

буждение RO_2^{\cdot} происходит в результате прямого поглощения $h\nu$ или за счет передачи энергии от других хромофоров. Возбужденные перекисные радикалы фотодиссоциируют с разрушением макромолекулы до H_2O и CO_2 и с регенерацией алкильного радикала, который вновь окисляется и продолжает кинетическую цепь [3]



В результате такого процесса, несмотря на малые скорости инициирования ($\Phi_R \approx 5 \cdot 10^{-4}$), квантовый выход фотоокисления ПС Φ_0 , и $\Phi_{\text{раz}}$ достигает большой величины (порядка единицы при $P_{\text{O}_2} = 25 - 50$ кПа) за счет длинной кинетической цепи. Длину цепи l можно оценить из отношения квантовых выходов фотоокисления и инициирования $l = \Phi_0 / \Phi_R \approx 10^3 - 10^4$ звеньев. Столь эффективное фотоокисление приводит к значительному изменению даже макрохарактеристик полимерного образца. Так, за 100 ч экспозиции вес и толщина пленки ПС (25 мкм) уменьшаются на $\sim 30\%$.

Таким образом, впервые при фотоокислении ПС получено высокое значение квантового выхода Φ_0 , равное единице. При этом эффективно используется практически весь падающий свет и в среднем каждый поглощенный квант разрушает перекисный радикал с образованием продуктов глубокой деструкции полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grassie N., Weir N. A. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 3, p. 987.
2. Geuskens G., Baeyens-Volant D., Delaunais G., Lu-Vinh Q., Piter W., David C. Европ. Polymer J., 1978, v. 14, № 4, p. 291.
3. Кузина С. И., Михайлов А. И. Докл. АН ССР, 1980, т. 253, № 3, с. 1150.
4. Kuzina S. I., Mikhailov A. I., Gol'danskii V. I. Internat. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, № 1, p. 503.

Отделение Института химической
физики АН ССР

Поступила в редакцию
21.X.1983

УДК 541.64:542.954:547.1.128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛНА

*Копылов В. М., Воронков А. В., Киреев В. В.,
Цейтлин Г. М., Зинович С. К., Костылев И. М.*

Ранее [1] было изучено диспропорционирование этоксисилоксанов на модельных соединениях (низкомолекулярных продуктах гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) — гексаэтоксидисилоксане (L_2) и октаэтокситрисилоксане (L_3) — в присутствии нуклеофильных катализаторов. Наиболее активным из рассмотренных катализаторов является Me_4NOH . Определение состава продуктов диспропорционирования показало, что они состоят в основном из линейных этоксисилоксанов с числом атомов кремния от двух до пяти; их содержание соответствует статистическому для поликонденсации тетрафункционального мономера.

В настоящей работе исследовали реакцию диспропорционирования продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана, полученных при различных значениях мольного соотношения $n = [\text{H}_2\text{O}]_0 : [\text{TЭС}]_0$. Цель работы — изучение состава образующихся продуктов и скорости реакции при диспропорционировании продуктов с различной степенью поликонденсации ТЭС и сопоставление этого процесса с диспропорционированием индивидуальных этоксисилоксанов.

Исследование состава продуктов, полученных в процессе гидролитической поликонденсации ТЭС при различных n , показало, что в ходе ре-

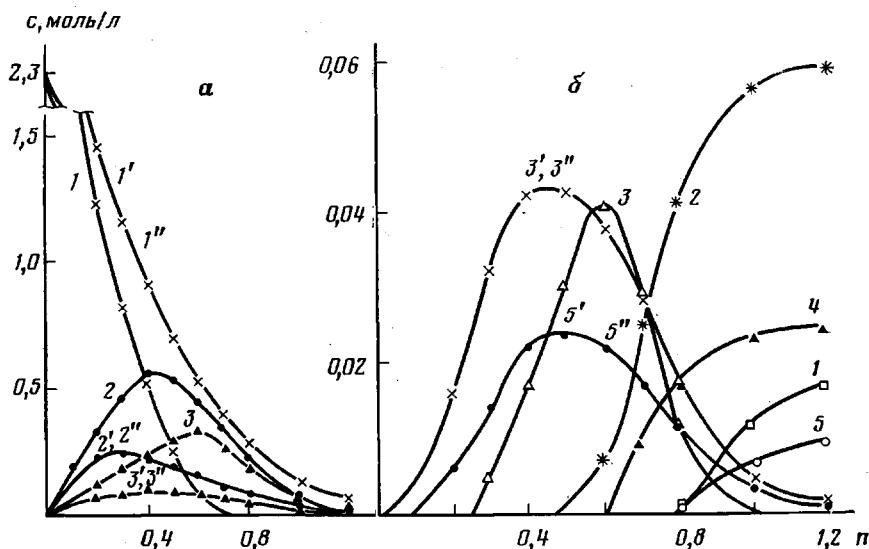


Рис. 1. Исходный состав и состав этоксисилоксанов в зависимости от n .
а: 1, 1', 1'' — ТЭС, 2, 2', 2'' — Л₂, 3, 3', 3'' — Л₃; б: 1 — Ц₃, 2 — Ц₄, 3, 3', 3'' — Л₃, 4 — Ц₅, 5, 5', 5'' — Л₅. 1—5 — исходный состав, 1'-5' — равновесный по эксперименту, 1''—5'' — вычислен по формуле (1)

