

УДК 541.64+546.284-31+547.424

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-18-29>

EDN VEYWWH



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Гидролиз тетраэтоксисилана в ассоциированных средах предельных диолов и их эфиров

А.М. Бондарева✉, И.И. Пашкин, А.В. Крылов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: bondaalevtina@yandex.ru

Аннотация

Цели. Исследование особенностей процесса гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в ассоциированных средах предельных диолов и их эфиров в кислых условиях. В качестве ассоциированных систем были выбраны пропилен- и бутиленгликоль, а также этилкарбитол.

Методы. Исследование процессов ассоциации, гидролиза и конденсации в системе ТЭОС–диолы проводили методами потенциометрии, инфракрасной спектроскопии и динамического рассеяния света в жидких средах. Кислотность среды обеспечивалась добавлением не более 0.3 мас. % HCl.

Результаты. Гидролиз ТЭОС в ассоциированных спиртовых средах лимитируется протеканием реакции образования силанола $(\text{RO})_3\text{SiOH}$, который в дальнейшем взаимодействует с ассоциированным диолом, что приводит к встраиванию групп $(\text{RO})_3\text{SiO}$ в сетку водородных связей диолов. Это подтверждается снижением самоассоциации диолов с уменьшением размера в доменах диол– $(\text{RO})_3\text{SiO}$ до 1–7 мкм.

Выводы. Использование в качестве реакционной среды диолов для ТЭОС при малом содержании H_2O в кислых средах ограничивает глубину гидролиза и конденсации, что увеличивает возможность протекания реакций этерификации диола алкокси-производными силанолами. Большой эффект на степень ассоциации оказывает уменьшение числа гидроксильных групп при переходе от диолов к их эфирам.

Ключевые слова

ассоциация, гидродинамический радиус, гидролиз, диолы, ИК-спектроскопия, коэффициент диффузии, лазерная дифракция, тетраэтоксисилан

Поступила: 05.07.2024

Доработана: 18.09.2025

Принята в печать: 15.01.2026

Для цитирования

Бондарева А.М., Пашкин И.И., Крылов А.В. Гидролиз тетраэтоксисилана в ассоциированных средах предельных диолов и их эфиров. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):18–29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-18-29>

RESEARCH ARTICLE

Hydrolysis of tetraethoxysilane in various associated media of diols

Alevtina M. Bondareva✉, Igor I. Pashkin, Alexander V. Krylov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: bondaalevtina@yandex.ru

Abstract

Objectives. To investigate the specific features of tetraethoxysilane (TEOS) hydrolysis in associated media of saturated diols and their esters in acidic media. Propylene- and butylene glycols and ethylcarbitol were selected as associated systems.

Methods. Association, hydrolysis, and condensation processes in the TEOS–diol system were studied by potentiometry, infrared spectroscopy, and dynamic light scattering in liquid media. The acidic environment was created by adding HCl in the amount not exceeding 0.3 wt %.

Results. The hydrolysis of TEOS in associated alcohol media is limited by the reaction that yields silanol $(\text{RO})_3\text{SiOH}$, which further interacts with the associated diol. This results in the incorporation of $(\text{RO})_3\text{SiO}$ groups into the hydrogen bond network of diols. This is confirmed by a decrease in the self-association of diols with a decrease in size in the diol– $(\text{RO})_3\text{SiO}$ domains of up to 1–7 μm .

Conclusions. The use of diols as a reaction medium for TEOS with a low content of H_2O in acidic media limits the depth of hydrolysis and condensation, which increases the possibility of esterification reactions of diol with alkoxy derivatives of silanols. The decreased number of hydroxyl groups during the transition from diols to their esters has a significant effect on the degree of association.

Keywords

association, diffusion coefficient, diols, IR spectroscopy, hydrodynamic radius, hydrolysis, laser diffraction, tetraethoxysilane

Submitted: 05.07.2024

Revised: 18.09.2025

Accepted: 15.01.2026

For citation

Bondareva A.M., Pashkin I.I., Krylov A.V. Hydrolysis of tetraethoxysilane in various associated media of diols. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):18–29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-18-29>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение для получения прозрачных формоустойчивых гибридных материалов (ГМ) приобрела золь-гель технология. Гибридные материалы, полученные с помощью золь-гель процесса, позволяют встраивать органические группы в неорганические системы [1]. Оптимизация условий синтеза позволяет создавать ГМ со свойствами, которые являются как суммой индивидуальных вкладов обоих компонентов, так и сами обладают специфическими и уникальными характеристиками [2, 3].

