

УДК 541.64:547.245:542.954

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ОКТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА ПРИ КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ

© 2004 г. Н. С. Плеханова\*, В. В. Иванов\*\*, В. М. Копылов\*\*, В. В. Киреев\*

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений”  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 28.05.2003 г.

Принята в печать 29.09.2003 г.

Методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , ГЖХ, титрованием по Фишеру и ГПХ исследована гидролитическая поликонденсация октилтриэтоксисилана. Установлено, что при проведении реакции в этиловом спирте с использованием в качестве катализатора соляной кислоты скорость гидролиза по этоксигруппам превосходит скорость поликонденсационных процессов. Молекулярная масса олигомерных продуктов гидролитической поликонденсации достигает максимального значения при мольном соотношении вода : октилтриэтоксисилан = 1.5.

### ВВЕДЕНИЕ

Органоалкоксисиланы широко используют для получения покрытий [1], в качестве компонентов электролитов [2], адгезивов [3], сшивающих агентов [4, 5], гидрофобизаторов для стекла, строительных и текстильных материалов [6–8].

Практическое применение органоалкоксисиланов связано с их способностью взаимодействовать с гидроксильными группами различных материалов и подвергаться гидролитической поликонденсации (ГПК) в присутствии воды, превращаясь в полиорганосилоксаны. ГПК органоалкоксисиланов может проходить без катализатора, но, как правило, для ускорения реакции используют катализаторы нуклеофильного или электрофильного типа. Нуклеофильными катализаторами могут служить амины, гидроксиды и силаноляты или силоксаноляты щелочных металлов; электрофильными – кислоты Льюиса, органические или неорганические кислоты. Скорость ГПК органоалкоксисиланов уменьшается с увеличением размеров заместителей у атома кремния, включая аллоксигруппы [9–11]. При кислотном катализе с повышением электроноакцепторных свойств заместителя у атома кремния скорость ГПК замедляется, а при щелочном возрастает [9, 12].

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

Изучение ГПК органоалкоксисиланов проводили методами спектрометрии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , эксклюзационной [13, 14] и газовой хроматографии [15]. В работе [16] был рассмотрен процесс ГПК тетраэтоксисилана (**ТЭОС**), метилтриэтоксисилана (**МТЭС**), фенилтриэтоксисилана (**ФТЭС**). Найдено, что скорость гидролиза МТЭС намного больше, чем ТЭОС и ФТЭС. Скорости поликонденсации продуктов гидролиза ТЭОС и МТЭС сопоставимы, а ФТЭС намного ниже. В работе [17] исследована кинетика ГПК октилтриэтоксисилана (**ОТЭС**) на поверхности раздела вода–декан методом изменения межфазного натяжения. Были определены константы скорости реакций гидролиза и поликонденсации ОТЭС.

В настоящее время ОТЭС является наиболее перспективным органоалкоксисиланом для использования в качестве гидрофобизатора [18–20]. Для определения оптимальных условий использования ОТЭС необходимо исследование процессов его ГПК в различных условиях. Однако имеющихся в литературе данных по исследованию процессов, протекающих при гидролизе и поликонденсации ОТЭС, недостаточно. В связи с этим в настоящей работе изучена гидролитическая поликонденсация ОТЭС при электрофильном катализе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ОТЭС:  $T_{\text{кип}} = 98^\circ\text{C}/266 \text{ Па}$ ,  $n_D^{20} = 1.416\text{--}1.418$ ,  $d_4^{20} = 0.88$ , производство Общества с ограниченной ответственностью "Пента-91".

Гидролитическую поликонденсацию ОТЭС проводили в среде 93%-ного этанола при  $30^\circ\text{C}$  с добавлением соляной кислоты (36.5%) в качестве катализатора. Контроль за ней осуществляли методом ГЖХ с использованием *n*-ксилола в качестве внутреннего стандарта; хроматограф ЛХМ-80, колонка  $2000 \times 4 \text{ мм}$ , неподвижная фаза SE-30 на силанизированном Chromosorb-W, газ-носитель гелий.