акции образуются линейные и циклические этоксисилоксаны, и содержание линейных этоксисилоксанов в значительной степени отличается от статистического, вычисленного по уравнению Флори

$$q_x = \frac{(fx - x)! f}{(x - 1)! (fx - 2x + 2)! x} \cdot P^{(x-1)} \cdot (1 - P)^{(fx - 2x + 2)} \cdot q_0, \quad (1)$$

где x — число атомов кремния в молекуле линейного этоксисилоксана, $f = 4$, $P = n/2$, q_0 — исходная концентрация ТЭС.

Это отклонение было объяснено отсутствием диспропорционирования в реакции гидролитической поликонденсации и образованием этоксициклических силоксанов, не учитываемых теорией Флори, и различиями в реакционной способности ТЭС и образующихся этоксисилоксанов.

Для изучения диспропорционирования в качестве исходных были выбраны продукты поликонденсации ТЭС, полученные при соотношениях $n = 0,2 - 1,2$ в присутствии 0,005 моль/л НСl. Состав исходных продуктов представлен на рис. 1.

Диспропорционирование проводили в присутствии Me₂NOH в количестве 0,01 моль/л при 20°. Контроль за ходом процесса осуществляли методом ГЖХ путем определения содержания ТЭС и этоксисилоксанов с числом атомов кремния от двух до пяти.

Для продуктов гидролитической поликонденсации ТЭС, полученных при различных значениях n , диспропорционирование характеризуется возрастанием концентраций ТЭС и образованием его в тех продуктах, где

он отсутствовал, появлением L_2 , декаэтокситетрасилоксана (L_4) и доде-каэтоксипентасилоксана (L_5) в продуктах, где их не было, и наконец, перераспределением концентраций L_2 , L_3 , L_4 и L_5 . Как видно из рис. 2, при диспропорционировании продукта гидролитической поликонденсации ТЭС, полученного при $n=0,2$, концентрация ТЭС возрастает от 1,4 до 1,5 моль/л при одновременном понижении содержания L_2 и L_3 (с 0,3 до 0,25 и с 0,1 до 0,06 моль/л соответственно). В то же время наблюдается образование L_4 и L_5 с возрастанием концентрации до 0,02 и 0,006 моль/л соответственно. При диспропорционировании продукта гидролитической

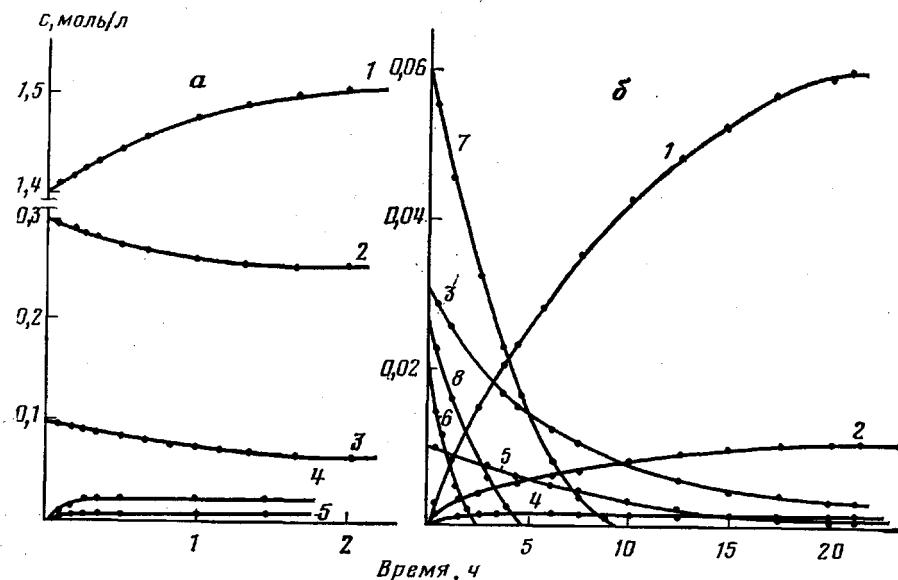


Рис. 2. Изменение состава продукта гидролитической поликонденсации ТЭС в ходе диспропорционирования: 1 – ТЭС, 2 – L_2 , 3 – L_3 , 4 – L_4 , 5 – L_5 , 6 – L_z , 7 – L_4 , 8 – L_5 . Поликонденсацию проводили при $n=0,2$ (а) и $n=1,2$ (б)

