ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVII 1985 № 2

УДК 541.64:547.245

# ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

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

По изменению содержания линейных и циклических этоксисилоксанов изучены процессы, протекающие в ходе гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) при мольном отношении $n=[H_2O]_0:[ТЭС]_0=0{,}2-1{,}5$. Установлено, что для каждого из этоксисилоксанов существует оптимальное значение $n$, при котором он образуется с максимальным выходом. Из полученных экспериментальных данных следует, что состав и строение продуктов гидролитической поликонденсации обусловлены глубиной гидролиза ТЭС на начальных стадиях реакции, которая определяется величиной $n$ и временем реакции. С увеличением $n$ время перехода реакционной системы в стационарное состояние возрастает. Увеличение концентрации катализатора HCl мало влияет на состав продуктов поликонденсации, но ускоряет переход реакционной системы в стационарное состояние.

Исследованию гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) посвящено значительное число работ [1—12]. В большинстве случаев исследовали брутто-процесс по изменению состава конечного продукта, скорости расходования ТЭС и воды [1—9]. В работах [1, 10] была проведена идентификация некоторых низкомолекулярных этоксисилоксанов и показано, что они имеют линейное или циклическое строение. Изучена зависимость содержания ТЭС и этоксисилоксанов с числом атомов кремния 2 и 3 в конечных продуктах от мольного отношения $n=[H_2O]_0:[ТЭС]_0$ и установлено, что максимальное количество гексаэтоксидисилоксана ($Л_2$) образуется при $n=0{,}4$, а октаэтокситрисилоксана ($Л_3$) — при $n=0{,}6$ [11]. Изменение содержания $Л_2$ в ходе реакции при $n=1{,}0$ изучено в работе [10] и показано, что максимальное количество его в реакционной смеси достигается за 4 ч и составляет 12%.

Однако отсутствие систематических данных по изменению выхода низкомолекулярных этоксисилоксанов в ходе процесса и содержанию их в конечных продуктах не позволяет сделать правильных выводов о ходе реакции и строении образующихся соединений.

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости реакции гидролитической поликонденсации ТЭС и превращений олигоэтоксисилоксанов, образующихся в ходе реакции, от концентрации катализатора и мольного соотношения воды и ТЭС. Контроль за ходом реакции осуществлялся по изменению содержания ТЭС, линейных этоксисилоксанов общей формулы $EtO[Si(OEt)_2O]_mEt$, где $m=2$ ($Л_2$), 3 ($Л_3$), 4 ($Л_4$), 5 ($Л_5$), и циклосилоксанов общей формулы $[Si(OEt)_2O]_p$, где $p=3$ ($Ц_3$), 4 ($Ц_4$), 5 ($Ц_5$). Реакцию проводили в гомогенных условиях в абсолютном этиловом спирте при постоянной начальной концентрации ТЭС (2,3 моль/л) с использованием в качестве катализатора $5\cdot10^{-3}$ моль/л HCl при изменении $n$ от 0,2 до 1,5.

Состав продуктов гидролитической поликонденсации в значительной степени зависит от $n$. До $n=0{,}4$ в реакционной смеси присутствуют только $Л_2$ и $Л_3$, при $n=0{,}4$ появляется $Л_4$, при $n=0{,}5$—$Ц_4$, при $n=0{,}6$—$Ц_5$, при $n=0{,}8$—$Л_5$, при $n=1{,}0$—$Ц_3$. Время начала образования этоксилоксанов и перехода их концентрации в стационарное состояние возрастает с увеличением их ММ. На рис. 1 приведена зависимость изменения состава про-

дуктов в ходе реакции при $n$=1,0, когда присутствуют все анализируемые этоксисилоксаны.