Золь-гель процесс также позволяет получать новые материалы с высокой чистотой и однородностью в относительно мягких условиях. Исключительные свойства этих материалов обусловлены огромной межфазной областью полимер-нанонаполнитель и зависят от силы межфазного взаимодействия. Кроме того, полимерные гибриды демонстрируют оптическую прозрачность благодаря малому размеру доменов неоднородности [4, 5].

Главное преимущество золь-гель технологии, включающее в себя процессы гидролиза и конденсации, заключается в возможности настройки синтеза путем изменения и мониторинга параметров реакции (например, pH, природы катализатора, температуры и/или соотношения реагентов) [3]. Формирование гелей с контролируемой наноразмерной архитектурой, уникальной морфологией и свойствами в мягких реакционных условиях [6] обуславливает широкий спектр применения их в качестве, например, гибридных покрытий [7], биогибридов [8] и материалов для медицины [9].

Существенное место в гелевых материалах занимают гели кремниевой кислоты, которые представляют собой пористые эластичные материалы с трехмерной полимерной сеткой, поры которых заполнены главным образом молекулами растворителей или воды в гидрогелях обычно до 70–99% [10].

Число биомедицинских применений гидрогелей стремительно растет благодаря их уникальным физическим, структурным и механическим свойствам.

Полимерная сетка кремниевой кислоты, заполненная водой, придает гидрогелям уникальные свойства, которые делают их особенно привлекательными для применения в биомедицинской инженерии [10–13].

Образование трехмерной силоксановой сетки при синтезе гибридных золь-гелей и дальнейшая полимеризация образующихся дисперсных частиц кремниевой кислоты приводят к капиллярно-пористой структуре эластичного геля [14].

Стратегия синтеза гибридных золь-гель материалов представлена в основном двумя путями синтеза [3, 14–15]:

- одностадийный синтез в щелочной среде (соконденсация);
- двухстадийный синтез, при котором первая стадия гидролиза преимущественно проходит в кислых условиях, а вторая стадия щелочной конденсации проводится отдельно (силилирование).

Основное различие между этими двумя стратегиями проявляется в степени введения органических групп, которые присоединяются к внутренним и внешним стенкам пор во время их формирования.

Для двухстадийного синтеза после формирования пор органический модификатор в стадии силилирования прикрепляется только к внешним стенкам пор, что повышает предел внедрения органического растворителя до 40% и более [9]. В этих системах межфазные свойства играют важную роль в определении конечной функции материала. В зависимости от типа межфазной границы золь-гель процесс позволяет сформировать два основных класса ГМ.

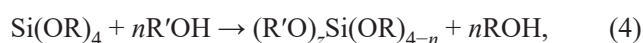
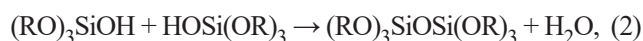
В первом случае неорганические и органические компоненты соединяются слабыми (нековалентными) связями, включая ионные взаимодействия, водородные связи (Н-связи), ван-дер-ваальсовы силы и π - π взаимодействия [1]. Примером первого класса является «включение» органической молекулы в образовавшиеся полости неорганической матрицы, например, родамина 6G [16] или ферментов [17]. Во втором классе материалов внедренная фаза прочно связана химическими связями с кремниевой матрицей геля.

Известен также способ управления золь-гель процессом при использовании органических компонентов в качестве шаблонов [18–21] и получения конечных продуктов, которые зависят от органической и неорганической интерфазы. В зависимости от назначения продукта шаблон или жертвенный спейсер могут быть химически удалены, оставляя свободные пространства с определенным размером пор [20].

В литературе обсуждается множество методов моделирования синтеза с использованием широкого спектра растворителей, поверхностно-активных веществ и природных продуктов [22, 23]. В этом

отношении интересными растворителями могут являться высоко ассоциированные спирты [24] и полиолы [25], обладающие прочной внутренней сеткой водородных связей. Для получения неорганических структур используются преимущественно алкоксисиланы, в том числе тетраэтоксисилан (ТЭОС), который является одним из наиболее распространенных прекурсоров для формирования кремнеземной сетки *in situ* в органической матрице.

Синтез гелей кремниевой кислоты состоит из стадии гидролиза алкоксидов кремния, растворенных в различных спиртах ROH в присутствии минеральных кислот или основного катализатора (уравнение 1), и последовательных реакций конденсации с участием силанольных групп, в результате чего образуются силоксановые связи и побочные продукты, которыми являются молекулы воды (уравнение 2) или спирта (уравнение 3):



Золь-гель процесс чувствителен к природе катализатора. Кислотные катализаторы способствуют преимущественно процессу гидролиза, в то время как основной катализ реализует главным образом процесс поликонденсации [3]. Выбор катализатора определяет механизм роста кремнеземных доменов и является важным фактором для дисперсии наполнителя.