поликонденсации, полученного при $n=1,2$ (рис. 2, б), образуются ТЭС, L_2 и L_4 с возрастанием концентрации до 0,06; 0,01 и 0,001 моль/л соответственно. Содержание L_3 и L_5 убывает с 0,03 до 0,003 и с 0,01 до 0,0004 моль/л соответственно.

С ростом n возрастает время перехода реакционной системы в равновесное состояние (с 2 ч при $n=0,2$ до 24 ч при $n=1,2$), что, по-видимому, связано с изменением активности аммониевого катализатора при возрастании содержания ОН-групп (от 0 при $n=0,2$ до 2,7% при $n=1,2$), поскольку известно [2], что активность аммониевых катализаторов падает в присутствии гидроксилсодержащих соединений. Это подтверждается также тем, что время выхода на равновесие в процессе диспропорционирования продукта гидролитической поликонденсации ТЭС при $n=1,0$, в котором ОН-группы были предварительно сконденсированы, сокращается в 2 раза.

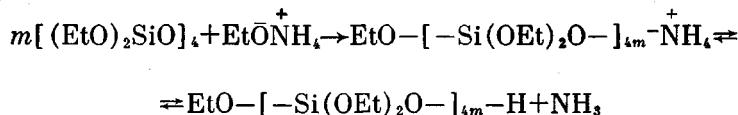
Во всех случаях равновесный состав, найденный экспериментально, в пределах ошибки опыта совпадает с составом, рассчитанным по формуле (1) (рис. 1). Таким образом, по равновесному составу процесс диспропорционирования продуктов поликонденсации ТЭС не отличается от диспропорционирования индивидуальных этоксисилоксанов.

В результате диспропорционирования происходит также расходование до полного исчезновения циклических этоксисилоксанов – гексаэтоксициклотрисилоксана (L_3), октаэтоксициклотетрасилоксана (L_4), декаэтоксицикlopентасилоксана (L_5) (рис. 2 б), которые вступают в реакции поли-

меризации и диспропорционирования. Это подтверждается на примере Ц₄, который в среде этанола в присутствии аммиака (аммиак не вызывает диспропорционирования этоксисилоксанов) при комнатной температуре полимеризуется до 100%-ной конверсии без образования низкомолекулярных этоксисилоксанов. Скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка с константой скорости $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В отсутствие спирта NH₃ не вызывает полимеризацию, поэтому можно предположить, что, взаимодействуя со спиртом, он дает аммониевое основание



которое вызывает полимеризацию по схеме



В присутствии Me₄NH в количестве 0,01 моль/л Ц₄ практически мгновенно вступает в реакцию диспропорционирования с образованием ТЭС и линейных этоксисилоксанов. Содержание ТЭС и линейных этоксисилоксанов с числом атомов кремния от двух до пяти также соответствует статистическому, вычисленному по формуле (1), при $P=0,5$, равной конверсии по функциональным группам в Ц₄ по сравнению с ТЭС. При исходной концентрации Ц₄ 1,5 моль/л образовалось 0,4 (0,38) моль/л ТЭС; 0,11 (0,095) моль/л Л₂; 0,04 (0,035) моль/л Л₃; 0,01 (0,016) моль/л Л₄; 0,007 (0,008) моль Л₅¹.

Полученные данные показывают, что равновесная концентрация диэтоксициклюксилоксанов близка к нулевой. Однако это не исключает возможность содержания циклических фрагментов в образующейся полимерной цепи, что подтверждается отсутствием гелеобразования при диспропорционировании Ц₄ ($P=0,5$), хотя теоретически для тетрафункционального мономера $P_{kp}=0,33$.

Диспропорционирование проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Реакционную смесь термостатировали при 20°, затем в нее вводили катализатор. Пробы анализировали хроматографически с использованием тетрадекана в качестве внутреннего эталона. Хроматографический анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8М (детектор-катализометр, хромосорб-W, неподвижная фаза — SE-30, газ-носитель — азот).

ЛИТЕРАТУРА

1. Копылов В. М., Воронков А. В., Цейтлин Г. М., Киреев В. В., Зинович С. К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1706.
2. Копылов В. М., Жинкин Д. Я., Приходько П. Л., Гасанов А. М., Ковязин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 651.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4.XI.1983

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова

¹ В скобках указаны значения, рассчитанные по формуле (1).