

УДК 541.64:547.245:542.954

МАКРОКИНЕТИКА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ (ОБЗОР)

© 1995 г. П. В. Иванов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 25.05.94 г.

В обзоре впервые суммированы данные по изучению влияния макроскопических факторов на направление и состав продуктов гидролитической поликонденсации органохлорсиланов. В обзор включены результаты исследования макрокинетики процесса и литературные данные, из которых могла быть получена необходимая информация. Рассмотрено влияние интенсивности смешения компонентов реакционной системы, порядка ввода реагентов, роли фазового и агрегатного состояния реакционной системы. Приведены также данные по определению реакционной фазы и зоны реакции, определению участков конодовых линий фазового квазиравновесия и первые результаты его расчета методом UNIFAC. Начальные стадии гидролитической поликонденсации органохлорсиланов протекают в гетерофазных условиях из-за ограниченной растворимости воды и органохлорсилана. В этих условиях в органических фазах системы или на границе раздела фаз реализуется механизм частичного гидролиза. Показано, что в данном случае начало роста силоксановой цепи происходит преимущественно по гетерофункциональной конденсации органохлорсиланов с продуктами их гидролиза. Поэтому реакция гетерофункциональной конденсации является ответственной за управление составом продуктов начальных стадий гидролитической поликонденсации органохлорсиланов; степень ее протекания определяет закономерности образования органосиланолов, органоцикло силоксанов, разнозвездных полиорганосилоксанов и закономерности гелеобразования.

ВВЕДЕНИЕ

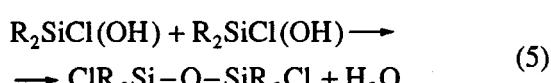
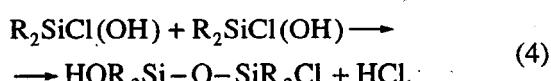
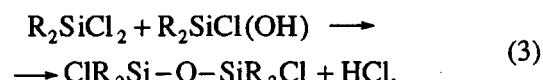
Гидролитическая поликонденсация (ГПК) органохлорсиланов (ОХС) как метод промышленного получения силиконов предложена академиком К.А. Андриановым в 1937 г. [1]. Работу Андрианова и Соколова [2], появившуюся раньше макрокинетических исследований органических поликонденсационных процессов, можно считать началом исследований макрокинетики этого процесса. После выхода в свет монографии Соколова [3] работы в данном направлении долгое время не проводились. Недавно вышедший обзор методов синтеза органоцикло силоксанов уже включает в себя ряд исследований, посвященных макрокинетике ГПК [4].

Этот обзор значительно расширен публикациями по закономерностям ГПК органохлорсиланов, из которых можно найти экспериментальные данные, позволяющие проанализировать макрокинетические аспекты. Основные этапы макрокинетического исследования реакций органических соединений [5], поликонденсации органических мономеров [6 - 8] и реакций межфазного катализа [9 - 11] заключаются в определении соотношения кинетических и диффузионных факторов, границ диффузионного и кинетического режима процесса, установлении закономерностей переноса реагентов через границу раздела фаз, определении реакционной зоны и фазы реакции, а также зависимости состава продуктов, MMP полимеров, скоростей

составляющих стадий процесса от макрокинетических факторов. Вопросы технологии таких процессов отражены в ряде книг, например [12, 13].

ГОМОФАЗНЫЙ ГИДРОЛИЗ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ

Процесс ГПК органохлорсиланов отличается от большинства поликонденсационных процессов тем, что ОХС – мономеры со скрытой функциональностью [14]. Первой стадией процесса является реакция гидролиза (1), приводящая к образованию молекул органохлорсиланола, имеющих сразу два типа реакционных центров (Cl и OH), что обуславливает образование силоксановой связи по реакциям гетерофункциональной (реакции (3) и (4)) и гомофункциональной (реакция (5)) конденсации:



Знание механизма образования и превращений реакционных центров важно для синтеза органосиланолов, используемых в качестве мономеров в поликонденсации, для направленного синтеза органоциклических силоксанов и низкомолекулярных линейных олигомеров, для синтеза разновидных полиорганосилоксанов (так как разновидность закладывается на начальных стадиях гидролитической конденсации) и понимания механизма гелеобразования.

Все три типа реакций (гидролиз, гомофункциональная конденсация (ГМФК) и гетерофункциональная конденсация (ГТФК) протекают по механизму нуклеофильного замещения S_N2-Si и в зависимости от условий могут быть обратимыми [15 - 17], необратимыми и автокаталитическими [18 - 21]. Имеется ряд обстоятельных обзоров по нуклеофильному замещению у атома кремния, в которых основное внимание уделено изучению скорости и механизма замещения, влиянию природы нуклеофила и уходящей группы на скорость замещения и стереохимический результат, рассматривается также геометрия атаки нуклеофила и геометрия переходного состояния [22 - 26].

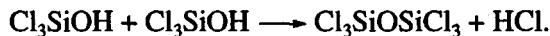
Для оценки влияния макроскопических факторов на состав продуктов ГПК органохлорсиланов необходимо знание относительной реакционной способности промежуточных продуктов гидролиза. Однако экспериментальных данных по этому вопросу явно недостаточно. Крайне скучны сведения о скоростях гидролиза второго (реакция (2)) и последующих атомов хлора в R_nSiCl_{4-n} . Известно, что для гидролиза R_2SiCl_2 соотношение констант скоростей первого (1) и второго (2) атомов хлора находится в интервале 1 : 0.26 - 0.29 [27], для гидролиза $PhSiCl_3$ это соотношение составляет 1 : 0.07 : 0.18 [28]. Простой расчет с использованием приведенных данных по схеме последовательно-параллельных реакций показывает, что при эквимолярном соотношении хлорсилана и воды относительное содержание $Ph_2SiCl(OH)$ и $PhSiCl_2(OH)$ составляет 0.63 и 0.80 мол. доли соответственно. Это согласуется с результатами масс-спектрометрического исследования продуктов гидролиза, выполненного Андриановым с сотр. [29], которые обнаружили высокое содержание $Me_2SiCl^{35}OH^+$ и $Me_2SiCl^{37}OH^+$ в продуктах гидролиза диметилдихлорсилана. Таким образом, продукты гидролиза типа $R_nSiCl_{3-n}(OH)$ имеются в реакционной массе в большой концентрации, поэтому уже на данной стадии процесса возможно образование связи $-Si-O-Si-$ по механизму как гетеро-, так и гомосополиконденсации, закономерности которых существенно различны.

По какому из двух путей пойдет начало роста силоксановой цепи, зависит от соотношения скоп-

ростей реакций гидролиза, ГМФК и ГТФК, а также от молярного соотношения вода : хлорсилан.

В ранних работах по изучению ГПК органохлорсиланов отмечали, что как при полном, так и при частичном гидролизе ОХС олигосилоксаны образуются по ГМФК продуктов гидролиза [30, 31]. Соколов отдавал предпочтение реакциям (3) и (4) только в случае использования акцептора HCl [3]. В ряде работ подчеркивали, что в условиях недостатка воды по отношению к хлорсилану реакцией образования олигосилоксанов может быть ГТФК [32 - 37]. В газовой фазе силоксаны образуются по ГТФК силанола и хлорсилана [38, 39].

Мнение о высокой скорости ГТФК согласуется с данными работ об образовании и превращении Cl_3SiOH в реакции гидролиза $SiCl_4$ [40], восстановлении четвертичных фосфиноксидов трихлорсиланом [41] и окислении трихлорсилана [42], а также изучении ИК-спектров Cl_3SiOH [43]. Авторы работы [42] отмечают, что соединение Cl_3SiOH очень неустойчиво и при $-70^\circ C$ разлагается с выделением HCl

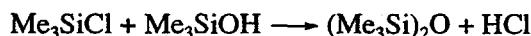
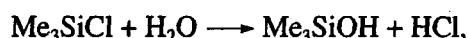


Киббелль и Скотт [44] убедительно показали, что выделенное авторами работы [40] соединение с интервалом температур кипения 100 - 130°C не является трихлорсиланолом, а скорее представляет собой смесь гексахлордисилоксана и этоксихлорсилана (последний образовался в результате разложения диэтилового эфира (растворитель) под действием HCl). Такие промежуточные продукты, как $PhSiCl_2(OH)$ и $PhSiCl(OH)_2$ [28], лишь зарегистрированы методом ИК-спектроскопии. Образование $MeSi(OH)_3$ зафиксировано также лишь косвенно по его триметилсилильному производному [45].

Исходя из общих закономерностей нуклеофильного замещения у атома кремния [22 - 26], рассматриваемые реакции можно расположить в порядке уменьшения скорости: гидролиз > ГТФК > ГМФК. В реакциях (1) и (3) при постоянном субстрате R_2SiCl_2 молекула $R_2SiCl(OH)$ является менее основным и более "стерическим" реагентом, чем H_2O , а реакции (3) и (4) более быстрые, чем процесс (5) из-за участия в них субстратов с хорошей уходящей группой.

Действительно, по обширным данным кинетики конденсации (ГМФК) силанолов, максимальные значения констант скоростей [17, 46, 47] составляют $10^{-3} - 10^{-5}$ л/моль с, что на несколько порядков ниже констант скоростей гидролиза хлорсиланов $10^3 - 10^{-3}$ л/моль с. Гидролиз органохлорсилоксанов протекает со скоростями $10^{-3} - 10^{-5}$ с⁻¹ [21, 36, 68]. Что касается соотношения скоростей гидролиза и ГТФК, то его можно приближенно оценить по соотношению констант скоростей гидролиза и алкоголиза хлорсиланов

[18, 19, 48], и в частности фенилдиэтоксихлорсилана [48], равному 1 : 0.05. Это соотношение может быть и больше (в пользу гидролиза), так как основность алкилсиланолов ниже спиртов, а стерический фактор выше. Расчет последовательно-параллельных реакций на основе приведенного соотношения для Me_3SiCl



показывает, что при эквимолярном соотношении воды и Me_3SiCl основным продуктом здесь является Me_3SiOH (>85%). В избытке воды выход Me_3SiOH будет приближаться к 100%.

Однако обширный экспериментальный материал [49, 50] и повседневная практика показывают, что синтез силанолов – это непростая задача. Вероятно, поэтому стало общепринятым считать, что основной причиной трудности синтеза силанолов является их быстрая дегидратация в силоксаны под действием кислых и щелочных катализаторов. Влияние ГМФК силанолов на их выход становится важным при синтезе больших количеств продукта и на стадиях их выделения (экстракция, отгонка растворителя, кристаллизация или перегонка), на которые затрачивается значительно большее время, чем время синтеза. Часто можно наблюдать конденсацию силанолов (например, таких как диметилфенилсиланол, метилдифенилсиланол) в приемнике дистиллята (даже изготовленного из кварцевого стекла), что обусловлено, по-видимому, автокаталитическими (кислотно-основными) свойствами силанола.

Именно поэтому, начиная с работы Грабба [51], осуществлен цикл исследований механизма и кинетики ГМФК силанолов (монография [17]), в которых измерения скорости проводили по количеству выделяющейся воды. В последние 10 - 15 лет использованы также методы ГЖХ [46], ИК-спектроскопия [47] и ТСХ [52], что позволило регистрировать и промежуточные продукты (олигомеры) до глубоких степеней превращения мономера и изучать реакцию при большом содержании воды. В большинстве случаев установлены второй порядок по мономеру, полярное переходное состояние, индукционное и стерическое влияние заместителей, равновесный и неравновесный характер процесса в зависимости от условий его проведения, влияние природы катализатора и его концентрации, температуры. С точки зрения типа катализа пока остается неясным, протекает ли конденсация силанолов по механизму специфического или общего кислотно-основного катализа.

Несмотря на многочисленные данные по кинетике конденсации силанолов и по кислотно-основным свойствам [17, 53], в практике синтеза силанолов все еще основываются на представлении о необходимости поддержания нейтральности

среды. Известно в то же время, что ортокремневая кислота и гексагидроксидилоксан устойчивы некоторое время при pH 2.7 - 2.8 и 3.1 соответственно [54]. В случае успешного синтеза силанолов в кислой среде отсутствие их конденсации объясняют наличием стерически емких заместителей у атома кремния. Однако скорость конденсации $\text{PH}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ в щелочной среде выше, чем $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ [55]. Очевидно, что выбор pH среды необходимо осуществлять с учетом кислотно-основных свойств силанолов.

Анализ литературных данных по синтезу силанолов показывает, что не только pH среды влияет на выход силанолов. Так, например, из данных работы [46] следует, что время полупревращения Me_3SiOH в среде вода-диоксан при pH 12.6 составляет 57 ч!, что свидетельствует о его относительной стабильности. Это подтверждается количественным выходом $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OH})$ при гидролизе гексаметилдисилазана [56] в том же интервале pH и концентраций. Однако, по данным работы [57], выход $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OH})$ при гидролизе Me_3SiCl водным раствором аммиака в среде ацетона при pH 8 - 12, определяемый методом ГЖХ и ПМР, составляет всего лишь 35 - 65%, что согласуется с другими литературными данными [58, 59]. Это, очевидно, обусловлено различием в свойствах исходных реагентов Me_3SiCl и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, и, в частности, способностью вступать во взаимодействие с продуктом реакции (Me_3SiOH) по ГТФК.

Предполагая, что причиной трудности синтеза силанолов является его ГТФК с исходным хлорсиланом, авторы работ [57, 60] использовали реактор идеального вытеснения с целью вывода силанола из зоны реакции, что позволило получать Me_3SiOH и $\text{MePhSi}(\text{OH})_2$ с выходом 80 - 99%. Реактор был снабжен специальным устройством для параллельного ввода раствора органохлорсилана и водного раствора аммиака. Аналогичный тип устройства для ввода реагентов позднее использовали и в ряде других исследований гидролиза хлорсиланов [28, 61] и полимеризации изобутилена [62, 63]. Однако высокий выход $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OH})$ достигался только при низких концентрациях реагентов.

Как будет показано ниже, уменьшение выхода силанолов обусловлено не только их выводом из зоны реакции, но и влиянием макроскопических факторов, а именно протеканием процесса в гетерофазных или гетерогенных условиях, обусловленных диффузионным режимом, когда скорость процесса лимитируется скоростью массопередачи и взаимной ограниченной растворимостью воды и хлорсилана.

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ ГИДРОЛИЗ

Начало развития работ по макрокинетике поликонденсационных процессов приходится на

конец 1950-х - начало 1960-х годов. Эмульсионная схема гидролиза ОХС предложена Андриановым и Соколовым в 1955 г. [2] для объяснения причин интенсивного циклообразования в этом процессе. В основу концепции эмульсионной схемы положен важный фактор процесса ГПК органохлорсиланов, заключающийся в том, что вода и хлорсилан практически взаимно не растворимы.

В своей монографии [3] Соколов сравнивает два варианта гидролиза (эмulsionия воды в хлорсилане—частичный гидролиз и эмульсия хлорсилана в воде—полный гидролиз), которые в соответствии с современной классификацией являются межфазными процессами. При рассмотрении механизма образования силоксановой связи указывается, что олигосилоксаны образуются по ГМФК силанолам в обоих вариантах гидролиза, и только в случае использования акцептора HCl возможно протекание ГТФК, так как ГМФК заторможена. Эта работа явилась прогрессивным шагом вперед, хотя само рассмотрение реакций гидролиза на границе раздела фаз и не вскрыло роль топологии процесса в образовании и превращении реакционных центров и механизма циклообразования.

Развитием эмульсионной схемы гидролиза стали работы [52, 64 - 66] по изучению роли фазового квазиравновесия в реакционной системе органохлорсилан—вода—растворитель. Было установлено, что главная причина трудности синтеза силанолов—ГТФК образующегося силанола с исходным ОХС, которая обусловлена не только кинетическими факторами, рассмотренными выше, но и макроскопическими.

Разработанный метод изучения фазового квазиравновесия [52, 64 - 67] основывается на проведении реакционно-массообменного процесса в кинетической области и определении конодовых линий по составу образующихся в органической фазе продуктов [65]. В качестве метки органической фазы, характеризующей соотношение воды и хлорсилана в ней, использован состав продуктов частичного гидролиза в органической фазе, который зависит от соотношения воды и органохлорсилана в этой фазе. Таким образом, по составу продуктов ГПК органохлорсиланов предполагается возможным установить предысторию развития химического процесса и его топологию.

С целью установления закономерностей образования силанолов в процессе ГПК органохлорсиланов и изучения макрокинетики процесса в целом гидролиз и согидролиз ОХС проводят в среде органического растворителя с использованием акцептора HCl в прямоточном трубчатом реакторе с установленным на входе инжектором (время смешения менее 0.03 - 0.1 с) [52] или в периодическом микрореакторе смешения (время пребывания реакционной массы в нем 10 - 15 с) [66]. Усло-

вия, изложенные выше, обеспечивают одновременное смешение компонентов реакционной системы в соотношении, соответствующем расчетному, а также постоянство заданного состава в течение необходимого времени и сведение к минимуму ГМФК образующихся силанолов. При проведении гидролиза хлорсиланов в реакторе полупериодического действия, т.е. при постепенном дозировании одного из реагентов к другому, их соотношение в реакционной массе отличается от заданного брутто-состава, что значительно усложняет трактовку получаемых результатов. Определение состава продуктов гидролиза проводят методом количественной ТСХ, ГЖХ и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Определение области протекания процесса

Для установления макро-кинетического механизма и регулирования состава продуктов процесса ГПК органохлорсиланов необходимым этапом исследования является определение области протекания процесса.

Обычно о лимитирующей стадии процесса судят по изменению константы скорости реакции, конверсии реагентов от числа оборотов мешалки реактора [5, 11, 12, 68]. Кинетической области процесса соответствует часть экспериментальной кривой (плато), характеризующей независимость указанных параметров от интенсивности перемешивания. Однако выход на "плато" может быть причиной эффекта "проскальзывания" мешалки [69] и развития предельной поверхности раздела фаз [11].

