

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ОЛИГОЭТОКСИСИЛОКСАНОВ

*Копылов В. М., Воронков А. В., Цейтлин Г. М.,
Киреев В. В., Зинович С. Е.*

Изучено диспропорционирование низкомолекулярных продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана — гексаэтоксидисилоксана и октаэтокситрисилоксана в присутствии нуклеофильных реагентов (KF , Me_4NF , Me_4NOH , Me_3SiONa) и кислот (HCl , H_3PO_4 , HNO_3). Показано, что кислоты не вызывают диспропорционирования, а катализическая активность нуклеофильных реагентов убывает в ряду $\text{Me}_4\text{NOH} > \text{Me}_3\text{SiONa} > \text{Me}_4\text{NF} > \text{KF}$. Установлено, что в результате реакции образуются линейные этоксисилоксаны с числом атомов кремния от 1 до 5. Состав продуктов соответствует статистическому составу для поликонденсации тетрафункционального мономера при степени гидролиза тетраэтоксисилана, соответствующей составу использованных соединений. Определены константы равновесия исследуемых реакций и показано, что они не зависят от температуры.

Исследованиям реакции гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) в присутствии кислых и щелочных катализаторов посвящено значительное число работ [1–14]. При щелочном гидролизе в качестве катализатора используют NaOH , KF , NH_3 , при кислотном — неорганические кислоты: HCl , HNO_3 , H_3PO_4 [5, 7–9, 11, 12]. Предполагается, что процесс гидролиза ТЭС, катализируемый кислотами, состоит из ряда последовательных и параллельных стадий, включающих реакции гидролиза, а также меж- и внутримолекулярной гомофункциональной конденсации групп $\text{Si}-\text{OH}$ и гетерофункциональной конденсации при взаимодействии групп $\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Et}$. В результате реакции при частичном гидролизе образуются линейные и циклические этоксисилоксаны, а при полном — двуокись кремния [5].

В работах [3–6], в которых контроль за ходом процесса проводили по изменению плотности и коэффициента преломления реакционной смеси во времени, указано, что состав продуктов гидролиза зависит от соотношения воды и ТЭС. Однако описание процесса в указанных работах носит в основном качественный характер.

В работе [11] дана зависимость содержания ТЭС, гексаэтоксидисилоксана (ГЭДС) и октаэтокситрисилоксана (ОЭТС) при изменении мольного соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{TES}$ от 0 до 1. При рассмотрении этих результатов следует, что состав продуктов в значительной степени отличается от статистического, который должен образовываться при поликонденсации тетрафункциональных соединений [15].

Второй группой процессов, которые могут протекать при гидролизе ТЭС или при хранении продуктов гидролиза и способствовать образованию соединений с равновесным составом, являются реакции диспропорционирования этоксисилоксанов. Учитывая высокую чувствительность связей $=\text{Si}-\text{OR}$ и $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=$ по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам, роль этого процесса может быть весьма существенной. Однако в литературе отсутствуют данные, посвященные исследованию реакции диспропорционирования этоксисилоксанов.

В настоящей работе проведено изучение процессов диспропорционирования на модельных соединениях ГЭДС и ОЭТС, которые соответствуют степени гидролиза ТЭС на 25 и 33 %. Исследование проводили методом

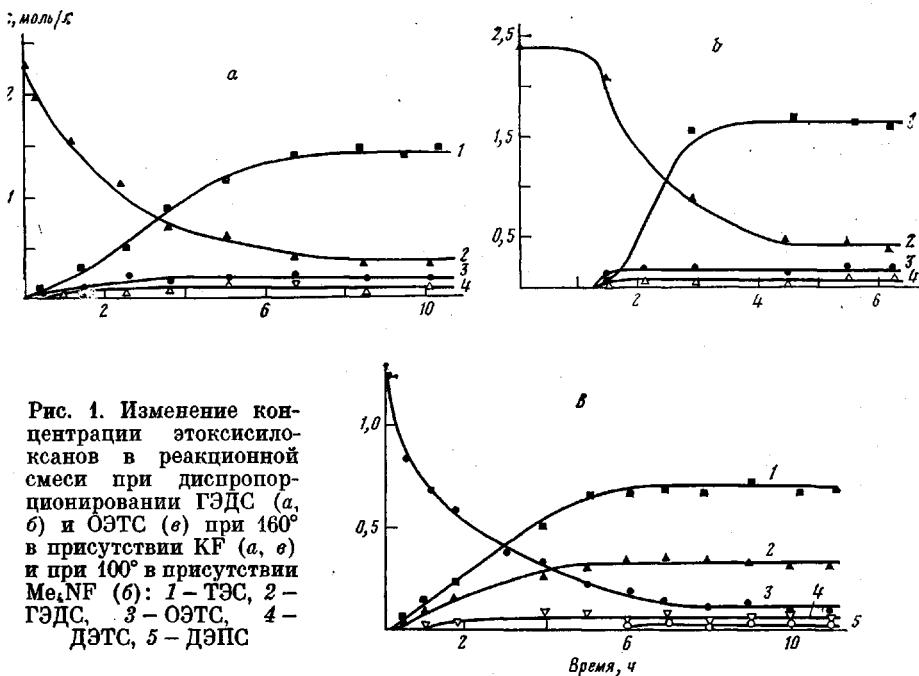
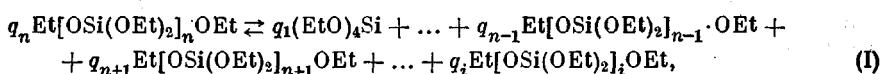


