

УДК 541(128 + 64):547.245

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА АЛКОКСИДА КРЕМНИЯ
В УСЛОВИЯХ ЩЕЛОЧНОГО КАТАЛИЗА**

© 1995 г. В. А. Сви́дский, В. С. Клименко, А. И. Пинчук, С. В. Клименко, Л. В. Ищенко

*Киевский политехнический институт.**252056 Киев, пр. Победы, 37*

Поступила в редакцию 06.06.94 г.

Изучено влияние основных параметров гидролиза на состав и структуру первичных форм диоксида кремния, полученных из его алкоксида в условиях щелочного катализа. Установлены области соотношения реакционных партнеров вода : алкоксид, в которых характер образующихся продуктов подчиняется общим закономерностям для большинства изученных растворителей. Полученные данные позволяют прогнозировать характер первичных форм диоксида кремния в зависимости от количественного соотношения вода : алкоксид и природы органических растворителей трех различных классов.

Характер первичных форм диоксида кремния, получаемых гель-золь-методами, является определяющим фактором в технологии получения функциональной керамики, сорбентов и покрытий различного целевого назначения. С точки зрения реакционной способности образующихся форм особенно важным является содержание в их составе структурных силанольных групп. Реакционная способность последних обеспечивает возможность сополиконденсации кремниевых кислот с гидроксидами различных элементов, что является ключевым моментом при создании материалов на основе смешанных оксидов по золь-гель-технологии [1].

Для прогнозирования состава и свойств первичных форм диоксида кремния, получаемых в условиях щелочного катализа из его алкоксидов, было проведено изучение их характера в широком диапазоне основных параметров гидролиза – природы реакционной среды и молярного отношения $\nu = [H_2O] : [алкоксид]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил промышленный аналог алкоксида кремния – этилсиликат-40, как наиболее соответствующий целевому назначению. Органические растворители брали с учетом их различия по химической природе, физическим свойствам и участию в протолитических реакциях замещения этоксильных групп у атома кремния (протоноакцепторные – этанол, изопропанол, этилцеллозоль, протонодонорный – ацетон).

Отношение ν варьировали в пределах 2.5 - 16.0 моль/моль. Значение остальных параметров синтеза сохраняли постоянным.

В работе использовали методы ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа.

ИК-спектроскопию проводили по изменению полосы при 1385 см^{-1} , характеризующей деформационные колебания связи C–H этоксильных групп, а также группы полос в области $2800 - 2990\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи C–H), по которым судили о наличии органической компоненты [2, 3].

Изменения в полисилоксановом скелете оценивали по полосе в области $1000 - 1200\text{ см}^{-1}$, характеризующей антисимметричные валентные колебания силоксановой связи Si–O–Si [4]. Совместное рассмотрение полосы в области $3200 - 3600\text{ см}^{-1}$ и полосы при 960 см^{-1} позволило судить о наличии силанольных групп в продуктах синтеза [5].

Исследования выполняли на приборе "Specord IR-75".

Термический анализ осуществляли на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. Нагревание объектов проводили на воздухе со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении выхода SiO_2 в зависимости от условий его получения при одинаковых отношениях ν установлено, что влияние каждого из взятых растворителей имеет свои особенности. Так, при гидролизе алкоксида в этилцеллозолье содержание SiO_2 в продуктах реакции растет параллельно с увеличением молярного отношения ν во всем изученном интервале от 2.5 до 16.0 моль/моль: рост составляет 18.38 мас. % по отношению к минимальному значению при отношении $\nu = 2.5$ моль/моль.

Потеря массы первичных форм диоксида кремния, синтезированных в условиях щелочного катализа

Среда гидролиза	ν , моль/моль	Выход SiO ₂ , мас. %	Общая потеря массы, мас. %	Потеря массы (мас. %) в интервале температур		
				20 - 200°C	200 - 600°C	600 - 1000°C
Этилцеллозольв	2.5	71.06	28.94	3.13	24.73	1.08
	4.0	80.35	19.65	4.18	14.00	1.47
	8.0	87.49	12.51	1.72	9.81	0.98
	16.0	89.44	10.56	0.86	8.72	0.98
Этанол	2.5	82.37	17.63	5.39	9.06	3.18
	4.0	86.20	13.80	6.84	5.47	1.49
	8.0	86.90	13.10	7.37	4.64	1.09
	16.0	86.47	13.53	4.35	8.33	0.85
Изопропанол	2.5	85.47	14.53	2.68	10.14	1.71
	4.0	90.53	9.47	3.74	4.36	1.37
	8.0	91.76	8.24	3.64	3.15	1.45
	16.0	90.10	9.90	4.77	3.91	1.22
Ацетон	2.5	79.84	20.16	2.65	16.54	0.96
	4.0	92.11	7.89	3.35	3.35	1.19
	8.0	93.85	6.15	3.45	2.09	0.61
	16.0	93.35	6.65	3.63	2.30	0.72