В случае глубоких стадий поликонденсации в качестве характеристики диффузационного или кинетического процесса используют влияние перемешивания на изменение молекулярной массы и ММР полимера, зависимости вязкость—выход полимера и в общем случае отклонение закономерностей поликонденсации в гетерофазной системе от таковых в растворе [8]. В работах [64, 66, 70] исходили из того факта, что в случае быстропротекающих последовательно-параллельных реакций выход промежуточного продукта зависит от равномерности распределения в реакционной массе исходных компонентов и продуктов реакции [13]. Поэтому критерием границы лимитирующей стадии процесса авторы выбрали относительное содержание S органосиланола в продуктах реакции (рис. 1).

Интенсивность смешения компонентов реакционной системы в инжекторе не усложняется эффектом "скольжения" и зависит от линейной скорости v движения инжектирующего потока через сопло инжектора. Кинетическая область гидролиза соответствует значениям S на плато при $v > 0.5 - 0.8 \text{ м/с}$ (рис. 1). Уменьшение скорости

инжектирующего потока приводит к потере его кинетической энергии и, как следствие, к уменьшению захвата инжектируемого потока и переходу процесса в диффузационную область. Последнее в свою очередь обуславливает неравномерное распределение реагентов в объеме реакционной массы. В зонах с высоким содержанием органохлорсилана образующийся органосиленол вступает в реакцию с органохлорсиланом, в результате доля силанола уменьшается ($v < 0.5 - 0.8$). Кривые 1 и 6 соответствуют прямому порядку ввода (инжектирующий поток через сопло инжектора—раствор ОХС в ацетоне, инжектируемый поток—водный раствор аммиака). При прямом порядке ввода для прямоточного реактора на кинетический режим гидролиза указывает не только выход кривых 1 и 6 на плато, но и высокое значение S .

Неожиданным является факт резкого снижения селективности гидролиза триметилхлорсилана (рис. 1, кривая 2) при обратном порядке ввода реагентов (инжектирующий поток через сопло инжектора—водный раствор аммиака, инжектируемый поток—раствор ОХС в ацетоне). В этом случае суммарный расход растворов реагентов и их объемное соотношение такое же, как и при прямом порядке ввода, но разные коэффициенты инжекции i (отношение расхода инжектирующего потока к расходу инжектируемого): 0.45 при прямом и 2.22 при обратном порядке ввода. Следовало ожидать, что повышение скорости инжекции вызовет увеличение S , но происходит обратное. Очевидно, что в условиях эксперимента, когда ГМФК сведена к минимуму, понижение выхода триметилсиленола обусловлено реакцией ГТФК. По-видимому, во втором случае, когда в сопло подается сплошная фаза (водная), эмульсия характеризуется высоким гидродинамическим сопротивлением, что приводит к поперечному градиенту скорости и, как следствие, к возникновению обратного перемешивания. Обратное перемешивание обусловливает взаимодействие триметилсиленола с исходным триметилхлорсиланом (ГТФК) и понижение S .

Благоприятные условия взаимодействия триметилхлорсилана с триметилсиленолом должны создаваться при проведении гидролиза в аппаратах с мешалкой, когда промежуточный продукт не выводится из зоны реакции. Действительно, как и в случае гидролиза Me_3SiCl в инжекторе, кривые 3 и 4 отражают резкое увеличение селективности гидролиза при увеличении окружной скорости потоков с выходом на плато кинетической области при значениях $v = 0.5 - 0.8 \text{ м/с}$. Но, однако, значения селективности остаются низкими (0.4 мас. доли), причем, как и следовало ожидать, в случае аппарата с отражательными перегородками (кривая 4) селективность гидролиза выше. Низкие значения S на "плато" связаны, вероятно, не только с возможным эффектом скольжения,

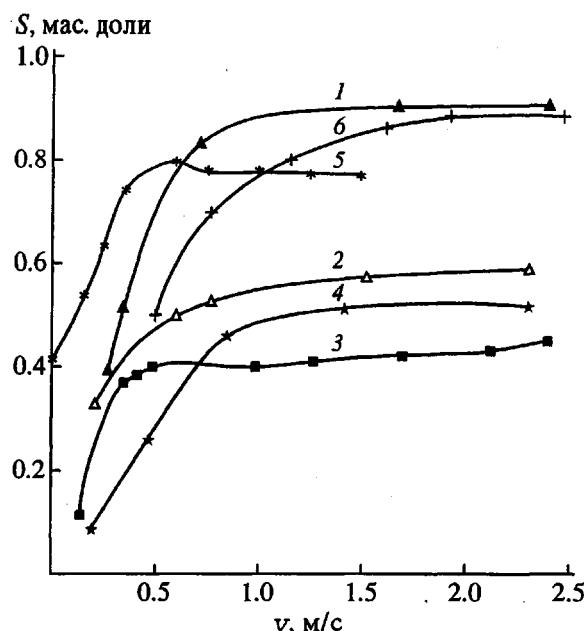


Рис. 1. Зависимость относительного содержания силанолов в продуктах гидролиза $\text{R}_n\text{SiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ от линейной скорости: 1 - 4 — Me_3SiOH , 5 — $\text{PhSi}(\text{OH})_3$, 6 — $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$. 1, 2, 6 — прямоточный реактор с прямым (1, 6) и обратным (2) порядком ввода реагентов; 3 - 5 — реактор с мешалкой (4 — с отражательными ребрами) при прямом порядке ввода.

но и со способом проведения реакции: Me_3SiCl постоянно подается в реактор и неизбежно реагирует с образующимся в нем Me_3SiOH .

Из сравнения кривых 1, 6 и 3, 4 на рис. 1 следует, что при проведении гидролиза в инжекторе, когда дисперсионную fazу подают в сопло (кривые 1 и 6), высокий выход силанолов обеспечивается не только высокой интенсивностью смешения реагентов, но и выводом продуктов из зоны реакции.

В случае процесса согидролиза триорганохлорсиланов наблюдаются аналогичные закономерности, причем выход продукта соконденсации падает с увеличением интенсивности смешения реагентов [71]. Это указывает на его образование по схеме ГТФК в зонах, обогащенных ОХС, и подтверждает предположение ряда авторов о ключевой роли этой реакции. В работе [64] подробно изучено также влияние геометрических параметров инжектора и порядка ввода реагентов на режим протекания процесса.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о возможности проведения процессов гидролиза и согидролиза в кинетическом режиме. Это согласуется с известным фактом отнесения реакций к кинетическим или диффузионным по соотношению константы скорости и коэффициента турбулентной диффузии [72]. Расчеты показывают, что общая скорость

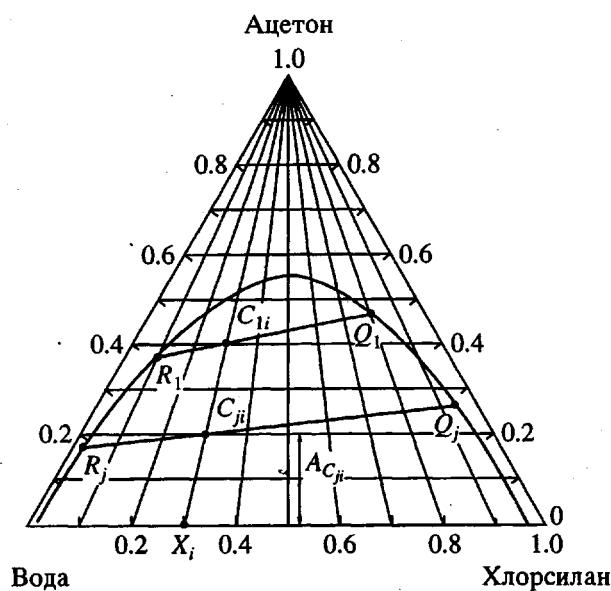


Рис. 2. Предполагаемое фазовое равновесие системы органохлорсилан–вода–растворитель.

процесса лимитируется массообменом для реакций с константами скорости 10^7 л/моль с и более [11, 12, 72]. В условиях большого избытка воды константы скорости гидролиза первого атома хлора могут быть и больше, чем $10^3 - 10^4$ л/моль с, но имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, что они не превосходят 10^7 л/моль с.

Возможность проведения гидролиза в кинетическом режиме позволила провести изучение роли массообменных процессов и фазового квазиравновесия в сложном процессе ГПК органохлорсиланов.

Гетерофазно-гомогенный гидролиз. Роль фазового квазиравновесия в процессе ГПК органохлорсиланов

Изучая закономерности образования органогидроксисиланов, авторы работ [52, 64 - 66, 70, 71] установили, что причиной протекания ГТФК в условиях гидролиза избытком воды является гетерофазный характер процесса гидролиза, обусловленный ограниченной взаимной растворимостью воды и хлорсилана.

Постановка эксперимента и интерпретации его результатов соответствуют классической схеме изучения фазовых равновесий нереакционных систем [73]. Методика эксперимента может быть проиллюстрирована рис. 2, на котором в качестве нулевого приближения представлено гипотетическое фазовое квазиравновесие системы органохлорсилан (X)–вода (B)–общий растворитель (A) в начальный момент после смешения компонентов. Варьируемыми параметрами процесса являлись

концентрация органохлорсилана в его смеси с водой X и концентрация растворителя в реакционной массе A .

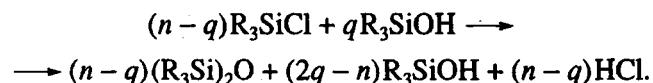
Подобно методу титрования бинарной смеси третьим компонентом при определении бинодальной кривой [73], эксперимент проводили таким образом, что для постоянного X_i гидролиз проводили при различных концентрациях растворителя A_{ji} (по линии постоянного соотношения вода–хлорсилан $A-X_i$) и определяли состав продуктов гидролиза методами ГЖХ, ТСХ и ВЭЖХ. Результаты эксперимента представляли в виде зависимости состава продуктов начальных стадий ГПК органохлорсиланов от концентрации растворителя [52, 64 - 67, 70, 71, 74] (рис. 3).

Совокупность таких зависимостей для разных X позволила сделать следующие выводы: в условиях кинетического режима процесса исходная реакционная масса C_{ji} заданного брутто-состава путем одновременного смешения компонентов реакционной системы в инжекторе (или периодическом реагенте) разделяется на две существующие фазы: водную R_j и органическую Q_j , характеризующиеся избытком и недостатком воды по отношению к хлорсилану соответственно. В водной фазе гидролиз хлорсилана большим избытком воды приводит к количественному (как выше показано, более 85%) выходу силанола, а в органической фазе вследствие недостатка воды образующийся силанол неизбежно реагирует с неизрасходованным хлорсиланом.

В водной фазе



В органической фазе



Состав продуктов гидролиза, определяемый экспериментально, отражает суммарный состав соединений в органической и водной фазах. По мере уменьшения концентрации растворителя в брутто-составах C_{ji} (рис. 2) изменяются и составы водной R_j и органической Q_j фаз и, что особенно важно, меняется соотношение вода : хлорсилан (m) в органической фазе. Этим обстоятельством и обусловлено резкое снижение выхода силанолов (рис. 3) при $A < A_{C_{ji}}$ и экстремальный характер образования олигомеров $HO(SiR_2O)_nH$ (рис. 3а). Обращает на себя внимание факт, что выход $HO(SiMePhO)_3H$ невысок (в среднем 15 - 35%, максимально 55%) и значительно ниже, чем $HO(SiMePhO)_4H$. Такое соотношение двух линейных олигомеров соответствует соотношению циклических продуктов $(SiMePhO)_3$ и $(SiMePhO)_4$ в обычном гидролизе $Me(Ph)SiCl_2$. Поэтому низ-

кий выход гексаорганициклических силикоксанов нельзя объяснить лишь высокой напряженностью этих циклов. Очевидно, что выход органических силикоксанов в первую очередь зависит от содержания в реакционной массе соответствующих линейных олигомеров.

По данным работы [75], максимальный выход триметилтривинилциклического силикоксана составляет 55 - 60%, причем его образование экстремально зависит от концентрации ацетона: максимальный выход наблюдается при $A = 5 - 15\%$, как и для линейных $\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_3\text{H}$ ($\text{RR}' = \text{MePh}$ (рис. 3a), MeVi , EtH , Ph_2 , Me_2 [76]). Важно отметить, что в условиях гетерофазного гидролиза R_2SiCl_2 [52, 64] в составе продуктов обнаруживается незначительное количество циклических продуктов (1 - 10%), что также подтверждает протекание частичного гидролиза в органической фазе. Общеизвестно, что продуктами частичного гидролиза R_2SiCl_2 являются преимущественно линейные олигомеры.

Поскольку продукты частичного гидролиза метилфенилдихлорсилана [52, 65] (MePhSiCl_2 , MePhSiClOH , MePhSi(OH)_2) взаимно гетерофункциональны, максимальный выход олигомера возможен при строго определенном их соотношении, а значит, и соотношении воды и хлорсилана. Из этого следует, что характерные одноименные точки брутто-составов C_j для разных X_i (например, C_1 для $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$, рис. 2a) соответствуют одному и тому же составу органической фазы и должны располагаться на одной коноде (или хорде равновесия), что и имеет место для всех исследуемых систем органохлорсилан-вода-растворитель (рис. 4, [52, 65, 66, 74, 76]). То, что представленные на рис. 4 и 5 линии являются участками конод фазового квазиравновесия, подтверждается зависимостью выхода продуктов гидролиза S_j от соотношения объемов водной и органической фаз. Это соотношение определяется как отношение отрезков $R_j C_{ji} / Q_j C_{ji}$ и функционально зависит от величины X (рис. 6).

Обычно реакцией в одной из фаз пренебрегают, если произведение концентраций реагентов в такой фазе значительно меньше, чем в "реакционной" или меньше константа скорости реакции [77]. Поскольку вода и хлорсилан являются реагентами и фазообразующими компонентами одновременно, произведение их молярных концентраций в существующих фазах будет величиной одного порядка. Ориентировочный графоаналитический расчет для фазового квазиравновесия MePhSiCl_2 показал, что для коноды C_1 произведение концентраций воды и метилфенилдихлорсилана в водной фазе лишь в 10 раз превышает такое в органической, а в отсутствие растворителя - в 1.5 раза.

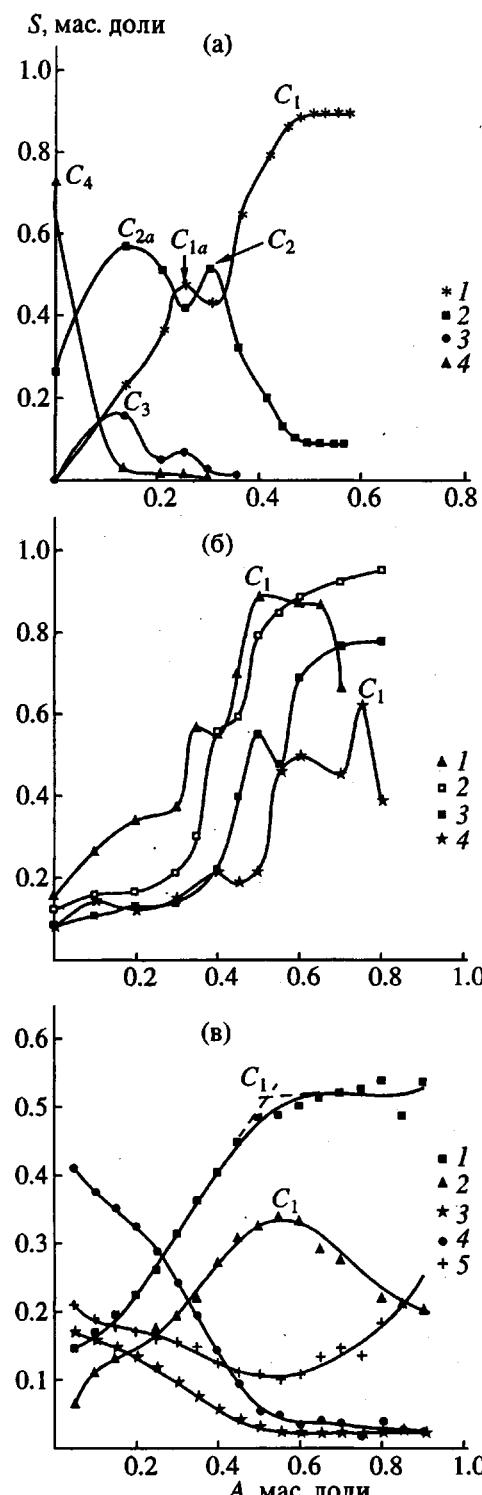


Рис. 3. Зависимость относительного состава продуктов гидролиза MePhSiCl_2 (а), Me_2PhSiCl (б) и согидролиза $(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ с Me_2PhSiCl (в) от концентрации ацетона в реакционной массе. а: $X = 0.23$; значения n в формуле $L_n = \text{HO}[\text{SiMe}(\text{Ph})\text{O}-]_n\text{H}$: 1(1), 2(2), 3(3) и 4(4); б: $X = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3) и 0.6 (4); в: 1 - $(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$; 2 - Me_2PhSiOH ; 3 - $[(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$; 4 - $(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{SiOSiMe}_2\text{Ph}$; 5 - $[\text{Me}_2(\text{Ph})\text{Si}]_2\text{O}$.

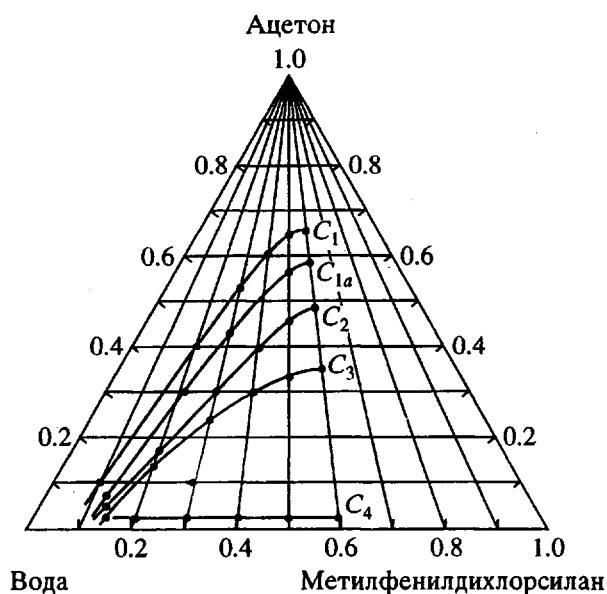


Рис. 4. Участки конодовых линий квазиравновесия системы метилфенилдихлорсилан–вода–ацетон.

