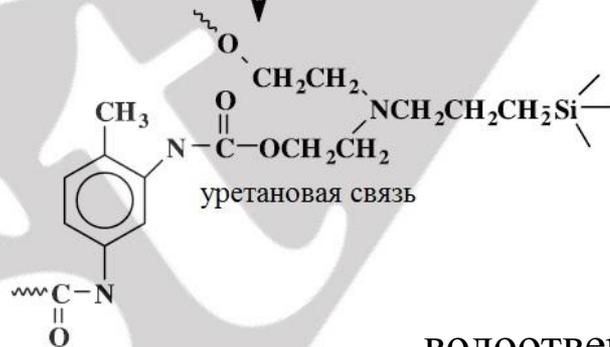
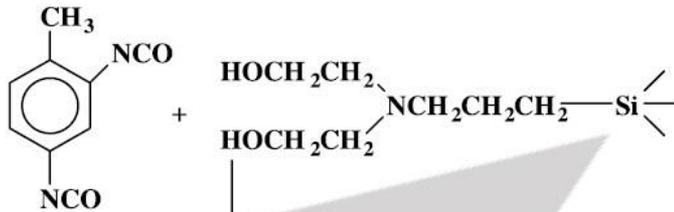
Прививка винилтриэтоксисилана к цепи полиэтилена

# Амино- и алканоламино-производные силанов



Получение композиций на основе полимочевины и полиуретанов

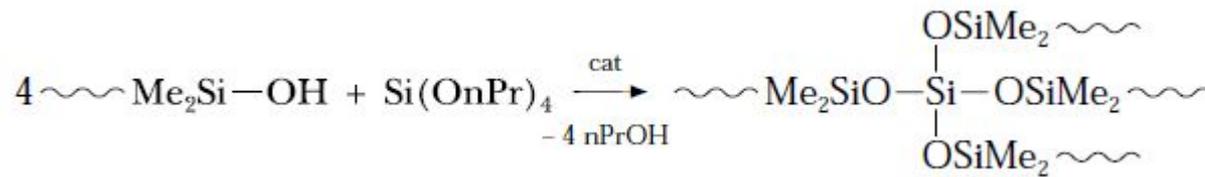
2,4 - толуилендиизоционат



водоотверждаемые уретаны

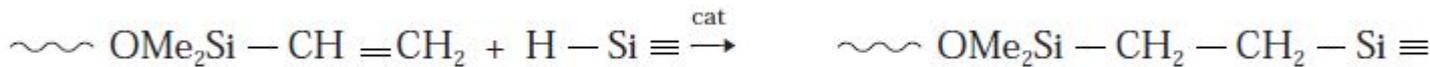


# Сшивка силиконовых герметиков, СКТНов и пр.

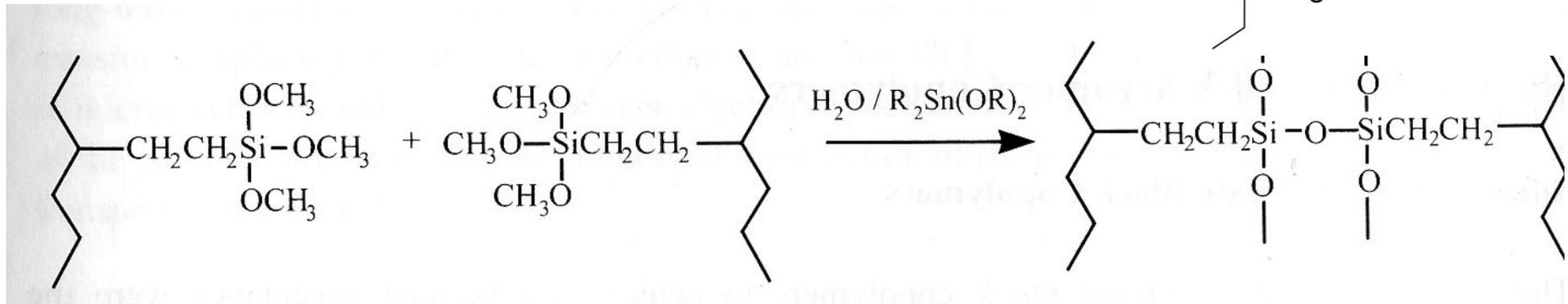
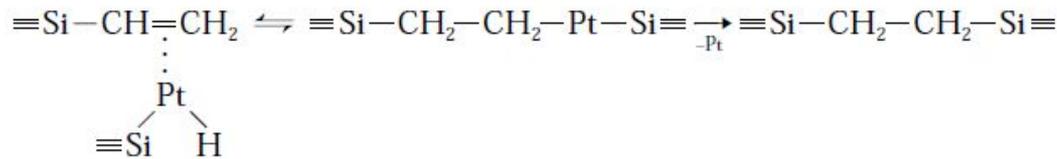


