ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVII 1985 № 5

УДК 541.64:536.7:547.245

РОЛЬ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНА

Иванов П. В., Гельперин Н. И., Киреев В. В.

На основе анализа закономерностей гидролитической поликонденсации метилфенилдихлорсилана и состава продуктов показано, что в условиях нейтрализации выделяющегося HCl начало роста силоксановой цепи происходит в хлорсилановой фазе по реакции гетерофункциональной конденсации продуктов гидролиза. Это является следствием гетерогенного состояния реакционной системы.

Гидролитическая поликонденсация (ГПК) органохлорсиланов (ОХС), являясь одним из основных методов синтеза полиорганосилоксанов, остается все еще недостаточно изученной. Большинство экспериментальных исследований этого процесса носят характер констатации отдельных фактов и не объясняют закономерностей его протекания.

Отсутствие точных сведений о механизме гидролитической поликонденсации ОХС, и особенно начальных стадий, не позволяет целенаправленно регулировать строение продуктов этой сложной, многостадийной реакции. В настоящее время назрела необходимость в пересмотре сложившихся представлений о процессе, переосмыслении имеющихся экспериментальных данных и проведении детального исследования гидролитической поликонденсации ОХС.

Полагают, что началом роста силоксановой цепи при проведении этой реакции в условиях избытка воды относительно хлорсилана, является гомоконденсация органогидроксисиланов под действием образующегося хлористого водорода или других кислых и щелочных катализаторов [1—6]. Вероятно, такое представление сложилось на основании большого числа экспериментальных данных по синтезу органогидроксисиланов, получение которых, по мнению большинства исследователей, затруднено из-за их быстрой дегидратации в силоксаны. Изучение кинетики такой реакции в области низких конверсий (10—15%) при малом содержании воды в реакционной системе из-за ограниченных возможностей анализа не вскрывает действительного механизма начальных стадий гидролитической поликонденсации ОХС [3, 7—12]. С другой стороны, анализ ряда экспериментальных данных по синтезу органогидроксисиланов показывает, что pH среды оказывает не столь решающее влияние на выход силанолов, как природа функциональных групп при атоме кремния в исходном мономере, соотношение и концентрация реагентов, природа растворителя. Систематизировать имеющиеся экспериментальные данные и выявить конкретные зависимости выходов органогидроксисиланов от указанных факторов не представляется возможным, так как последним не придавали должного значения и часто варьировали их случайным образом.

Цель настоящего исследования — установление зависимости состава продуктов ГПК метилфенилдихлорсилана в ацетоне от соотношения исходных компонентов реакционной системы. Чтобы затормозить гомоконденсацию образующихся низкомолекулярных гидроксилсодержащих продуктов и, следовательно, зафиксировать их соотношение, процесс проводили в присутствии акцептора хлористого водорода — аммиака.

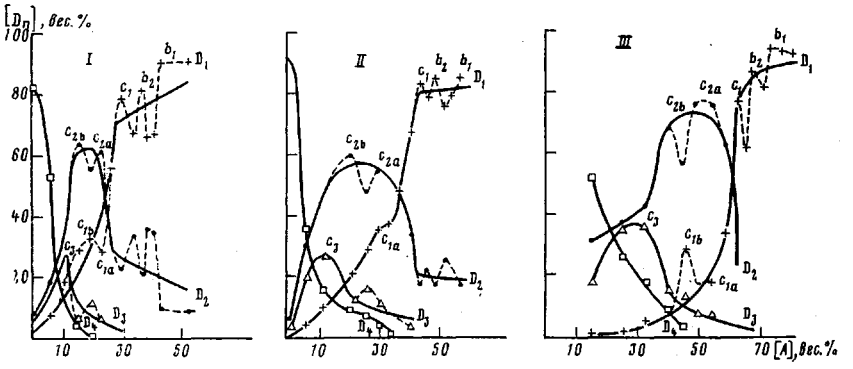

Рис. 1. Диаграммы ГПК: зависимость селективности ГПК метилфенилдихлорсилана по каждому из образующихся продуктов D_n от содержания ацетона в реакционной смеси при pH 7,8–8,0 и 20°. [X]=13,6 (I), 23,5 (II) и 44,5% (III). Пояснения в тексте