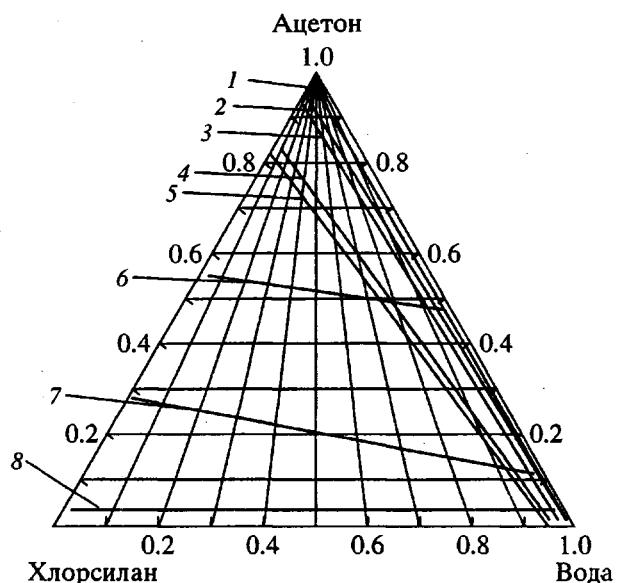


Рис. 5. Участки конодовых линий C_1 :
1 – $\text{Et}(\text{H})\text{SiCl}_2$; 2 – Me_2SiCl_2 ; 3 – $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCl}_2$;
4 – Me_3SiCl ; 5 – $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$; 6 – $\text{Me}_2(\text{Ph})\text{SiCl}$;
7 – $\text{Me}(\text{Ph})_2\text{SiCl}$; 8 – Ph_2SiCl_2 .

Полученные результаты убедительно показывают, что зона реакции гидролиза ОХС находится одновременно в двух фазах реакционной системы и процесс протекает в кинетическом режиме.

В работе [65] дан анализ существующих правил определения реакционной зоны в процессах эмульсионной поликонденсации и отмечена некорректная методика определения взаимосвязи молекулярной массы полимера с изменением

объемов фаз, так как в действительности изменяют объемы исходных растворов реагентов [78]. В случае систем с ограниченно смешивающимися растворителями этот метод может дать полезную информацию (поскольку разница между составами фаз и исходными растворами может быть и незначительной). В случае же эмульсионных поликонденсационных процессов с участием общего растворителя метод непригоден вследствие существенного и неконтролируемого без знания фазового состояния системы перераспределения реагентов по фазам. На возможность такой ошибки указывал Абрамзон [79].

План рассмотренного выше эксперимента предусматривал определение бинодальной кривой по точкам ее пересечения с линиями постоянного соотношения X_A (рис. 2), однако экспериментальные данные не содержат такой информации и дают только участки конодовых линий (рис. 4 и 5). Это может быть обусловлено тем, что фазы Q_j в верхней части бинодальной кривой содержат достаточное количество воды для образования силанолов, поэтому органическая и водная фаза в указанных случаях становятся неразличимыми по составу продуктов. Более того, необычный характер конодовых линий, например для $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ (рис. 4), характерный для систем второго типа [73], т.е. для систем с двумя парами несмешивающихся компонентов, дает основание предположить, что экспериментально полученные конодовые линии соответствуют четырехкомпонентной системе $\text{MePhSiCl}_2-\text{MePhSiCl}(\text{OH})-\text{H}_2\text{O}$ –растворитель [76].

С рассмотренных позиций фазового квазиравновесия можно предположить, что гидролизом аллокси-, ацилокси- и аминооргансиланов часто легче синтезировать силанолы не только из-за меньшей степени их ГМФК в данных условиях, но и из-за лучшей взаимной растворимости исходных реагентов и воды и меньшей их реакционной способности при взаимодействии с силанолами по ГТФК (последнее справедливо и для органофторсиланов).

Интересно также, что известный порядок уменьшения скорости ГМФК силанолов с увеличением объема заместителя у атома кремния является симметричным порядку расположения участков конодовых линий ОХС с различными заместителями (рис. 5); первый обусловлен стерическим эффектом заместителя, второй – взаимной растворимостью компонентов реакционной системы. Из рис. 5 видно, что с увеличением размера заместителя у атома кремния требуется меньшая концентрация ацетона для перехода от частичного гидролиза к полному в фазах Q , что указывает на увеличение взаимной растворимости воды и ОХС. Найдено, что последовательность расположения "конод" совпадает с тенденцией увеличения,

рассчитанного параметра Гильдебранда [71, 108]. Это обусловлено, по-видимому, тем, что превалирующим фактором взаимного растворения компонентов является энергия межмолекулярного взаимодействия, а не энергия образования полости.

Известно, что энтропия образования полости при растворении воды в органических растворителях невелика, что означает незначительную перестройку структуры растворителя [80]. Напротив, при растворении органических молекул в воде наблюдаются большие отрицательные значения энтропии. Поэтому растворимость воды в органической фазе будет определяться межмолекулярными взаимодействиями. Действительно, получены хорошие корреляции энталпии испарения органохлорсиланов с концентрацией ацетона в органических фазах Q_1 , для которых молярное соотношение воды и хлорсилана $m = 2$ (для R_2SiCl_2) или $m = 1$ (для R_3SiCl): $A = 1.76 - 0.11\Delta H$ общее уравнение для R_2SiCl_2 и R_3SiCl , коэффициент корреляции $K = 0.91$ и достоверность модели $R_{sq} = 0.83; A = 1.43 - 0.08\Delta H$ – для R_3SiCl , $K = 0.99$ и $R_{sq} = 1.00; A = 2.03 - 0.13\Delta H$ – для R_2SiCl_2 , $K = 0.92$ и $R_{sq} = 0.84$.

Таким образом, знание фазового квазиравновесия конкретной реакционной системы позволяет определять и прогнозировать оптимальные условия синтеза силанолов и силоксанолов, причем для последних минута стадию частичного гидролиза, а точнее совмещением ее со стадией полного гидролиза. Важным результатом приведенных макрокинетических исследований является тот факт, что начало роста силоксановой цепи происходит (даже в условиях брутто-избытка воды) по реакциям гетерофункциональной конденсации хлорсиланов с продуктами их гидролиза.

Основная роль массообмена в процессе ГПК органохлорсиланов сводится к созданию необходимого поля концентраций реагентов для возможности их взаимодействия в нужном соотношении, а также вывода целевого или побочного продукта из зоны реакции. Рассмотренный выше метод изучения фазового квазиравновесия не является универсальным: не для каждой реакционной системы можно подобрать критерий или "метку" фазы (состав продуктов, MMP и т.д.) или реагент, ингибирующий реакцию или избирательно реагирующий в одной из фаз.

Роль фазового квазиравновесия в ГПК высокофункциональных ОХС

Проведена серия исследований по влиянию соотношения компонентов реакционной системы на выход нерастворимых разветвленных продуктов (геля) и растворимых поликлинических органосилесквиоксанов в гидролизе и согидролизе высокофункциональных ОХС, где в качестве от-

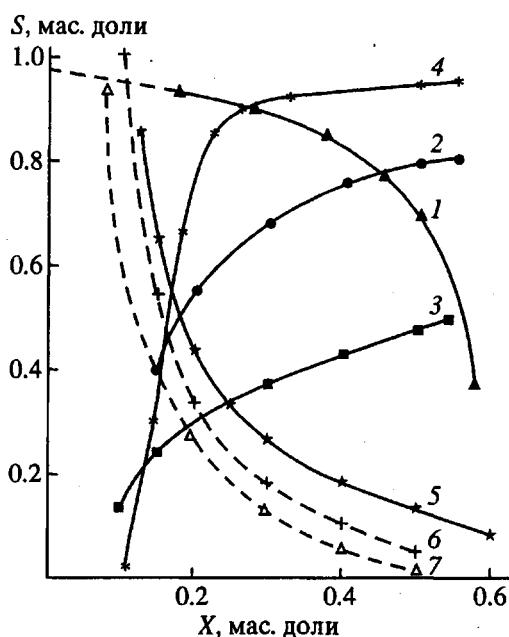


Рис. 6. Зависимость относительного содержания (S_{C_i}) продуктов $L_n - HO[SiMePhO]_nH$ гидролиза $MePhSiCl_2$ от его концентрации в смеси с водой: 1 – L_1 (в точках C_1); 2 – L_2 (в точках C_2); 3 – L_3 (в точках C_3); 4 – L_4 (в точках C_4); 5 – L_1 (в точках C_{1a}); 6 – L_1 (расчетное для точек C_{1a}); 7 – L_1 (расчетное для точек C_1).

клика на изменение фазового состояния реакционной системы использовали выход геля. Так, в работах Андрианова с соавт. [81] показано, что "для процессов гидролитической поликонденсации органохлорсиланов, по-видимому, важно, находится вода в системе гетерофазы или гомофазы". В связи с этим проведено изучение влияния концентрации общего растворителя (использовали ацетон, ТГФ, диоксан и диэтиловый эфир) на степень гелеобразования в реакционной системе $MeSiCl_3$ –вода–толуол.

Установлено, что с увеличением концентрации общего растворителя в смеси с толуолом увеличивается выход растворимых метилсилесквиоксанов. Показано специальными экспериментами (в отсутствие $MeSiCl_3$), что это увеличение обусловлено улучшением растворимости воды в системе. Установлено также, что при относительно высокой концентрации ацетона выход геля незначителен и не зависит от концентрации исходного $MeSiCl_3$; при низкой концентрации ацетона выход геля повышается с увеличением концентрации $MeSiCl_3$.

Эти результаты согласуются с данными фазового квазиравновесия начальных стадий гидролиза ОХС (рис. 3) в том аспекте, что общий растворитель способствует обогащению органических фаз водой и, как следствие, уменьшению степени

протекания ГТФК и сохранению гидроксильных групп у атома кремния. Известно, что в реакциях частичного гидролиза ОХС различной функциональности циклические продукты образуются в незначительном количестве, т.е. условия частичного гидролиза каким-то образом способствуют образованию в основном линейных или разветвленных соединений. Неблагоприятные для циклообразования условия частичного гидролиза высокофункциональных ОХС в органических фазах препятствуют циклообразованию и способствуют образованию разветвленных олигомерных молекул, являющихся предшественниками трехмерного полимера.

Одной из причин этого может быть высокая концентрация органотрихлорсилана в органической фазе, которая растет по мере уменьшения общей концентрации растворителя в системе и обуславливает большую вероятность межмолекулярной конденсации. Поскольку ОХС и вода являются фазообразующими компонентами, увеличение выхода геля с повышением концентрации ОХС обусловлено увеличением объема органической фазы и, наоборот, увеличение объема водной фазы уменьшает выход геля. Независимость выхода геля от концентрации MeSiCl_3 при высоких концентрациях ацетона можно объяснить высоким содержанием воды в соответствующих органических фазах. Поэтому как уменьшение концентрации ацетона, так и повышение концентрации MeSiCl_3 приводит к снижению выхода растворимых полициклических продуктов.

Рост концентрации воды способствует увеличению относительного объема водной фазы, в которой концентрация ОХС очень низка (<1%) и, по-видимому, благоприятны условия для циклообразования. Действительно, по данным работы [82], гидролиз MeSiCl_3 и ViSiCl_3 большим избытком воды и даже при низкой концентрации ацетона ($X = 0.03$ и $A = 0.1$) дает только растворимые продукты. Низкая концентрация образующихся органосилантиолов в водной фазе способствует их циклизации, что согласуется с данными по кинетике конденсации диметилсиландиола в системе толуол–вода [47]. Циклическое строение этих продуктов и структуру других продуктов гидролиза устанавливали по их триметилсилильным производным методами ГЖХ, масс-спектрометрии и элементного анализа [83]. Разработанная методика определения состава продуктов гидролиза высокофункциональных ОХС по их триметилсилильным производным дала возможность установить, что такие соединения, как $\text{MeSi}(\text{OH})_3$ и $\text{ViSi}(\text{OH})_3$, присутствуют в продуктах гидролиза в значительном количестве и относительно стабильны.

Наблюдаемое увеличение выхода растворимых продуктов при повышении температуры гидроли-

за [84] находится в противоречии с закономерностями протекания ГМФК [17] и обусловлено, вероятно, увеличением взаимной растворимости всех компонентов реакционной системы.

Установлено также влияние органического заместителя и природы функциональных групп у атома кремния на выход нерастворимых продуктов, причем это влияние зависит от условий гидролиза. Так, при гидролизе в ацетоне большим избытком воды ($X = 0.16$) соотношение геля и циклических продуктов уменьшается с увеличением индукционной константы Тафта [84] ($\text{Et} > \text{Me} > \text{Ph} > \text{Vi}$). При гидролизе двукратным (от стехиометрического, $X = 0.5 - 0.7$) количеством воды этот ряд меняется ($\text{Me} > \text{Vi} > \text{Et} > \text{Ph}$), что соответствует увеличению стерической константы Тафта [85]. Последний ряд согласуется с известной тенденцией к циклообразованию с ростом размера заместителя, но этот ряд совпадает и с рядом увеличения теплоты испарения органотрихлорсиланов H_v (30°C , кДж/моль) [86]: 1.81, 2.08, 2.23, 2.9 (80°C). В такой последовательности может происходить увеличение растворимости воды в ОХС, как это было показано выше.

Таким образом, уменьшение выхода геля может быть обусловлено как кинетическими, так и макроскопическими факторами, т.е. гетерофазность процесса гидролиза органотрихлорсиланов является ответственной и за гелеобразование. Как показывают результаты обсуждаемых исследований, выход нерастворимых продуктов можно использовать как критерий для идентификации процессов гидролиза в водной и органической фазах, так как закономерности циклообразования в водной и органической фазе различны. Из результатов рассмотренных выше серий исследований по ГПК ди- и монорганохлорсиланов следует, что на начальных стадиях процесса подавляются реакции циклизации олигосилоксанов из-за реализации механизма частичного гидролиза хлорсиланов в органических фазах.

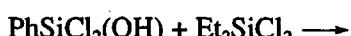
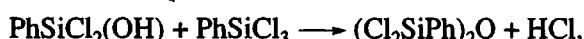
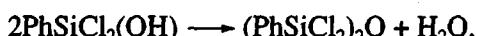
Роль фазового квазиравновесия в согидролизе ОХС

Еще одной проблемой ГПК органохлорсиланов является реакция согидролиза, а точнее гидролитической сополиконденсации. Принято считать, что основная причина невысоких выходов сополимера и образование гомополимеров – различия в реакционной способности исходных хлорсиланов и продуктов их гидролиза, например в работах [35, 87 - 90]. Для получения высокого выхода продукта сополиконденсации (ПСК) следует подбирать такие условия гидролиза, которые позволяют приблизить скорости этих реакций к скоростям конденсации продуктов гидролиза [88], что можно достичь варьированием функциональных групп в сомономерах.

Закономерности именно начальных стадий процесса гидролитической сополиконденсации являются ключевыми, так как, во-первых, разновненность полимера формируется уже на начальных стадиях образования соолигомера и, во-вторых, начальные стадии – это стадии образования реакционных центров, от соотношения которых зависит состав, структура и выход сополимера. Соотношение реакционных центров (SiCl и SiOH) безусловно зависит от соотношения констант скоростей гидролиза ОХС и конденсации продуктов гидролиза.

Так, при изучении согидролиза Me_3SiCl и EtSiCl_3 в бензole избытком воды, Жинкин и соавт. [35] определили следующий состав продуктов (мол. доли): 0.33 гексаметилдисилоксана, 0.18 гексаэтилдисилоксана, 0.17 триэтилсиланола, 0.32 триметилтриэтилдисилоксана. Учитывая большую разницу в скоростях ГМФК двух силикололов, сделан вывод, что выход гексаметилдисилоксана намного меньше, а выход $\text{Me}_3\text{SiOSiEt}_3$ (ПСК) велик по сравнению с расчетным. Авторы объясняют это тем, что триэтилсиланол переходит из реакционной органической фазы в водную, где превращается в гексаметилдисилоксан по реакции ГМФК. Триэтилсиланол превращается в гексаэтилдисилоксан в органической фазе, а продукт соконденсации образуется на границе раздела фаз по реакции ГТФК между триэтилхлорсиланом и триэтилсиланолом.

Вывод об образовании ПСК по реакции ГТФК, а не ГМФК подкреплен и другими работами Жинкина, Андрианова и Кузнецовой. Так, для согидролиза фенилтрихлорсилана и диэтилди-хлорсилана (при недостатке воды) обсуждается следующая схема реакции [89]:



Авторы считают, что образование разновненных олигомеров происходит по ГТФК менее реакционного Et_2SiCl_2 с продуктами гидролиза более реакционного PhSiCl_3 . Большой интерес в этом плане представляет эксперимент Рюльмана, который, изучая согидролиз MeHSiCl_2 и Ph_2SiCl_2 , заменил Ph_2SiCl_2 на $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$. При этом содержание звеньев Ph_2SiO в циклосилоксана значительно уменьшилось. Следовательно, разновненные циклосилоксаны образуются скорее всего по

реакции ГТФК продуктов гидролиза MeHSiCl_2 с Ph_2SiCl_2 , а не по ГМФК с $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

В работах Рюльмана также показано [36, 90], что согидролиз в среде растворителя, полностью смешивающегося с водой (диоксан), дает уменьшение выхода продукта соконденсации. Изменение порядка ввода реагентов (введение воды в смесь хлорсиланов, т.е. реализация условий частичного гидролиза) также уменьшает выход продукта согидролиза. Аналогичный порядок ввода при согидролизе триорганохлорсиланов [91] в среде диэтилового эфира увеличивает выход продукта согидролиза, однако в отсутствие растворителя выход ПСК значительно выше при прямом порядке ввода реагентов (смесь хлорсиланов вводили в воду). В работе [91] показана сложная взаимосвязь порядка ввода реагентов, природы растворителя, соотношения сомономеров и выхода продукта согидролиза, которая объяснена влиянием макроскопических факторов.