Скорость расходования ТЭС и глубина конверсии возрастают с увеличением $n$. При $n \geqslant 0{,}8$ ТЭС расходуется полностью. В случае этоксисилоксанов в зависимости от $n$ их концентрации в ходе реакции возрастают и стабилизируются или вначале возрастают, а затем уменьшаются до стабильной концентрации. Так, текущие концентрации $Л_2$ проходят через максимум при $n$=0,6, $Л_3$ – при $n$=0,7, $Л_4$ – при $n$=0,8, $Л_5$ – при $n$=1,4. Для каждого из продуктов существует также оптимальное $n$, при котором он образуется в конечном продукте с максимальным выходом (рис. 2). Зависимость содержания линейных этоксисилоксанов $q_x$ от $n$ в конечных продуктах довольно существенно отличается от статистического (рис. 2), вычисленного по уравнению Флори

$$q_x = \frac{(fx-x)!f}{(x-1)!(fx-2x+2)!x} \cdot P^{(x-1)} \cdot (1-P)^{(fx-2x+2)} \cdot q_{n0}, \qquad (1)$$

где $x$ – число атомов кремния в молекуле линейного этоксисилоксана, $f$=4, $P=n/2$, $q_{n0}$ – исходная концентрация ТЭС.

Наблюдаемые отклонения можно объяснить образованием этоксициклосилоксанов и различиями в реакционной способности ТЭС и этоксисилоксанов, получающихся в ходе реакции. Поскольку этоксициклосилоксаны образуются при $n$>0,5, при более низких значениях $n$ отклонения состава от статистического связаны с различиями в реакционной способности. Сопоставление содержания ТЭС и линейных этоксисилоксанов при $n \leqslant 0{,}5$ показывает, что наиболее реакционноспособным является ТЭС, так как его концентрация падает значительно быстрее, чем это следует из уравнения (1). Так, концентрация ТЭС после завершения реакции при $n$=0,5 составляет 0,28 моль/л, а в соответствии с расчетом должна составлять 0,74 моль/л. Более глубокие степени конверсии ТЭС по сравнению с расчетными наблюдаются и при больших значениях $n$. По расчету его концентрация практически приближается к нулю при $n$=1,5, а в эксперименте – при $n$=0,8, максимальные концентрации $Л_2$ и $Л_3$ (соответственно 0,57 и 0,36 моль/л) значительно превосходят данные расчета (соответственно 0,25 и 0,12 моль/л), что указывает на их более низкую реакционную способность по сравнению с ТЭС. Максимальный выход $Л_4$ близок к расчетному, однако смещен в сторону более высоких значений $n$ (вычислено 0,45, найдено 0,60). В случае $Л_5$ выход значительно ниже расчетного и положение максимума в значительной степени смещается в сторону больших значений $n$ (вычислено 0,50 и найдено 1,20). Это обусловлено, по-видимому, низкой скоростью его образования из промежуточных этоксисилоксанов.

Для циклосилоксанов, так же как в случае линейных соединений, имеется два типа зависимости их концентрации в реакционной смеси от времени. Постепенное возрастание концентрации до стационарного состояния, или – рост ее до максимального значения, а затем некоторое уменьшение до стационарного состояния. В ходе реакции $Ц_3$ проходит через максимум при $n$=1,0, а $Ц_4$ и $Ц_5$ – при $n$=1,5. Наличие максимума на зависимости концентрации этоксициклосилоксанов от времени указывает на то, что данные продукты, образуясь в ходе реакции, также вступают в поликонденсацию, и полимерная цепь содержит не только линейные, как утверждается в ряде работ [3, 6, 11, 12], но и циклосилоксановые фрагменты. Расход циклических продуктов происходит не за счет полимеризации, так как циклосилоксаны не полимеризуются спиртовым раствором 0,05 н. HCl в течение длительного периода времени. Следует отметить, что при переходе реакционной системы в стационарное состояние максимальное количество этоксициклосилоксанов образуется при $n$=1,2 и составляет 0,06 моль/л для $Ц_4$, 0,03 моль/л для $Ц_5$ и 0,02 моль/л для $Ц_3$.

