

УДК 678.842:542.951

Н.Я. Кузьменко, А.Н. Кузьменко

МЕТОД РАСЧЕТА УСРЕДНЕННОЙ СУММАРНОЙ ФОРМУЛЫ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ АЛКИЛ-, АРИЛТРИХЛОР- И ТЕТРАХЛОРСИЛАНОВ

(Украинский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ukrphs@ua.fm

Разработан метод расчета усредненной суммарной формулы олигомерных продуктов, образующихся при гидролитической этерификации алкил-, арилтрихлор- и тетрахлорсиланов. Эта методика облегчает использование таких продуктов в реакциях синтеза новых соединений и трактовку свойств полимерных материалов на их основе.

Ключевые слова: силаны, гидролитическая этерификация, усредненная суммарная формула

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

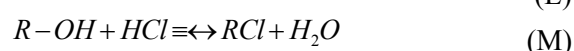
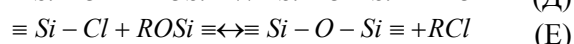
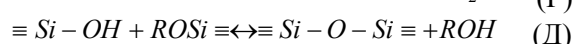
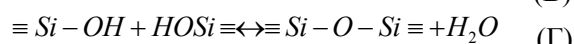
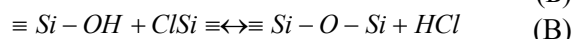
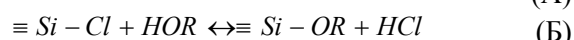
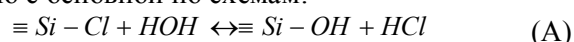
Индивидуальные соединения ортокремниевой кислоты (хлор-, алкокси-, гидрид-, гидрокси- и др.) широко используют в реакциях перетерификации, как с целью получения самих эфиров ортокремниевой кислоты, так и продуктов полного или частичного замещения в них алкоксигрупп на функциональные группы другого типа; при получении олигомерных смол, линейных или сшитых полиорганосилоксанов [1-3].

Причем, рассчитать формулу конечного, особенно олигомерного, продукта реакции, например, при гидролитической этерификации моно- или дифункциональных мономеров практически не составляет труда, определив предварительно их молекулярную массу и процент массовых концевых функциональных групп.

При использовании в таких реакциях тетра- или трехфункциональных мономеров задача становится чрезвычайно затруднительной, поскольку, наряду с основной реакцией, одновременно протекают и ряд других, побочных, которые приводят к получению смеси трудноразделимых продуктов. Да и сами такие продукты отличаются между собой не только длиной цепи, а и структурой звеньев, входящих в молекулу, их строением и соотношением таких звеньев, в зависимости от глубины протекания реакций.

Поскольку в используемых исходных мономеров связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ поляризованы [1], то, как на стадии синтеза исходных, например, эфиров, в реакторе, при фильтрации «сырца» от солянокислой соли, при последующей дистилляции или вакуумдистилляции, так и при фасовке готового

продукта в тару и при хранении при контакте с влагой воздуха могут иметь место ряд побочных реакций, протекающих одновременно и параллельно с основной по схемам:



и т.д., приводящие к олигомеризации и снижению выхода индивидуального целевого продукта – соответствующего алкоксипроизводного ортокремниевой кислоты. С повышением количества влаги, вступающей в контакт как с исходными, промежуточными, так и целевыми продуктами, доля и молекулярная масса образующихся олигомерных продуктов растет, если при использовании дифункциональных исходных мономеров в таком случае образуются:

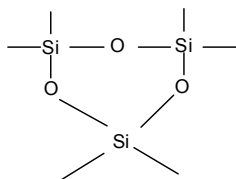
– или соединения линейного типа со стабильным составом элементарного повторяющегося звена в цепи;

– или циклические продукты разной величины цикла, которые при их выделении и последующем раскрытии цикла легко превращаются в линейные продукты того же состава, что и в первом случае.

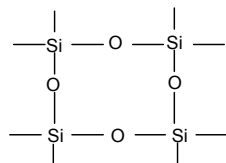
В случае использования в качестве исходных тетра- или трехфункциональных мономеров, процессы олигомеризации, по вышеприведенным реакциям, существенно усложняют структуры по-

лучаемых продуктов. Такие продукты уже не являются гомологическим рядом, а от целевого соединения отличаются не только молекулярной массой, но и структурой звеньев, входящих в олигомерную цепь (линейных, типа: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$;

внутримолекулярноциклизованных, типа:



лестничных, типа:



их количеством и соотношением, в зависимости от глубины протекающих в системе реакций гидролитической конденсации [4, 5].