Содержание воды в реакционной смеси находили методом кулонометрического титрования реагентом Фишера (ГОСТ 24614-81) на приборе "Титрокулон". Для уменьшения влияния побочных реакций (взаимодействие Si-OH с метанолом) применяли метод графической экстраполяции кривых титрования.

Исследование реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  проводили на приборе "Bruker AM-360" с рабочей частотой 360.13 МГц.

Параметры ММР продуктов ГПК определяли методом ГПХ на гель-хроматографе фирмы "Knauf", стирогелевые колонки "Shodex", детектор рефрактометрический, растворитель толуол, калибровка по полистиролу.

ГПК проводили следующим образом.

В круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, смешивали 50 г ОТЭС и 5 г *n*-ксилола. К смеси добавляли 15 мл 93%-ного этанола. Реакционную смесь термостатировали при  $30^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании. Затем добавляли заданное количество воды в расчете 0.4–3.0 моль на моль ОТЭС (с учетом воды, содержащейся в этиловом спирте) и рассчитанное количество концентрированной соляной кислоты для обеспечения ее концентрации 0.03 моль/л. Через определенные промежутки времени отбирали пробу и проводили анализ методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , ГЖХ и титрованием по Фишеру.

ГПК и исследование продуктов реакции осуществляли также с вводом 0.8 моля воды на моль

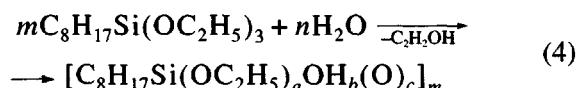
ОТЭС (с учетом воды, содержащейся в этиловом спирте) и различных количеств соляной кислоты, обеспечивающих ее концентрацию в пределах 0.001–0.003 моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическая поликонденсация ОТЭС включает стадии гидролиза с образованием силанолов и их поликонденсации с образованием силоксанов:



Общая схема гидролитической поликонденсации ОТЭС может быть представлена следующим образом:



Как видно из схемы (1), максимальный расход трех молекул воды на молекулу ОТЭС будет наблюдаться при гидролизе трех этоксигрупп. За счет расходования силанольных групп по схеме (2) расход воды уменьшается до 1.5 моля на моль ОТЭС. При проведении гидролиза с содержанием воды более чем 1.5 моля воды на моль ОТЭС возможно образование избыточных силанольных групп. В этом случае содержание воды вначале может уменьшаться за счет гидролиза этоксигрупп, а затем возрастать вследствие конденсации силанольных групп по схеме (2).

Исследование гидролитической поликонденсации ОТЭС при выбранных мольных соотношениях вода : ОТЭС = 1.5 и меньше и концентрации HCl, равной 0.03 моль/л, показало последовательное уменьшение содержания воды во времени (рис. 1). При соотношении вода : ОТЭС = 2.0 и 3.0 содержание воды быстро падает вначале, а затем начинает возрастать во времени (рис. 1).

Так, например, для мольного соотношения вода : ОТЭС = 0.8 в течение первых 15 мин конверсия воды составляет 94%, а через 24 ч – 97.9%. В то же время, согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$ , расход воды на отщепление этоксигрупп составляет 70% в течение первых 15 мин и 97.9% через 24 ч. Это



Рис. 1. Изменение содержания воды при гидролитической поликонденсации ОТЭС.  $[HCl] = 0.03$  моль/л, мольное соотношение вода : ОТЭС = 0.32 (1), 0.40 (2), 0.60 (3), 0.80 (4) и 1.00 (5).

свидетельствует о том, что реакция гидролиза по схеме (1) протекает быстрее, чем реакции поликонденсации по схемам (2) и (3).

Для мольного соотношения вода : ОТЭС = 3.0 в течение первых 15 мин содержание воды от исходного количества составляет 42.6%, через 24 ч – 48.3% и через 14 суток ~50.0%. Высокое остаточное содержание воды при соотношении вода : ОТЭС = 2.0 и 3.0 показывает, что в выбранных условиях процессы поликонденсации проходят до глубоких степеней.