Линейные и циклические этоксисилоксаны с числом атомом кремния от двух до пяти, выход которых может быть определен методом ГЖХ, являются основными компонентами реакционной смеси до $n$=0,6, так как

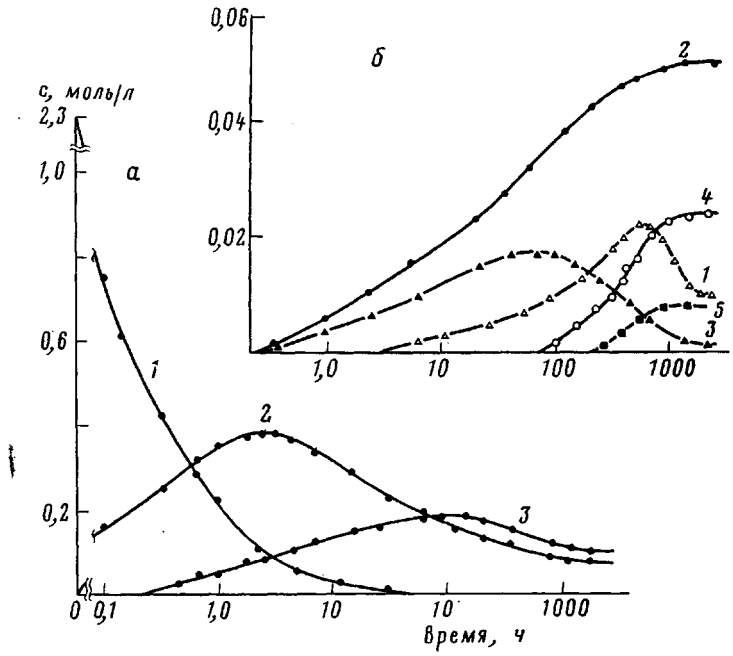



Рис. 1. Изменение содержания ТЭС и силоксанов в процессе гидролиза при $n$=1,0 (время на оси абсцисс представлено в логарифмическом масштабе). *а*: *1* – ТЭС, *2* – $Л_2$, *3* – $Л_3$; *б*: *1* – $Ц_3$, *2* – $Ц_4$, *3* – $Л_4$, *4* – $Ц_5$, *5* – $Л_5$

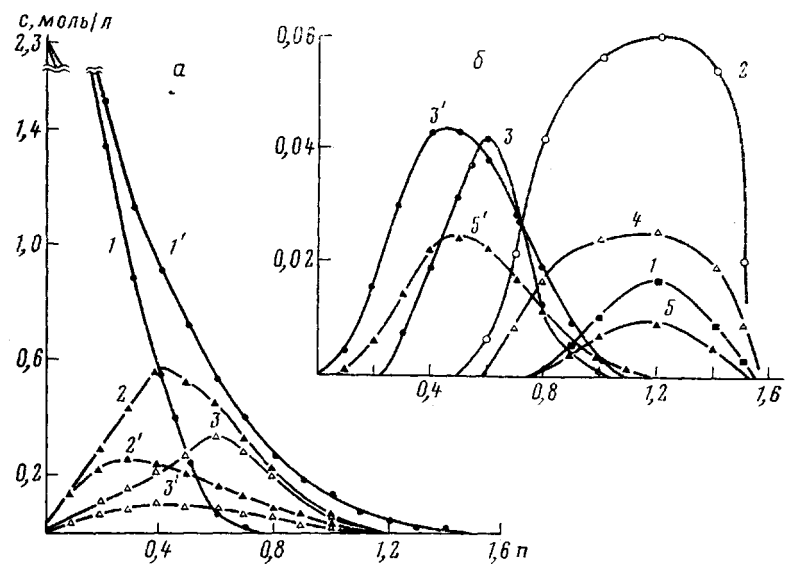



Рис. 2. Конечный состав продуктов гидролитической поликонденсации в зависимости от величины $n$. *а*: *1*, *1'* – ТЭС, *2*, *2'* – $Л_2$, *3*, *3'* – $Л_3$; *б*: *1* – $Ц_3$, *2* – $Ц_4$, *3*, *3'* – $Л_4$, *4* – $Ц_5$, *5*, *5'* – $Л_5$. *1–5* – эксперимент, *1'–5'* – расчет

расход ТЭС на их образование близок к 100% (рис. 3). При дальнейшем увеличении $n$ расход ТЭС уменьшается в связи с образованием более высокомолекулярных соединений и при $n$=1,5 составляет 10%.