Морфология конечного продукта в большинстве случаев контролируется типом используемого катализатора. Реакции, катализируемые кислотами, приводят к образованию трехмерного геля или сетевой структуре [26, 27], в то время как реакции, катализируемые основаниями, приводят к образованию конденсированных частиц сферической формы [28, 29].

Авторами показано, что стадия гидролиза (уравнение 1) является лимитирующим этапом для образования частиц не только в щелочных средах [30–32], но и в системах, катализируемых кислотами [33, 34].

Роль спирта-растворителя довольно сложна по сравнению с другими компонентами в золь-гель системах. Природа и содержание спирта имеют существенное значение с точки зрения растворимости промежуточных продуктов, содержащих полярные и заряженные группы [34]. Помимо регулирования смешиваемости системы, спирт, используемый в процессе синтеза, может играть роль реактива в реакциях переэтерификации (транс-этерификации) (уравнение 4). Для низкомолекулярных спиртов — метанола

и этанола, — по мнению авторов [34], переэтерификация ТЭОС пренебрежимо мала и во многом определяется соотношением вода/спирт.

При синтезе гелей кремниевой кислоты, в среде спирта как растворителя, могут также протекать стадии силилирования ROH алкоксисиланолами (уравнение 5).

Ранее методами ядерного магнитного резонанса ^{29}Si и ^{13}C и малоуглового рентгеновского рассеяния установлено [35, 36], что в щелочной среде скорости стадий конденсации снижаются при переходе от исходного мономера ТЭОС к димеру с силоксановой связью. При прохождении реакции в метаноле или этаноле обнаружено, что переэтерификация между метанолом и ТЭОС действительно происходит (уравнение 4), однако она незначительна по сравнению с образованием гидролизованных промежуточных продуктов (уравнение 1). Авторы считают, что различия в размерах кремнийсодержащих частиц в реакции в среде метанола или этанола обусловлены термодинамическими взаимодействиями между растворителем и гидролизованными промежуточными соединениями силанольной природы.

В работе [37] изучено влияние растворителя на кинетику начального этапа гидролиза с точки зрения полярности растворителей и образования водородных связей. Показано, что начальная скорость гидролиза и средний размер частиц увеличивается с ростом молекулярной массы первичных спиртов. Для вторичных спиртов скорость гидролиза уменьшается одновременно с ростом размера частиц.

В работе [38] изучено влияние различных спиртов на скорости реакции и размер частиц кремнезема, синтезируемых путем гидролиза и конденсации ТЭОС. Частицы кремнезема размером от 100 нм до 2 мкм были получены путем изменения состава ROH , где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, n принимает значения от 1 до 15. Реакции протекали быстрее всего в смеси этанол/деканол $\sim 1 : 1$ и медленнее — в чистом этаноле. Авторы установили, что как скорость гидролиза, так и скорость конденсации увеличивается с уменьшением полярности растворителя. В то же время никакой зависимости между полярностью и константами скорости не наблюдается.

В ряде исследований показано, что алкоксиобмен активизируется в кислой среде, в то время как в основных средах он не может быть обнаружен [33, 39]. Однако в работе Лима с соавторами [40] установлена возможность быстрого обмена алкоксигрупп

на ранней стадии гидролиза ТЭОС в основной среде. В этих условиях скорость реакции и размер частиц кремнезема в результате реакции изменяется.

Благодаря пониманию структуры границ раздела фаз в органических и неорганических гибридных материалах, полученных в золь-гель процессах, становится возможным управление структурой и свойствами гелей кремниевой кислоты, что чрезвычайно важно при синтезе новых перспективных материалов.

Ассоциированные среды характеризуются сильным межмолекулярным связыванием посредством водородных связей или диполь- и ион-дипольными взаимодействиями, например, для поливинилпирролидона. К системам с сильными водородными связями относятся предельные 1,2- и 1,3-диолы, триолы, полиолы и их эфиры.