Рис. 1. Изменение концентрации этоксисилоксанов в реакционной смеси при диспропорционировании ГЭДС (а, б) и ОЭТС (в) при 160° в присутствии КF (а, в) и при 100° в присутствии Me_4NF (б): 1 – ТЭС, 2 – ГЭДС, 3 – ОЭТС, 4 – ДЭТС, 5 – ДЭПС

ГЖХ путем определения содержания этоксисилоксанов с числом атомов кремния от 1 до 5.

В общем виде реакцию диспропорционирования этоксисилоксанов можно представить в следующем виде:



где $q_1 \dots q_i$ – мольные концентрации этоксисилоксанов с числом атомов кремния от 1 до 5.

Состав продуктов диспропорционирования этоксисилоксанов может быть описан статистическим уравнением Флори, показывающим содержание продуктов с различной ММ при поликонденсации полифункциональных мономеров [15]

$$q_i = \frac{(f-i)! \cdot f}{(i-1)(f-2i+2)! \cdot i} \cdot P^{(i-1)} \cdot (1-P)^{(f-2i+2)} \cdot q_{n_0} \quad (1)$$

В нашем случае i – число атомов кремния в молекуле; $f=4$; $P=0,25$ для ГЭДС и 0,33 для ОЭТС; q_{n_0} – число молей исходного реагента.

Реакции диспропорционирования проводили с использованием различных нуклеофильных катализаторов: ГЭДС – в присутствии фторида калия, гидроокиси тетраметиламмония (Me_4NOH), trimetilsilanолята натрия (Me_3SiONa), тетраметиламмоний фторида (Me_4NF), ОЭТС – в присутствии КF и Me_4NOH . Для определения зависимости равновесного состава и скорости процесса диспропорционирования от температуры, реакции в присутствии Me_3SiONa и Me_4NOH проводили при нескольких температурах.

Установлено, что скорость реакции диспропорционирования зависит от природы катализатора и температуры реакции. Так, диспропорционирование ГЭДС в присутствии КF проходило с заметной скоростью при температуре выше 150°. Поэтому реакцию изучали при 160°. Из рис. 1, а видно, что в результате реакции диспропорционирования наблюдается образование ТЭС, ОЭТС, декаэтокситетрасилоксана (ДЭТС) и уменьшение концентрации ГЭДС (табл. 1). Система приходит к равновесию примерно через 9,5 ч. Время выхода на равновесие определялось по времени выхода на равновесие ТЭС, так как постоянная концентрация для него устанавливается наиболее медленно.

Реакция диспропорционирования в присутствии Me_4NOH идет уже при комнатной температуре (19°). В присутствии этого катализатора даже при 19° скорость реакции гораздо выше, чем в случае KF, и равновесие устанавливается уже за 3 ч с образованием аналогичных продуктов. Как видно из рис. 2 (кривая 1), при увеличении температуры время выхода на равновесие сокращается и при 100° составляет 2 мин.

В присутствии Me_3SiONa диспропорционирование начинается при 35° , и при 108° скорость возрастает в ~ 5 раз (рис. 2, кривая 2), а время установления равновесия составляет 35 мин.

Действие Me_4NF в отличие от вышеперечисленных катализаторов характеризуется наличием длительного индукционного периода. В процессе прогревания при 100° реакция начинается через 1,5 ч (рис. 1, б) и затем сопровождается довольно резким увеличением скорости, с наступлением равновесия за 5,5 ч, включая период индукции.

