

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. П. КРЕШКОВ

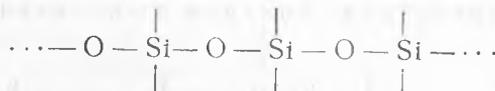
**ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ВИДОВ СИЛИКАТНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 XI 1947)

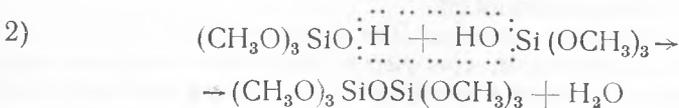
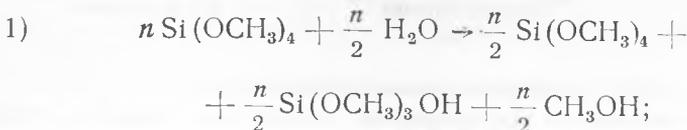
В настоящее время на основе кремнеорганических соединений созданы новые материалы, стойкие по отношению к сильно агрессивным средам, обладающие отличной механической прочностью, высокими диэлектрическими показателями, водо- и термостойкостью и т. д., нашедшие широкое применение в различных областях техники (1-5).

В основных чертах производство указанных материалов основано на применении эфиров кремневых кислот и их алкил- и арилзамещенных, смешанных алкокси-амино- и галогенпроизводных силана и др.

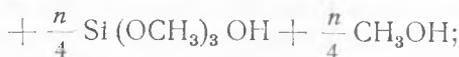
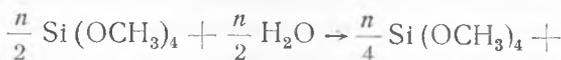
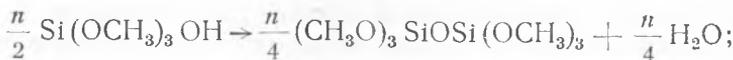
Вышеуказанные соединения способны подвергаться омылению, термическим превращениям и конденсации с образованием высокомолекулярных кремнеорганических соединений, характеризующихся наличием силоксанных группировок атомов кремния и кислорода:

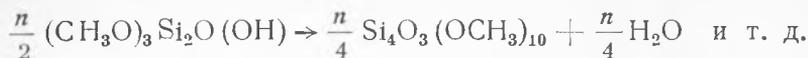
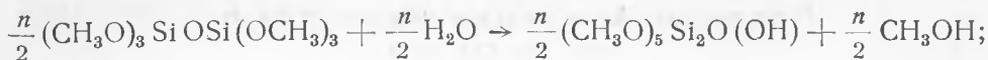


Процесс образования высокомолекулярных кремнеорганических соединений, например из эфиров ортокремневой кислоты, представляется следующим образом (6):



или





В результате:  $(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{SiO} [\text{SiO}(\text{OCH}_3)_2]_n \text{Si} (\text{OCH}_3)_3 + 2n \text{CH}_3\text{OH}$ , т. е. реакции состоят из чередующихся процессов омыления и конденсации.

Степень конденсации эфира  $p$  в зависимости от числа молей воды  $m$ , действующих на моль эфира, определяется по следующей формуле:

$$p = \frac{n}{n - m},$$

где  $n$  — число молей исходного эфира.

Если исходить из алкил- или арилзамещенных галогенсиланов, то образование поликремневых соединений можно представить следующей схемой:



где  $R$  и  $Ar$  могут быть двухвалентными радикалами.

Наряду с соединениями с открытой цепью получают также продукты циклического строения<sup>(7)</sup>.

Силоксанные цепи очень прочны. Для того чтобы разорвать связь атомов кремния с кислородом, требуется затратить большое количество энергии. Энергия связи кислорода с кремнием 89,3 ккал/моль, энергия связи атомов углерода друг с другом — 58,6 ккал/моль, что составляет лишь  $\frac{2}{3}$  энергии связи кислорода с кремнием.

Вышеуказанное обстоятельство обуславливает большую сопротивляемость кремнеорганических соединений воздействию тепла. Таким образом, их исключительная термостойкость, инертность по отношению к влаге и многим химическим реагентам и отличные диэлектрические показатели обуславливаются тем фактом, что скелеты кремнеорганических соединений построены из атомов кремния и кислорода подобно кварцу, стеклу и минеральным силикатам. Они поэтому являются синтетическими заменителями стеклянного волокна, асбеста и слюды, а в сочетании с ними представляют непревзойденные искус-

ственные материалы, стойкие по отношению к влаге и высокой температуре.

Однако в случае термической обработки, превосходящей допустимый предел температуры для органических соединений, органическая часть высокомолекулярных кремнеорганических соединений, растекающихся по всей массе высокодиспергированного исходного минерального сырья, подвергается дальнейшему химическому превращению, связанному с увеличением значения коэффициента полимеризации  $n$ .

Поэтому чередующиеся друг за другом процессы омыления, конденсации и термического распада при высоких температурах приводят в конце концов (если исходить из незамещенного эфира) к полимеру, приближающемуся по своему составу к  $(\text{SiO}_2)_n$ .

Вследствие указанных причин высокомолекулярные продукты, получающиеся из мономолекулярных кремнеорганических соединений, приближаются по своим физико-химическим свойствам к сильно дегидратированным поликремневым кислотам и их солям.

