

А.А. Алентьев

**Кремнийорганические
гидрофобизаторы**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 93
ББК 63.3
А11

А11 **А.А. Алентьев**
Кремнийорганические гидрофобизаторы / А.А. Алентьев – М.: Книга
по Требованию, 2013. – 112 с.

ISBN 978-5-458-64947-6

Рассмотрены вопросы гидрофобизации стекла, бетонов, цементов и т. д. и определения их гидрофобности. Книга для научных и инженерно-технических работников.

ISBN 978-5-458-64947-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

противление керамических деталей, широко применяемых в качестве панельного материала в радиоаппаратуре.

Это сопротивление обычно мало зависит от качества керамического материала, так как последний хорошо смачивается водой, и определяется только сопротивлением выпавшей на поверхности детали пленки воды. Электрическое сопротивление увлажненного керамического материала, предварительно гидрофобизированного диметилдихлорсиланом выше, чем необработанного, в 1000 и более раз.

Гидрофобизация кремнийорганическими жидкостями фарфоровых изоляторов резко повышает их устойчивость к перекрытиям по поверхности во время дождя или при повышенной влажности воздуха, когда возможна конденсация влаги.

Гидрофобизация широко применяется в строительстве. Введение 0,02%-ной водной эмульсии гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости в песчано-волоконистый шифер вдвое снижает его водопоглощаемость и увеличивает морозостойкость. Кремнийорганические полимеры, добавленные в цемент, придают водостойкость кирпичной кладке.

Здесь рассматриваются вопросы гидрофобизации материалов кремнийорганическими соединениями, приведены некоторые основные сведения из химии кремнийорганических соединений, рассматриваются процессы гидрофобизации стекла, портланд-цемента, пористых материалов, ячеистых бетонов и целлюлозных материалов.

При написании книги авторы, кроме личного опыта, широко использовали работы отечественных ученых-кремнийоргаников К. А. Андрианова, А. П. Крешкова, Б. Н. Долгова, С. А. Яманова, М. Г. Воронкова, а также ряда зарубежных авторов.

Отзывы и пожелания просьба направлять по адресу: Киев, 4, Пушкинская, 28, Гостехиздат УССР.

ИЗ ХИМИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди многочисленных соединений кремния с различными химическими элементами особое место занимают кремнийорганические соединения. К ним относятся органические соединения, в которых один или несколько атомов углерода замещены атомами кремния [23]. Однако среди кремнийорганических встречаются целые классы веществ, не имеющих себе подобных среди органических соединений.

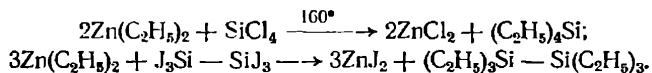
Изучение химии соединений кремния началось с 1824 г., когда был синтезирован четыреххлористый кремний [36]. Открытие кремнийорганических соединений относится к 1844 г. — к моменту получения эфиров кремниевой кислоты из четыреххлористого кремния и спирта [38, 39].

В начальный период истории изучения кремнийорганических соединений (до открытия Д. И. Менделеевым периодического закона) в науке безраздельно господствовала гипотеза А. Ладенбурга о полной аналогии соединений кремния с соединениями углерода, основанная главным образом на формальном сходстве некоторых кремнийорганических соединений с их органическими аналогами. Эта гипотеза сыграла известную положительную роль в разработке способов получения многих кремнийорганических соединений, аналогичных методам синтеза орга-

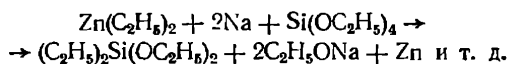
нических веществ. Однако с накоплением новых экспериментальных данных обнаружилась ее несостоятельность, а в дальнейшем она даже стала тормозить развитие химии кремнийорганических соединений, направляя исследования по ложному пути. А. Ладенбург и его последователи обращали внимание на изучение свойств только тех кремнийорганических соединений, которые подтверждали их аналогию с соединениями углерода, оставляя без внимания особенности кремния и других его соединений.