Варьируемыми параметрами процесса являлись содержание ацетона [A] (вес.%) в реакционной смеси и содержание метилфенилдихлорсилана [X] (вес.%) в его смеси с водой. Для обеспечения постоянства соотношения компонентов на протяжении эксперимента гидролиз проводили в прямоточном трубчатом реакторе со средним временем пребывания реакционной смеси 10–15 с. Для смешения компонентов реакционной системы использовали инжектор (время смешения 0,03–0,10 с), установленный на входе в реактор. Гидролиз метилфенилдихлорсилана проводили таким образом, что при постоянном значении [X] определяли состав продуктов ГПК при различном содержании ацетона в реакционной смеси методом количественной тонкослойной хроматографии [13, 14]. Суммарный расход реагентов ΣV (л/ч) поддерживали постоянным во всем интервале значений [A] и равным 2,5–3,0 л/ч. Результаты эксперимента представлены на рис. 1, где изображена зависимость состава продуктов ГПК метилфенилдихлорсилана $[D_n]$ от содержания ацетона в реакционной смеси ($[D_n]$ – селективность, т. е. содержание в продуктах гомологов $HO-[-Si(CH_3)(C_6H_5)O-]_n-H$ с числом атомов кремния в молекуле n; $[D_1]+[D_2]+\ldots[D_n]=100\%$).

Отметим несколько основных моментов в представленных экспериментальных зависимостях, которые в дальнейшем обсуждении будем называть «диаграмма ГПК». При относительно большом разбавлении реакционной системы растворителем основным продуктом ГПК является метилфенилдигидроксисилан. Заметим, что и по литературным данным сильное разбавление реагентов — характерное условие синтеза большинства органогидроксисиланов. Далее по мере уменьшения количества ацетона в системе содержание метилфенилдигидроксисилана в продуктах ГПК уменьшается и соответственно растет концентрация α,ω-дигидроксиметилфенилсилоксанов[1], что формально согласуется с механизмом ступенчатой гомоконденсации диорганодигидроксисиланов [1, 2]. Изменение доли реакции конденсации метилфенилдигидроксисилана в условиях проводимого эксперимента, т. е. при постоянных pH, температуре и времени опыта, может быть обусловлено (в рамках механизма гомоконденсации) только изменением начальной концентрации образующегося при гидролизе метилфенилдигидроксисилана, которая соответствует содержанию исходного метилфенилдихлорсилана в реакционной системе. Поскольку с уменьшением количества ацетона в смеси концентрация метилфенилдихлорсилана при постоянном значении [X] растет, увеличивается и концентрация образующегося метилфенилдигидроксисилана, что приводит к возрастанию скорости его конденсации, а следовательно, к росту средних значений n при постоянном времени опыта.

Однако сложный характер кривых D_1 (рис. 1) с резким перегибом в точках c_1 и c_{1a}, значительное изменение степени конденсации метилфенилдигидроксисилана (40–60%) в узком интервале изменения количества ацетона (10%) показывают, что общепринятые представления о гидроли-

[1] Линейные силоксаны с числом атомов кремния n=5–7 и метилфенилциклосилоксаны обнаружены в незначительных количествах; их суммарное содержание не превышает 5 вес.%.