Реакция диспропорционирования ОЭТС в присутствии KF при 160° проходит значительно медленнее, чем в случае ГЭДС и равновесие наступает за ~ 11 ч. При этом в состоянии равновесия система содержит уже 5 компонентов: ГЭДС, ТЭС, ДЭТС и додекаэтоксипентасилоксан (ДЭПС) (рис. 1, в); последний появляется через 5 ч после начала реакции. Процесс диспропорционирования ОЭТС в присутствии Me_4NOH аналогично ГЭДС идет уже при комнатной температуре (19°), но медленнее, чем для ГЭДС: равновесие устанавливается за 3,5 ч и равновесная система содержит те же 5 компонентов. Как и в случае ГЭДС, скорость процесса в присутствии Me_4NOH выше, чем в присутствии KF.

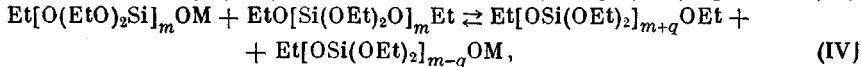
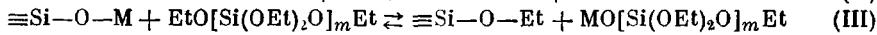
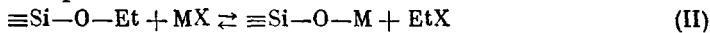
Рис. 2. Зависимость времени выхода на равновесие от температуры реакции в присутствии Me_4NOH (1) и Me_3SiONa (2)

ДЭТС и додекаэтоксипентасилоксан (ДЭПС) (рис. 1, в); последний появляется через 5 ч после начала реакции. Процесс диспропорционирования ОЭТС в присутствии Me_4NOH аналогично ГЭДС идет уже при комнатной температуре (19°), но медленнее, чем для ГЭДС: равновесие устанавливается за 3,5 ч и равновесная система содержит те же 5 компонентов. Как и в случае ГЭДС, скорость процесса в присутствии Me_4NOH выше, чем в присутствии KF.

Равновесные концентрации, найденные экспериментально, в пределах ошибки опыта совпадают с рассчитанными по формуле (1) (табл. 1).

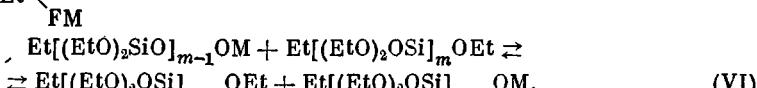
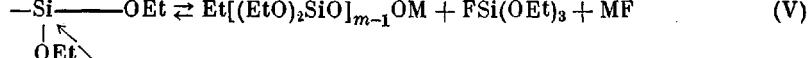
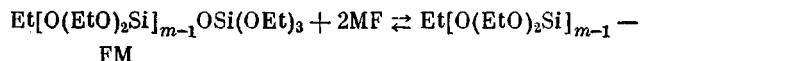
Активность использованных катализаторов в реакции диспропорционирования убывает в следующем ряду: $\text{Me}_4\text{NOH} > \text{Me}_3\text{SiONa} > \text{Me}_4\text{NF} > \text{KF}$.

В присутствии Me_4NOH и Me_3SiONa реакция диспропорционирования проходит следующим образом:



где $M = \text{Me}_4\text{N}, \text{Na}; X = \text{OH}, \text{OMe}_3\text{Si}; m = 0-5; q = 0-(m-1)$.

В присутствии Me_4NF и KF по аналогии с другими реакциями, катализируемыми фторидами [16], можно предложить следующую схему реакции:



где $M = \text{Me}_4\text{N}, \text{K}$. Реакция диспропорционирования проходит за счет пере-

Таблица 1

Равновесный состав продуктов реакции диспропорционирования олигоэтоксисилоксанов
([ГЭДС]₀=2,3 (при использовании KF, Me₄NOH, Me₄NF) и 1,68 моль/л (Me₃SiONa); [ОЭТС]₀=1,25 (KF) и 1,36 моль/л (Me₄NOH))

| Компо-ненты | Содержание компонентов в реакционной смеси, моль/л | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--|---------------------|------|------|------|--------------------|----------------------------|-----------------------|------|------|----------------------------|-------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| | диспропорционирование ГЭДС | | | | | | | | | | | | диспропорционирование ОЭТС | | |
| | KF | Me ₄ NOH | | | | Me ₄ NF | вычислено по уравнению (1) | Me ₃ SiONa | | | вычислено по уравнению (1) | KF | вычислено по уравнению (1) | Me ₄ NOH | вычислено по уравнению (1) |
| | 160° | 19° | 40° | 60° | 100° | 100° | | 35° | 70° | 108° | | 160° | 19° | | |
| ТЭС | 1,41 | 1,46 | 1,43 | 1,48 | 1,50 | 1,52 | 1,46 | 1,06 | 1,06 | 1,06 | 1,07 | 0,71 | 0,74 | 0,81 | 0,81 |
| ГЭДС | 0,42 | 0,43 | 0,42 | 0,42 | 0,41 | 0,42 | 0,41 | 0,30 | 0,32 | 0,32 | 0,31 | 0,31 | 0,22 | 0,24 | 0,24 |
| ОЭТС | 0,20 | 0,20 | 0,21 | 0,20 | 0,19 | 0,18 | 0,18 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,11 |
| ДЭТС | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,06 |
| ДЭПС | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,032 | 0,033 | 0,034 | 0,035 |