Поскольку на начальных стадиях гидролиза конверсия по ТЭС значительно превосходит выход этоксисилоксанов, в начале преимущественно проходит гидролиз ТЭС, а затем соконденсация силанолов с ТЭС и этоксисилоксанами. Из рис. 4 видно, что на всем протяжении реакции до выхода на стационарный режим общий расход ТЭС при $n$=0,5 (взято для при-

**Зависимость времени перехода реакционной системы в стационарное состояние и содержания ОН-групп от величины $n$**

| $n$ | Время | Содержание ОН-групп, % | $n$ | Время | Содержание ОН-групп, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 96 | – | 0,8 | 1200 | 1,10 |
| 0,3 | 216 | – | 1,0 * | 1600 | 2,70 |
| 0,4 | 480 | – | 1,2 | 1900 | 2,30 |
| 0,5 | 580 | 0,10 | 1,4 | 2400 | 1,50 |
| 0,6 | 800 | 0,16 | 1,5 ** | 2700 | 0,80 |
| 0,7 | 1000 | 0,24 | | | |

* Элементный состав, %: C 34,9; H 7,14; Si 20,78; $M$=600.
** Элементный состав, %: C 28,2; H 5,92; Si 24,61; $M$=7300.

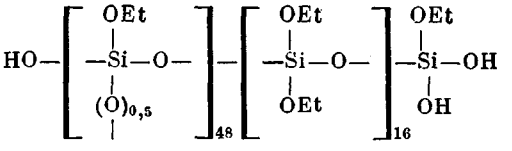
мера) (кривая *2*) значительно превосходит его расход на образование этоксисилоксанов (кривая *13*).

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что при $n \leqslant 0{,}5$ образуется преимущественно $(EtO)_3SiOH$, что в дальнейшем приводит к получению линейных этоксисилоксанов. При $n > 0{,}5$ наблюдается образование значительных количеств $(EtO)_2Si(OH)_2$, который, взаимодействуя с ТЭС или этоксисилоксанами, вначале образует этоксисилоксанолы, а затем этоксициклосилоксаны за счет внутримолекулярной конденсации или более высокомолекулярные продукты в результате соконденсации с этоксисилоксанами и ТЭС. Понижение выхода этоксициклосилоксанов при $n > 1{,}2$ обусловлено возрастанием выхода $(EtO)Si(OH)_3$, что должно приводить к образованию разветвленных и полициклических продуктов.

С ростом $n$, несмотря на увеличение скорости расходования ТЭС и глубины его гидролиза, наблюдается возрастание времени выхода реакционной системы в стационарное состояние (таблица). При увеличении $n$ от 0,2 до 1,5 время достижения стационарных концентраций олигоэтоксисилоксанов возрастает в 28 раз (с 96 до 2700 ч).

Определение ОН-групп в реакционной смеси после выхода реакции в стационарное состояние и удаления под вакуумом летучих (20°/2,66 кПа) показало, что ОН-группы появляются начиная с $n$=0,5; их содержание, постепенно возрастая, достигает максимального при $n$=1,0, уменьшаясь при дальнейшем увеличении $n$. На основании среднего элементного состава и ММ, содержания этоксисилоксанов, которое было определено методом ГЖХ, и количества ОН-групп для продукта гидролитической поликонденсации ТЭС при $n$=1,0 установлено, что на образование этоксициклосилоксанов пошло 15% ТЭС, линейных этоксисилоксанов – 21% ТЭС, олигосилоксандиола среднего состава $HO-[-Si(OEt)_2O-]_7-H$ – 64% ТЭС. Сохранение постоянного содержания гидроксильных групп в течение длительного времени указывает на их высокую стабильность в присутствии HCl.