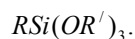
Доля структур последнего типа, с углублением процесса гидролитической поликонденсации растет, достигая максимума. Именно этот факт, наблюдаемый при гидролитической этерификации четырех- или трехфункциональных галогидных соединений кремния, вызвал затруднения в описании полученных олигомерных продуктов единой формулой, которая хорошо согласовывалась бы с экспериментальными данными.

В одной из работ [6], в таких случаях, для характеристики получаемых олигомерных продуктов гидролитической этерификации приводится суммарная формула, типа:

$$\left[\text{RSiO}_{\frac{3-x}{2}} (\text{OR}')_x \right]_n,$$

где $-\text{OR}'$ – остаток низкомолекулярного алифатического насыщенного спирта ряда $\text{C}_1\div\text{C}_4$; R – радикал (алкил - $\text{C}_1\div\text{C}_9$, арил-, винил-, 3,3,3'-трифторпропил и т.д.), у атома кремния или $-\text{OR}'$; x – коэффициент, характеризующий количество алкоксигрупп в звене; $\frac{3-x}{2}$ – коэффициент при атоме кислорода, характеризующий степень формирования в такой макромолекуле внутримолекулярноциклизованных и лестничных структур; n – количество элементарных звеньев в молекуле олигомера.

При $x=3$, а $n=1$ формула приобретает вид, характерный для индивидуального производного типа:



Однако нами не обнаружено ссылок на метод расчета коэффициентов « x » и « n » в приведенной усредненной формуле.

Поскольку получаемые олигомерные продукты и сами по себе представляют не меньший интерес, наряду с индивидуальными эфирами ортокремниевой кислоты (а в ряде случаев, с их использованием, получены полимерные материалы с более высокими характеристиками), разработка метода расчета таких коэффициентов, в суммарной формуле, является актуальной.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Условия гидролитической этерификации [соотношение $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$: этиловый спирт : вода, (в молях), температура и продолжительность процесса, условия выделения конечного продукта реакции и его характеристики] приведены в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим предлагаемый метод расчета коэффициентов « x » и « n » на примере гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана (ФТХС), с получением в качестве целевого продукта полифенилэтоксисилана (ПФЭС).

Для определения значений « x » и « n » в усредненной формуле, введем следующие условные обозначения:

- « x » – коэффициент при функциональной алкоксигруппе определенного типа (в нашем случае – при этоксигруппе);
- « $x \cdot n$ » – общее количество функциональных алкоксигрупп в молекуле олигомерного продукта (в нашем случае – этоксигрупп);
- « κ » – массовое процентное содержание функциональных алкоксигрупп (в нашем случае – этоксильных) в молекуле олигомерного продукта, найденное экспериментально, титрометрическим способом по методике [7];
- « A » – молекулярная масса повторяющегося элементарного звена в молекуле олигомерного продукта;
- « M » – молекулярная масса остатка функциональной алкоксигруппы (в нашем случае – этоксильной);
- « MM » – молекулярная масса выделенного олигомерного продукта, определенная эбуллиоскопическим, криоскопическим методами или полученная графическим путем (из предварительно найденных и построенных в виде калибровочного графика функциональных зависимостей: $MM=f(n_D^{20})$ или $MM=f(\kappa)$, в частности, для разных заместителей у атома кремния, приведенных в работах [4, 5]);
- « n » – усредненная степень поликонденсации выделенного олигомерного продукта.

На первом этапе рассчитаем значение показателя «*n*» из формулы:

$$n = \frac{MM}{A} \quad (1)$$

Теоретическое массовое процентное содержание функциональных алкоксигрупп (в нашем случае – этоксильных) в олигомерном продукте рассчитаем по формуле:

$$k = \frac{M' \cdot x \cdot n \cdot 100}{MM}, (\% \text{ масс.}) \quad (2)$$

а молекулярную массу повторяющегося элементарного звена в цепи олигомерного продукта по формуле:

$$A = M_{(C_6H_5)} + M_{(Si)} + M_{(O)} \cdot \left(\frac{3-x}{2} \right) + M' \cdot x \quad (3)$$

где $M_{(C_6H_5)}$, $M_{(Si)}$, $M_{(O)}$ – масса фенильного радикала атомов кремния и кислорода соответственно.