Данные Рюльмана показывают, что состав продуктов согидролиза мало зависит от температуры; влияние концентрации выделяющегося при согидролизе HCl несколько больше, чем влияние температуры, но также является незначительным. Особый интерес представляет варьирование молярных соотношений исходных $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$ и $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ [100]: наибольшее содержание циклотетрасилоксана с одинаковым количеством связей Si–H и Si–Ph в смеси циклических продуктов наблюдается при соотношении хлорсиланов 1 : 1. Однако максимальный выход такого цикла – при соотношении 2 : 1. Сделан вывод, что основное влияние на выход продуктов оказывают природа растворителя и соотношение исходных хлорсиланов.

Последнее зависит не только от выбора и желания экспериментатора, но и от распределения хлорсиланов по фазам, которое чаще всего будет отлично от заданного брутто-состава. В работе [91] на примере согидролиза различных пар триорганохлорсиланов показано (рис. 3в), что согидролиз в условиях интенсивного перемешивания является также гетерофазным процессом, в котором ПСК образуется по ГТФК. Однако очень трудно на основе состава продуктов ГСПК (рис. 3в) сделать четкое разделение во влиянии на него чисто кинетических и макроскопических факторов, так как они действуют одновременно. Предварительный анализ большого числа зависимостей, подобных рис. 3, в интервале $X_i = 0.1 - 0.7$ показал, что коэффициенты распределения разных триорганохлорсиланов различны, и это обуславливает соотношение двух хлорсиланов в фазах, отличное от брутто-состава. Поэтому максимальное содержание ПСК в продуктах согидролиза в интервале $A = 0.4 - 0.7$ не превышает 0.3 мол. доли. С наибольшим выходом ПСК

образуется в отсутствие растворителя ($A = 0$) или с применением растворителя, не смешивающегося с водой, причем его содержание приблизительно равно суммарному количеству симметричных дисилоксанов и составляет 40 - 50% от теоретического. Этот факт свидетельствует о статистическом характере взаимодействия реакционных центров вблизи границы раздела фаз и об образовании ПСК по реакции ГТФК.

На примере согидролиза триметилхлорсилана с метилфенилдихлорсиланом установлено, что в присутствии неионогенного ПАВ относительное содержание ПСК (гептаметилфенилтрисилоксана) в продуктах согидролиза увеличивается с 0.40 до 0.65 мол. доли. Таким образом, и в процессе согидролиза очевидна доминирующая роль гетерофункциональной конденсации и макроскопических факторов.

Приведенный выше материал показывает, что для изучения этого сложного многостадийного процесса необходимо исследование реакций гидролиза на границе раздела фаз [3] и в существующих органической и водной фазах.

Реакции гидролиза в органической и водной фазах

Большинство исследований частичного гидролиза ОХС относится к раннему периоду развития химии кремнийорганических соединений. Гидролиз недостаточным для полного замещения функциональных групп количеством воды удобен для изучения закономерностей образования силоксновой связи, так как продукты частичного гидролиза могут быть выделены ректификацией или идентифицированы методом ГЖХ. Работы раннего периода по частичному гидролизу ОХС приведены в обзоре [92]. Поэтому здесь отметим лишь основные закономерности данного процесса. Продуктами частичного гидролиза диорганических силоксанов являются в основном низкомолекулярные α,ω -дихлордиоргансилоксаны с числом атомов кремния до пяти; количество циклических продуктов невысокое (1 - 20%) и в редких случаях достигает 40%. Гидролиз R_2SiCl_2 избытком воды дает выход циклов в среднем 40 - 98%.

Анализ ряда работ [93 - 98] показывает, что максимальный выход α,ω -дихлордиоргансилоксанов достигается при соотношении воды и R_2SiCl_2 , определяемом формулой для гидролиза тетраэксисилана и тетраметоксисилана [99, 100] $n = 1/(1 - m)$, где m - молярное отношение воды и R_2SiCl_2 , n - степень поликонденсации. Однако эти данные не вполне корректны, так как при последовательном добавлении воды к хлорсилану меняется m , т.е. в начальные моменты времени гидролиз R_2SiCl_2 протекает при значительно меньших значениях m , чем заданное, а в последу-

ющие происходит уже гидролиз образующихся α,ω -дихлордиоргансилоксанов. В этом случае в реакционной массе соотношение реакционных центров $(-SiCl) : (-SiOH) \gg 1$. Кроме того, формула $n = 1/(1 - m)$ не учитывает различия в реакционной способности олигомеров. Как будет показано ниже, это имеет принципиальное значение для объяснения соотношения выходов циклотри- и тетрасилоксанов.

Интересно сравнить результаты недавно проведенных исследований реакции частичного гидролиза в различных типах реакторов [74, 101, 102]. Установлено, что составы продуктов частичного гидролиза метилфенилдихлорсилана в среде диэтилового эфира в проточной системе при одновременном смешении компонентов [101] и реакторе полупериодического действия [96 - 98, 102] отличаются! Для проточной системы (в смеси диэтилового эфира и ацетона) получили немного меньшее (на 15%) содержание α,ω -дихлордиоргансилоксанов ($n = 2$ и 3), незначительное количество циклических продуктов, на 10% меньше кубового остатка и вдвое меньшую конверсию исходного $MePhSiCl_2$. Но самым интересным было то, что в интервале $m = 0.15 - 0.8$ не обнаружено экстремальной зависимости выхода α,ω -дихлорметилфенилсилоксанов от m , которую можно было бы ожидать в соответствии со статистическим распределением $W = n(1 - m)^2m^{n-1}$ даже при учете поправки на различную реакционную способность олигомеров. Выход линейных хлоролигомеров возрастает с увеличением m . С другой стороны [102], в реакторе полупериодического действия в среде диоксана образование α,ω -дихлордиметилсилоксанов проходит через максимум при $m = 0.5 - 0.8$. Их максимальный выход составляет 20 - 23% ($n = 2$), 17 - 21% ($n = 3$) и 10 - 20% ($n = 4$). В этих условиях образуется заметное количество циклических продуктов ($m = 0.9$): 37 и 29% при концентрации диоксана 5% и в его отсутствие соответственно. Максимальный выход α,ω -дихлордиметилсилоксанов существенно отличается от статистических, что указывает на понижение реакционной способности олигомеров по сравнению с исходным диметилдихлорсиланом [102].

Осуществление частичного гидролиза диметилдихлорсилана в среде диоксана в проточном реакторе [74] с установленным в качестве смесителя инжектором также показало экстремальную зависимость выхода α,ω -дихлордиметилсилоксанов $Cl[Si(Me)_2O]_{n-1}SiMe_2Cl$, причем экстремумы соответствуют еще более узкому интервалу $m = 0.5 - 0.55$; состав линейных продуктов 20 - 26% ($n = 2$), 4 - 6% ($n = 3$), 0.3 - 0.5% ($n = 4$) при конверсии диметилдихлорсилана 60 - 70% (рис. 7). Линейные хлорсилоксаны с числом атомов кремния более семи не были обнаружены. Отсутствие экстремальной зависимости в работе [101] обусловлено, по-видимому, недостаточным

смещением реагентов и протеканием гидролиза у границы раздела фаз, так как сразу после смесителя реакционная масса проходила через стеклянный фильтр, который мог выполнять роль успокоительной решетки.

В рамках темы настоящего обзора важно, что экстремальный характер выхода дифункциональных диорганосилоксанов наблюдается как при гетерофазном гидролизе брутто-избыtkом воды (рис. 3а), так и в реакциях частичного гидролиза (рис. 7), что подтверждает протекание частичного гидролиза хлорсиланов в условиях гетерофазного процесса. Несовпадение результатов рассмотренных работ [74, 101, 102] обусловлено высокой чувствительностью частичного гидролиза к условиям эксперимента и главным образом к порядку и интенсивности перемешивания. Было установлено также [74], что результаты эксперимента существенно зависят от времени взятия пробы и условий анализа методом ГЖХ и даже от времени "выдержки" раствора диорганодихлорсилана.

Главным отличием в составе продуктов частичного гидролиза работ [76, 102] является высокий выход органоциклических силиксов D_n ($n = 3 - 7$, рис. 7). Кривые образования D_n характеризуются минимумом в области $m = 0.4 - 0.5$, после которого их суммарный выход достигает 90%. Из сравнения результатов работ [74, 102] следует, что при постепенном дозировании воды к хлорсилану в реакционной массе баланс $(-\text{SiCl}) : (-\text{SiOH}) \gg 1$ и не соответствует расчетным соотношениям, что неблагоприятно для циклообразования. Наоборот, при одновременном смещении реагентов гидролиз протекает при их заданном соотношении и при $m \rightarrow 1$ баланс $(\text{SiCl}) : (-\text{SiOH}) \rightarrow 1$ и выход D_n растет. Полученный результат качественно согласуется с формулой $n = 1/(1 - m)$ при $m \rightarrow 1, n \rightarrow \infty$.

Результат становится понятным, если органоциклические силиксы рассматривать абстрактно как соединения с бесконечно длинной и замкнутой цепью. Поэтому для циклообразования необходимо поддерживать баланс $(-\text{SiCl}) : (-\text{SiOH}) \rightarrow 1$. Поскольку в условиях частичного гидролиза вероятность образования олигомеров $\text{Cl}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{H}$ существенно выше, чем $\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{H}$, по-видимому, циклообразование проходит преимущественно по реакции ГТФК. Циклизация $\text{Cl}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{H}$ может быть более благоприятной, чем $\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{H}$, так как в молекуле $\text{Cl}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{H}$ имеется хорошая уходящая группа Cl. Кроме того, с позиций концепции фронтальной атаки [103] сочетание в одной молекуле жесткого, стерически маленького нуклеофилла (OH) и электроноакцепторной уходящей группы (Cl) благоприятно для атаки нуклеофилла со стороны уходящей группы с последующим замыканием кольца. Большой размер атома хлора также способствует сокращению расстоя-

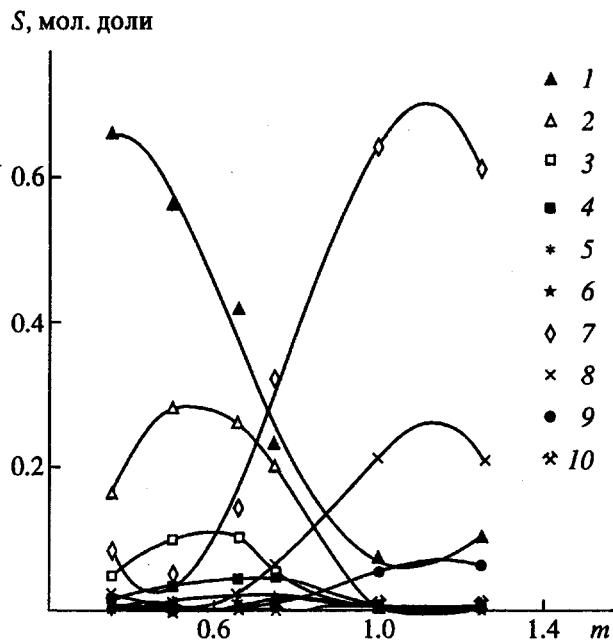


Рис. 7. Зависимость состава продуктов $L_n = \text{Cl}(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O})_n - \text{Si}(\text{Me})_2\text{Cl}$ (1 - 6) и $D_p = [\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}]_p$ (7 - 10) частичного гидролиза Me_2SiCl_2 от молярного соотношения m воды и Me_2SiCl_2 . Значения n соответствуют номерам кривых. $p = 4$ (7), 5 (8), 6 (9) и 8 (10).

ния между концевыми группами Cl и OH в сравнении с расстоянием между группами OH...OH и не требует дополнительной энергии на искажение валентных углов связи SiOSi.

Исходя из общих закономерностей кинетики последовательно-параллельных реакций, можно показать [65], что даже небольшие изменения в соотношении воды и хлорсилана приведут к существенным изменениям в соотношении продуктов частичного гидролиза: $\text{R}_2\text{SiCl}_2 - \text{R}_2\text{SiCl}(\text{OH}) - \text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$. В указанном ряду соединений R_2SiCl_2 является сомономером для $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и одновременно агентом обрыва цепи для $\text{R}_2\text{SiCl}(\text{OH})$. Этот фактор ранее не обсуждался, так как принято было считать, что продукты конденсации (в том числе и циклические) образуются по ГМФК. Для получения высокомолекулярных α,ω -дихлордиметилсилоксанов необходимо, чтобы соотношение R_2SiCl_2 и $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ было равно единице. Последнее будет определяться не только величиной m , но и соотношением констант скоростей гидролиза первого и второго атомов хлора в R_2SiCl_2 .

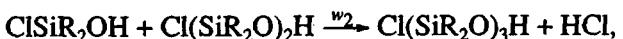
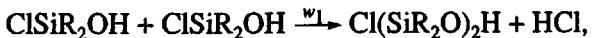
Соотношение констант скоростей (или коэффициент взаимозависимости) последующих стадий образования олигомеров имеет решающее влияние на состав продуктов и полидисперсность в целом. Так, например, считается, что невысокий выход гексаметил- и триметилтрифенилциклотрисилоксана обусловлен термодинамической напряженностью шестичленных циклов. Однако при этом

совершенно упускают из виду очевидный факт, что выход органоцикlosилоксана в реакции гидролиза не может превышать содержания в продуктах исходного линейного олигомера.

Действительно, по данным частичного [96 - 98, 104] и гетерофазного гидролиза, например MePhSiCl_2 [53], содержание 1,3-дигидрокситrimетилтрифенилтрисилоксана в продуктах реакции в среднем составляет 15 - 35% и максимально 50% (рис. 4). Выход метилфенилцикlotrisiloksan по разным данным не превышает этой величины. В то же время Соколов [3] обратил внимание на тот факт, что наличие у атома кремния этильного радикала способствует образованию циклических тримеров. Так, не менее напряженный гексаэтилцикlotrisiloksan получают с выходом 60 - 70%! [105]. Эти результаты согласуются с преимущественным образованием 1,5-дихлоргексаэтилтрисилоксана в частичном гидролизе диэтилдихлорсилана [106]. В работе [107] также наблюдали наибольший выход для гексаэтилцикlotrisiloksan.

К сожалению, провести подробный анализ литературных данных по обсуждаемому аспекту не представляется возможным, так как результаты исследований разных авторов получены для разных условий эксперимента.

Тем не менее очевидно, что, как и в процессах поликонденсации органических мономеров, состав олигомерных продуктов будет зависеть от соотношения скоростей составляющих стадий, например



Если $w_1/w_2 \ll 1$ (w – скорость реакции), то будет образовываться преимущественно олигомер с $n = 3$ и, наоборот, при $w_1/w_2 \gg 1$ следует ожидать образования тетрамера. Приведенное – лишь упрощенная оценка состава продуктов ГТФК, в действительности это многофакторный процесс, изучение которого только начинается.

Еще один факт требует рассмотрения. В работах [53, 76, 108] по изучению гетерофазного гидролиза ОХС было установлено, что основными продуктами процесса являются линейные α, ω -дигидроксидиорганосилоксаны $\text{HO}[\text{Si}(\text{R})_2\text{O}]_n\text{H}$ ($n = 2 - 4$). Суммарное содержание циклических продуктов не превышало 10%. Учитывая результаты сравнительного анализа работ [74, 102] по частичному гидролизу, можно сказать, что данные по составу продуктов гетерофазного гидролиза [53, 76] в большей степени соответствуют данным частичного гидролиза для полупериодического реактора [102]. Поскольку основным усло-

вием этого варианта частичного гидролиза является постепенное дозирование воды к хлорсилану, можно сделать заключение, что в реальном гетерофазном процессе ГПК также происходит “подпитка” органических фаз водой [76]. Точнее, состав продуктов гетерофазного гидролиза определяется не исходным фазовым квазиравновесием органохлорсилан–вода–растворитель, а промежуточным: органохлорсилан–органохлоргидроксисилан–вода–растворитель. Это объясняется тем фактом, что по мере первых актов гидролиза образуются более гидрофильные, чем R_2SiCl_2 , гидроксипроизводные – $\text{R}_2\text{SiCl}(\text{OH})$, что способствует увеличению концентрации воды в органических фазах. Как будет показано ниже, это соответствует и расчетным данным.

Таким образом, можно говорить о некотором “контролирующем” фазовом квазиравновесии ГПК органохлорсиланов, от которого зависит конечный состав продуктов. Веерообразный характер конодовых линий также указывает на это (рис. 4). Другой альтернативой может быть то, что состав продуктов (рис. 3) является суперпозицией множества фазовых квазиравновесий системы.

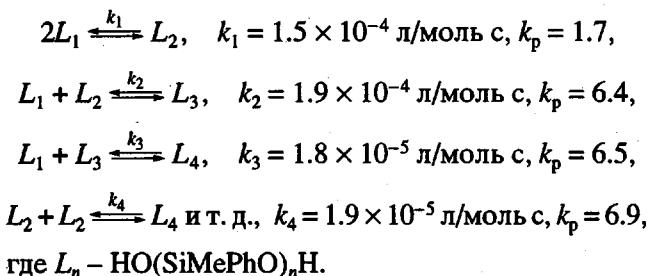
Моделирование реакции гидролиза диорганодихлорсиланов в водной фазе из-за низких их концентраций практически невозможно. Из рис. 6 видно, что при $X \rightarrow 0$ (когда гидролизом в органической фазе и на поверхности раздела фаз можно пренебречь) выход $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$ стремится к величинам порядка 0.85 - 0.95. В условиях связывания выделяющегося HCl (рН 7.0 - 7.5) и низкой концентрации силанолов рассчитанное соотношение константы скорости гидролиза MePhSiCl_2 и его гетерофункциональной конденсации с $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$ составило (20 - 50) : 1. Эти данные показывают, что доля реакции ГТФК в водной фазе невелика, и олигоорганосилоксаны могут образовываться преимущественно по ГМФК после завершения реакций гидролиза.