Последняя четверть XIX и начало XX ст. характерны новыми исследованиями в области кремнийорганических соединений, все более и более привлекавших внимание ученых.

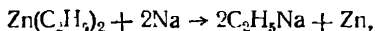
Ч. Фридель, Ж. Крафтс и А. Ладенбург [42—50, 74—79] для синтеза соответствующих алкилпроизводных силанов применили цинкорганические соединения. Реакции проводились в запаянных трубках и протекали при нагревании согласно следующим уравнениям:



В дальнейшем вместо нагревания цинкорганических соединений с галогенсиланами в запаянных трубках Ч. Фридель и А. Ладенбург стали вводить в смесь цинкорганических соединений с эфирами ортокремниевой кислоты металлический натрий:

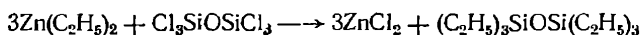


Такие реакции, по-видимому, основаны на взаимодействии металлического натрия с $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с образованием натрийорганических соединений

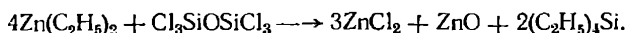


реагирующих далее с тетраэтоксисиланом с образованием алкилэтоксисиланов.

Ч. Фридель и Ж. Крафтс хлорированием тетраэтилсилана получили его моно- и дихлорпроизводные [42—44]. Исследуя действие цинкорганических соединений на гексахлородисилоксан, Ч. Фридель и А. Ладенбург получили два типа продуктов:



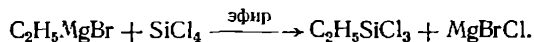
и



Ими же были исследованы и другие реакции галогенирования, сульфирования и нитрования кремнийорганических соединений.

Среди ученых, способствовавших развитию химии кремнийорганических соединений, ведущее место, несомненно, принадлежит английскому ученому Ф. С. Киппингу и его сотрудникам из университетского колледжа в Ноттингеме. Начиная с 1901 по 1944 гг., Киппинг с сотрудниками опубликовал свыше пятидесяти работ по химии кремнийорганических соединений [52—72]. Многие из этих работ сыграли большую роль в развитии данной области химии.

Ф. С. Киппинг и Л. Л. Ллойд использовали для синтеза многочисленных кремнийорганических соединений реактив Гриньяра. Принцип этого метода выражен следующим уравнением:



Киппинг синтезировал ряд кремнийорганических соединений — тетразамещенные силана с асимметрическим атомом кремния и исследовал действие серной кислоты на тетразамещенные силаны, гидролиз алкил(арил)хлорсила-

нов, дегидратацию алкил(арил)силанов и многочислен-
ные превращения одних кремнийорганических соединений
в другие.

Большой интерес к кремнийорганическим соединениям
проявлял гениальный русский химик Д. И. Менделеев.
Рассмотрев близость физических свойств органических
соединений и соответствующих соединений кремния, он
первым подчеркнул, что при большом сходстве углерода
и кремния кислородные соединения кремния способны поли-
меризоваться за счет силоксановых связей, к чему неспособ-
ны соединения углерода. Он писал: «... Формы и качество
соединений С и Si очень сходственны. При этом сходстве
кремний имеет следующее чрезвычайно важное отличие
от углерода: высшая степень окисления, т. е. *кремнезем*,
или двуокись кремния, или кремниевый ангидрид SiO_2 , есть
тело твердое, нелетучее и чрезвычайно трудноплавкое, не
так, как угольный ангидрид CO_2 , который есть тело газо-
образное... Причину этого различия вероятнее всего искать
в полимерном составе SiO_2 сравнительно с углекислым
газом»¹.

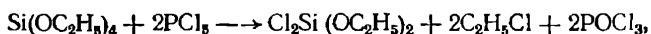
Анализируя природные и искусственно полученные сое-
динения кремния, Д. И. Менделеев обратил внимание на
особенности свойств ангидрида кремниевой кислоты, вы-
двинув гипотезу о полимерном строении SiO_2 , и привел
в защиту этой гипотезы ряд доказательств.