На основании аналогичных данных для продукта гидролитической поликонденсации ТЭС при $n$=1,5 установлено, что 6% ТЭС пошло на образование циклосилоксанов и 94% – на образование продуктов более глубокой степени конденсации; средний состав может быть представлен следующей формулой:



Из элементного состава и содержания ОН-групп следует, что конверсия по функциональным группам при поликонденсации составляет 66%; это значительно превышает критическую конверсию начала гелеобразования для тетрафункционального мономера, равную 33%. Следовательно, в молекулах рассматриваемого полимера содержится значительное число циклических и полициклических фрагментов, которые в соответствии с со-

ставом низкомолекулярных этоксициклосилоксанов построены преимущественно из тетрасилоксановых циклов. Из элементного состава также следует, что конверсия по этоксильным группам ниже той, которая должна быть для $n$=1,5 (получено 68%, должно быть 75%). С учетом содержания ОН-групп это возможно, если 9% воды не вступило в реакцию и находится в свободном виде. Стабильность рассматриваемой системы в течение длительного времени позволяет предположить, что в данном случае

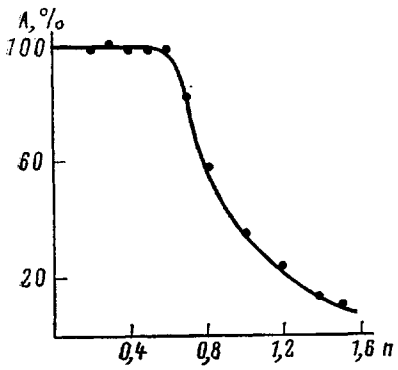



Рис. 3

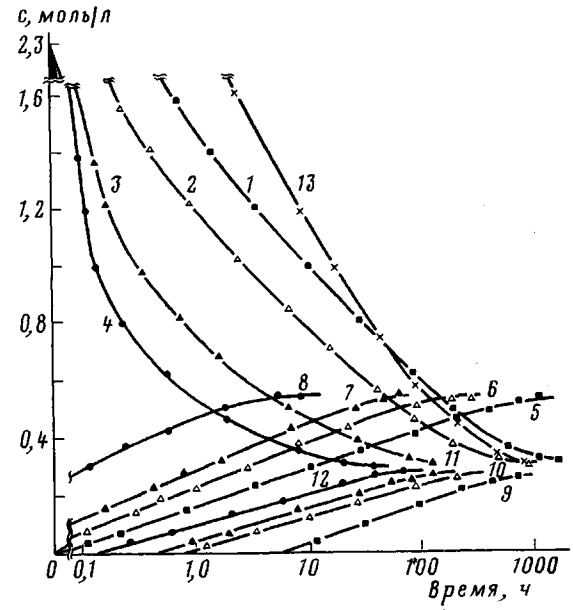



Рис. 4

Рис. 3. Расход ТЭС на образование этоксисилоксанов с числом атомов кремния от двух до пяти

Рис. 4. Изменение в процессе гидролиза при $n$=0,5 содержания ТЭС (*1–4*), $Л_2$ (*5–8*), $Л_3$ (*9–12*) и расхода ТЭС на образование этоксисилоксанов (*13*). $[HCl]\cdot10^3$, моль/л: *1*, *5*, *9* – 2,5; *2*, *6*, *10* – 5,0; *3*, *7*, *11* – 10, *4*, *8*, *12*–50, *13* – 5,0

вода, спирт, а также оставшиеся силанольные и этоксильные группы в продуктах реакций находятся в состоянии равновесия