Например, для получаемого образца полифенилэтоксисилоксана, при гидролитической этерификации $C_6H_5SiCl_3$ водным этиловым спиртом определенной концентрации:

$M_{(C_6H_5)} = 77,06$; $M_{(Si)} = 28,06$; $M_{(O)} = 16$; $M' = 45,02$. Тогда:

$$A = 77,06 + 28,06 + 16 \cdot \left(\frac{3-x}{2} \right) + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 129,12 + 37,02 \cdot x;$$

Подставив найденное значение «*A*» в формулу (1), найдем значение показателя «*n*»:

$$n = \frac{MM}{A} \quad (4)$$

Для нашего примера:

$$n = \frac{MM}{129,12 + 37,02 \cdot x}$$

Найдем значение показателя «*n*» из формулы (2):

$$n = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot x} \quad (5)$$

Приравняв между собою значения показателя «*n*», полученные из формулы (4) и (5), получим равенство:

$$\frac{MM}{A} = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot x} \quad (6)$$

Преобразуем его, сократим обе части равенства на величину «*MM*» и получим:

$MM \cdot 100 \cdot M' \cdot x = A \cdot \kappa \cdot MM$, откуда:

$$x = \frac{A \cdot \kappa}{100 \cdot M'} \quad (7)$$

Для нашего примера:

$$x = \frac{(129,12 + 37,02 \cdot x) \cdot \kappa}{100 \cdot M'} = \frac{129,12 \cdot \kappa + 37,02 \cdot x \cdot \kappa}{100 \cdot 45,02}$$

или
$$x = \frac{129,12 \cdot \kappa + 37,02 \cdot \kappa \cdot x}{4502}$$

$$\begin{aligned} 4502 \cdot x &= 129,12 \cdot \kappa + 37,02 \cdot \kappa \cdot x \\ 4502 \cdot x - 37,02 \cdot \kappa \cdot x &= 129,12 \cdot \kappa \\ x \cdot (4502 - 37,02 \cdot \kappa) &= 129,12 \cdot \kappa \\ x &= \frac{129,12 \cdot \kappa}{4502 - 37,02 \cdot \kappa} \end{aligned}$$

Подставив в эту формулу значения «*κ*», найденное экспериментальным путем, вычислим «*x*», а затем, подставив значение «*x*» в формулу (5), найдем «*n*».

Таким образом, для определения коэффициентов суммарной усредненной формулы, реально полученных олигомерных продуктов гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана этиловым спиртом определенной объемной концентрации на основе экспериментально найденных значений «*κ*» и «*MM*», рассчитываем параметры «*x*» и «*n*» и проверяем адекватность таких расчетных характеристик для олигомерного продукта экспериментальным данным.

Например, для олигомерного полифенилэтоксисилоксана, полученного гидролитической этерификацией $C_6H_5SiCl_3$ этиловым спиртом (96% по объему концентрации), получено:

$n_D^{20} = 1,4900$; $MM_{\text{эбулиометр}} = 403$; $\kappa = 36,6\%$ масс. ($-OC_2H_5$).

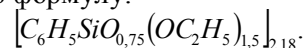
Находим по формуле (7) значение показателя «*x*»:

$$x = \frac{129,12 \cdot 36,6}{4502 - 36,6 \cdot 37,02} = \frac{4725,79}{3147,07} = 1,5$$

По формуле (5) находим значение показателя «*n*»:

$$n = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot x} = \frac{36,6 \cdot 403}{100 \cdot 45,02 \cdot 1,5} = \frac{14749,8}{6753,8} = 2,18$$

Для выделенного олигомерного продукта с вышеприведенными параметрами, записываем усредненную формулу:



Проверяем соответствие расчетных характеристик данным, полученным экспериментально. Исходя из приведенной формулы, рассчитываем молекулярную массу олигомерного продукта:

$MM = (77,06 + 28,06 + 16 \cdot 0,75 + 45,02 \cdot 1,5) \cdot 2,18 = 402,53$.

Определяем расчетное содержание этоксигрупп в олигомерном продукте:

$$k = \frac{45,02 \cdot 1,5 \cdot 2,18 \cdot 100}{402,53} = 36,57\% \text{ масс.}$$

Как видим, сходимость расчетных характеристик ($MM=402,53$; $\kappa=36,57\%$ масс.) и полученных экспериментальным путем ($MM=403,0$; $\kappa=36,6\%$ масс.) достаточно хорошая, что подтверждает высокую точность разработанной методики.

Ошибка по показателю «*MM*» составляет:

$$\frac{(403 - 402,53) \cdot 100}{403} = 0,11\%$$