

УДК 541.64.547.1'128

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОТРИХЛОРСИЛАНОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Васильева Т. В., Киреев В. В., Чукова В. М., Чернов А. И.,
Деревянко С. Л.

Исследована гидролитическая поликонденсация органотрихлорсиланов на границе раздела жидкость – газ в водно-диоксановой среде. Установлено влияние соотношения реагентов и фазового состояния системы на характер образующихся продуктов. Показано изменение поверхностно-активных свойств начальных продуктов гидролитической поликонденсации. Получена математическая модель распределения олигоорганосилоксанов в системе диоксан – вода.

При гидролитической поликонденсации (ГПК) органотрихлорсиланов (ОТХС) обычно образуется широкий набор соединений, при этом процесс часто осложняется гелеобразованием [1]; состав и строение формирующихся на начальной стадии соединений зависят от фазового состояния реакционной системы [2].

Настоящая работа посвящена исследованию процессов гидролиза ОТХС и влиянию на него фазового состояния системы, определяемого соотношением компонентов в реакционной среде.

ГПК органотрихлорсиланов осуществляли путем барботирования смеси их паров с воздухом через раствор диоксан – вода при среднем времени пребывания пузыря в реакционной среде, равном 0,7–0,9 с, и температуре 10–11° [3]. После окончания гидролиза и расслоения смеси исследовали состав верхней (органической) и нижней (водной) фаз.

Состав и строение выделенных кристаллических соединений подтверждены элементным анализом, ИК-спектроскопией и масс-спектроскопией.

Для подтверждения строения гидроксилсодержащих полилипидических соединений ОН-группы были заменены на триметилсилильные по методике [4]. Полнота замещения ОН-групп на триметилсилильные показана с помощью ИК-спектров по исчезновению полосы поглощения 3200–3400 см⁻¹, характерной для ОН-групп. Триметилсилильные производные ГПК метилхлорсилана (МТХС) исследовали методом ГЖХ в условиях программируенного температурного режима для более полного разделения компонентов смеси: скорость подъема температуры 20 град/мин, температура испарителя 310°, температура термостата 75–300°, температура детектора 280°; газ-носитель – гелий, расход 40 мл/мин.

Известно, что трехкомпонентная система с двумя взаимно нерастворимыми компонентами (в нашем случае – олигоорганосилексиоксан (ООСС) – вода) имеют две области соотношения компонентов: гомогенную и гетерогенную, которые разделяются бинодальной кривой.

На основании экспериментальных данных по составу фаз при ГПК МТХС и винилтрихлорсилана (ВТХС) построены участки бинодальных кривых фазового состояния в области с невысокими исходными концентрациями ОТХС (рис. 1)¹. В указанной области влияние выделяющегося HCl на фазовое состояние системы незначительно. Бинодальные кривые ограничивают области взаимной растворимости компонентов. Точки, лежащие под кривыми, соответствуют двухфазному состоянию, над кривыми – гомогенной области. Расположение бинодальных кривых при малом со-

¹ Так как строение продуктов ГПК в водной и органической фазах может быть различным и изменяться во времени, распределение ООСС по фазам на рис. 1 дано в пересчете на Si (вес. %).