В среде остальных растворителей выход SiO₂ проходит через максимум при отношении $\nu = 8.0$ моль/моль (таблица).

По сравнению с кислотно-щелочным катализом содержание SiO₂ в продуктах реакции, полученных в среде ацетона, этанола, изопропанола и этилцеллозольва возрастает в среднем на 11.88; 0.39; 0.55 и 20.56 мас. % соответственно [6].

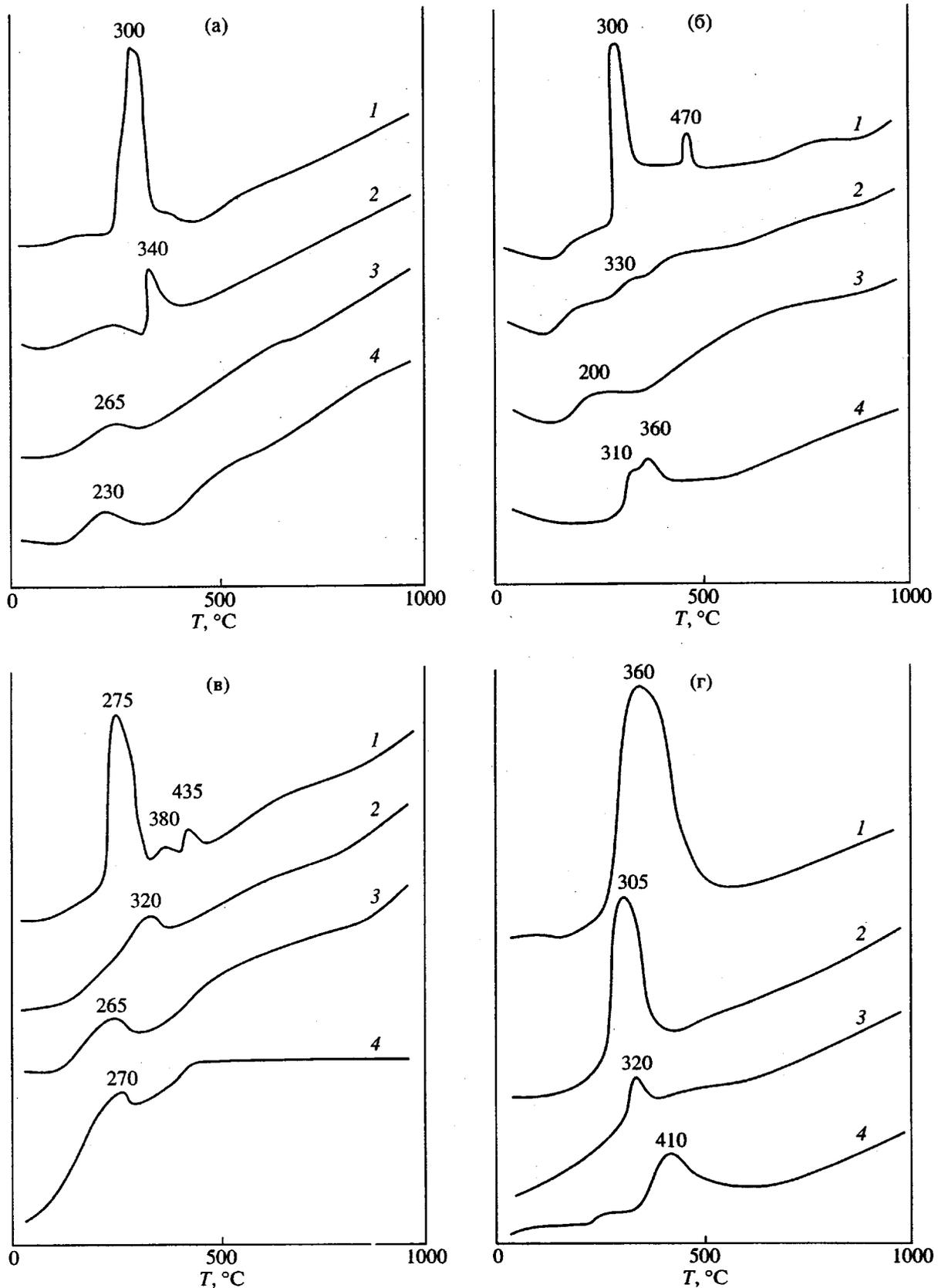
Характер продуктов гидролиза определяется природой реакционной среды и молярным отношением ν . Состав продуктов, полученных в ацетоне и этилцеллозольве, является значительно более однородным, чем полученный в низших спиртах. Это отчетливо прослеживается на кривых ДТА (рисунок).