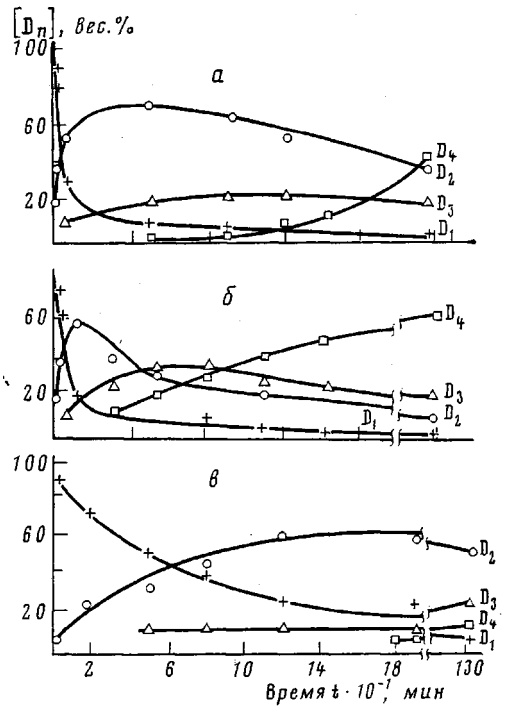

Рис. 2. Кинетические кривые расходования метилфенилдигидроксисилана и образования α,ω-дигидроксисилоксанов при 20°: *а* – pH 7,9, $[D_1]_0$=0,42 моль/л, [X]=15,6%, [A]=43%; *б* – pH 9,0, $[D_1]_0$=1,25 моль/л, [X]=41,7%, [A]=53%; *в* – pH 3,0, $[D_1]_0$=1,25 моль/л, [X]=41,7%, [A]=53%

тической поликонденсации ОХС, как о гомоконденсации органогидроксисиланов недостаточны для объяснения реального механизма. О том, что гомоконденсация метилфенилдигидроксисилана не является доминирующим процессом в условиях проводимой ГПК свидетельствует простой экспериментальный факт. За время отбора проб сразу после реактора и их нанесения на хроматографические пластины (1–5 мин) изменений в соотношении продуктов реакции уже не происходит. Этот факт установлен для всех гидролизатов и во всем интервале изменения [A].

Анализ состава продуктов в гидролизатах с высоким содержанием метилфенилдигидроксисилана в течение длительного времени показал, что изменения в соотношении продуктов ГПК все же происходят, но скорость гомоконденсации метилфенилдигидроксисилана на несколько порядков ниже, чем в процессе гидролиза метилфенилдихлорсилана (рис. 2). Так, α,ω-дигидроксиметилфенилсилоксаны образуются при гидролизе метилфенилдихлорсилана за 10–15 с (рис. 1), в то время как по реакции гомоконденсации метилфенилдигидроксисилана в аналогичных условиях (pH, температура и концентрация силанола) тетрасилоксандиол D_4 образуется с выходом 40% только через 190 ч; за 15–20 мин конденсируется не более 10% метилфенилдигидроксисилана. Даже в кислой среде (pH 3) и щелочной (pH 9) α,ω-дигидроксиметилфенилсилоксаны образуются со значительно меньшими скоростями, чем непосредственно при гидролизе метилфенилдихлорсилана (рис. 2).

Основываясь на данных о втором порядке реакции гомоконденсации диорганодигидроксисиланов по силанолу [8, 9], мы рассчитали константы скорости гомоконденсации метилфенилдигидроксисилана при 293 К по начальным участкам кинетических кривых его расходования.

pH	3,0	7.5	7,8	8,0	8.4	8,6	9,0
$k \cdot 10^2$, л/моль·мин	0,22	0.25	0,38	0,57	1.20	1,60	2,71

Величина энергии активации определена в интервале температур 273–298 К и составляет 33–46 кДж/моль.