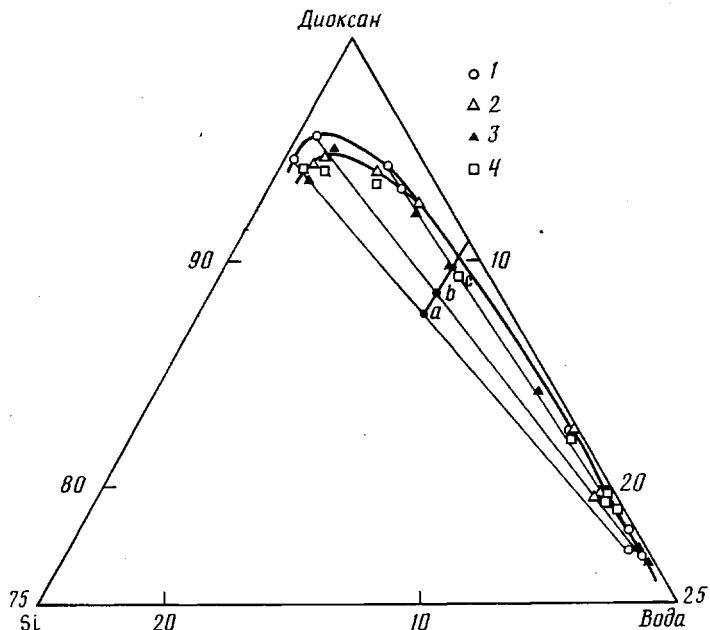


Рис. 1. Часть диаграммы фазового состояния системы олигооргансилоксан – диоксан – вода: 1, 3 – продукты гидролиза МТХС, 2, 4 – продукты гидролиза ВТХС; 1, 2 – экспериментальные точки; 3, 4 – расчет по математической модели. Точки (а, б, с) соответствуют трем различным составам смеси МТХС – диоксан – вода

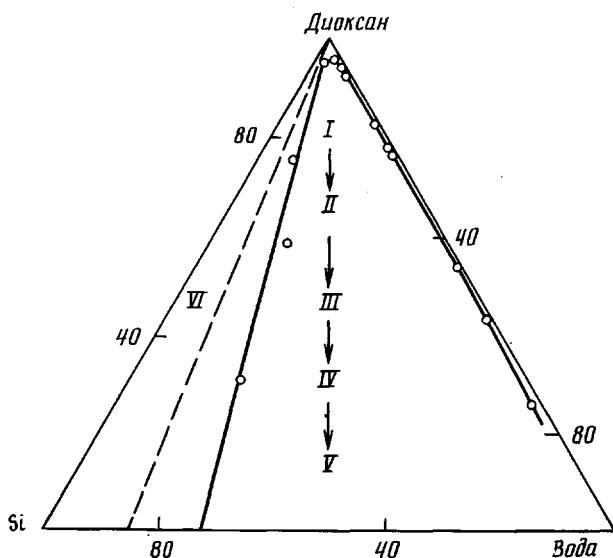


Рис. 2. Области преимущественного образования различных продуктов ГПК метилхлорсилана: I – кристаллическое ОМСС; II – смеси кристаллических ОМСС и гидроксилсодержащих полилициклов ОМСС, III – гидроксилсодержащие полиликлинические ОМСС; IV – смеси, гидроксилсодержащих полилициклов ОМСС с небольшим количеством геля; V – гель; VI – продукты неполного гидролиза ОМСС

держании продуктов гидролиза МТХС и ВТХС практически одинаково. С ростом концентрации ОТХС наблюдается некоторое увеличение области гомофазного состояния для винилсодержащих производных.

Регрессионный анализ экспериментальных кривых позволил получить математическую модель фазового состояния системы ООСС – диоксан – вода. Фактором воздействия на «объект» было выбрано содержание

ООСС X , а в качестве откликов — содержание в фазах воды Y_1 и диоксана Y_2 .

В результате обсчета экспериментальных данных установлено, что бинодальная кривая продуктов гидролиза МТХС описывается уравнениями [5]

$$Y_1 = 75,775 + 12,638X - 1,8032X^2, \quad F = 5,85 < F_{0,95}(7,2) = 19,35$$

$$Y_2 = 24,101 - 13,563X + 1,7931X^2, \quad F = 13,85 < F_{0,95}(7,2) = 19,35,$$

а для продуктов гидролиза ВТХС в пересчете на содержание в них кремния уравнения имеют такой же характер

$$Y_1 = 77,166 + 12,324X - 1,9766X^2, \quad F = 11,79 < F_{0,95}(7,2) = 19,35$$

$$Y_2 = 22,836 - 13,332X + 1,9783X^2, \quad F = 17,32 < F_{0,95}(7,2) = 19,35$$

Полученные уравнения регрессии справедливы в приведенном на рис. 1 интервале концентраций компонентов, что подтверждено расчетными точками. Вид зависимости распределения ООСС по фазам обусловлен тем, что коэффициенты приведенных зависимостей очень близки.

Нами изучено влияние соотношения реагентов на характер образующихся продуктов. Для большей наглядности результаты для ГПК метилтрихлорсилана представлены в виде схематической диаграммы состояния олигомеры — диоксан — вода (рис. 2): на ней показаны области соотношения реагентов, в которых происходит образование кристаллических олигометилсилесквиоксанов (ОМСС) (область I), смеси кристаллических и гидроксилсодержащих силоксановых полициклов (область II), одних только гидроксилсодержащих полициклов (область III), смеси гидроксилсодержащих полициклов с небольшим количеством геля (область IV), а также продуктов, содержащих преимущественно гель (область V), и продуктов неполного гидролиза (область VI).