Определение содержания ОТЭС методом ГЖХ показало, что основная его часть, как и вода, вступает в реакцию в течение первых 15 мин (рис. 2а). Оставшаяся часть ОТЭС постепенно

расходуется за счет участия в реакциях гидролиза и поликонденсации с образованием олигосилоксанов. ОТЭС исчезает в продуктах реакции при отношении вода : ОТЭС  $\geq 0.8$ . При меньших соотношениях ОТЭС остается, и его количество тем выше, чем меньше соотношение вода : ОТЭС (рис. 2а).

Анализ спектров ЯМР  $^{29}Si$  продуктов ГПК через 26 суток при мольных соотношениях вода : ОТЭС = 0.32 и 0.40 показал, что реакционная смесь включает ОТЭС с хим. сдвигом атомов кремния  $\delta_{Si} = -45.0$  м.д., 1,1,3,3-тетраэтокси-1,3-диоктилдисилоксан (димер) с хим. сдвигом атомов кремния  $\delta_{Si} = -52.9$  м.д. и 1,1,3,5,5-пентаэтокси-1,3,5-триоктилтрисилоксан (тример) с хим. сдвигом концевых атомов кремния  $\delta_{Si} = -53.2$  м.д. и серединных атомов кремния  $\delta_{Si} = -61.2$  м.д. При соотношении вода : ОТЭС = 0.6 наряду с указанными выше продуктами в реакционной смеси присутствуют мультиплетные сигналы атомов кремния более сложных продуктов ГПК с хим. сдвигом  $\delta_{Si} = -50.3...-50.8$  м.д. и  $\delta_{Si} = -59.1...-60.0$  м.д. Еще более сложная картина в спектрах наблюдается при дальнейшем увеличении мольного соотношения вода : ОТЭС.

Анализ продуктов ГПК методом ГЖХ подтвердил присутствие димера, который был также идентифицирован масс-спектрометрически. С использованием метода ГЖХ, интегральных интенсивностей сигналов кремния в спектрах ЯМР  $^{29}Si$  и масс-спектроскопии была определена зависимость содержания димера от времени при различных мольных соотношениях вода : ОТЭС (рис. 2б). Как видно из рис. 2б и результатов определения состава

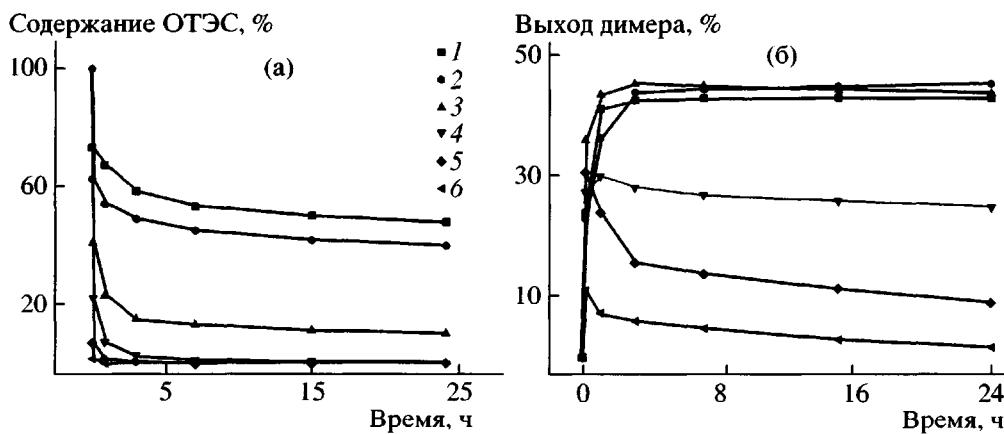


Рис. 2. Изменение содержания ОТЭС (а) и выхода димерного силоксана (б) в процессе ГПК.  $[HCl] = 0.03$  моль/л, мольное соотношение вода : ОТЭС = 0.32 (1), 0.40 (2), 0.60 (3), 0.80 (4), 1.00 (5) и 1.20 (6).