$$\equiv SiOH + EtOH \rightleftarrows \equiv SiOEt + H_2O$$

Влияние концентрации катализатора на ход реакции исследовано для $n$=0,5 в присутствии различных концентраций HCl (от $2{,}5\cdot10^{-3}$ до $5\cdot10^{-2}$ моль/л). Из рис. 4 видно, что состав реакционной смеси практически не зависит от содержания катализатора, а увеличение количества последнего влечет за собой как повышение скорости расходования ТЭС, так и рост скорости конденсации. Время перехода реакционной системы в стационарное состояние при возрастании концентрации катализатора в 20 раз понижается с 1300 ч при $2{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л до 96 ч при $5\cdot10^{-2}$ моль/л HCl.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что состав и строение продуктов гидролитической поликонденсации ТЭС обусловлены глубиной его гидролиза на начальных стадиях реакции, которая определяется соотношением начальных концентраций воды и ТЭС, а также временем реакции. Показано, что с увеличением этого соотношения возрастает время достижения реакционной системой стационарного состояния. Увеличение концентрации катализатора мало влияет на состав продуктов гидролитической поликонденсации ТЭС, но ускоряет переход реакционной системы в стационарное состояние.

Реакционные смеси готовили в мерной колбе объемом 50 мл, куда по весу приливали ТЭС (концентрация 2,3 моль/л), расчетное количество воды в этаноле и тетрадекан, используемый как внутренний эталон. Реакционную смесь переносили в трехгорлую колбу и при перемешивании вводили 0,05 мл 5 н. HCl; через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали их методом ГЖХ. Хроматограф был откалиброван по линейным этоксисилоксанам с числом атомов кремния от двух до пяти и по циклическим – от трех до пяти, которые были предварительно выделены вакуумной разгонкой и идентифицированы. ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8Д (колонка 2000×2 мм, неподвижная фаза – 10% SE-30 на хромосорбе W). После завершения реакции (когда концентрация всех исследуемых компонентов оставалась постоянной в течение длительного периода времени) удаляли под вакуумом летучие (20°/2,66 кПа). Содержание ОН-групп в продуктах гидролитической конденсации определяли реакцией Гриньяра на приборе Чугаева – Церевитинова.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Андрианов К. А.* Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955, с. 161.
2. *Воронков М. Г., Жагата Л. А.* Изв. ЛатвССР. Сер. хим., 1967, № 4, с. 452.
3. *Антипин Л. М., Крылов В. В., Борисенко А. И., Клыгина Р. В.* Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1978, т. 14, № 5, с. 935.
4. *Новоселова Н. А., Ли Н. И., Сорокина В. В.* Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, № 8, с. 1867.
5. *Ли Н. И., Анохина Л. В., Залманова Т. В.* Лакокрасочные материалы и их применение, 1982, № 5, с. 10.
6. *Воронков М. Г., Жагата Л. А.* Журн. общ. химии, 1967, т. 37, № 11, с. 2551.
7. *Вехов В. А., Дудник Е. П.* Журн. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 2359.
8. *Тарнапольская Р. А., Семченко Г. Д., Гончарова В. А.* Вестник Харьковск. политехн. ин-та, 1979, № 175, с. 20.
9. *Антипин В. Л., Маркин В. И., Клыгина Р. В.* Изв. вузов, 1976, т. 19, № 4, с. 646.
10. *Расторгуев Ю. И., Рябенко Е. А., Кузнецов А. И.* Журн. прикл. химии, 1977, т. 50, № 4, с. 2602.
11. *Расторгуев Ю. И., Кузнецов А. И., Михеев М. В.* Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, № 9, с. 2111.
12. *Расторгуев Ю. И., Кузнецов А. И., Михеев М. В.* Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, № 1, с. 218.



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

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



Поступила в редакцию 5.VII.1983


## FEATURES OF HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF TETRAETHOXYSILANE


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


### Summary


Reactions proceeding during hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane (TES) for molar ratio $n=[H_2O]_0:[TES]_0=0.2\text{-}1{,}5$ have been studied by measuring the content of linear and cyclic ethoxysilanes. For each ethoxysilane the optimal value $n$ is shown to exist when its yield is maximal. The composition and structure of products of hydrolytic polycondensation depend on the degree of conversion of TES hydrolysis on initial stages dependent on the $n$ value and duration of the reaction. With increasing of $n$ the time of transition of the reaction system into the steady state is increased. An increase of the concentration of the catalyst (HCl) slightly affects the composition of the products of polycondensation, but accelerates the transition into the steady state.