Особый интерес представляла область образования кристаллических олигометилсилесквиоксанов, так как при жидкофазной гомогенной ГПК они образуются при очень большом избытке воды в количестве не более 10% от теории [6].

В случае жидкофазной гидролитической поликонденсации МТХС при соотношениях МТХС : диоксан : вода = (0,5–1,5) : 9 : 1, соответствующих точкам a , b , c на рис. 1, не происходило образования кристаллических ОМСС: через несколько дней из органической фазы выпадал гелеобразный продукт.

В случае использованного в настоящей работе парофазного метода гидролитической поликонденсации МТХС при этих же соотношениях компонентов с выходом 70% получен кристаллический продукт, на 99% состоящий, по данным масс-спектрометрии², из октаметилсилесквиоксана и содержащий не более 1% смеси кристаллических гексаметил- и декаметилсилесквиоксанов. Такой выход $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_8$ свидетельствует, по нашему мнению, о преимущественном образовании на разных ступенях реакции конденсации гидроксилсодержащих олигоорганосилоксанов с преимущественной *цис*-ориентацией OH-групп.

Образованию *цис*-изомеров способствует упорядоченная ориентация групп HO — Si в начальных продуктах гидролиза на границе раздела жидкость — газ. Образование поверхностно-активных начальных продуктов реакции и их адсорбция в поверхностном слое подтверждает изменение поверхностного натяжения в процессе ГПК. На рис. 3 показана зависимость поверхностного натяжения от массового соотношения $\alpha = \text{OTХС} : \text{вода}$ для ВТХС, МТХС и трихлорсилана от времени контакта. Понижение σ с увеличением α происходит из-за адсорбции поверхностно-активных начальных продуктов ГПК на межфазной поверхности жидкость — газ. Поверхностные свойства продуктов ГПК органотрихлорсиланов различны в зависимости от природы органического радикала; кроме того, с увели-

² Авторы признательны В. М. Лаврентьеву за масс-спектрометрическое определение синтезированных продуктов.

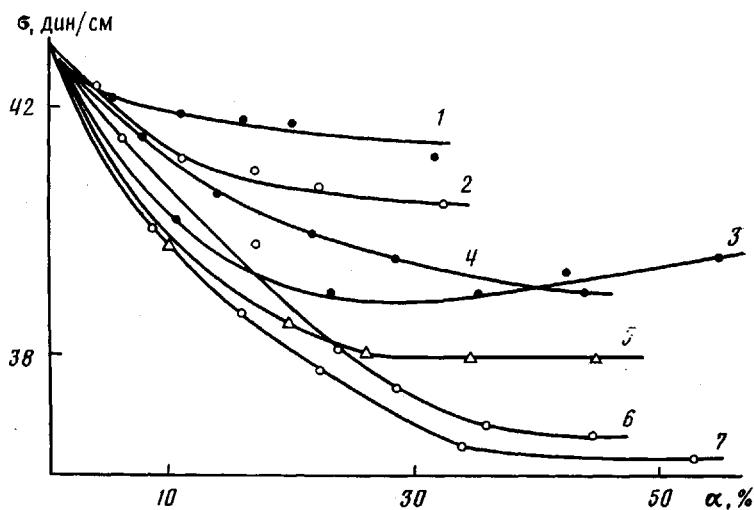


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения реакционной системы от весового соотношения $\alpha = \text{OTXC} : \text{вода}$: 1, 3, 4 – трихлорсилан; 2, 6, 7 – BTXC; 5 – MTXC. Высота водно-диоксанового слоя: 1, 2 – 660; 3, 5, 7 – 300; 4, 6 – 480 мм