Данные по кинетике конденсации силанолов при невысоких степенях конверсии и малом содержании воды в реакционной среде коротко изложены выше и приведены в книге [17]. Исследование конденсации в области высоких конверсий позволяет установить равновесность или неравновесность процесса, относительную реакционную способность образующихся олигомеров и вклад этой реакции в суммарный состав продуктов.

Так, с применением ТСХ изучена кинетика конденсации метилфенилсиландиола до глубоких степеней конверсии в гомогенных пробах гидролизата, которые анализировались для изучения фазового квазиравновесия [53] гидролиза метилфенилдихлорсилана. На основании полученных констант скоростей и расчета степени конденсации метилфенилсиландиола показано однозначно, что ГМФК силанола не вносит существенного

вклада в зависимости, представленные на рис. 3, и, следовательно, не является главной причиной образования олигосилоксанов в начальных стадиях процесса [53]. Подтверждением этого является факт построения участков конодовых линий кислотного гидролиза MePhSiCl_2 , указывающий на большую значимость ГТФК даже в кислой среде. Это еще раз показывает, что независимо от pH среды рост силоксановой цепи происходит по ГТФК в органической фазе.

Более детальные исследования кинетики конденсации метилфенилсиландиола, дифенилсиландиола, диэтилсиландиола и фенилсилантриола до глубоких степеней их конверсии при различных температурах в водно-диоксановой и водно-акетоновой среде (объемное соотношение 1 : 1) в присутствии HCl и NH₃ вскрыли сложный механизм этого процесса [74, 109]. Специальными опытами по конденсации дигидроксиоргансилоксанов установлен равновесный характер процесса (по появлению в реакционной массе мономеров). Получены кинетические кривые в области pH 0.7 - 12, из которых можно выявить три различные типы кривых: колебательные (pH < 2), типичные для последовательно-параллельных реакций (pH 2 - 4) и с участками автоускорения (pH 4 - 12). Ускорение конденсации диметилсиландиола выделяющейся водой было обнаружено в работах [110, 111] при $(\text{H}_2\text{O})_0 < 1$ моль/л, что вряд ли объясняет этот эффект в условиях избытка воды. Причины сложного характера зависимостей обсуждаются в работе [74]. Для типичных кинетических кривых рассчитаны константы прямых и обратных реакций, а также константы равновесия. Для стадий конденсации метилфенилсиландиола они составляют следующие значения:



Из-за сложного характера кривых константы скорости и порядки по мономерам прямых реакций были рассчитаны для начальных времен конденсации (до 30%-ной конверсии). Порядки реакций по диоргансиландиолам и фенилсилантриолу для кислотного и основного катализа находились в пределах 1.8 - 2.2.

На рис. 8 pH профили конденсации метилфенилсиландиола и дифенилсиландиола смешены относительно друг друга в соответствии с их относительными кислотно-основными свойствами. Тангенс угла наклона прямых отличен от 1, что предполагает общий кислотно-основной катализ.

Этот результат не согласуется с данными работ [51, 112, 113], в которых установлено, что скорость конденсации не зависит от природы катиона в основании. Однако наличие "плата" свидетельствует в пользу общего кислотно-основного катализа. Конденсация в этих интервалах pH обусловлена, вероятно, кислотно-основными свойствами среды. Скорость конденсации $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ выше в ацетоне, чем в диоксане. Скорость конденсации $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ (pH 6) на 2 порядка выше, чем $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$ и $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (диоксан, $k = 1.2 \times 10^{-2}$ л/моль с; ацетон, $k = 5.9 \times 10^{-2}$ л/моль с; $E_a = 80.2$ кДж/моль).

Особый интерес представляют работы немецких ученых, изучивших конденсацию силанолов методами ГЖХ и ИК-спектроскопии как в гомогенной [46, 110, 111] (вода-диоксан), так и в гетерогенной [47] среде (вода-толуол) с кислым и щелочным катализатором. Установлен равновесный характер процесса в гомогенной среде. Данные по кинетике прямой реакции конденсации R_3SiOH , катализируемой HCl, описываются вторым порядком по мономеру, первым по катализатору и значением реакционной постоянной серии $\rho = -1.0$, что согласуется с ранее установленным механизмом конденсации [114]. Сработка данных работы [114] с учетом стерического и индукционного влияния заместителей дает значение $\rho = -0.32$ [115]. Подтверждается экстремальная зависимость скорости реакции от концентрации воды (максимум при 1.2 - 3.6 моль/л), низкое и высокое значение энергии активации при низких и высоких концентрациях воды.

В случае основного катализа порядок по мономеру и катализатору равен единице, $\rho = 1.9$, что значительно ниже, чем для конденсации диоргансиландиолов ($\rho = 4.7$). Авторы объясняют это противоположно направленным влиянием заместителя в R_3SiOH и R_3SiO . Первый порядок по силанолу объясняет тем, что при используемых концентрациях NaOH триметилсиланол полностью диссоциирован (очевидно pH среды превышало pK_b триметилсиланола). Концентрация воды мало сказывается на скорости конденсации в отличие от кислотного катализа. Как и в случае кислотного катализа, не найдено четкой корреляции констант скоростей обратных реакций от природы заместителя. Авторы этой серии работ отмечают недостаточно хорошую точность получаемых результатов, которая обусловлена трудностью анализа водных растворов методом ГЖХ.

Изучена конденсация силанолов $(\text{R}(\text{Me})_2\text{SiOH}, \text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}, n = 1 - 4)$ в системе вода-толуол [46, 47]. Распределение силанолов и продуктов их конденсации характеризуется неполно, а лишь на основании "частных" коэффициентов распределения между органической и водной фазами,

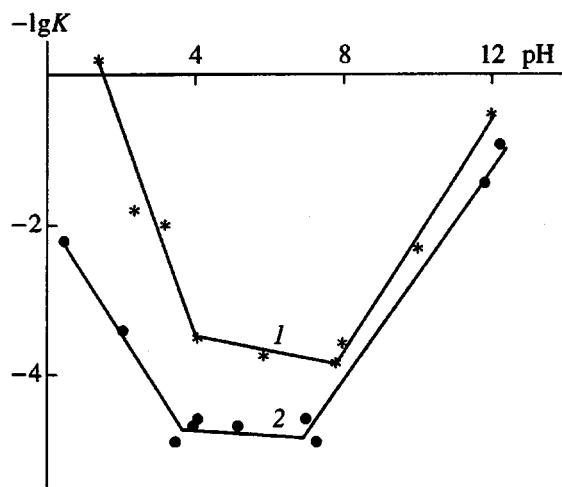


Рис. 8. pH-Профиль конденсации в водном ацетоне при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. 1 – $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$ и 2 – $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

определеняемых для каждого вещества индивидуально, т.е. раздельно для исходных силианолов и продуктов конденсации. Поскольку коэффициент распределения, например, триметилсиланола меньше для системы $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ –вода, чем для системы толуол–вода, по мере образования $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ при конденсации Me_3SiOH коэффициент распределения Me_3SiOH будет уменьшаться, что может приводить к увеличению концентрации Me_3SiOH в водной фазе и искажению кинетических данных. Авторы считают, что вследствие низкой растворимости воды и HCl в толуоле конденсации силианолов в органической фазе практически не происходит, поэтому реакционной фазой является водная фаза, что несомненно требует экспериментальных доказательств.

Установлено [47], что растворимость силианолов и силоксандиолов в воде уменьшается при повышении температуры и увеличивается коэффициент распределения (что согласуется с изменением энталпии смешения органических спиртов с водой [80]). Этот эффект может быть объяснен разрывом водородных связей силианола с водой, энергия которых ниже энергии водородных связей в ассоциатах силианолов [17]. Интересно, что растворимость тетраметилдисилоксан-1,1-диола в воде значительно выше, чем тетраметилдисилоксан-1,3-диола. Для последнего зависимость коэффициента распределения от температуры характеризуется минимумом при 25°C .

Аналогично этому при изучении фазового равновесия в системе вода–толуол–ацетон–метилфенилсиландиол [116] была обнаружена экстремальная зависимость растворимости метилфенилсиландиола в воде (при 20°C – 2.6 мас. %). Его растворимость в ацетоне и толуоле монотонно растет

с повышением температуры и составляет при 20°C 59.2 и 0.2% соответственно. В то же время растворимость диэтилсиландиола в воде линейно увеличивается с повышением температуры [3].

Данные по растворимости органосилоксанолов согласуются с ранее полученными результатами Соколова [3]: с увеличением длины цепи дигидроксидорганосилоксаны быстро уменьшаются растворимость. Для высших силоксанолов и циклосилоксанов коэффициент распределения в 100 и 1000 раз превышает коэффициент распределения исходного мономера, что дает возможность не учитывать влияние совместного присутствия этих компонентов на их коэффициенты распределения (за исключением тетраметилдисилоксан-1,3-диола).

В общем случае переход продуктов конденсации в толуольную фазу облегчает контроль за скоростью конденсации в водной фазе силианолов и силоксанолов по увеличению их концентрации в толуольной фазе методами ИК-спектроскопии и ГЖХ.

Работы [46, 110, 111] ярко подтверждают, что учет фазового квазиравновесия также важен и для процесса ГМФК. Именно различие в растворимости силоксанолов явилось причиной специфического протекания конденсации тетраметилдисилоксан-1,3-диола и гексаметилдисилоксан-1,5-диола. Исходя из предположения, что конденсация протекает в основном в водной фазе, авторы работы показывают, что относительно хорошо растворимый в воде тетраметилдисилоксан-1,3-диол превращается со 100%-ной селективностью в октаметилтетрасилоксан-1,7-диол благодаря относительно высокой концентрации в водной фазе первого и быстрой экстракции последнего в органическую фазу. И наоборот, плохо растворимый гексаметилдисилоксан-1,5-диол вследствие его низкой концентрации в водной фазе превращается в гексаметилциклотрисилоксан. Конденсация силианолов в системе толуол–вода протекает неравновесно из-за непрерывной экстракции продуктов конденсации в органическую фазу.

Необходимо отметить, что исследуемый авторами процесс конденсации силианолов в системе толуол–вода является следующей после гидролиза ОХС стадией, но не вносит существенного вклада в состав продуктов, так как в этих условиях более быстрые реакции гидролиза ОХС протекают вблизи границы раздела фаз в основном из-за очень низкого коэффициента массопередачи. Поэтому образующийся силианол немедленно по реакции ГТФК с исходным хлорсиланом превращается в продукт конденсации и лишь небольшая доля силианолов в водной фазе конденсируется по механизму ГМФК.

**Эмпирический анализ фазового квазиравновесия
ГПК органохлорсиланов**

Поскольку с момента смешения компонентов и начала химических реакций до их окончания меняется состав реакционной системы, фазовое состояние ее является динамичным. В условиях, когда процесс лимитируется химическим взаимодействием, реакционная система проходит множество квазиравновесных состояний. Ответить на вопрос, какое фазовое квазиравновесие характеризуют полученные экспериментальные данные, очень трудно. Так, для гидролиза метилфенилдихлорсилана [53, 66] остается пока неясным, какому фазовому квазиравновесию, начальному (метилфенилдихлорсилан–вода–акетон), промежуточному (после гидролиза первого атома хлора) или состоянию с полным израсходованием воды в органической фазе, соответствуют полученные участки конод. Неясно также, происходит ли перераспределение компонентов после каждого акта химического взаимодействия, или реакции гидролиза в фазах протекают как в замкнутых микрореакторах?

С целью выяснения этих вопросов предпринята попытка эмпирического анализа фазового квазиравновесия гидролиза ОХС. Графоаналитический расчет зависимости выхода $\text{MePhSi}(\text{OH})_2$ (рис. 6) и Me_2PhSiOH (рис. 9) от X выполнен на основании экспериментально полученных конод фазового квазиравновесия (рис. 4 и 5) при некоторых допущениях. Зависимость выхода силанолов в двухфазном гидролизе можно выразить следующим уравнением:

$$S = \frac{r + x(Kq - r)}{1 + x(K - 1)}, \quad (6)$$

где r – степень образования силанола в водной фазе, q – степень образования силанолов в органической фазе, K – коэффициент распределения хлорсилана между органической и водной фазами, x – массовая доля органической фазы.

На рис. 6 и 9 представлен вид этой функции для $r=1$ при различных величинах q . Вид функциональной зависимости (6) совпадает с изменением выхода $S_{1a}\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$ для точек C_{1a} (рис. 3а) и не совпадает с кривой выхода $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2 - S_1$ для точек C_1 . Объяснение этому противоречию было получено из результатов проведенного расчета [108] по методу UNIFAC [117] фазового квазиравновесия системы $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2 - \text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, которые показали, что при превращении $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ в $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$ органические фазы обогащаются водой, вероятно, вследствие большей гидрофильности $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$ по сравнению с $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$. Вот почему состав продуктов гетерофазного гидролиза ОХС ближе к составу продуктов частично гидролиза с постепенным вводом воды [102], а не одновременным [74].

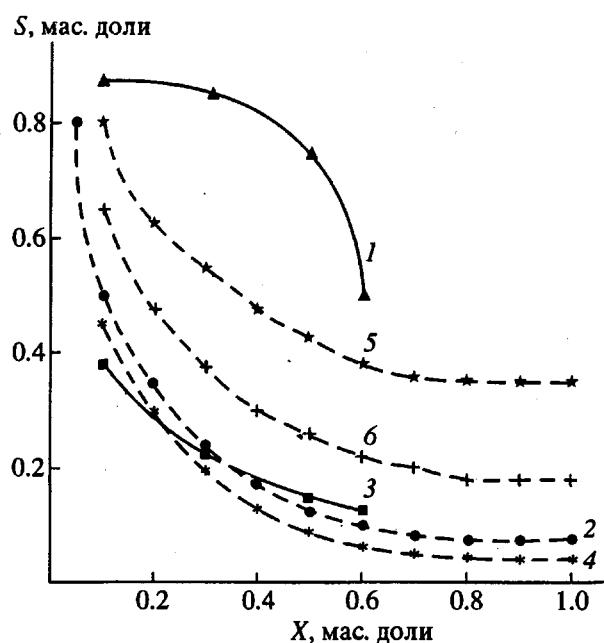


Рис. 9. Зависимость экспериментального (1, 3) и расчетного (2, 4 - 6) выхода $\text{Me}_2(\text{Ph})\text{SiOH}$ от X : 1, 2 – S_{C_1} ($q = 0.08$); 3, 4 – S_{C_2} ($q = 0.04$); 5 – S_{C_1} ($q = 0.36$); 6 – S_{C_1} ($q = 0.18$).

Расчет методом групповых вкладов (UNIFAC) дает следующие значения растворимости $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$, $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$ и $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})_2$ [108]: растворимость $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ в воде и водах в $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ составляют соответственно 0.002 и 0.09%; растворимость $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$ в воде и водах в последнем равны 0.005 и 0.8%. Хотя это и ориентировочные данные, но они показывают большую растворимость в воде $\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$ в сравнении с $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ и, во-вторых, большую растворимость воды в этих хлорсиланах, чем растворимость последних в воде.

Формула (6) выведена для исходного состояния $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ –акетон и не учитывает изменение состава и соотношения фаз по мере развития реакции. Несовпадение экспериментальных и расчетных данных для S_1 и совпадение данных для S_{1a} позволяет сделать следующие предварительные выводы. В условиях кинетического режима реакционно-массообменного процесса ГПК органохлорсиланов каждый акт химического взаимодействия сопровождается перераспределением компонентов реакционной системы по фазам в соответствии с их термодинамическими активностями и, таким образом, система проходит множество квазилокальных состояний, сопровождающихся изменением составов существующих фаз. При относительно высоком содержании общего растворителя (в интервале $A_{C_1} - A_{C_{1a}}$) в органических фазах

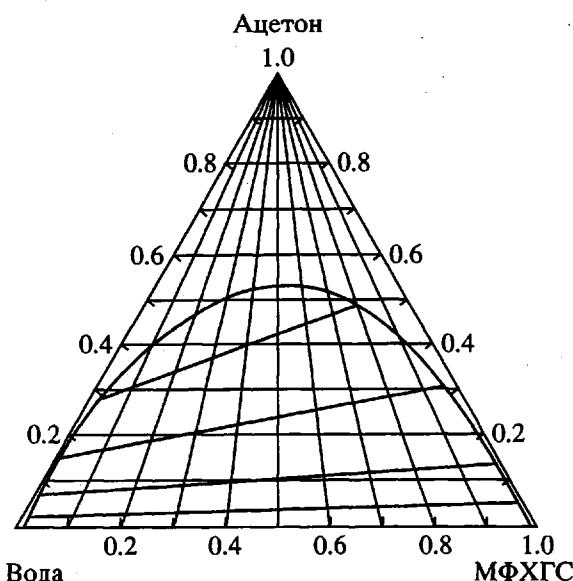


Рис. 10. Фазовое состояние системы метилфенилхлоргидроксисилиан (МФХГС)–вода–ацетон.

реакционной массы по мере развития реакции гидролиза увеличивается концентрация воды за счет образования более гидрофильных молекул с группами Si–OH. Именно поэтому экспериментальные данные не согласуются с расчетными. И наоборот, при низких концентрациях ацетона в фазе Q содержится недостаточное для полного гидролиза количество воды, что обуславливает преимущественное образование силоксанов, которые не способствуют увеличению концентрации воды во вновь образующихся фазах Q по мере развития гидролиза и ГТФК. В этом случае расчетные данные близки к экспериментальным (S_{1a} и S_2 , рис. 6 и 9).

На рис. 10 представлена диаграмма Гиббса фазового состояния системы вода–ацетон–метилфенилхлоргидроксисилиан (расчет методом UNIFAC), из которой видна область гомогенных и гетерогенных составов.

Таким образом, полученные экспериментально коноды фазового квазиравновесия [65, 66, 76], их веерообразный характер в диаграмме Гиббса (рис. 4 и 5), соответствие состава продуктов гетерофазного гидролиза составу продуктов частично гидролиза с постепенным вводом воды, а также результаты расчета методом UNIFAC позволяют сделать следующие предварительные выводы.