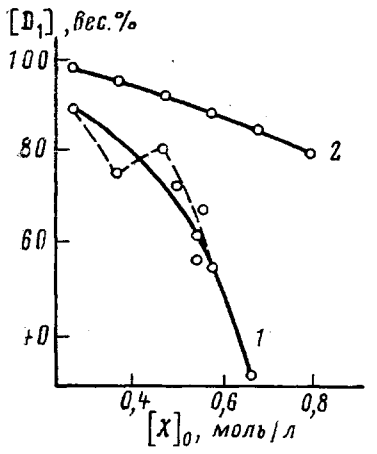

Рис. 3

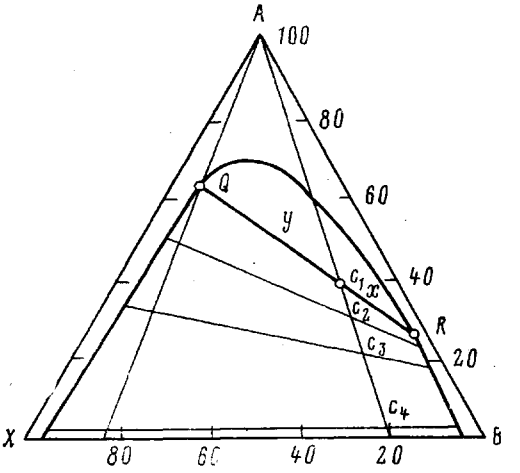

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость количества D_1 от начальной концентрации метилфенилдихлорсилана в реакционной смеси $[X]_0$: *1* — экспериментальные результаты, полученные при пересчете данных рис. 1; *2* — расчет по реакции гомоконденсации D_1 с учетом найденных констант скоростей. pH 8,0; $m=40$; 20°

Рис. 4. Предполагаемое фазовое состояние в системе метилфенилдихлорсилан (X) — вода (B) — ацетон (A). x и y — пропорциональны массе хлорсилановой и водной фаз соответственно

Для количественной оценки вклада гомоконденсации метилфенилдигидроксисилана в изменение состава продуктов ГПК мы рассчитали, исходя из полученных констант скоростей гомоконденсации метилфенилдигидроксисилана, зависимость доли неконденсированного диола за время опыта (15 с) при pH 8,0 от концентрации метилфенилдихлорсилана в реакционной смеси $[X]_0$ (моль/л). Расчет проведен по основному уравнению реакции второго порядка, связывающему текущую и начальную концентрации реагента [15] с учетом среднего по длине реактора температурного режима. Сравнение экспериментальной[2] и расчетной зависимостей D_1 от $[X]_0$ наглядно показывает (рис. 3), что гомоконденсация метилфенилдигидроксисилана не является причиной резкого изменения селективности ГПК метилфенилдихлорсилана по D_1: состав продуктов ГПК сложным образом зависит от соотношения компонентов реакционной системы.

Мы предположили, что резкое уменьшение количества образующегося метилфенилдигидроксисилана при $[A]<[A]_{c1}$ обусловлено протеканием реакций гетерофункциональной конденсации метилфенилдигидроксисилана с образующимся при гидролизе метилфенилхлоргидроксисиланом и поступающим в реактор метилфенилдихлорсиланом. Иначе говоря, речь идет о реакциях в условиях так называемого частичного гидролиза, т. е. при мольном отношении воды и хлорсилана $m<2$. В проведенном эксперименте воду и хлорсилан брали в интервале соотношений $m=32-100$, поэтому сделанное предположение на первый взгляд противоречит условиям эксперимента, но является правомерным, если считать, что образуются локальные зоны с высоким содержанием одного из реагентов. Известно, что такие зоны возникают в случае очень быстрых реакций, когда общий процесс лимитируется массопередачей. Последняя, как известно, зависит от гидродинамического режима процесса, от интенсивности движения реакционных масс. Этим в итоге определяется равномерность распределения реагентов, а следовательно, и селективность сложного последовательно-параллельного процесса. Таким образом, селективность по D_1 должна быть функцией интенсивности смешения, т. е. должна зависеть от суммарного расхода реагентов через постоянное сечение реактора. Однако

[2] Экспериментальная зависимость $D_1=f([A])$ (рис. 1) приведена к зависимости $D_1=f([X]_0)$ по соотношениям материального баланса.