Получаемые при этом высокомолекулярные кремнеорганические соединения образуют кристаллическую решетку, состоящую из молекул, представляющих цепь элементарных ячеек атомов кремния, окруженного четырьмя атомами кислорода, которые располагаются на равных расстояниях ( $1,55 \text{ \AA}$ ) друг от друга в вершинах почти совершенно правильного тетраэдра.

Подобный решетчатый скелет из атомов кремния и кислорода представляет собой остов, подобно стальному каркасу небоскреба, в котором промежутки между металлическими конструкциями заполняются кирпичами, блоками, плитами и прочим строительным материалом.

При построении такого рода, скажем, керамических материалов в кремнеорганическом остове промежутки между тетраэдрическими ячейками атомов кремния и кислорода заполняются другими молекулами, например, гексагональными гемиэдрическими ромбоэдрами окиси алюминия. В результате получают очень устойчивые, характеризующиеся высокими механическими, электрическими и другими физическими свойствами пластические массы, отвечающие жестким условиям эксплуатации полученных из них изделий. Таким образом, не реагирующий с кремнеорганическим соединением наполнитель в условиях умеренных температур цементируется вязкой, упругой, пластической средой кремнеорганического полимера.

В этом состоит одно из значений кремнеорганических соединений, применяемых в производстве цементов, высокоогнеупорных материалов, спецкерамики и т. п.

Другое значение обусловлено тем обстоятельством, что в процессе термического воздействия на высокомолекулярные кремнеорганические соединения происходит: 1) поверхностное растворение наполнителя в условиях повышающихся температур в среде связующего кремнеорганического полимера; в результате может иметь место образование твердого раствора, характеризующегося максимальной плотной структурой и высокой механической прочностью; 2) образование химически активных центров вокруг атомов кремния, характеризующихся наличием свободных единиц химического сродства в момент отщепления от них органических радикалов; это вызывает усиление тенденций к химической связи с активными молекулами вторичных ингредиентов, к совместной кристаллизации и к явлениям усиленной адсорбции.

Это наводит на мысль о целесообразности применения в качестве исходного сырья активных форм химических соединений, способных играть не только роль своеобразных наполнителей межмолекулярных пространств кремнеорганических полимеров или продуктов пол-

ного их термического распада (кремнекислородных решеток), но и вступать в химическую связь с активными центрами кремневых полимеров, когда желательнее способствовать ускорению реакции первоначально жидкой фазы (кремнеорганических соединений) с твердой — окислами металлов и др.

Получение высококачественных силикатных материалов на основе кремнеорганических соединений предусматривает предварительное достижение высокой дисперсности исходного сырья и использование гарантийных методов исследования их дисперсности, удельной поверхности частиц, адсорбционных свойств, явлений перекристаллизации, оклюзии, пластичности и т. п.

Введение в твердую массу диспергированного вещества необходимого количества жидкого высокомолекулярного кремнеорганического соединения снижает степень междуагрегатного трения, пептизируют частицы наполнителя и способствует их свободному перемещению. Таким образом, представляется возможным повысить плотность упаковки.

После обжига полученной вышеуказанным образом массы достигается нужная кристаллизация, необходимая для достижения максимальной прочности и однородности, обуславливающих высокое качество изделий.

Таким образом, например, глина, являющаяся носителем пластических свойств и связующим обычных керамических масс, уступает место высокомолекулярному кремнеорганическому соединению, оказывающему существенное влияние на качество изделия в момент его оформления и последующего обжига. Это тем более существенно, что в ряде случаев глиносодержащие материалы оказываются неустойчивыми и непригодными, например при специфических<sup>(8)</sup> условиях работы керамических изделий.

Применение кремнеорганических соединений и специальных методов химической технологии позволяет получить такие массы, из которых изделия могут быть оформлены любым способом: литьем, продавливанием тестообразной массы через мундштуки различного профиля, прессованием порошка, центрифугированием, обточкой заготовленных форм резцами и т. п.

Наши экспериментальные исследования подтверждают изложенные теоретические положения. Исходные массы полученных нами керамических материалов, в отличие от обычных многокомпонентных систем, представляют двухкомпонентные системы, в которых одна из фаз (кремнеорганическое соединение) — жидкая, а другая (например высокоогнеупорный окисел металла) — твердая.

Поступило  
23 XI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, 1933. <sup>2</sup> А. П. Крешков и Г. С. Петров, Журн. хим. пром., 8, 10 (1944). <sup>3</sup> А. П. Крешков и М. А. Каменская, Журн. амер. техн. и пром., 22, 6, 473 (1945). <sup>4</sup> К. А. Андрианов, Кремнеорганические полимерные соединения, 1946. <sup>5</sup> S. L. Bass, J. F. Hyde, R. R. McGregor, J. Amer. Cer. Soc., 29, 3, 66 (1946). <sup>6</sup> E. Konrad, O. Bächle, R. Sigber, Lieb. Ann., 474, 276 (1929). <sup>7</sup> Б. Н. Долгов, Усп. хим., 1, 5, 626 (1932). <sup>8</sup> И. Д. Абрамсон, ДАН, 53, 4, 339 (1946).