Состав продуктов ГПК органохлорсиланов зависит от промежуточного локального фазового квазиравновесия и соотношения компонентов реакционной системы в органической и водной фазах, от соотношения объемов этих фаз; экспериментально полученные конодовые линии предпочтительно отражают плоскость маршрута реакции в многомерном фазовом пространстве,

детальная расшифровка которого является крайне сложной задачей. Несмотря на кинетический режим процесса, который, кстати, может постепенно переходить в диффузионный, вряд ли можно считать локальные фазовые состояния равновесными. Скорее всего система проходит через множество метастабильных состояний: через пересыщенные фазы к новым неравновесным fazам, т.е. реакционно-массообменная система колеблется около термодинамического равновесия.

Влияние природы растворителя на состав продуктов ГПК органохлорсиланов

Влияние растворителя может проявляться так же разнообразно, как разнообразна совокупность межмолекулярных взаимодействий. Растворитель может выполнять роль фазообразующего компонента и эффективной среды, влияющей на скорость, равновесие, механизмы реакций и другие виды превращений молекул. В своей уникальной монографии [118] Райхардт замечает: "Число изученных систем растворителей и их эффектов настолько велико, что для полного описания всех аспектов проблемы потребовалось бы многотомное издание". Поскольку предметом обзора является ГПК органохлорсиланов (основной реагент вода), для оценки роли растворителя в этом процессе можно найти необходимые сведения в книге Белоусова и Панова [80].

Немногочисленные результаты исследований влияния растворителей в процессах поликонденсации суммированы в обзоре [119], ряд данных приведен в книгах [6 - 8, 14]. Большинство исследований связано с влиянием растворителя на химическое равновесие, но в последние 15 - 20 лет все чаще уделяется внимание роли растворителя в изменении реакционной способности функциональных групп, в процессах циклообразования и изменении топологии поликонденсационных процессов. Однако в большинстве случаев трактовка влияния растворителя на те или иные показатели процесса остается формальной.

Что касается сведений о влиянии природы растворителя в процессе гидролиза и ГПК органохлорсиланов, то их число еще меньше и систематизации их не проводилось. В первых работах по изучению кинетики гидролиза ОХС на примере двух - трех растворителей показано, что с увеличением полярности растворителя возрастает скорость гидролиза. Так, Свейн [120] трактует увеличение скорости гидролиза Ph_3SiCl при повышении концентрации воды в ацетоне как увеличение полярности растворителя. Шаффер и Фланиген [37] не обнаружили разницы в составе продуктов гидролиза Me_2SiCl_2 и VeSiCl_3 в диоксане и 1,2-диметоксиэтане, но их данные свидетельствуют о том, что скорость гидролиза PhSiCl_3 при одинаковой концентрации HCl на 2 порядка выше в более

донорном 1,2-диметоксизетане, чем диоксане. Аллен и Модена [47, 48] отмечают увеличение скорости гидролиза на 2 порядка при замене диоксана на более полярный нитрометан, а также участие растворителя в увеличении реакционной способности нуклеофила и изменении порядка реакции по нему.

Чипперфилд и Принс [121] отмечают, что изменение диэлектрической проницаемости среды ϵ не объясняет дробного порядка по нуклеофилу, хотя их результаты также показывают повышение скорости гидролиза с увеличением ϵ . Авторы считают, что дробный порядок по нуклеофилу и низкий температурный коэффициент гидролиза ОХС следует объяснить с позиций сложной структуры воды. Результаты работ Корью с соавт. [122] убедительно демонстрируют, что биполярные аprotонные растворители за счет координации к атому кремния сильно ускоряют реакции гидролиза. Так, показано, что в среде анизола в маленьких количествах воды гидролиз ряда ОХС не протекает. При добавлении гексаметилфосфортиамида, ДМСО и ДМФА гидролиз PhSiCl_3 происходит с относительными скоростями 240 : 10 : 1. Этот ряд согласуется с относительной основностью указанных растворителей [123] и с донорным числом Гутмана. Этот эффект, очевидно, обусловлен увеличением электрофильности субстрата.

Что касается реакции гетерофункциональной конденсации силанолов с ОХС, то для ее характеристики можно было бы обратиться к данным по силилированию органических соединений [124, 125]. Однако и здесь мы не найдем конкретных данных. Систематического изучения влияния природы растворителя в данных реакциях не проводили. В этих работах сообщают, что более полярные растворители ускоряют реакцию, особенно если переходное состояние характеризуется разделением зарядов. Поэтому остается руководствоваться уточненными правилами Хьюза-Ингольда [118].

Имеются некоторые сведения о влиянии растворителя на скорость конденсации силанолов. Анализ ряда публикаций показывает отсутствие систематического исследования влияния растворителя и в этой реакции. Известно, что растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (нитробензол [126], ацетон [113] и органические спирты [127]) ускоряют конденсацию силанолов. Кроме того, в указанных растворителях с низкими донорными свойствами молекулы силанола не так сильно сольватированы, как в ДМФА, ДМСО, диоксане и других [128]. При увеличении концентрации воды скорость конденсации проходит через максимум [110, 111], вероятно, вследствие увеличения активности катализатора. В диоксане в отсутствие воды диэтилсиландиол

практически не конденсируется, а фенилсиландиол конденсируется с заметной скоростью [74].

Растворитель существенно влияет на механизм реакции: так, в ацетоне в присутствии 2-этилгексаатади(*n*-гексил) аммония наблюдается первый порядок по силанолу, в среде ацетонитрила – второй и в среде ДМСО – третий [160], что совпадает с увеличением диэлектрической проницаемости этих растворителей. И в то же время при изучении этанолиза триоргансиланов установлено, что порядок по этанолу в ряду растворителей нитрометан–ацетонитрил–ацетон меняется обратным образом (2, 2.5 и 3) [129].

Значительно большее количество литературных данных имеется о влиянии растворителя на состав продуктов ГПК органохлорсиланов. Однако за редким исключением эти данные носят характер констатации отдельных фактов и не вскрывают сложной взаимосвязи природы растворителя и состава продуктов реакции. Общеизвестно, что природа растворителя существенно влияет на образование диоргансилоксанов: они образуются с наиболее высокими выходами в среде кислородсодержащих растворителей [3, 30, 36, 90, 161], причем в случае смешивающегося с водой диоксана выход их выше, чем в диэтиловом эфире. Проведение согидролиза $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ и $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$ в среде четыреххлористого углерода, диэтилового эфира и диоксана дает соответственно выход циклических соединений 13, 31 и 34% [36, 90], а при согидролизе Me_2SiCl_2 и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2)\text{SiCl}_2$ их выход в толуоле, эфире и доксане составляет 49.7, 74.2 и 91.5 [161]. В работе [130] показано, что величина выхода *Y*-метилвинилциклюксилоксанов находится в линейной зависимости от эмпирической меры полярности растворителя E : $Y = 0.41E - 0.44$ (при концентрации соляной кислоты 22.7%).

Установлено также, что максимальное содержание триметилтривинилциклотрисилоксана в продуктах гидролиза наблюдается в среде растворителей, не смешивающихся с водой. Авторы объясняют это тем, что образующийся триметилтривинилциклотрисилоксан быстро переходит в органическую fazу, не успев перегруппироваться под действием HCl в более устойчивые циклы. Максимальный выход метилвинилциклюксилоксанов наблюдается в среде ацетона (93%), поскольку ацетон хорошо смешивается с водой и ускоряет лимитирующую стадию (?) образования силанолов по механизму $S_N2-\text{Si}$.

Известно, что лучший растворитель для синтеза силанолов – диэтиловый эфир [49, 50]. Одной из причин его успешного применения является низкая температура кипения и невысокая растворимость в нем $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, что позволяет легко выделять данные продукты в чистом виде. Недавно было установлено, что электронодонорные

свойства этого и других растворителей способствуют селективному образованию силанолов при гидролизе ОХС [74].

На примере гидролиза триметилхлорсилана, метилфенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана в стандартном реакторе полупериодического действия при большом избытке воды ($X = 0.07$), в среде 19 различных растворителей (кетоны, глимы, эфиры простые, сложные и циклические, ацетонитрил, ацетилацетон, пиридин, ДМСО, ДМФА, гексан) показано, что с увеличением донорной силы растворителя выход силанолов возрастает в широких пределах – от 2 до 99%! Эта взаимосвязь более четко проявляется в ряду растворителей одного класса, например в ряду сложных и простых эфиров. Полученные данные [74] не коррелируют с диэлектрической проницаемостью растворителя или его растворимостью в воде. Так, в ацетонитриле ($\epsilon = 37.5$), хорошо смешивающимся с водой, выход силанолов на 40% ниже, чем в диэтиловом эфире ($\epsilon = 4.2$), ограниченно смешивающемся с водой. С другой стороны, выход силанолов в ДМФА ($\epsilon = 48.9$), полностью смешивающимся с водой, составляет более 90%.

Увеличение селективности гидролиза по силанолу с увеличением DN (донорное число Гутмана) может быть обусловлено изменением в соотношении скоростей гидролиза и ГТФК (побочная реакция) по причине различной сольватации исходных реагентов, переходного состояния, уходящей группы и продуктов реакции. В реакции гидролиза и ГТФК у субстрата одна и та же уходящая группа (Cl), поэтому ее сольватация не играет заметной роли. Можно также предположить, что сольватация переходного состояния в реакциях гидролиза и ГТФК не имеет решающего значения, так как оно малополярно. Поэтому изменение в соотношении скоростей гидролиза и ГТФК обусловлено в основном следующими причинами: увеличением нуклеофильности воды вследствие разрушения ее ассоциатов под действием растворителя и сольватацией образующегося силанола. Последний факт согласуется с данными Дроздова с сотр. [128], которые установили, что устойчивость комплекса растворителя с силанолом возрастает в ряду, совпадающем с рядом увеличения DN : $\text{CH}_3\text{NO}_2 < \text{CH}_3\text{CN} < \text{MeCOEt} < \text{DMFA} < \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. В результате скорость гидролиза увеличивается, а скорость ГТФК уменьшается.

Комплексообразующая роль растворителя показана также на примере гидролизаmonoоргансиланов [131]. Найдено, что в случае растворителей, не склонных к комплексообразованию, константы скорости алкоголиза ОХС связаны линейной зависимостью с диэлектрической проницаемостью растворителя, а константы равновесия с эмпирическим параметром E , [132].

Приведенные выше данные по влиянию относительной степени протекания ГТФК на выход силанолов подтверждаются результатами согидролиза (pН 7.5 - 8.0) триметилхлорсилана с диметилфенилхлорсиланом [74]. Выход несимметричного пентаметилфенилдисилоксана возрастает с увеличением акцепторного числа растворителя AN , что подтверждает образование этого продукта по ГТФК образующихся силанолов с исходными ОХС. Остается пока неясным, происходит ли в действительности повышение скорости гидролиза с увеличением DN растворителя или полученные данные обусловлены только сольватацией силанолов. Неясность в этом вопросе обусловлена крайней недостаточностью имеющихся данных по кинетике гидролиза ОХС, из которых нельзя сделать однозначных выводов. Необходимо отметить, что при $X = 0.3$ найденная для $X = 0.07$ корреляция выхода силанолов с DN нарушается. Объясняют это тем, что изучение влияния природы растворителя в процессе ГПК органических силанов вообще затруднено из-за его двойкой роли: как среды, влияющей на соотношение скоростей последовательно-параллельных реакций в гомогенных условиях (или в существующих фазах), так и фазообразующего компонента.

При изучении роли фазового состояния реакционной системы в ГПК органических силанов было установлено, что координаты точек $C_1-A_{C_1}$ (рис. 3) возрастают в ряду растворителей ацетон < диоксан < ДМФА < диметиловый эфир диэтилентиоколя < тетрагидрофуран < метилэтилкетон < бензол < этанол, что в общем отражает, по-видимому, уменьшение концентрации воды в органической фазе [74]. Этот ряд не коррелирует ни с одним из известных эмпирических параметров растворителей.

Интересно также, что вид зависимостей, представленных на рис. 3, не изменяется при переходе от растворителей, смешивающихся с водой (ацетон, диоксан и т.д.) к растворителям, плохо смешивающимся с водой (сложные эфиры, метилэтилкетон, простые эфиры, гексан, толуол). В первом случае система состоит из одной пары нерастворимых компонентов (хлорсилан–вода), а во втором – из двух пар (хлорсилан–вода и вода–растворитель). Поскольку замена растворителя не приводит к изменению характера зависимостей на рис. 3, это означает, что в обоих случаях в фазовом квазивесии принимает участие еще один компонент (помимо исходного хлорсилана), ограниченно смешивающийся с водой. Таким компонентом может быть и первый продукт гидролиза – диорганический гидроксисилан. Это еще одно подтверждение того факта, что состав продуктов начальных стадий ГПК органических силанов определяется либо некоторым “контролирующим” фазовым квазивесием, либо экспериментальные данные

отражают суперпозицию множества локальных фазовых квазиравновесий.

Из анализа литературных данных можно привести сведения о влиянии растворителя как фазообразующего компонента на гелеобразование в гидролизе высокофункциональных ОХС. Так, в работах [81, 84] установлена зависимость выхода геля в гидролизе метилтрихлорсилана от растворимости воды в органическом растворителе: с увеличением последней выход геля уменьшается в ряду хлорбензол (89.9%) > толуол (84.6%) > бензол (77.5%) > бутилацетат (3.9%) > метилбутилкетон (3.0%) > ацетон (0.3%). Аналогичный результат (уменьшение выхода геля) получен для смесей толуола с кислородсодержащим растворителем: диэтиловый эфир > ацетон > диоксан > ГГФ.

Эти результаты полностью согласуются с предложенным позднее гетерофазным механизмом ГПК органохлорсиланов [53]: в случае растворителей, плохо растворяющих воду, в органической фазе протекает частичный гидролиз ОХС при $(\text{SiCl}) : (\text{SiOH}) \gg 1$ с образованием разветвленных хлоролигомеров. В случае гидролиза высокофункциональных ОХС, например в толуоле, реакции протекают на границе раздела фаз, по-видимому, также при соотношении $(\text{SiCl}) : (\text{SiOH}) \gg 1$, которое не благоприятствует циклизации олигомеров. В соответствии с эмульсионной схемой гидролиза Соколова такое соотношение может создаться из-за образования промежуточной контактной пленки между водной и органической фазами, препятствующей контакту реагентов. Это согласуется и с низким выходом диорганициклюксилоксанов в среде неполярных растворителей. При переходе к растворителям, частично и полностью смешивающимся с водой, повышается концентрация воды в органической фазе и $(\text{SiCl}) : (\text{SiOH}) \rightarrow 1$, что увеличивает вероятность циклообразования.

Гетерофазно-гетерогенный гидролиз. Гидролиз на границе раздела фаз

К сожалению, в литературе отсутствуют данные по прямому изучению макрокинетики ГПК органохлорсиланов на границе раздела фаз. Поэтому рассмотрены работы по ГПК органохлорсиланов в системах жидкость–жидкость и жидкость–газ, основанные в основном на формальных экспериментальных данных. Установление топологии химических гетерогенных процессов является одной из самых трудных задач макрокинетики, так как возможна реализация нескольких вариантов протекания реакций: на поверхности раздела фаз, вблизи границы (в вязком подслое) раздела со стороны одной из фаз или обеих фаз.

В случае сложных последовательно-параллельных реакций вероятно их протекание в различных топологических пространствах одновременно.

Имеется по крайней мере две основные причины протекания реакций на границе раздела фаз: лимитирование общей скорости процесса диффузией компонентов реакционной системы и ограниченная растворимость реагентов в существующих фазах. Известно, что многие органические реакции вообще не протекают в двухфазных системах, и для их проведения необходимо использование катализаторов межфазного переноса [11].

Впервые гидролиз ОХС на границе раздела фаз наблюдали в стеклянных пробирках через окуляр-микрометр [3]. По изменению высоты границы (мениска) следили за кинетикой процесса. Для этого использовали как чистые хлорсиланы, так и их растворы в толуоле.

Гидролиз проводили водой, водно-спиртовой смесью и в среде насыщенного раствора хлористого натрия. После гидролиза определяли соотношение линейных и циклических продуктов. Во всех случаях получено примерно равное количество циклов. Но так как первые продукты гидролиза не растворимы в насыщенных растворах солей [3], сделано заключение о завершении реакции гидролиза на границе раздела фаз и в водно-спиртовой среде, и в среде толуола, и в отсутствие растворителя. Результаты исследования показали, что специальным образом (без перемешивания) обеспеченное межфазное протекание процесса в достаточной мере соответствует обычному (с перемешиванием) гидролизу хлорсиланов водой. В подтверждение межфазного протекания гидролиза приведен тот факт, что при изменении молярного соотношения воды и хлорсилана соотношение циклических и линейных продуктов остается постоянным. Интересно, что по данным этой работы скорость конденсации силианолов (по изменению высоты мениска в пробирке) соизмерима со скоростью гидролиза хлорсиланов в гетерогенной среде, что также указывает на лимитирование процесса массопередачей.