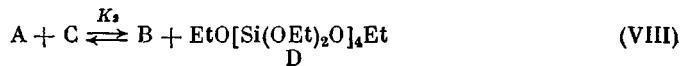
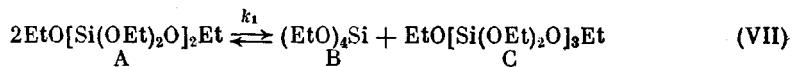
Таблица 2

Константы равновесия реакций диспропорционирования олигоэтоксисилоксанов

| Константа равновесия | Статистическая константа равновесия | Экспериментальная константа равновесия | | | | | | | | | | | | Среднее значение константы | |
|----------------------|-------------------------------------|--|---------------------|------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|--|
| | | при диспропорционировании ГЭДС | | | | | | | | | | при диспропорционировании ОЭТС | | | |
| | | KF | Me ₄ NOH | | | | | | Me ₃ SiONa | | | KF | Me ₄ NOH | | |
| | | 160° | 19° | 40° | 60° | 100° | 100° | 35° | 70° | 108° | 160° | 19° | | | |
| K_1 | 1,56 | 1,54 | 1,51 | 1,57 | 1,51 | 1,51 | 1,61 | 1,53 | 1,49 | 1,49 | 1,50 | 1,49 | 1,52 | | |
| K_2 | 1,76 | 1,59 | 1,69 | 1,70 | 1,68 | 1,76 | 1,78 | 1,71 | 1,81 | 1,79 | 1,81 | 1,79 | 1,74 | | |
| K_3 | 2,06 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,01 | 2,04 | 2,03 | | |
| K_4 | 0,89 | 0,92 | 0,90 | 1,09 | 0,99 | 0,94 | 0,91 | 0,94 | 0,79 | 0,84 | 0,84 | 0,79 | 0,90 | | |
| K_5 | 0,73 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,64 | 0,68 | 0,66 | | |
| K_6 | 0,89 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,92 | 0,88 | 0,90 | | |

распределения этоксисилоксанов при взаимодействии с нуклеофильным катализатором по связи Si—O в фрагментах Si—O—Si и Si—O—Et.

В общем виде реакции диспропорционирования, протекающие до установления равновесия, для исследуемых соединений можно описать системой обратимых реакций. Так, в случае диспропорционирования ГЭДС в соответствии с равновесным составом, образование всех продуктов может быть описано тремя основными уравнениями:



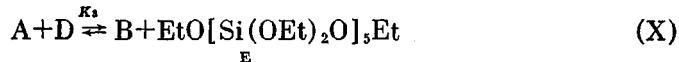
Этим уравнениям соответствуют константы равновесия K_1 , K_2 , K_4 , которые могут быть вычислены по формулам:

$$K_1 = \frac{[\text{C}][\text{B}]}{[\text{A}]^2} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[\text{B}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{C}]} \quad (3)$$

$$K_4 = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}][\text{D}]} \quad (4)$$

В случае диспропорционирования ОЭТС к вышеперечисленным уравнениям добавляются еще три:



которым соответствуют константы равновесия:

$$K_3 = \frac{[\text{B}][\text{E}]}{[\text{A}][\text{D}]} \quad (5)$$

$$K_5 = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{E}]} \quad (6)$$

$$K_6 = \frac{[\text{D}]^2}{[\text{C}][\text{E}]} \quad (7)$$

Из табл. 2 видно, что статистические константы равновесия, вычисленные по формулам (2)–(7) с использованием равновесных концентраций, вычисленных по уравнению (1), и константы равновесия, полученные экспериментально, совпадают в пределах ошибки опыта. Равенство этих констант означает, что реакции диспропорционирования олигоэтоксисилоксанов подчиняются статистической теории Флори.

Из табл. 1 и 2 также видно, что значения равновесных концентраций и констант равновесия сохраняются при различных температурах. Следовательно, энталпия рассматриваемых равновесных реакций практически равна нулю и равновесие является чисто статистическим.