Так, на кривых ДТА продуктов, полученных в этаноле ($\nu = 2.5$ моль/моль), кроме эндоэффекта в области 100 - 120°C присутствуют два четких экзоэффекта при 300 и 370°C, которые свидетельствуют о наличии в составе продуктов как минимум двух групп соединений, имеющих близкий химический состав и представленных, вероятно, соответственно температурам их термодеструкции низко- и высокомолекулярными полиорганоксисилоксанами. Увеличение отношения ν до 4.0 и 8.0 моль/моль вызывает резкое понижение интен-

сивности экзоэффектов. Потери массы в области 200 - 600°C (удаление этоксильных групп) также уменьшается. Это соответствует общепринятой схеме, согласно которой с увеличением количества воды степень гидролиза алкоксидов возрастает. Соответственно в продуктах гидролиза повышается содержание поликремниевых кислот.

С увеличением длины алкильного радикала растворителя (изопропанол) состав образующихся продуктов усложняется. Это обнаруживается по появлению на кривых ДТА трех экзоэффектов: интенсивного при 275°C и двух слабых при 380 и 435°C.

Замена реакционной среды на ацетон или этилцеллозольв, напротив, приводит к образованию более однородных продуктов, различающихся, судя по температурным максимумам на кривых ДТА, лишь молекулярной массой входящих в их состав полиэтоксисилоксанов. При этом динамика изменения органической компоненты (этоксильных групп) в составе продуктов, полученных в ацетоне, аналогична предыдущим. В этилцеллозольве содержание органической компоненты в составе образующихся продуктов понижается в сторону высоких разбавлений во всем интервале отношения ν от 2.5 до 16.0.



Дифференциально-термический анализ первичных форм диоксида кремния, полученных в среде ацетона (а), этанола (б), изопропанола (в), этилцеллольва (г) при молярных соотношениях вода : алкоксид = 2.5 (1); 4.0 (2); 8.0 (3) и 16.0 (4).

Сравнительный анализ ИК-спектров показывает, что с увеличением количества воды интенсивность основной полосы поглощения в области $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ возрастает независимо от природы реакционной среды. Ее максимум фиксируется при 1093 см^{-1} и соответствует пространственным силоксановым структурам [7]. При значении $v = 16.0$ моль/моль эта полоса сужается, приобретая характерную заостренную форму, являющаяся практически одинаковой независимо от реакционной среды. Это указывает на идентичность химического строения образующихся при таком отношении v продуктов, состав которых приближается к чистому диоксиду кремния. Высокая оптическая прозрачность объектов, а также стабильность полос в области $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$ и при 960 см^{-1} (независимо от длительности высушивания образцов) позволяют считать, что гидролиз алкоксида в условиях щелочного катализа приводит к образованию продуктов, содержащих значительное количество структурных силанольных групп, не участвующих в процессах поликонденсации. На это указывает и потеря массы, которая продолжается вплоть до 800°C , при весьма незначительном содержании этоксильных групп, термодеструкция которых завершается в основном до $500 - 550^\circ\text{C}$.

Анализ спектральных данных также показывает, что с увеличением v до 8.0 моль/моль содержание органической компоненты в составе образующихся продуктов понижается, а до 16.0 моль/моль – возрастает. Об этом свидетельствует характер изменения интенсивности полос поглощения в области $2800 - 2990 \text{ см}^{-1}$ и при 1385 см^{-1} .