На основании полученных результатов сделан вывод об образовании промежуточной контактной пленки, состоящей из гидроксиолигосилоксанов на границе раздела фаз, через которую ОХС диффундирует в водную фазу и гидролизуется [3]. Однако в этом случае ОХС должен неизбежно реагировать с этой пленкой по ГГФК с образованием α,ω -дихлордиоргансилоксанов, которые в свою очередь за счет контакта с водной фазой будут превращаться в α,ω -дигидроксидиоргансилоксаны. Автор указывает, что диффузия воды в "хлорсилановую" фазу маловероятна, так как вода не растворима в олигосилоксане. Однако, как упоминалось выше, растворимость воды часто бывает выше в органическом соединении, чем растворимость последнего в воде [80]. Расчет методом UNIFAC подтверждает это [108]. Остается открытым, но крайне важным вопрос о структуре

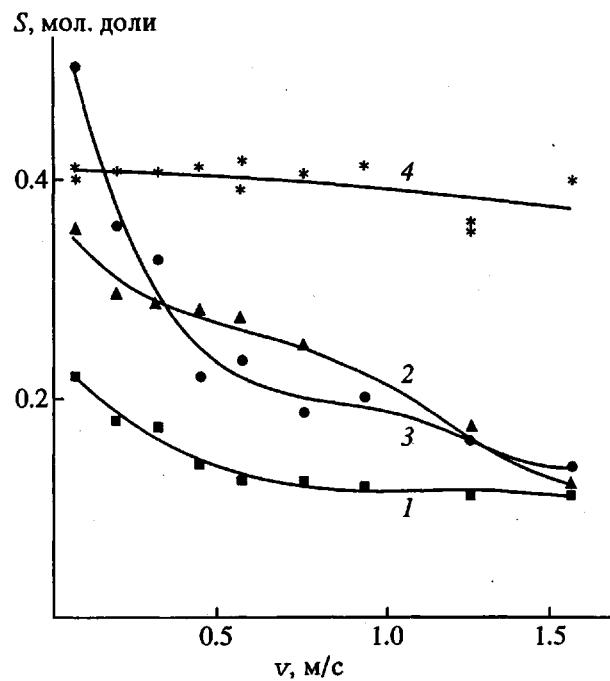


Рис. 11. Зависимость выхода продукта соконденсации Me_3SiCl и $\text{Me}_2(\text{Ph})\text{SiCl}$ от интенсивности перемешивания: 1 – содидролиз в толуоле, 2 – в толуоле с ПАВ, 3 – в ацетоне, 4 – содидролиз без растворителя.

границы раздела фаз и месте протекания гидролиза в гетерогенных условиях.

Изучение кинетики гидролиза 3-хлор-гептаметилтрисилоксана в системе вода–толуол показало, что зависимость константы скорости гидролиза от интенсивности перемешивания не выходит на “плато” и гидролиз протекает в диффузионной области даже при частоте вращения мешалки в интервале от 3000 – 5000 об/мин [68]. Время полупревращения 3-хлор-гептаметилтрисилоксана в этих условиях составило 26.6 мин, что значительно выше, чем в случае его гидролиза в среде диоксана (0.2 мин).

Интересно, что по данным этой работы наблюдается понижение скорости гидролиза с увеличением концентрации HCl аналогично тому, как это установлено для реакций частичного гидролиза в гомогенной фазе [28, 37 – 39]. В то же время есть данные, что гомогенный гидролиз ОХС избыtkом воды катализируется выделяющимся HCl [19, 20]. Сопоставляя эти данные, можно предположить, что в случае гетерогенных систем в зоне гидролиза ОХС находится недостаточное количество воды, а значит реакционная зона расположена вблизи границы раздела фаз (в “вязком подслое”), и скорее со стороны органической фазы. Вот, вероятно, почему данные Рюльмана о замедлении гидролиза хлорсилоксанов

при гидролизе брутто-избыtkом воды согласуются с данными [28, 37 – 39].

Надо заметить, что скорость вращения мешалки недостаточная характеристика интенсивности смешения реагентов, так как последняя зависит от геометрических параметров реактора и мешалки. В качестве критерия интенсивности перемешивания лучше использовать окружную скорость потока [133]. Поскольку в большинстве работ эти параметры не приводятся, полученные разными авторами экспериментальные данные трудно сопоставлять. Установлено [71], что реакция согидролиза в среде ацетона, толуола и в присутствии ПАВ протекает в кинетическом режиме при окружной скорости потока более 0.8 м/с. В отсутствие растворителя переход диффузионного режима в кинетический начинается при $v > 1.5$ м/с (рис. 11), причем выход продукта соконденсации в этом случае наивысший. Полученные данные свидетельствуют о благоприятных условиях образования продукта соконденсации вблизи границы раздела фаз и о переходе процесса от гетерогенного к гетерофазному. Наибольшее сопротивление массопередаче наблюдается в отсутствие растворителя, в присутствии толуола оно падает. Наилучшая смешиваемость фаз достигается естественно в случае общего растворителя (ацетон) и при использовании ПАВ.

При изучении влияния соляной кислоты на циклообразование установлено, что выход циклических продуктов растет с увеличением интенсивности перемешивания и остается постоянным уже при скорости вращения мешалки 1000 об/мин [107]. Авторы полагают, что циклооргансилоксаны образуются на поверхности раздела фаз, которая достигает определенного предела с увеличением интенсивности перемешивания. Причем вследствие низкой растворимости α,ω -дигидроксиорагносилоксанов в водной фазе эти продукты концентрируются у поверхности раздела фаз и превращаются в циклы. Авторы работы считают, что при повышении концентрации соляной кислоты вероятность образования α,ω -дигидроксиорагносилоксанов невелика, и органоциклюсилоксаны образуются из α -хлор, ω -гидроксиорганосилоксанов по ГТФК.

Причиной такого влияния концентрированной соляной кислоты является, видимо, ее способность связывать воду в комплекс, тем самым понижая ее концентрацию у границы раздела фаз. Это убедительно показано на примере гидролиза ОХС в присутствии солей [134]. Другой причиной циклообразования по механизму ГТФК может быть протекание гидролиза в “вязком подслое” из-за недостатка в нем воды по отношению к хлорсилану.

Особая роль границы раздела фаз в образовании циклооргансилоксанов подтверждается и

рядом других исследований. Так, проведение ГПК органотрихлорсиланов в системе жидкость–газ пропусканием паров хлорсиланов в смеси с инертным газом через водно-диоксановую смесь позволило избегать гелеобразования и получить с высоким выходом циклические продукты [135 - 137]. В оптимальных условиях удалось получить октаметилсилесквиоксан с выходом 70%. Авторы, предполагая, что лимитирующей стадией процесса является диффузия хлорсилана в газовом пузыре к границе раздела фаз, постулируют межфазное протекание реакции. При этом предполагается, что на границе раздела газ–жидкость образуются преимущественно гидроксилсодержащие олигоорганосилоксаны с *цис*-ориентацией групп OH. Образование *цис*-изомеров способствует ориентирующее влияние поверхности раздела фаз, обусловленное концентрированием на границе раздела поверхностно-активных продуктов гидролиза органотрихлорсиланов. Установлено также, что выделяющийся HCl замедляет образование органосилесквиоксанов, что согласуется с данными Рюльмана [68]. Поверхностные явления практически не влияют на эффективный коэффициент диффузии и выход продукта. Изучено фазовое равновесие системы вода–диоксан–олигоорганосилесквиоксан. Кривые растворимости (бинодали) аппроксимированы уравнениями регрессии [136].

В связи с большим значением роли границы раздела фаз в гетерогенных жидкостных реакциях традиционным стало изучение влияния ПАВ на скорости массопередачи [12], состав и выход продуктов реакции [11, 138], структуру и молекулярную массу полимеров [8]. В настоящее время является общепризнанной двоякая роль ПАВ в реакционных системах. Во-первых, ПАВ понижает межфазное натяжение, что способствует лучшей смешиваемости фаз и увеличению площади межфазной поверхности. Во-вторых, ПАВ занимает часть этой межфазной поверхности, ограничивая возможность транспорта реагентов через границу раздела фаз. В работе [138] экспериментально доказано, что вследствие этих двух противоположных эффектов коэффициент массопереноса практически не изменяется. Однако ПАВ оказывает влияние на состав продуктов органических реакций, в том числе и состав продуктов ГПК органохлорсиланов.

Большинство имеющихся в литературе сведений о гидролизе ОХС в присутствии ПАВ имеют в основном прикладной характер. Обычно рассматривается влияние ПАВ на соотношение линейных и циклических продуктов в гидролизе ОХС при высоких концентрациях HCl (20 - 40%) в интервале 5 - 110°C. ПАВ берут в количестве 0.01 - 10%. Согласно большинству экспериментальных данных, использование катионоактивных ПАВ, таких как *n*-октиламмонийхлорид

[139], алкилсульфоновые кислоты [140], натрийлаурилсульфат [141], перфторалкилсульфонаты [142], увеличивают выход органоциклосилоксанов до 85 - 95%. Избирательность процесса возрастает при уменьшении температуры [143] и зависит от кислотности среды [144, 154]. Проведение гидролиза и согидролиза метилхлорсиланов в присутствии ПАВ позволяет исключить гелеобразование [145, 146, 153], что также указывает на преобладание процессов циклизации олигомеров. Предполагается, что длинноцепочечные катионы способствуют внутримолекулярной конденсации SiOH-групп, что увеличивает выход органоциклосилоксанов [147].

Действие анионактивных ПАВ (калиевые соли олеиновой и стеариновой кислот [142]) и неионогенных ПАВ увеличивает выход высокомолекулярных линейных полиорганосилоксанов [148 - 151] и повышает конверсию связей SiCl. При согидролизе триоргансиланов использование неионогенного ПАВ повышает выход продукта соконденсации (несимметричного гексаорганодисилоксана) за счет интенсификации реакции ГТФК [71]. Выход α,ω -дигидроксиорганосилоксанов в присутствии оксиэтилированных жирных спиртов и фенолов при 0 - 60°C достигает 85% [152].

Однако несмотря на исключительную эффективность ПАВ, их применение имеет и ряд недостатков [151, 153]: продукты ГПК трудно очистить от примесей ПАВ, которые могут снизить эксплуатационные свойства, и наличие ПАВ в гидролизате затрудняет процессы разделения и выделения продуктов из-за образований стойких эмульсий.

В цитируемых выше работах для объяснения механизма действия ПАВ обсуждается влияние ПАВ на величину межфазного натяжения, смешиваемости фаз, а также рассматривается активная роль катионов и анионов в процессе циклообразования. На примере согидролиза триоргансиланов [71] однозначно показано, что наличие ПАВ способствует протеканию ГТФК хлорсиланов с продуктами их гидролиза. В целом имеющиеся немногочисленные данные по влиянию ПАВ недостаточны для формирования определенных представлений о механизме их действия. Очевидна необходимость в постановке целенаправленных исследований.

Аэрозольный гидролиз органохлорсиланов

В этом разделе рассматриваются результаты исследований газофазного, парофазного и аэрозольного гидролиза. Поскольку, как указывают авторы ряда работ, гидролиз паров ОХС нельзя считать чисто газофазной реакцией из-за образования нелетучих продуктов гидролиза [38, 39], общим для

этих способов является, по-видимому, протекание гидролиза на поверхности раздела фаз.

Работы, посвященные такому способу гидролиза, имеют в основном чисто прикладной характер. Фундаментальных макрокинетических исследований этого процесса не проводили, поэтому ниже будут рассмотрены лишь некоторые наиболее общие результаты работ.

Как газофазный [38, 39], так и парофазный [154, 155] способ гидролиза можно применять для небольшого ряда низкокипящих ОХС, аэрозольный гидролиз (при нормальной температуре) в этом отношении менее ограничен, так как не требует перевода реагентов в газовую фазу.

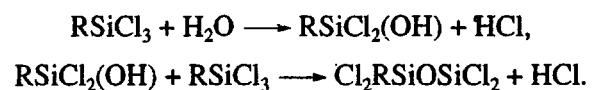
Общей характеристикой газофазного и парофазного гидролиза является значительно меньшая скорость гидролиза ОХС, и даже отсутствие реакции вовсе [38, 39, 156], что согласуется с закономерностями бимолекулярного нуклеофильного замещения и правилом Свейна: без сольватации уходящей группы нет реакции! Однако по современным данным [118] перевод реакции в газовую фазу, например гидролиз алкилгалогенидов, приводит к увеличению скорости реакции на 5 - 15 порядков!. Ускорение реакций в газовой фазе обусловлено отсутствием сольватации нуклеофила. Поэтому действительные причины замедления реакции гидролиза ОХС в газовой фазе остаются неясными.

Гидролиз в газовой фазе становится возможным в присутствии катализаторов (соли цинка, кадмия, меди и др. [157]). Химико-технологические аспекты газофазного гидролиза рассмотрены в работе [158]. В ней отмечено, что, в отличие от жидкофазного гидролиза ОХС, каталитический гидролиз в газовой фазе при температуре ниже 200°C и молярном отношении воды к диметилдихлорсилану $m = 1.1 - 4.4$ дает высокий выход диметилциклоксанов. Этому способствует повышенная температура процесса и низкая концентрация олигомерных молекул. Внутrimолекулярная циклизация протекает с участием молекул HO(Me₂SiO)_nH и Cl(Me₂SiO)_{n-1}SiMe₂Cl. Хотя в работе [158] и не указана схема циклизации олигомеров (ГМФК или ГТФК), но, учитывая аэрозольный характер процесса, можно предположить, что циклизация проходит по ГТФК в аэрозольных частицах. В работе отмечена также возможность протекания каталитической перегруппировки.

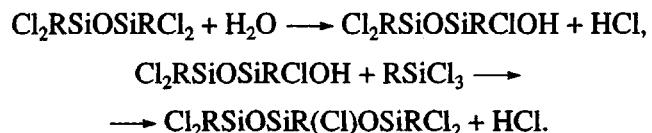
Проведение так называемого парофазного гидролиза высокофункциональных ОХС в отсутствие катализатора характеризуется в основном образованием только линейных хлорсилогермов.

Перевод реакций органотрихлорсиланов с H₂O из растворов в паровую фазу обусловил резкое падение скоростей гидролиза и позволил впервые осуществить селективный процесс получения простейших полифункциональных олигомеров

[154, 155]. Процесс взаимодействия сухого водяного пара с парами органотрихлорсилана (в избытке последнего $m = 0.5$) включает следующие реакции:



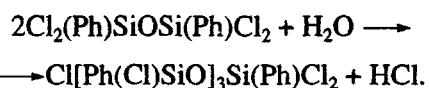
Вывод образовавшихся олигомеров из зоны реакции как соединений с более высокой температурой кипения происходит естественным путем и сопровождается аналогичными превращениями по схеме ГТФК (вероятно, на границе раздела фаз), приводящими к синтезу гомологов



Конверсия по фенилтрихлорсилану составляет всего лишь 40 - 60%. Увеличение количества воды (до $m = 1$) повысило выход высококипящих "кубовых" продуктов, но практически не увеличило конверсию фенилтрихлорсилана. Суммарный выход ди- и трисилоксановых гомологов в реакциях фенил- и этилтрихлорсиланов превышал 70%.

При оптимизации метода в лабораторных условиях в качестве модели для изучения влияния соотношения исходных реагентов на селективность процесса был использован метилфенилдихлорсилан. Повышение содержания паров воды в гидролизере соответствовало уменьшению выхода дисилоксанового и увеличение выходов три- и тетрасилоксановых олигомеров Cl[Me(Ph)SiO]₂₍₃₎SiMe(Ph)Cl, что согласуется с формулой $n = 1/(1 - m)$.

Парофазная гидролитическая конденсация хлорсилильных реагентов исследована также в системах с пониженным давлением [155], в результате чего разработан вакуумный вариант, расширявший синтетические возможности метода, позволивший использовать в качестве исходных соединения с температурой кипения выше 250 - 300°C. Таким образом, синтезированы олигосилоксаны с более высокой функциональностью и большими молекулярными массами. Частичный гидролиз 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана в вакууме 1.3 кПа позволил селективно заменить на гидроксил один из четырех атомов Cl в молекуле и получить с 80%-ным выходом шестифункциональный гомолог



В то же время по обычной методике с прикапыванием разбавленного раствора воды в раствор 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана привела только к циклическим продуктам.

Таким образом, результаты газофазного катализитического гидролиза ОХС [158] принципиально отличаются от результатов парофазного гидролиза [154, 155]: в первом случае образуются циклические продукты (даже при $m = 1$), во втором – линейные. Причин, обуславливающих столь принципиальное различие, может быть множество и анализ их очень сложен. Общим, вероятно, является то, что образование силоксанов происходит по ГТФК органохлорсиланов с продуктами их гидролиза. Этого мнения придерживаются и авторы [38, 39], изучавшие кинетику и механизм газофазного гидролиза (при остаточном давлении 0.4 - 1.6 кПа) различных ОХС. Как полагают, при гидролизе триметилхлорсилана его ГТФК с образующимся триметилсиланолом протекает быстрее, чем гидролиз триметилхлорсилана, и поэтому не влияет на оценку начальной скорости гидролиза. Такое аномальное соотношение скоростей гидролиза и ГТФК и экстремальную зависимость от температуры авторы объяснили в рамках гипотезы об участии в реакции аквакомплексов ОХС с водой. Установлено также, что гидролиз ОХС в газовой фазе является обратимым процессом. В работе получены порядки реакций по компонентам и значения энергии активации, предложен механизм ГПК органохлорсиланов.

Проведение аэрозольного гидролиза фенилтрихлорсилана без растворителя при $-2 \dots -4^{\circ}\text{C}$, путем его распыления на поверхность воды со льдом позволяет получать тетрагидрокситетрафенилциклотрасилоксан с *цис*-ориентацией OH-групп с выходом 42 - 48% и чистотой 99.7% [159]. Этот результат прекрасно согласуется с данными по гидролизу органотрихлорсиланов в системе газ–жидкость [135, 136], где благоприятные условия циклообразования объясняны образованием олигомеров с *цис*-ориентацией функциональных групп. По-видимому, так же как и в случае гидролиза органотрихлорсиланов в системе газ–жидкость, аэрозольный гидролиз с последующими стадиями конденсации протекает на границе раздела фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в обзоре экспериментальный материал показывает, что в области обычно используемых концентраций компонентов реакционной системы ГПК органохлорсиланов начальные стадии процесса в зависимости от макрокинетических условий протекают в гетерофазно-гомогенных условиях (одновременно в существующих водной и органической фазах) или в гетерофазно-гетерогенных условиях (вблизи границы раздела фаз), которые обуславливают недостаточное для полного гидролиза ОХС количество воды в зоне реакции. Гетерофазность про-

цесса ГПК органохлорсиланов обусловлена ограниченной взаимной растворимостью реагентов (воды и органохлорсилана). Гетерогенность процесса реализуется в условиях лимитирования процесса массопередачей и при использовании растворителей не смешивающихся с водой. В обоих указанных вариантах реализуются условия частичного гидролиза ОХС, при которых начало роста силоксановой цепи и ее циклизация происходит преимущественно по реакциям гетерофункциональной конденсации соединений с функциональными группами SiCl и SiOH в органических фазах или вблизи границы раздела фаз. Поэтому процесс ГТФК является ответственным или приоритетным в управлении составом продуктов ГПК органохлорсиланов в синтезе органосиланолов и силоксанолов, органоциклюсилоксанов, разнозвездных полиорганосилоксанов и органосилесквиоксанов.