продуктов ГПК через 26 суток (табл. 1), содержание димера при всех соотношениях вода : ОТЭС проходит через максимум. Наибольшее содержание димера в реакционной смеси наблюдается при использовании 0.3–0.6 моля воды на моль ОТЭС. При этом его количество достигает максимального значения в течение 3 ч. При увеличении соотношения вода : ОТЭС до 0.8–1.2 моль/моль ОТЭС выход димерного продукта быстро достигает максимального значения в течение первого часа и далее постепенно понижается до его полного исчезновения. Уменьшение содержания димера во времени указывает на то, что димерные продукты участвуют в реакции поликонденсации наряду с ОТЭС. При использовании воды выше 1.2 моль/моль ОТЭС димер на начальной стадии гидролиза отсутствует.

Исследование спектров ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов ГПК показало присутствие в спектре сигналов протонов в виде двух триплетов при 0.73 и 0.46 м.д., соответствующих хим. сдвигам групп  $\text{CH}_3$  в этаноле и этоксигруппах, а также двух квартетов в области 3.7 и 3.5 м.д., отвечающих хим. сдвигам групп  $\text{CH}_2$  в этаноле и этоксигруппах, мультиплетных сигналов протонов в области 1.0–1.2 м.д., относящихся к хим. сдвигам группы  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Сигналы протонов внутреннего эталона – *n*-ксилола находятся в области 6.9 м.д., отвечающей хим. сдвигу протонов ароматического кольца и 2.1 м.д., отвечающей протонам метильной группы. На основании интегральных интенсивностей сигналов протонов продуктов реакции и эталона было определено содержание этоксигрупп в продуктах ГПК. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных по количеству воды и этоксигрупп в продуктах реакции был проведен расчет содержания гидроксильных групп, который также представлен в табл. 2.

Как видно, на начальной стадии гидролиза силанольные группы присутствуют в реакционной смеси при любых соотношениях вода : ОТЭС. Использование большего количества воды для гидролиза этоксигрупп приводит к увеличению содержания силанольных групп. Однако вследствие протекания процессов поликонденсации концентрация силанольных групп падает, и через 24 ч они присутствуют в очень незначительных количествах.

Таблица 1. Состав продуктов ГПК через 26 суток

Мольное отношение вода : ОТЭС	Содержание в реакционной смеси, %		
	ОТЭС	димера	тримера
0.32	40.0	42.9	17.1
0.40	25.0	38.2	21.8
0.60	6.0	29.9	37.4

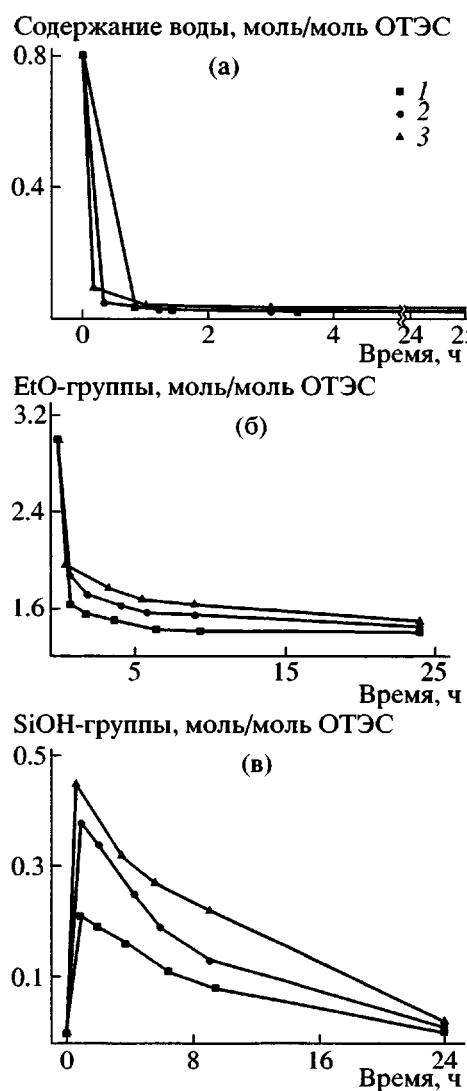
Таблица 2. Содержание этокси- и силанольных групп в продуктах гидролитической поликонденсации ОТЭС и остаточной воды в реакционной смеси