В настоящей работе рассмотрены результаты гидролиза ТЭОС в диолах: 1,3-пропиленгликоле (ПГ), 1,3-бутиленгликоле (БГ) и моноэтиловом эфире диэтиленгликоля — этилкарбитоле (ЭК) методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и динамического рассеяния света (dynamic light scattering, DLS) в кислой среде. Кислая среда обеспечивалась добавлением HCl . Концентрация H_2O определялась только содержанием воды в исходных диолах и/или воды, введенной с HCl , и не превышала 0.3 мас. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие химические соединения:

- 1,3-бутиленгликоль (*ХимФарм*, Россия) (CAS № 107-88-0), содержание основного вещества не менее 99.5%;
- 1,3-пропиленгликоль (*НОВАТОРХИМ*, Россия) (CAS № 504-63-2), 99.95%;
- этилкарбитол (2-(2-этоксипропанол) (*БИОАМИН-РУС*, Россия) (CAS № 111-90-0), ТУ 2422-125-05766801-2003, высший сорт, содержание основного вещества не менее 99%, этиленгликоля — 0.8%;
- тетраэтоксисилан (тетраэтилсиликат) (*ЭКОС-1*, Россия) (CAS № 78-10-4), ТУ 2435-419-05763441-2003, содержание основного вещества не менее 99.5%, этилового спирта — не более 0.10%;
- HCl (*ХИММЕД*, Россия);
- вода дистиллированная H_2O (Россия, РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина), ГОСТ Р 58144-2018¹.

¹ ГОСТ Р 58144-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2018. <https://cdn.termexlab.ru/files/4385340a/f801/428e/9766/de94c9e1741c.pdf>. Дата обращения 01.07.2019. [GOST R 58144-2018. National Standard of the Russian Federation. Distilled water. Specifications. Moscow: Standartinform; 2018. URL: <https://cdn.termexlab.ru/files/4385340a/f801/428e/9766/de94c9e1741c.pdf>. Accessed July 01, 2019 (in Russ.).]

ИК-спектры образцов в жидкой и твердой формах регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Cary 630 FTIR (*Agilent Technologies*, США) на алмазной приставке однократного нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении $<2\text{ см}^{-1}$. Обработку ИК-спектров проводили на программном обеспечении Agilent MicroLab (*Agilent Technologies*, США).

DLS спектры регистрировались на приборе Photocor Compact-Z (*Фотокор*, Россия). Мощность термостабильного полупроводникового лазера 638 нм составляла 25 мВт. Измерение размеров частиц проводилось под углами 90° и 160° при постоянной температуре 25°C . Измерения в концентрированных и непрозрачных системах выполняли методом обратного рассеяния под углом 160° . Анализ сигналов осуществлялся встроенным коррелятором Photocor FC для авто- и кросскорреляционных измерений. Обработку DLS-спектров проводили на программном комплексе «DynaLS» фирмы *Фотокор*.

Потенциометрическое определение pH проводили на иономере «Эксперт-001» (*Эконикс-Эксперт*, Россия) в диапазоне измерений pH 0–14 на комбинированном стеклянном электроде ИТ ЭСК 10601 7. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерений составляет $\Delta\text{pH } 0.03$.

Приготовление реакционных смесей

Реакционные смеси в объеме 50 мл готовились непосредственным смешением гликолей или ЭК (94–95 мас. %) с постоянным количеством

ТЭОС (5 мас. %) при интенсивном перемешивании при комнатной температуре (25°C). В качестве кислотного катализатора добавляли раствор HCl. Значение pH реакционной смеси сохранялось постоянным (pH 2.1–2.5). Суммарное содержание воды в реакционной смеси определялось количеством воды в исходных гликолях и введенным количеством воды с раствором HCl и не превышало 1–2 мас. %.

Растворы были прозрачными и по вязкости близки к вязкости диолов.

Для реакционных смесей на основе ЭК в системе ЭК–ТЭОС наблюдалась опалесценция раствора с беловатым оттенком.

Полученные реакционные смеси анализировались методами ИК-спектроскопии и DLS в интервале времени до 48 дней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре диола ПГ (рис. 1) ассоциация спирта проявляется в уширении полос валентных колебаний связи O–H $\nu(\text{OH}) = 3320\text{ см}^{-1}$, а также связи C–H в группах CH_2 , $\text{CH}_2\text{--O}$ в области $\nu = 2867\text{--}2969\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний этих групп в области $\delta = 1457\text{--}1260\text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными по образованию сетки водородных связей в диолах [41]. Валентные колебания связи C–O проявляются в области $1125\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в форме двух наборов — уширенной полосы при 1036 см^{-1} для ассоциированной формы диолов и двух узких полос при 1135 и 1075 см^{-1} . Аналогичные результаты наблюдаются и для БГ, но с небольшим отличием.