Предварительный расчеты методом UNIFAC в сопоставлении с экспериментальными данными подтверждают гетерофазность начальных стадий ГПК органохлорсиланов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А. А. с. 55899 СССР. 1937.
2. Андрианов К.А., Соколов Н.Н. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 10. № 1. С. 81.
3. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М; Л.: Госэнергоиздат, 1959.
4. Кошкина Т.А., Кисин А.В., Шапатин А.С. Жигалин Г.Я. // Методы получения диорганоциклюсилоксанов. М.: НИИТЭХим, 1991.
5. Абрамзон А.А. Дис...д-ра техн. наук. Л.: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1968.
6. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Альбина А.Ю. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. № 6. С. 1270.
7. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970.
8. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
9. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980.
10. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982.
11. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984.
12. Иоффе И.М., Железняк А.С. Методы расчета многофазных жидкостных реакторов. Л.: Химия, 1974.
13. Левенишиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969.
14. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966.
15. Hyde J.F., Brown P.L., Smith A.L. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 22. P. 5854.
16. Mayo F.R. // J. Polymer Sci. 1961. V. 5. № 1. P. 57.
17. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. // Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.

18. Allen A.D., Charlton J., Eaborn C., Modena G. // J. Chem. Soc. 1957. № 8. P. 3668.
19. Allen A.D., Modena G. // J. Chem. Soc. 1957. № 8. P. 3671.
20. Поверенный В.В., Пригожин Б.Ю., Соболевский М.В., Скороходов И.И., Дунаева Л.В. // Пласт. массы. 1976. № 4. С. 70.
21. Ruhlmann K., Brosse-Ruyken H. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 334. № 1 - 3. P. 277.
22. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966. С. 96.
23. Alan R. Bassindale, Peter G. Taylor // The Chemistry of Organic Silicon Compounds. New York: Wiley., 1989. Ch. 13. P. 839.
24. Corriu J.P., Guerin C. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 198. P. 321.
25. Corriu J.P., Henner M. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 74. P. 1.
26. Prince R.H. // Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser. One. 1972. V. 9. P. 353.
27. Милешкевич В.П., Николаев Г.А., Евдокимов В.А. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 3. С. 634.
28. Cameron J.H., Kleinhenz T.A., Hawley M.C. // J. Ind. Chem. Fundam. 1975. V. 14. № 4. P. 328.
29. Андрианов К.А., Соколов Н.Н. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 6. С. 909.
30. Андрианов К.А., Соколов Н.Н. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 6. С. 909.
31. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И.М. Силиконы. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960.
32. Карлин А.В., Рейхсфельд В.О., Каган Е.Г., Лобков В.Д., Южелевский Ю.А., Грицевич И.Г. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Л.: Химия, 1973.
33. Грубер В.Н., Панченко Б.П., Мухина Л.С., Михайлова Т.А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 7. С. 1042.
34. Noll W. // Chemie und Techologie der Silicon. 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie, 1968. S. 174.
35. Жинкин Д.Я., Мальнова Г.Н., Полонская А.П. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 6. С. 1054.
36. Ruhlmann K. // Plaste und Kautsch. 1979. В. 26. № 11. S. 610.
37. Shaffer L.H., Flanigen E.M. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1591.
38. Сагитова В.Г., Черняк В.И. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 2. С. 397.
39. Жинкин Д.Я., Иванов В.И., Черняк В.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 53. № 6. С. 1320.
40. Goubeau J., Warncke W. // Z. Anorg. Chem. 1949. В. 259. S. 109.
41. Horner L., Balzer W.D. // Tetrahedron Lett. 1965. № 17. V. 62. P. 1157.
42. Emeleus H.J., Welch C. // J. Chem. Soc. 1939. P. 1928.
43. Лазарев А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 235.
44. Kibbel H.U., Schott G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1968. В. 362. S. 1968.
45. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Каташук Н.М., Снегирева Т.В., Дьяченко Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1270.
46. Rutz W., Lange D., Kelling H. // Z. Annorg. Allg. Chem. 1985. В. 528. S. 98.
47. Rutz W., Lange D., Popowski E., Kelling H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. В. 536. S. 197.
48. Колобков В.С., Уткин О.В. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 3. С. 671.
49. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968. С. 207.
50. Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Шихиев И.А. // Успехи химии. 1959. Т. 28. № 6. С. 741.
51. Grubb W.T. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 3408.
52. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1041.
53. Alan R. Bassindale, Peter G. Taylor // The Chemistry of Organic Silicon Compounds. New York: Wiley, 1989. Ch. 12. P. 809.
54. Schott G., Fisher E. // Z. Annorg. Allg. Chem. 1959. В. 301. S. 179.
55. Chojnowski J., Chrzczonewicsh S. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. 1966. V. 14. P. 17.
56. Breederveld H., Waterman J. // Pat. 2807635. USA; Brewer S. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 388.
57. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Дьяченко Б.И., Иванов П.В. М.: МИТХТ, 1973 (частное сообщение).
58. Greber R., Resse E., Toole S. // Makromol. Chem. 1962. В. 52. S. 303.
59. Weist M. // Chem. Technik. 1953. V. 5. P. 303.
60. Иванов П.В., Камарицкий Б.А., Аносова Л.И. М.: МИТХТ, 1973 (частное сообщение).
61. Андрианов К.А., Камарицкий Б.А., Дьяченко Б.И., Недоросол В.Д. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1135.
62. Nagy A., Faust R., Kennedy J.P. // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 411.
63. Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Тез. докл. Всесоюз.-техн. конф. "Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделиях". М., 1986. С. 118.
64. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В. // Хим. пром-сть. 1986. № 3. С. 142.
65. Иванов П.В., Гельперин Н.И. // Хим. пром-сть. 1989. № 4. С. 20.
66. Иванов П.В., Маслова В.И., Чернышев Е.А., Млаховская О.В. // Изв. РАН. 1994. № 7. С. 1222.
67. Иванов П.В. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М., 1990. С. 262.
68. Ruhlmann K., Brumme J., Grossse-Ruyken H. // Plast. und Kauschuk. 1987. В. 34. № 5. S. 191.
69. Франк-Каменецкий Д.А. // Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
70. Иванов П.В., Филиппов В.К., Маслова В.И., Горленко О.А. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М., 1990. С. 30.
71. Иванов П.В., Млаховская О.В., Карпова С.П., Чернышев Е.А. // Тез. докл. Первого кремнийорганического микросимпозиума. М., 1994. С. 22.
72. Тунцкий Н.Н., Каменский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. С. 97.
73. Трайбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966.

74. Отчет по НИР 6-862. М.: МИТХТ, 1993. Изв. № 01920016401.
75. Кошкина Т.А., Кисин А.В., Коровин А.В., Шапатин А.С., Жигалин Г.Я. // Металлорганская химия. 1992. Т. 5. № 5. С. 1172.
76. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В. // Хим. пром.-сть. 1985. № 7. С. 60.
77. Абрамзон А.А., Коган Н.А. // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 9. С. 2012.
78. Кудим Т.В., Соколов Л.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1802.
79. Абрамзон А.А., Коган Н.А. // Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37. С. 1550.
80. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
81. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Дьяченко Б.И., Симановская Е.И., Молчанов Б.В., Голубцов С.А. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1973. № 1. С. 76.
82. Андрианов К.А., Петровнина Н.М., Васильева Т.В., Шкловер В.Е., Дьяченко Б.И. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 12. С. 2692.
83. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Каташук Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1270.
84. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Дьяченко Б.И., Петровнина Н.М., Молчанов Б.В., Симановская Е.И. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 11. С. 2454.
85. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Дьяченко Б.И., Карасева Т.М., Макарова Л.И., Молчанов Б.В. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 4. С. 768.
86. Термические свойства кремнийорганических соединений. Справочник. М.: Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, 1973.
87. Сунеканц Т.И., Уварова Г.А., Уткин О.В., Северный В.В., Варламова Н.В., Колобков В.С., Павлова Н.В., Краснова Т.Л., Чернышев Е.А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 2. С. 341.
88. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968. С. 556.
89. Кузнецова А.Г., Андрианов К.А., Жинкин Д.Я. // Пласт. массы. 1962. № 6. С. 19.
90. Ruhmann K. // Plaste und Kautschuk. 1979. В. 26. № 11. S. 606.
91. Иванов П.В., Млаховская О.В., Карпова С.П., Чернышев Е.А. // Тез. докл. III Всесоюз. студенческий научн. конф. Екатеринбург, 1993. С. 138.
92. Воронков М.Г., Свиридова Н.Т. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 10. С. 1761.
93. Patnode W. Wilcock D // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 358.
94. Patnode W. Pat. 2.381.366. USA. 1945.
95. Burkhard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 2173.
96. Lewis R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1115.
97. Daudt W.H., Hyde J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 386.
98. Young C., Sewais P., Curries C., Hunt M. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 3758.
99. Konrad E., Bachle O., Zinger R. // Ann. Chem. 1929. V. 174. P. 276.
100. Андрианов К.А. // Журн. общ. химии. 1938. Т. 8. С. 1255.
101. Соболевский М.В., Блех Л.М., Соболевская Л.В., Поташова Г.А., Клейновская М.А., Молоканов Ю.К. // Пласт. массы. 1976. № 7. С. 30.
102. Сахарова И.В., Бабичева В.А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. 1986. Рига. С. 83.
103. Ngugen Trong, C. Minot // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 103.
104. Сипягина М.А., Андрианов К.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1962. № 8. С. 1392.
105. Brewer S., Haber C. // J. Am. Chem. Cos. 1948. V. 70. P. 3888.
106. Пат. 1444 Япония. 1957 // Chem. A. bstrs. 1958. V. 52. P. 4679.
107. Копылов В.М., Агащиков С.П., Сункович Г.В., Приходько П.Л., Езерец М.А., Глухова М.А. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 9. С. 2100.
108. Иванов П.В., Гайдуков К.В., Мозжухин А.С., Констикова Л.А., Чернышев Е.А. // Тез. докл. первого кремнийорганического микросимпозиума. М., 1994. С. 22.
109. Иванов П.В., Маслова В.И., Бондарева Н.Г., Чернышев К.А., Туркельтауб Г.Н., Козлова Н.В., Гайдукова Л.В. // Тез. докл. Первого кремнийорганического микросимпозиума. М., 1994. С. 22.
110. Lasocki Z., Michalska Z. // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. 1965. V. 13. P. 261, 267.
111. Bilda S., Lange D., Kelling H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. B. 550. S. 186.
112. Chrzonowich S., Lasocki Z. // Roczn. Chem. 1962. V. 36. P. 433.
113. Dejak B., Lasocki Z., Mogilmski A. // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. 1969. V. 17. P. 7.
114. Lasocki Z. // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. 1964. V. 12. P. 227.
115. Милешевич В.П., Новикова Н.Ф. // Успехи химии. 1981. № 1. С. 85.
116. Иванов П.В., Тюриков И.Д., Камарицкий Б.А. М.: МИТХТ, 1975 (частное сообщение).
117. Уэйлис С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т. 1, 2.
118. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 763.
119. H. Ogata // Коге кагаку дзасси. 1970. Т. 73. № 11. С. 2279.
120. Swain C.G., Esteve R.M., Jones R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 965.
121. Chipperfield J.F., Prince R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1963. P. 3567.
122. Corriu R.J.P., Dabosi G., Martineau M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. P. 649.
123. Martin G.L., Martin M.L. // J. Chim. Phys. 1964. V. 61. P. 1222.
124. Pierce A.E. Silylation of Organic Compound Rockford. Pierce chemical Co., 1968.
125. Кашутина М.В., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 1976. Т. 8. № 9. С. 1260.
126. Chojnowski J., Chrzonowich S. // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. 1966. V. 14. P. 17 // Intern. Symp. Organosilicon Chem. Prague, 1965. P. 41.
127. Dejak B. // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. 1969. V. 17. P. 571.
128. Дроздов В.А., Крешков А.П., Князев В.Н. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 881.
129. Белякова З.В., Комаров Е.А., Померанцева М.Г., Быковченко В.Г., Кисилева Т.С. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М., 1990. С. 73.

130. Кошкина Т.А. Автореф. дис....канд. хим. наук. М.: ГНИИХТЭОС, 1992.
131. Саратов И.Е., Рейхсфельд В.О., Иванов В.А. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 15. № 11. С. 2622.
132. Рыжова О.Г., Чернышев Е.А., Молчанов Б.В., Кисин А.В., Ястrebов В.В. // Тез. докл. I Всесоюз. симп. Иркутск, 1977. С. 161.
133. Холланд Ф., Чапман Ф. Химические реакторы и смесители жидкофазных процессов. М.: Химия, 1974. С. 360.
134. Копылов В.М., Агашиков С.П., Сункович Г.В., Приходько П.Л. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 3. С. 762.
135. Киреев В.В., Васильева Т.В., Стаканов И.П., Игнатов В.А., Куприн А.С., Приходько Л.А., Петровнина Н.М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 4. С. 859.
136. Васильева Т.В., Киреев В.В., Чукова В.М., Чернов А.И., Деревянко С.Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 487.
137. Киреев В.В., Васильева Т.В., Деревянко С.Л., Агеев Ф.Г. // Хим. технология (Киев). 1989. № 16. С. 96.
138. Абрамзон А.А., Кремнев П.Л., Сквирский Л.Я. // Процессы химической технологии. М.: Наука, 1965. С. 762.
139. Reedy J.D., Fibebec H.D. // Pat. 39831148 USA. 1976.
140. Williams R.B. // Pat. 4412080 USA. 1983.
141. Yebosh Y.D., Scotia N.Y. // Pat. 4423240 USA. 1983.
142. Williams R.B. // Pat. 44476306 USA. 1984.
143. Езерец М.А., Хазанов И.И., Балюкова Т.М. М., 1984. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 31.10.84. № 7054.
144. Молчанов Б.В., Жинкин Д.Я., Чупрова Е.А., Рыжова О.Г., Бочкарев В.Н., Поливанов А.Н. Черкассы, 1978. – Деп. в ОНИИХТЭХим 23.05.78. № 165678.
145. Езерец М.А., Хазанов И.И., Балюкова Т.М. Черкассы, 1981. 70 с. – Деп. в ОНИИХТЭХим. 20.03.81. № XII-Д.
146. Езерец М.А., Додоенко В.Г., Серов В.Г., Носенко Е.Н., Хазанова Н.В. // Тез. докл. II Всесоюз. симп. "Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений". Иркутск, 1981. С. 157.
147. Молчанов Б.В., Жинкин Д.Я., Чупрова Е.А., Рыжова О.Г., Бочкарев В.Н., Поливанов А.Н. Черкассы, 1977. 12 с. – Деп. в ОНИИХТЭХим. 10.06.77. № 124.
148. Симонова Н.И., Гольдин Г.С., Горячкина О.М. Черкассы, 1988. с. – Деп. в ОНИИХТЭХим. 1988 № 30 хп.
149. Симонова Н.И., Гольдин Г.С., Титиков Ю.В., Егорова С.Б. // Тез. докл. V Московской конференции по органической химии и технологии. М., 1988.
150. Пат. 260563 Франция. 1986.
151. Езерец М.А. А. с. 910642 СССР // Б. И. 1984. № 9.
152. Езерец М.А. А. с. 11447723 СССР // Б. И. 1984. № 12.
153. Williams R.B. Пат. 4412681 США. 1983.
154. Андрианов К.А., Емельянов В.Н., Троенко В.И. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 1. С. 91.
155. Емельянов В.Н., Андрианов К.А., Троенко В.И. А. с. 248684 СССР // Б. И. 1969. № 24.
156. Пономарев В.В., Андрианов К.А., Душечкин А.П., Голубцов С.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. Т. 6. С. 1332.
157. Андрианов К.А., Езерец М.А., Хазанов И.И., Серов В.Г., Кауфман В.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. Т. 8. С. 1894.
158. Езерец М.А. // Отчет по НИР. № 73041264. М., 1974.
159. Авличкин П.А., Клементьев И.Ю. А. с. 1004392 СССР // Б. И. 1983. № 10.
160. Baney R.H., Lipowitz J. III Intern. Symp. Organosilicon Chem. Medison, 1972. Р. 19.
161. Демченко Н.В., Кузнецова А.Г., Соболевский М.В., Туркельтауб Г.Н., Прибылко А.М., Шилкова Е.А. Черкассы, 1987. с. – Деп. в ОНИИХТЭХим 13.07.87. № 957хп.

Macrokinetics of Hydrolytic Polycondensation of Organochlorosilanes (Review)

P. V. Ivanov

Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – This work is a first publication summarizing the results of studies of the effect of macroscopical factors on the direction of hydrolytic polycondensation of organochlorosilanes and the composition of products. We included in this review the results of investigation of macrokinetics of the process in question and the published data from which necessary information can be obtained. The effect of such factors as intensity of mixing of the components of reaction system, the order in which the reagents are introduced, phase and aggregative states of the reaction system are considered. The review also contains information on the following questions: determination of the reacting phase and the zone in which the reaction occurs, finding the sections of conode lines corresponding to phase quasi-equilibrium, first results of numerical analysis (UNIFAC method) of the problem of quasi-equilibrium between the phases. In the initial stages, the reaction of hydrolytic polycondensation of organochlorosilanes is heterogeneous as it follows from the limited mutual solubility of water and organochlorosilanes. Under these conditions, in those parts of the reaction system which contain organic components and also at the interfacial boundary, the reaction proceeds via the mechanism of partial hydrolysis. It was shown that in this case the growth of siloxane chains begins as reaction of heterofunctional polycondensation of organochlorosilanes and products of hydrolysis. Therefore, the reaction of heterofunctional polycondensation is the main mechanism which determines the composition of products formed at the initial stages of the reaction of hydrolytic polycondensation of organochlorosilanes. The extent of this reaction is the main parameter in terms of which one can describe formation of organosilanol, organocyclosiloxanes, branched organopolysiloxanes, as well as gel formation.