

22. Poli(dimetil-sziloxán) és analóg polimerek (előállításuk reakcióegyenlettel, tulajdonságaik, feldolgozásuk, alkalmazásaik)

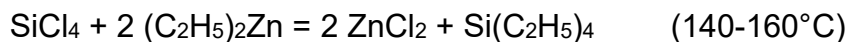
Készítette: Merza Roland (QEE86D)

Bevezetés

Ez a dolgozat egy rövid áttekintést ad a polidimetil-sziloxán (PDMS) és ehhez hasonló (analóg) vegyületek előállításáról, tulajdonságairól és felhasználásairól. Ezek a polimerek a szilíciumorganikus vegyületek családjába tartoznak. Viszonylag olcsó és egyszerű előállításuk miatt nagyon széles körben használják őket, és a legelterjedtebb mértékben használt szilícium-tartalmú polimerek.¹

Történet - Az első szilícium organikus vegyületek²

Az első szilícium tartalmú szerves vegyületet Charles Friedel és James Mason Crafts állította elő 1863-ban. A tetraetil-szilán előállításához szilícium(IV)-kloridot (SiCl_4), melyet szilícium és klórgáz reakciójával állítottak elő) és dietil-cinket használtak. A kísérletet egy lezárt üvegampullában végezték.^{3,4}



Az ő kísérletüket 1872-ban Albert Landenburg tovább gondolta és trietil-klórszilánt ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$), dietil-diklórszilánt ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$), és etil-triklórszilánt ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$) volt képes izolálni. Megfigyelte, hogyha ezeket a vegyületeket vízzel reagáltatja, akkor a hidrolízissel gyantás, ragacsos organosziloxánokat kap.

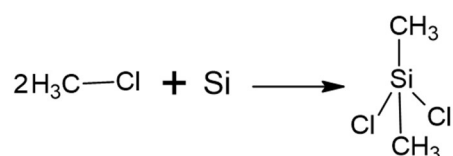
Az áttörést a szilícium organikus kémiában Frederick Kipping és tanítványai érték el 1901-ben, akik organoszilánok szintézisét szilícium-tetrakloriddal és Grignard-reagenssel végezték. Ezután az előállított származékokból poliszilánokat készítettek, amik rendkívül különleges tulajdonságokkal rendelkeztek. Azonban ez a módszer nagyon sok nehézséget és problémát okozott, ezért tömegtermelésre még alkalmatlan volt.^{3,5,6}

A 30'-as években egyre inkább megnőtt az igény a szilikonok előállítására, ami fellendítette ezt az iparágat. A tudományos fellendülést 1941-ben Eugene G. Rochow, a General Electric vegyésze és Richard Müller (egymástól függetlenül) okozták, akik megtalálták a dimetil-diklórszilán egy alternatív szintézisét, amely lehetővé tette az

ipari méretekben történő előállítását. Ezt a módszert használják napjainkban is a szilikonok előállítására.⁷ A módszer alapján a szilíciumot direkt szintézissel reagáltatják klórmetánnal rézkatalizátor jelenlétében.

A prekursor előállítása

A PDMS-t és a hozzá hasonló vegyületeket különböző szilán származékokból állítják elő, melyeknek „gerincét” (központi polimer láncát) az Si-O-Si kötések alkotják. A jelenlegi ipari módszer szerint a finomra őrölt szilíciumot egy fluidágyas reaktorba helyezik körülbelül 300 °C-on. A rézkatalizátor Cu₂O formában van jelen a reakcióedényben. Ezután metil-kloridot vezetnek át a reaktoron.



1. Egyenlet: Prekursor előállítása

Ekkor nagyon jó hozammal keletkezik a PDMS prekursora a dimetil-diklórszilán, melyet az 1. Táblázat szemléltet.

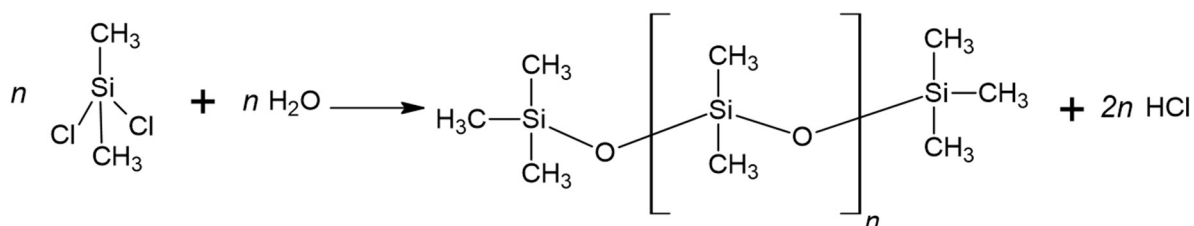
Termék	Termelés (%)	Forráspont (°C)
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	80-90	70,0
CH ₃ SiCl ₃	5-15	65,7
CH ₃ SiHCl ₂	3-5	40,7
(CH ₃) ₃ SiCl	3-5	57,3