Исследование реакций диспропорционирования в присутствии HCl , H_3PO_4 , HNO_3 показало, что данные кислоты не катализируют процессы диспропорционирования олигоэтоксисилоксанов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в процессе гидролитической поликонденсации ТЭС в присутствии нуклео-

фильных реагентов на состав продуктов существенное влияние может оказывать реакция диспропорционирования образующихся олигоэтокси-силоксанов. При катализе этого процесса кислотами реакция диспропорционирования не должна влиять на состав продуктов, так как она не катализируется кислотами.

Гидролиз ТЭС и получение индивидуальных олигоэтоксицилоксанов. В реакционную колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, загружали 930 г ТЭС. Затем вводили 40 г воды и 40 мл этанола. После этого вводили 1 мл 0,1 н. раствора HCl и перемешивали. Затем отгоняли этанол и продукт гидролиза подвергали вакуумной перегонке с отбором фракций, соответствующих олигоэтоксицилоксантам. Получено 358,9 г (38,6%) ГЭДС, т. кип. 96–97°/400 Па, d_{20}^{20} 0,9980, n_{20}^{20} 1,3907; 400 г (43%) ОЭТС, т. кип. 132–133°/133 Па, d_{20}^{20} 1,034, n_{20}^{20} 1,3945; 102,3 г (11%) ДЭТС, т. кип. 158–160°/200 Па, d_{4}^{20} 0,9121, n_{20}^{20} 1,4415; 52 г (5,8%) ДЭПС, т. кип. 235–237°/133 Па. Чистоту продуктов проверяли хроматографически.

Исследование реакций диспропорционирования. В реакционную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали исходную смесь, термостатировали, вводили катализатор и отбирали пробы, которые анализировали хроматографически. Содержание катализаторов: KF – 0,014 моль/л, Me_3SiONa , Me_4NOH , Me_4NF – по 0,013 моль/л. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8М, детектор – катарометр, хромосорб – W, неподвижная фаза – SE-30, газ-носитель – азот. В качестве внутреннего эталона использовали тетрадекан, по которому проводили калибровку для каждого из компонентов реакционной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Edelman M. Amer. Chem. Phys., 1846, v. 16, № 1, p. 16.
2. Dearing A. W., Keid E. E. J. Amer. Chem. Soc., 1928, v. 50, № 21, p. 3058.
3. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М.: Геохимиздат, 1955, с. 161.
4. Андрианов К. А., Соболевский М. В. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М.: Оборонгиз, 1949, с. 170.
5. Воронков М. Г., Жагата Л. А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1967, № 4, с. 452.
6. Воронков М. Г., Жагата Л. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, № 11, с. 2551.
7. Вехов В. А., Рудник Е. П. Ж. неорган. химии, 1965, № 10, с. 2359.
8. Воронков М. Г. Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, с. 611.
9. Dhar S., Daran V. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 23, p. 6372.
10. Tatakani T. J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1953, v. 74, № 4, p. 974.
11. Растворгусев Ю. И., Кузнецов А. И. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 9, с. 2111.
12. Растворгусев Ю. И., Кузнецов А. И. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 1, с. 218.
13. Воронков М. Г., Жагата Л. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, № 5, с. 1156.
14. Воронков М. Г. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, № 5, с. 907.
15. Mark H., Tobolsky A. W. Physical Chemistry and High Polymeric Substances. N. Y.–L.: Interscience Publ. Inc., 1950, Chap. IX, p. 61.
16. Андрианов К. А., Тартаковская Л. И., Копылов В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1443.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
3.III.1983

STUDY OF PROCESSES OF DISPROPORTIONATION OF OLIGOETHOXYSILOXANES

Kopylov V. M., Voronkov A. V., Tseitlin G. M.,
Kireev V. V., Zinovich S. K.

Summary

Disproportionation of low-molecular products of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane – hexaethoxydisiloxane and octaethoxytrisiloxane in the presence of nucleophilic agents (KF, Me_4NF , Me_4NOH , Me_3SiONa) and acids (HCl, H_3PO_4 , HNO_3) has been studied. The acids are shown not to result in disproportionation, while the catalytic activity of nucleophilic agents is decreased in the range: $\text{Me}_4\text{NOH} > \text{Me}_3\text{SiONa} > \text{Me}_4\text{NF} > \text{KF}$. As a result of reaction linear ethoxysiloxanes with 1–5 silicon atoms are formed. The composition of products corresponds to the statistical composition for polycondensation of tetrafunctional monomer at the degree of hydrolysis of tetraethoxysilane corresponding to the composition of used compounds. The equilibrium constants of studied reactions are determined and their independence on temperature is shown.