Мольное отношение вода : ОТЭС	Содержание в гидролизате, моль/моль исходного ОТЭС		
	остаточной воды	этоксигрупп	Si-OH-групп
Время ГПК 3 ч			
0.4	0.01	2.39	0.18
0.8	0.02	1.60	0.16
1.5	0.19	0.75	0.37
2.0	0.44	0.22	0.34
3.0	1.30	0.06	0.46
Время ГПК 24 ч			
0.4	0	2.21	–
0.8	0.02	1.40	–
1.5	0.19	0.35	–
2.0	0.49	0.10	–
3.0	1.45	0.05	–

Таблица 3. Параметры ММР продуктов гидролитической поликонденсации ОТЭС

Мольное отношение вода : ОТЭС	Фракция продуктов ГПК	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
0.4	–	570	700	1.23
0.8	–	900	1020	1.13
1.5	Объединенная*	800	1100	1.36
	Из верхнего слоя	560	770	1.38
	Из нижнего слоя	950	1250	1.32

\* ММ были найдены после растворения обеих фракций в толуоле.



**Рис. 3.** Изменение содержания воды (а), этоксигрупп (б) и силанольных групп (в) в процессе гидролитической поликонденсации ОТЭС. Мольное соотношение вода : ОТЭС = 0.8, концентрация соляной кислоты 0.03 (1), 0.003 (2) и 0.001 моль/л (3).

Влияние концентрации катализатора и времени ГПК на изменение содержания этоксигрупп и групп Si—OH при мольном соотношении вода : ОТЭС = 0.8

в зависимости от концентрации соляной кислоты (0.001–0.03 моль/л) представлено на рис. 3. Как следует из рисунка, в течение первых 15 мин в реакцию вступают 88–95% воды и 65–85% этоксигрупп соответственно. Максимальное содержание силанольных групп (рис. 3в) наблюдается при низких концентрациях соляной кислоты. В течение суток силанольные группы постепенно расходуются, что свидетельствует о завершении конденсационных процессов.

При гидролитической поликонденсации ОТЭС до соотношения вода : ОТЭС = 1.3 образуются прозрачные гомогенные растворы силоксанов. Дальнейшее увеличение соотношения вода : ОТЭС сопровождается образованием двух фаз, не смешивающихся друг с другом.

Для анализа продуктов гидролитической поликонденсации ОТЭС, был использован метод ГПХ (табл. 3). С повышением мольного соотношения вода : ОТЭС молекулярная масса силоксанов возрастает и достигает максимального значения при соотношении вода : ОТЭС = 1.5. Исследование состава двухфазного продукта ГПК при соотношении вода : ОТЭС = 1.5 показало, что верхний слой представляет собой водно-спиртовой раствор низкомолекулярной фракции силоксанов, а нижний слой – более высокомолекулярную фракцию силоксанов. В целом продукты являются олигосилоксанами с относительно невысокой молекулярной массой ( $M_w = 650$ – $1250$ ) с этокси- и гидроксигруппами у атома кремния.

На основе полученных данных были рассчитаны составы образующихся продуктов, которые приведены в табл. 4.