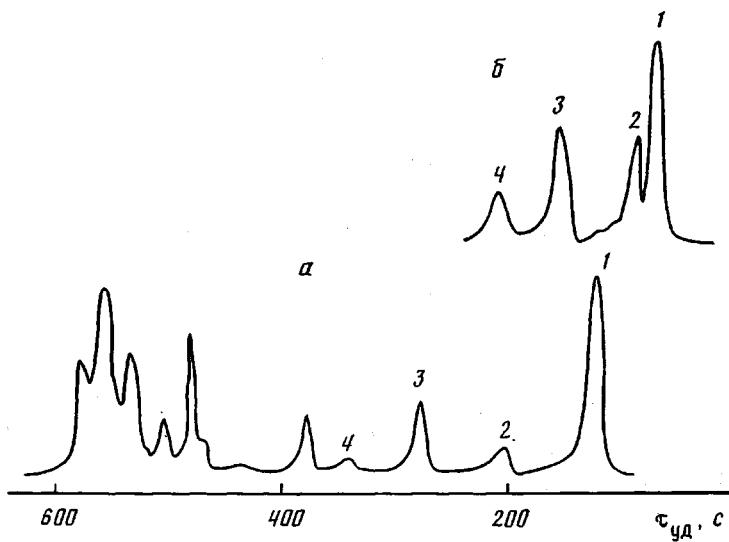


Рис. 4. Хроматограмма trimетилсилированных продуктов ГПК метилхлорсилана при программируемом температурном режиме (a) и в изотермическом режиме (б): 1 – $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$; 2–4 – гомологи ряда $\{\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{SiO}\}_n$

чением высоты слоя гидролизующего агента понижение σ наблюдается в меньшей степени. Во всех случаях достигается предельное значение σ , что обусловлено насыщением межфазного слоя.

Ориентирующее влияние границ раздела фаз при проведении ГПК органотрихлорсиланов парофазным методом способствует преимущественному образованию полизэтических ООСС в области не очень высоких концентраций образующихся олигомеров в сосуществующих фазах.

По данным ГЖХ trimетилсилильных производных продуктов реакции, образующихся в области III, обнаружено наличие по крайней мере 10 соединений (рис. 4, a). Первым из них является $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$, следующие три, по-видимому, гомологи ряда $\{\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{SiO}\}_n$, так как для них соблюдается известная из литературы линейная зависимость логарифма времени удерживания от ММ при проведении ГЖХ-анализа в изотермическом режиме (рис. 4, б) [7]. Остальные соединения представляют собой более сложные гидроксилсодержащие поликлинические

структуры. При увеличении относительной доли МТХС происходит быстрое насыщение поверхностного слоя между газовой и жидкой фазами образующимися начальными продуктами реакции, и они начинают поступать в жидкую fazу. Дальнейшее формирование промежуточных гидроксилсодержащих продуктов происходит в основном в объеме жидкости, которая по мере увеличения концентрации силанолов разделяется на две фазы: водная содержит преимущественно HCl и начальные продукты гидролиза, органическая — циклические и полициклические продукты. При дальнейшем увеличении количества введенного в реакционную смесь МТХС повышается концентрация высокореакционных полиликлов, процесс начинает осложняться гелеобразованием, что свидетельствует об увеличении доли реакций неупорядоченной поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Дьяченко Б. И., Симановская Е. И., Голубцов С. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. Т. 70. № 1. С. 76.
2. Иванов Н. Б., Гельперин Н. И., Киреев В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1040.
3. Киреев В. В., Васильева Т. В., Стыханов И. П., Игнатов В. А., Куприн А. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 4. С. 859.
4. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Катащук Н. М., Снегирева Т. В., Дьяченко Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28. № 6. С. 1270.
5. Закс Л. Статистическое оценивание. М., 1976. С. 140.
6. Андрианов К. А., Петровина Н. М., Васильева Т. В., Шкловер В. Е., Дьяченко Б. И. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 28. С. 2692.
7. Руководство по газовой хроматографии/Под ред. А. А. Жуховицкого. М., 1969. С. 236.

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

Поступила в редакцию
22.VIII 1986

SOME FEATURES OF HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF ORGANOTRICHLOROSILANES IN THE LIQUID-GAS INTERFACE

Vasil'eva T. V., Kireev V. V., Chukova V. M., Chernov A. I.,
Derevyanko S. L.

Summary

Hydrolytic polycondensation of organotrichlorosilanes in the liquid-gas interface in water-dioxane medium has been studied. The effect of reactants ratio and phase state of the system on the character of formed products was observed. The change of surface-active properties of initial products of hydrolytic polycondensation was shown. The mathematical model of oligoorganosiloxanes distribution in the water-dioxane system was derived.