экспериментальные зависимости $D_1=f([A])$ (рис. 1) получены при постоянных суммарных расходах реагентов во всем интервале значений [A] и поэтому возможное лимитирование ГПК массопередачей не является причиной резкого изменения селективности по D_1 при $[A]<[A]_{c1}$.

Возможность образования локальных зон с высоким содержанием метилфенилдихлорсилана можно объяснить на основе законов фазового равновесия систем жидкость — жидкость [16]. Действительно, трехкомпонентная система метилфенилдихлорсилан — ацетон — вода имеет одну пару взаимно нерастворимых компонентов (вода — хлорсилан) и две пары взаимно растворимых компонентов (вода — ацетон и хлорсилан — ацетон) (рис. 4).

Для определенного содержания хлорсилана [X] в его смеси с водой рассмотрим тройную гетерогенную смесь c_1, которая разделяется на две сосуществующие фазы Q и R. Любая водная фаза характеризуется значением $m>2$, поэтому в ней протекает полный гидролиз хлорсилана с образованием метилфенилдигидроксисилана. В хлорсилановых фазах возможны два интервала соотношений воды и хлорсилана. При $m\geqslant2$ в результате гидролиза образуется метилфенилдигидроксисилан. Если же фаза Q характеризуется недостаточным количеством воды для полного гидролиза, то в ней протекает частичный гидролиз с образованием α,ω-дихлорметилфенилсилоксанов, которые при контакте с водной фазой гидролизуются в α,ω-дигидроксиметилфенилсилоксаны. Тогда селективность ГПК по D_1 будет определяться распределением метилфенилдихлорсилана между фазами Q и R, так как одна часть исходного количества хлорсилана израсходуется на образование дигидроксисилана (в фазе R), а другая — на образование дигидроксисилоксанов (в фазе Q).

Полученные экспериментальные данные находятся в полном согласии с рассмотренной массообменной схемой начальных стадий ГПК метилфенилдихлорсилана. Так, резкое изменение селективности по D_1 в точке c_1 (рис. 1) соответствует состоянию гетерогенной системы, характеризующемуся сменой хлорсилановой фазы с $m\geqslant2$ на фазу с $m<2$. В результате этого значительная часть метилфенилдихлорсилана расходуется на образование дигидроксисилоксанов и соответственно уменьшается селективность процесса по метилфенилдигидроксисилану.

Далее из диаграмм ГПК (рис. 1) видно, что образование дигидроксисилоксанов имеет экстремальный характер — точки $c_{2а}$, $c_{2в}$, c_3, c_4. Этот экспериментальный факт можно объяснить следующим образом. При уменьшении количества ацетона изменяется соотношение компонентов реакционной системы в сосуществующих фазах, в том числе мольное отношение воды к хлорсилану в хлорсилановой фазе. Это в конечном счете приводит к постепенному изменению соотношения продуктов двухстадийной последовательной реакции гидролиза метилфенилдихлорсилана: $CH_3(C_6H_5)SiCl_2 \rightarrow CH_3(C_6H_5)Si(OH)Cl \rightarrow CH_3(C_6H_5)Si(OH)_2$. Поскольку указанные соединения взаимно гетерофункциональны, как и в любом процессе гетеросополиконденсации, длина образующейся олигомерной и полимерной цепей будет зависеть от их соотношения, причем максимальный выход олигомера с данной длиной цепи возможен при строго определенном и достаточно узком интервале соотношения исходных мономеров [17]. Таким образом, изменение мольного отношения воды и хлорсилана в хлорсилановых фазах проходит через ряд значений, оптимальных для максимального образования олигосилоксанов с определенным значением n. Изложенное подтверждается тем,что максимумы образования дигидроксисилоксанов на диаграммах ГПК смещены относительно друг друга, т. е. соответствуют различным мольным отношениям воды и хлорсилана.