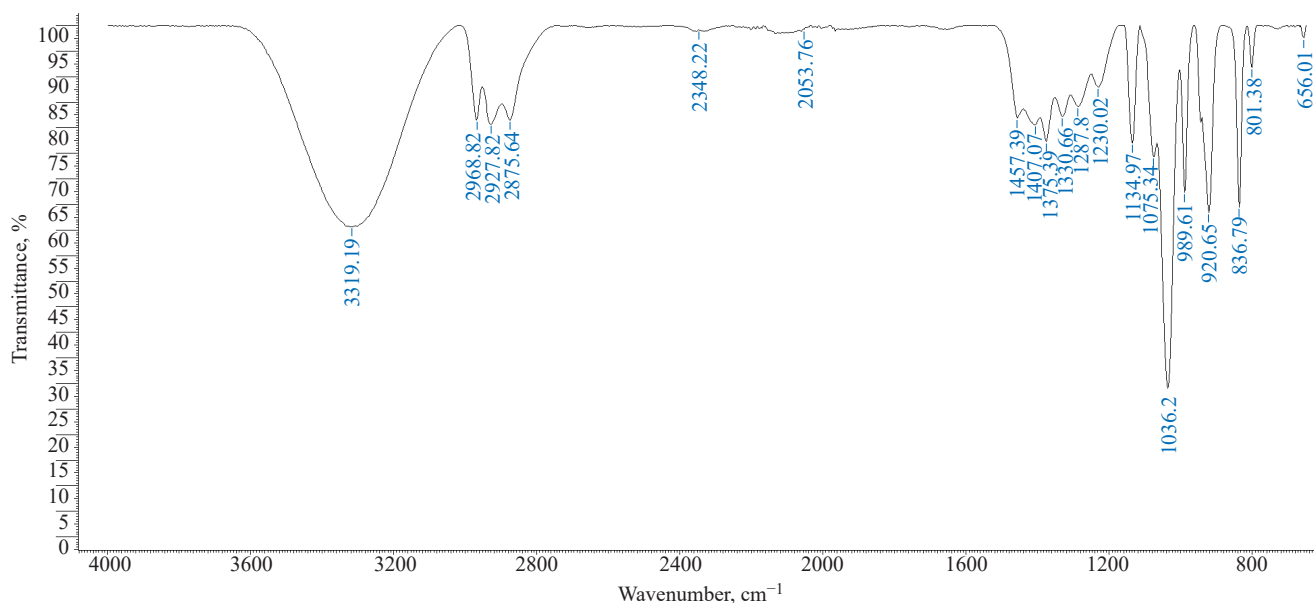


Рис. 1. ИК-спектр ПГ

Fig. 1. Infrared spectrum of propylene glycol (PG)

В диолах всегда присутствует остаточное количество воды с полосой валентных колебаний связи O–H $\nu(\text{OH}) = 3430 \text{ см}^{-1}$, перекрывающейся с полосой $\nu(\text{OH})$ диолов и деформационными колебаниями воды при 1645 см^{-1} .

В ИК-спектре ЭК за счет увеличения содержания групп $\text{CH}_2\text{--O}$, по сравнению с ПГ, существенно уменьшается интенсивность и ширина полосы колебаний гидроксильных групп OH^- при 3320 см^{-1} и увеличивается интенсивность полос валентных колебаний связи C–H при $\nu = 2867 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает уменьшение степени ассоциации ЭК по сравнению с диолами. Следует также отметить, что вместо двух узких полос при 1135 и 1075 см^{-1} наблюдается одна объединенная полоса при 1105 см^{-1} .

Наличие разных форм ассоциатов диолов и кремнийсодержащих продуктов подтверждается нами DLS-спектрами.

В DLS-спектре ПГ (рис. 2а) наблюдаются два сигнала быстрой (K1) и медленной (M1) моды со средним гидродинамическим радиусом M1 $r_g = 11 \text{ мкм}$, при соотношении K1 : M1 = 1 : 3.

Таким образом, можно предположить, что две формы валентных колебаний CO относятся к быстрой (K1, $\nu = 1135 \text{ см}^{-1}$) и медленной (M1, $\nu = 1075 \text{ см}^{-1}$) модам движения.