Д. И. Менделеев первый установил правильное строение
кремнеэтилового эфира, приписав ему формулу $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$,
впервые точно определил ряд физических констант
кремнеэтилового эфира и хлористого кремния. Он обратил
внимание на то, что соединения кремния с галогенами

¹ Д. И. Менделеев, Основы химии, М., Госхимиздат, 1947,
т. II, стр. 134.

ведут себя в химических реакциях совершенно не так, как соответствующие соединения углерода. Например, четыреххлористый кремний обладает характерными свойствами хлорангидрида, чего нельзя сказать о четыреххлористом углероде.

Д. И. Менделеев первый показал, что алкоксильные группы в ортокремниевых эфирах могут быть заменены галогеном. Он установил, что кремнеэтиловый эфир реагирует с пятихлористым фосфором по схеме



образуя дихлорортоэфир. Эта реакция позволила открыть новый, неизвестный до того времени класс кремнийорганических соединений — галоидортоэфиры кремниевой кислоты.

Таким образом, своими исследованиями Д. И. Менделеев внес крупнейший вклад в развитие химии кремнийорганических соединений. Распространенное в химической литературе мнение, что ясность в вопрос о взаимоотношении химий кремния и углерода была впервые внесена в 1917 г. немецким химиком Штоком, совершенно неверно.

Первым в мировой литературе учебником органической химии, описывающим кремнийорганические соединения, было знаменитое «Введение к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова, вышедшее в свет в 1864 г. Творец теории химического строения в своей книге впервые последовательно рассмотрел с точки зрения структурной теории все важнейшие классы органических веществ, в том числе органические соединения кремния. На основании своей теории химического строения Бутлеров предсказал неустановленную в то время структуру различных производных тетраметил- и тетраэтилсилана, например так называемого «силикоонильного спирта». Он же пред-

сказал возможность существования триметилсилилкарбинола, полученного лишь несколько лет тому назад.

Помимо вышеуказанных работ Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, впервые в истории мировой науки установивших строение кремнеполимеров и предложивших механизм их образования, известны работы многих других русских и советских ученых, сыгравших большую роль в развитии химии кремнийорганических соединений.

В течение почти целого столетия кремнийорганические соединения представляли лишь теоретический интерес, не находя никакого практического применения. Буржуазные ученые крайне скептически относились к возможности дальнейшего развития кремнийорганической химии.

Иного, прямо противоположного взгляда на будущее кремнийорганических соединений придерживались советские ученые. Уже в первые годы после Великой Октябрьской социалистической революции советские химики проявили интерес к кремнийорганическим соединениям.

Систематические исследования в области кремнийорганических соединений начались в Советском Союзе с 1928 г. Эти исследования проводились профессором Ленинградского государственного университета Б. Н. Долговым, который по существу является пионером советской кремнийорганической химии. Работы Б. Н. Долгова и его сотрудников, открывшие первую страницу советской химии кремнийорганических соединений и продолжающиеся беспрерывно вплоть до настоящего времени, внесли значительный вклад в эту науку.

Еще в 1933 г. профессор Б. Н. Долгов писал: «... Современная промышленность через несколько лет может найти для них область ценных применений» [14]. И действительно, спустя несколько лет, в 1935—1939 гг. советские ученые К. А. Андрианов [4] и М. М. Котон [19] получили

ряд высокомолекулярных кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов) и впервые показали, что они обладают исключительно ценными и своеобразными свойствами, позволяющими широко использовать их в различных областях народного хозяйства.

Начиная с 1938—1940 гг., число работ советских авторов по кремнийорганическим соединениям резко возросло. В это время выяснились главные направления исследований советских химиков-кремнийоргаников, которые в основном оказались продолжением и развитием работ и идей великого Менделеева по получению и изучению физических и химических свойств кремниевых эфиров и хлористого кремния (работы Б. Н. Долгова, К. А. Андрианова, А. П. Крешкова, И. В. Гребенщикова).