Еще один экспериментальный факт требует обсуждения. Образование дигидроксисилоксанов с максимальным выходом в узком интервале мольного отношения воды и хлорсилана в хлорсилановой фазе, означает, что характерные точки, например c_3, имеющиеся на диаграммах ГПК с любым значением [X], характеризуют состав продуктов, образующихся в одной и той же хлорсилановой фазе. Следовательно, линия, соединяющая точки c_3 в фазовом пространстве Гиббса, должна быть нодой. Анало-

гичный вывод касается точек c_1, $c_{2а}$, $c_{2в}$, c_4. Кроме того, из сравнения диаграмм ГПК видно, что при увеличении значения [X] происходит смещение координат характерных точек c_n в сторону большого содержания ацетона в реакционной смеси. Этот факт свидетельствует о том, что предполагаемые ноды имеют наклон (рис. 4), характеризующий распределение ацетона преимущественно в хлорсилановые фазы. Для определения положения нод фазового состояния в треугольнике Гиббса необходимо получить дополнительные диаграммы ГПК в возможно более широком интервале значений [X].

По результатам исследования мы предлагаем механизм начальных стадий ГПК метилфенилдихлорсилана, согласно которому первой стадией общего процесса является массообмен компонентов реакционной системы, приводящий к разделению исходной гетерогенной смеси на сосуществующие фазы, характеризующиеся недостатком воды по отношению к хлорсилану (хлорсилановая фаза) и избытком (водная). Гидролиз протекает, по-видимому, одновременно в обеих фазах.

Из анализа полученных данных следует, что в гомогенных условиях олигосилоксаны образуются по реакции гомофункциональной конденсации органогидроксисиланов. В гетерогенных условиях рост силоксановой цепи в процессе ГПК метилфенилдихлорсилана происходит преимущественно по реакциям гетерофункциональной конденсации продуктов его гидролиза в хлорсилановой фазе. В водной фазе образуется преимущественно метилфенилдигидроксисилан.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соколов Н. Н.* Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.: Госэнергоиздат, 1959, с. 20.
2. *Андрианов К. А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968, с. 548.
3. *Lasocki Z., Chrzczonowicz S.* Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chem., 1961, v. 9, № 9, p. 589.
4. *Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976, с. 403.
5. *Лосев И. П., Тростянская Е. Б.* Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1964.
6. *Оудиан Д.* Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 89.
7. *Choinowski J., Chrzczonowich S.* Bull. Acad. Polon., 1966, v. 14, № 1, p. 17.
8. *Dejak B., Lasocki Z., Mogilnici W.* Bull. Acad. Polon., 1969, v. 17, № 1, p. 7.
9. *Chrzczonowicz S., Lasocki Z.* Roczn. Chem., 1961, v. 35, № 1, p. 127.
10. *Grubb W. T.* J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3408.
11. *Долгоплоск С. В., Каган Е. Г., Аганова Л. Д., Клеманский А. Л., Мартякова Н. И., Шепер Е. Ш.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2238.
12. *Мартякова Н. И., Долгоплоск С. Б., Каган Е. Г., Милешкевич В. П.* В кн.: Кремнийорганические материалы. Совещание по химии кремнийорганических соединений. М.: Наука, 1971.
13. *Шеллард Э.* Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М.: Мир, 1971. 192 с.
14. *Леликова В. Е., Князев В. Н., Власова Е. Г., Дроздов В. А.* Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, № 4, с. 793.
15. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 184.
16. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
17. *Соколов Л. Б.* Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 65.

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

Поступила в редакцию
12.IX.1983

THE ROLE OF PHASE STATE OF REACTION SYSTEM DURING HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF METHYLPHENYLDICHLOROSILANE

IVANOV P. V., GEL'PERIN N. I., KIREEV V. V.

Summary

On the basis of analysis of regularities of hydrolytic polycondensation of methylphenyldichlorosilane and composition of products it has been shown that in conditions of neutralization of evolving HCl the beginning of the growth of the siloxane chain proceeds in the chlorosilane phase following the reaction of heterofunctional condensation of hydrolysis products. This result is related with heterogeneous state of reaction system.