1. Táblázat: A prekursor előállításának termelési és forrásponai adatai⁸

A táblázatból látható, hogy a termékek forráspontja igen közeli, de egy pontos frakcionált desztillációval elválaszthatóak egymástól.

A polimer előállítása

A polimer képződése egy lépcsős polimerizációs folyamattal írható le, azok közül is egy polikondenzációs reakció.⁹ A reakció két részlépésre osztható, egy hidrolízisre és egy kondenzációs lépésre. Mivel viszonylag gyors a reakció, így egy egyenletben szokták szemléltetni.



2.Egyenlet: PDMS előállítása

A keletkezett PDMS hossza a reakcióelegyhez adott láncvégcsoportok koncentrációjától függ. (A reakcióban kis mennyiségben keletkezhetnek ciklikus polysziloxánok is.) A reakcióban a monomer nagyon hamar elfogy és a polimer molekulatömege folyamatosan nő.⁹ Ha a HCl melléktermék zavaró hatását el akarjuk kerülni (Lásd: élelmiszer- és gyógyszeripari felhasználás), akkor a prekursorzt metanollal dimetoxi-dimetil-szilánná tudjuk alakítani, viszont ez esetben számolnunk kell a reakció sebességének csökkenésével.⁸

A PDMS-hoz hasonló származékok²

A 2. Táblázat összefoglalja a lehetséges láncalkotó egységeket (még a kondenzációs lépés előtt) a különböző szilícium tartalmú polimerekben. (A származtatás a hidrolízis előtti prekursorzt jelenti.)

Származtatás	Monomer egység	Név	Jelölés
(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₃ SiOH	trimetil-szilanol	M (monofunkciós)
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	(CH ₃) ₂ SiOH ₂	dimetil-szilándiol	D (difunkciós)
(CH ₃)SiCl ₃	(CH ₃)SiOH ₃	metil-szilántriol	T (trifunkciós)
SiCl ₄	SiOH ₄	ortokovasav	Q (tetrafunkciós)

2. Táblázat: Láncalkotók

Ezekből nagyon eltérő tulajdonságú szilikon származékok készíthetők együttes hidrolízissel. A terméket csak is a kezdeti összetétel határozza meg.⁶

A polimerek fajtái és tulajdonságai²

Szilikonolajok (PDMS):

Szerkezet:

Lineáris: M-(D)_n-M n = 10-100.000

Tulajdonságok:

Viszkoelasztikus folyékony anyagok, melyeknek a viszkozitása a lánchossz növekedésével egyenesarányosságban nő. Hőváltozásra ellenállóak, hidrofóbok, felületaktív anyagok, nem gyúlékonyak és az emberi szervezetre semmilyen veszélyt nem jelentenek.

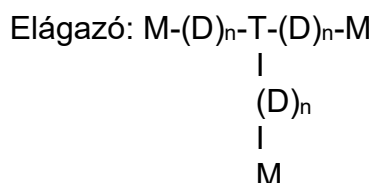
Felhasználás:

Ezek a kiváló tulajdonságok miatt használják őket rúzs és étolaj adalékként, repülőgépbe hidraulikus olajként, autólakként.

Az olajokból meleg vagy hideg vulkanizálással előállíthatók, átkötési reakcióval térhálós szerkezetű, gumyszerű polimerek (RTV és HTV).

Szilikongumi:

Szerkezet:



Tulajdonságok:

Fehér színű, szilárd anyagok, az olajoknál nagyobb méretű és enyhén térhálós polimerek. Gumyszerű anyagok, a rugalmasság a hozzáadott trifunkciós csoportok számától függ, de a hőmérséklettől egyáltalán nem, emiatt széles körben használatosak. Nem mérgezőek, ezért az orvostudomány és az élelmiszeripar is használja őket.

Felhasználás:

Csővezetékként és kábelszigetelőként is széleskörben használják rendkívüli ellenállóképessége miatt. Emellett protézisek, implantátumok, kontaktlencse és maszkok előállítására is használják.