Для отечественной химии кремнийорганических соединений весьма характерной является разработка методов их получения из металлоорганических соединений (исследования К. А. Андрианова, К. А. Кочешкова, А. Д. Петрова, А. В. Топчиева и др.) и из элементарного кремния (А. В. Топчиев, К. А. Андрианов и др.). В Советском Союзе была впервые изучена реакция гидрирования кремнийорганических соединений (Б. Н. Долгов). Следует также отметить исследования советских кремнийоргаников в области неопределенных органических соединений кремния (работы К. А. Андрианова, Ю. Н. Вольнова и др.).

Весьма ценным вкладом в мировую науку явились исследования советских ученых (Б. Н. Долгов, Б. А. Арбузов, К. А. Андрианов и др.), получивших новые классы кремнийорганических соединений и разработавших оригинальные методы их синтеза.

Представляет интерес также ряд работ А. П. Крешкова и его сотрудников, посвященных разработке методов анализа кремнийорганических соединений.

Самой характерной чертой для советской химии кремнийорганических соединений, как и для всей отечественной науки в целом, является ее неразрывная связь с практикой. Поэтому основное внимание советских химиков-кремнийоргаников было направлено к получению и изучению свойств кремнийорганических соединений, представляющих интерес для народного хозяйства. Именно этой ценнейшей черте советской науки мы обязаны появлением исследований К. А. Андрианова и его сотрудников, положивших основу новому прикладному разделу химии кремнийорганических соединений — химии кремнийорганических полимеров.

К. А. Андрианов — крупнейший советский химик-кремнийорганик — начал свои исследования по кремнийорганическим соединениям в 1935 г. Целью этих исследований была разработка технически доступных методов синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений, состоящих из полисилоксановых цепей, связанных с боковыми органическими радикалами.

Уже в 1937 г. К. А. Андрианов получил авторское свидетельство, в котором впервые описан способ получения технически ценных искусственных смол на основе кремнийорганических соединений гидролизом алкил- и арилалкоксисиланов с последующей конденсацией образующихся силанолов в смолообразные продукты.

В 1940—1945 гг. Андрианов [5], изучив ряд физико-химических свойств полученных им различных кремнийорганических смол, пленкообразующих веществ, смазочных масел и высококипящих жидкостей, указал, что они являются важнейшей новой ветвью прикладной химии и представляют большой интерес для народного хозяйства, в частности для электропромышленности.

К. А. Андрианов является автором многих обзорных статей и монографий по химии кремнийорганических соединений и их практическому применению. Его монография «Кремнийорганические полимерные соединения» (1946 г.)— первая в мировой химической литературе книга, специально посвященная этим соединениям. Большой интерес представляет монография К. А. Андрианова и М. В. Соболевского «Высокомолекулярные кремнийорганические соединения» (1949 г.), а также монография К. А. Андрианова «Кремнийорганические соединения» (1955 г.). В этих монографиях наряду с обзором работ ряда исследователей и кратким описанием ряда мономерных и полимерных кремнийорганических соединений подробно рассматриваются химические процессы образования высокомолекулярных кремнийорганических соединений, их физико-химические свойства и применение.

Разнообразные возможности технического применения кремнийорганических соединений были предложены А. П. Крешковым [24]. Он и Г. С. Петров описали получение эфиров ортокремниевой кислоты и их дальнейший гидролиз и конденсацию путем продувания сырым воздухом с последующим нагреванием в присутствии воды. Полученные таким образом высокомолекулярные кремнийорганические соединения предложены авторами в качестве исходных материалов для получения пластических масс.

Большое количество кремнийорганических соединений было впервые получено А. П. Крешковым и его сотрудниками. Исследования Крешкова и его сотрудников сведены и обобщены в монографии «Кремнийорганические соединения в технике» (1930 г.). Анализ кремнийорганических соединений посвящена книга А. П. Крешкова, В. А. Борка, Л. В. Мышляевой и Г. Д. Нессоновой «Анализ кремнийорганических соединений» (1954 г.).