**Таблица 4.** Брутто-формулы продуктов гидролитической поликонденсации ОТЭС

Мольное отношение вода : ОТЭС	Брутто-формулы продуктов при продолжительности ГПК		Средняя степень полимеризации конечных продуктов $\bar{n}$ **
	3 ч	24 ч	
0.4	$[C_8H_{17}Si(OEt)_{2.39}(OH)_{0.18}(O)_{0.21}]_n$	$[C_8H_{17}Si(OEt)_{2.21}(O)_{0.4}]_n$	2.84
0.8	$[C_8H_{17}Si(OEt)_{1.6}(OH)_{0.16}(O)_{0.62}]_n$	$[C_8H_{17}Si(OEt)_{1.4}(O)_{0.8}]_n$	4.70
1.5*	$C_8H_{17}Si(OEt)_{0.75}(OH)_{0.37}(O)_{0.94}]_n$	$[C_8H_{17}Si(OEt)_{0.35}(O)_{1.33}]_n$	6.18

\* Для объединенной фракции.

\*\* Значение  $\bar{n}$  получено делением  $M_w$  олигомеров (табл. 3) на ММ брутто-формулы соответствующих продуктов после 24 ч ГПК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smhmidt H., Seiferling B. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1989. V. 73. P. 739.
2. Ravaine D., Seminel A., Charbouillot Y., Vincent M. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 82. P. 210.
3. Huang H.H., Wilkes G.L., Carlson J.G. // Polymer. 1989. V. 30. № 11. P. 2001.
4. Hoh K.P., Ishida H., Koenig J.L. // Polym. Compos. 1990. V. 11. P. 121.
5. Serier A., Paskault J.P., Lam T.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 7. P. 1225.
6. Yoshinori Akamatsu, Kensuke Makita, Hiroshi Inaba, Tsutomu Minami. // Thin Solid Films. 2001. V. 389. P. 138.
7. Narula D., Stark L. Eur. Pat. 0552874. 1993.
8. Stark-Kasley L.A., Popa P.J., Gentle T. M., Hauenstein D.E., Kennan L.D. Pat. 5421866 USA. 1995.
9. Mizuno T., Phalipoou J., Zarzucki J. // Glass Technol. 1985. V. 26. P. 39.
10. Mehrotra R.C. // Non-Cryst. Solids. 1988. V. 100. P. 1.
11. Andrianov K.A. // Organic Silicon Compounds. Moscow: State Scientific Publishing House for Chemical Literature, 1995.
12. Surivet F., Lam T.M., Pascault J.P., Pham Q.T. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4309.
13. Vainrub A., Devreux F., Boilet J.P., Chaput F., Sarkar M. // Mater. Sci. Eng B. 1996. V. 37. P. 197.
14. Heenan D.M., Friberg S.E., Sjöblom J., Farrington G.C. // J. Solution Chem. 1998. V. 27. № 12. P. 1123.
15. Izumi K., Tanaka H., Uchida Y., Tohge N., Minami T. // J. Mater. Sci. Lett. 1993. V. 12. P. 724.
16. Sugahara Y., Inoue T., Kuroda K. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 1. P. 53.
17. Lindberg R., Sjöblom J. // J. Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects. 1998. V. 135. P. 53.
18. Be A., Liles D.T., Wilhehni F.G.P. Pat. 5919296 USA. 1999.
19. Chen M.J., Chaves A. Pat. 5393330 USA. 1995.
20. Schamberg E., Koerner G., Fritsch H., Grasse M., Sucker R. Pat. 5091002 USA. 1992.

**Hydrolytic Polycondensation of Octyltriethoxysilane Catalyzed by Acids****N. S. Plekhanova\*, V. V. Ivanov\*\*, V. M. Kopylov\*\*, and V. V. Kireev\***

\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

\*\*Federal State Unitary Enterprise,  
State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

**Abstract**—The hydrolytic polycondensation of octyltriethoxysilane was investigated using  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, gas liquid chromatography, gel permeation chromatography, and the Fischer titration. It was established that when ethanol is used as a solvent and hydrochloric acid is employed as a catalyst, the rate of hydrolysis through ethoxy groups exceeds the rate of polycondensation processes. The molecular mass of oligomeric products of hydrolytic polycondensation attains the maximum value at the molar ratio of water : octyltriethoxysilane = 1.5.