Этилсиликат состоит из тетраэтоксисилана и продуктов его частичного гидролиза разной степени конденсации, поэтому можно предположить, что в условиях щелочного гидролиза в системе одновременно протекает ряд последовательно-параллельных реакций интер- и интрамолекулярной перегруппировки связей Si-O-Si и Si-O-C вплоть до образования диоксида кремния, как это было показано в работах, посвященных синтезу алкоксисиланов и силоксанов [8]. Известно также, что щелочной гидролиз тетраэтоксисилана протекает с образованием этерифицированных, твердых нерастворимых поликремниевых кислот и процесс является гетерогенным [9]. Это же наблюдается и в условиях опыта по быстрому образованию твердой высокодисперсной фазы.

Вероятно, быстрый переход реакции из гомогенной в гетерогенную приводит к блокировке в продуктах значительного количества не успевших вступить в реакцию конденсации силанолов, а также небольшого количества низко- и высокомолекулярных полиорганоксисилоксанов. Особенно если реакция проводится при высоких отношениях v . В условиях опыта соотношение низко- и высоко-

молекулярных полиорганоксисилоксанов, а также содержание силанольных групп регулируется природой реакционной среды и отношением v (остальные параметры сохраняли постоянными).

Присутствие в реакционной системе органических растворителей оказывает активное влияние на гидролиз, а также на протекание последующих реакций поликонденсации.

Известно, например, что этиловый спирт понижает активность воды в реакционной смеси, в результате чего гидролиз алкоксисилана происходит не полностью [10]. Можно считать, что аналогичное влияние оказывают и другие растворители, как это было установлено нами ранее [11].

Другим решающим фактором является отношение исходных веществ v . В изучаемых системах с участием ацетона, изопропанола и этанола реакция гидролиза наиболее полно протекает в области отношения $v = 8.0$ моль/моль, где выход диоксида кремния является максимальным. С ростом v до 16.0 моль/моль степень гидролиза алкоксида, вопреки общепринятой схеме, уменьшается. Это находит свое отражение в увеличении потерь массы (понижение выхода SiO_2) и подтверждается данными ИК-спектроскопии. Имеющиеся различия являются слагаемыми целого ряда факторов: донорно-акцепторного взаимодействия в системе алкоксид-вода-органический растворитель, геометрией (длиной и разветвленностью) его молекулы, степенью диссоциации катализатора и т.д. Характер продуктов определяется конкретными условиями их получения.

Полученные данные позволяют прогнозировать характер образующихся продуктов в зависимости от соотношения исходных веществ и природы алкоксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабанова Н.А., Силос И.В., Голубева Е.В., Коновалов Е.А., Захаров А.П. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 145.
2. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
3. Юрченко Э.Н., Меркульева Л.Е., Танкевич Б.Ш. // Литейное производство. 1970. № 4. С. 44.
4. Naaland D.M., Brinker C.J. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1984. V. 32. P. 267.
5. Nogami M., Moriya Y. // J. Non. Cryst. Solids. 1979. V. 48. P. 359.
6. Свидерский В.А., Клименко В.С., Полищук В.Н., Клименко С.В. // Укр. хим. журн. (в печати).
7. Штендинг Л.Н., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1806.
8. Воронков М.Г. // Журн. общ. химии. 1959. № 3. С. 907.
9. Воронков М.Г., Жагата Л.А. // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. № 11. С. 2551.

10. Hulinsky V., Satava V., Pilarova I. // Sklar a keramik. 1989. V. 39. № 4. С. 110. 11. Клименко В.С., Кулик Л.А., Ващинская В.В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 11. С. 1247.

Base-Catalyzed Hydrolysis of Silicon Alkoxide

V. A. Sviderskii, V. S. Klimenko, A. I. Pinchuk, S. V. Klimenko, and L. V. Ishchenko

*Kiev Polytechnical Institute
pr. Pobedy 37, Kiev, 252056 Ukraine*

Abstract – The effect that the main hydrolysis parameters have on the composition and structure of primary silica species formed upon base-catalyzed hydrolysis of silicon alkoxide was studied. The range of water-to-alkoxide ratios, in which the regularities for the formation of reaction products are common for the majority of the solvents studied, was established. Organic solvents of three types were studied. On the basis of the data obtained, a conclusion that the characteristics of primary silica species as dependent on the water-to-alkoxide ratio and the organic solvent may be reached.