2-х  
компонентные  
герметики

сшивка ПДМС с концевыми ОН-группами после добавления алкоксида

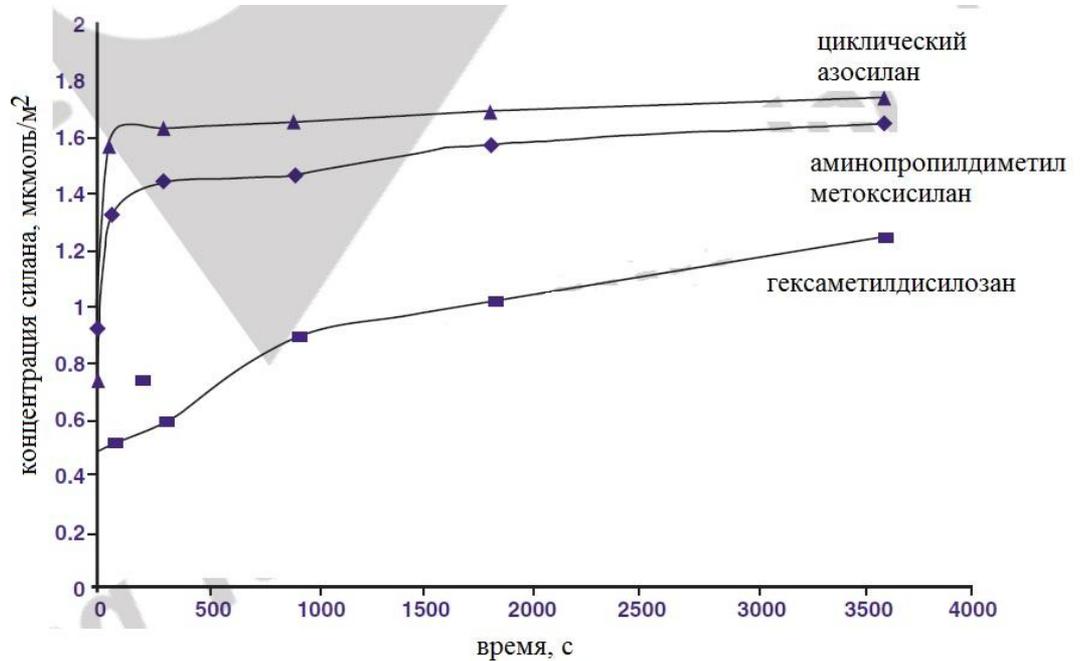
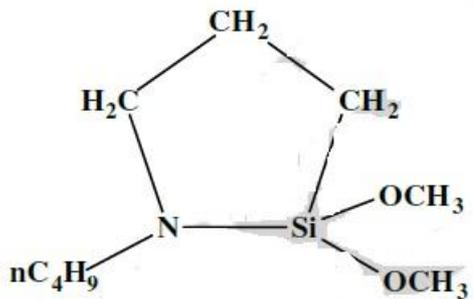
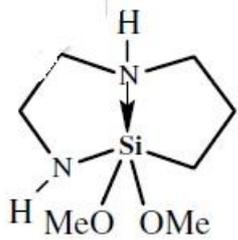
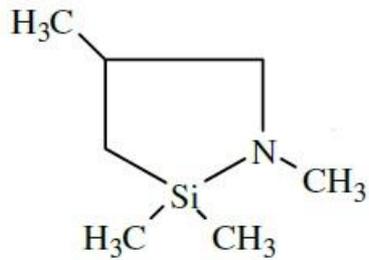


Сшивка винил



ОКТОАТ ОЛОВА

# Увеличение реакционной способности модифицирующих агентов, модификация наночастиц



# Увеличение реакционной способности

Этоксипроизводные практически не реагируют, а метокси- слабо реагируют с неактивными поверхностями частиц при низкой температуре.

Для увеличения скорости реакции и степени модификации поверхности существует ряд подходов

- Использование катализаторов трансэтерификации (таких как дибутилдиацетат олова, изопророксид титана и пр.) – в количестве 2-3% от массы силана
- Предварительное введение в растворитель амина (напр. бензилдиметиламин) в количестве 0,01-0,5% от массы субстрата
- Активация поверхности (повышение концентрации гидроксильных групп. Например, обработка поверхности смесью 50% серной кислоты и 30% перекиси водорода (1/1) с последующей промывкой дист.водой и метанолом и сушкой на воздухе (для диоксида кремния и силикатных стекол).