Szilikongyanta:

Szerkezet:

Térhálós: Sok T és Q egység biztosítja a térhálós szerkezetet

Tulajdonságok:

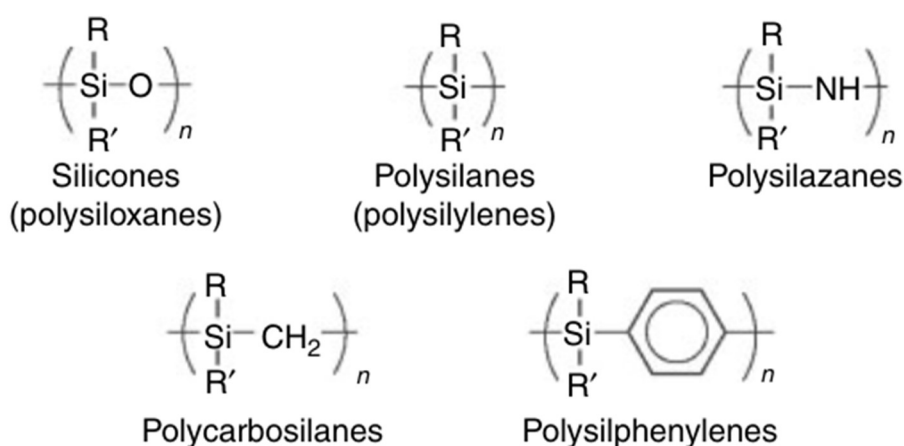
Mégellenállóbbak polimerek. Hő- és tűzállóanyagok, bírják a magasabb feszültségeket is. A térhálós szerkezet miatt vesztek a rugalmasságukból.

Felhasználás:

Széleskörben alkalmazzák tűzálló habok, paszták alkotórészeként, valamint hőálló festékek, áramkörü lapok és szigetelők gyártása során is.

Érdekességek

Az 1. Képen összegyűjtöttem néhány szilícium tartalmú polimert, amelyek használata kevésbé népszerű, mint a polysziloxánoknak, viszont elég érdekesek ahhoz, hogy egy kép erejéig bemutatásra kerüljenek. A kép tartalmazza a PDMS monomerjét is összehasonlításképpen.



1. Kép: Más szilícium-tartalmú polimerek⁸

Konklúzió

A PDMS és az analóg polimerek a 21. század egyik legfontosabb polimerjei közé tartoznak, ugyanis a legtöbb fizikai és kémiai hatásnak ellenállnak. Hő-, tűz-, víz-, fagy-, sav-, lúg- és UV ellenálló képességgel bírnak. Az emberi szervezetre semmilyen hatást nem fejtenek ki, valamint immunválaszt sem váltanak ki, ami miatt allergénnek sem kezelhetők. Rugalmasságuk széleskörben változtatható a folyékonytól a teljesen szilárdig, ezáltal felhasználáshoz mérten igazítható. Az élettartalmuk a többi polimerhez képest többszörös, valamint előállításuk gyors, olcsó és egyszerű. Ezek a polimerek univerzálisan képesek bármit helyettesíteni.

Irodalomjegyzék

- (1) Dimetil-polisziloxán. *Wikipédia*; 2024.
- (2) Rohonczy J. *Szervetlen kémia I.: Az s- és p-mező elemeinek kémiája*; Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, 2017.
<https://doi.org/10.21862/inorgchem1-hu>.
- (3) Dimethyldichlorosilane. *Wikipedia*; 2023.
- (4) Tetraethylsilan. *Wikipédia*; 2023.
- (5) Szilikon. *Wikipédia*; 2023.
- (6) *Wayback Machine*.
https://web.archive.org/web/20160220124331/http://www.inc.bme.hu/hu/subjects/bio_komp/Szilikonok.pdf (accessed 2024-04-21).
- (7) Sakurai, H. Silicon: Organosilicon Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Crabtree, R. H., Lukehart, C. M., Atwood, D. A., Scott, R. A., Eds.; Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia220>.
- (8) Mitra, A.; Atwood, D. A. Polysiloxanes & Polysilanes Based in Part on the Article Polysiloxanes & Polysilanes by Robert West Which Appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition*. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Crabtree, R. H., Lukehart, C. M., Atwood, D. A., Scott, R. A., Eds.; Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia201>.
- (9) Mua-3Elodas.Pdf. <http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/muanyag/Mua-3Elodas.pdf> (accessed 2024-04-21).

Az egyenletek az *ACD/ChemSketch* programmal készültek.

A dolgozat során felhasználtam a Szervetlen Kémia II. előadáson tanultakat, valamint a saját jegyzetem.