Влияние на вид спектра оказывает замена ПГ на ЭК. Уменьшение степени ассоциации для ЭК (рис. 2б) приводит к увеличению вклада быстрой моды K1 и уменьшению вклада медленных мод M. При этом медленная мода разбивается на два компонента: M1 ($\nu = 1105 \text{ см}^{-1}$) и M2 ($\nu = 1062 \text{ см}^{-1}$) с коэффициентами диффузии $D_{M1} = 5.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{M2} = 8.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Процесс гидролиза и конденсации ТЭОС в настоящей работе контролировался по изменению вязкости, спектрам ИК и изменению фазового состава, оцененного по спектрам DLS реакционной системы.

Система ПГ + ТЭОС

Структура ТЭОС и диолов во многом схожа благодаря наличию связи C–O, что подтверждается проявлением полос валентных колебаний связи C–H в группе CH_2 и CH_3 алкоксигрупп и деформационных колебаний групп $\text{--CH}_2\text{--O}$ в тех же областях, что и для диолов (рис. 1). Отсутствие ассоциации молекул ТЭОС приводит к заметно более узким полосам колебаний по сравнению с ПГ. Отличительной характеристикой проявления алкоксигрупп в ТЭОС являются полосы валентных и деформационных колебаний связи Si–O со значениями 1072 , 958 и 785 см^{-1} сравнимой интенсивности. При этом, как и в случае диолов, наблюдается наличие двух наборов производных алкоксидов кремния в форме уширенной полосы при 1072 см^{-1} и двух узких полос при 1167 и 1100 см^{-1} . Как видно из рис. 3, ИК-спектр в начале опыта представляет собой результат сложения спектров гликоля и ТЭОС. Таким образом, различие в алкоксильных группах диолов и ТЭОС наблюдается в сдвиге волновых чисел полос колебаний $1135 \rightarrow 1167 \text{ см}^{-1}$, $1075 \rightarrow 1100 \text{ см}^{-1}$ и $1038 \rightarrow 1072 \text{ см}^{-1}$.

В DLS-спектре ТЭОС (рис. 4) наблюдается небольшое количество окисекремниевых частиц с $r_g = 93 \text{ нм}$, растворенных в ТЭОС, и уширенный сигнал медленной моды M, который можно объяснить примесью частично гидролизованного за счет влаги воздуха продукта с $D_M = 5.8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Добавление от 3 до 5 мас. % ТЭОС в диолы при pH 2.5 приводит к заметному изменению ИК- и DLS-спектров. В первую очередь практически сразу после смешивания наблюдается сужение полос валентных колебаний связи C–H в группах CH_3 , $\text{CH}_2\text{--O}$ в области $\nu = 2867\text{--}2969 \text{ см}^{-1}$ и полосы деформационных колебаний этих групп в области $\delta = 1457\text{--}1260 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре для ПГ (рис. 3), что указывает на уменьшение степени ассоциации исходного диола.

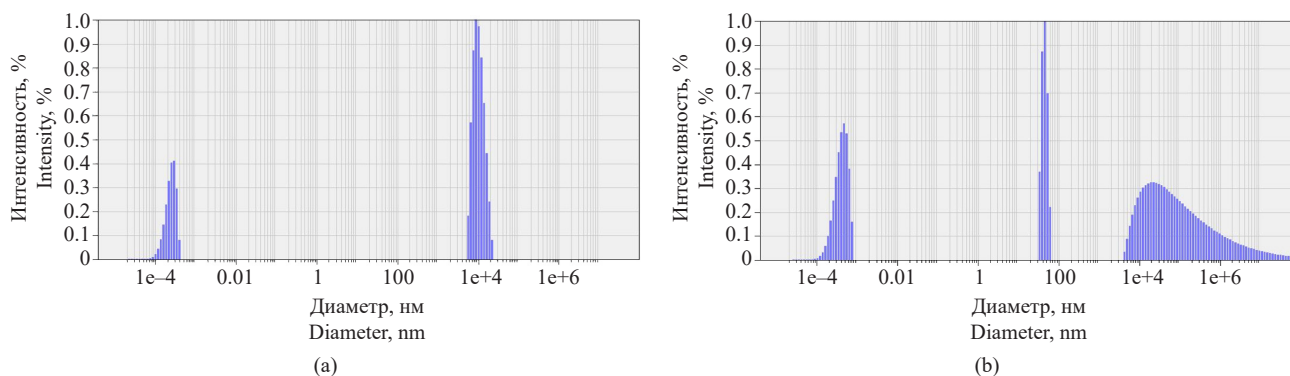


Рис. 2. DLS-спектры (а) ПГ, (б) ЭК

Fig. 2. DLS spectra of (a) PG, (b) ethylcarbitol (EC)

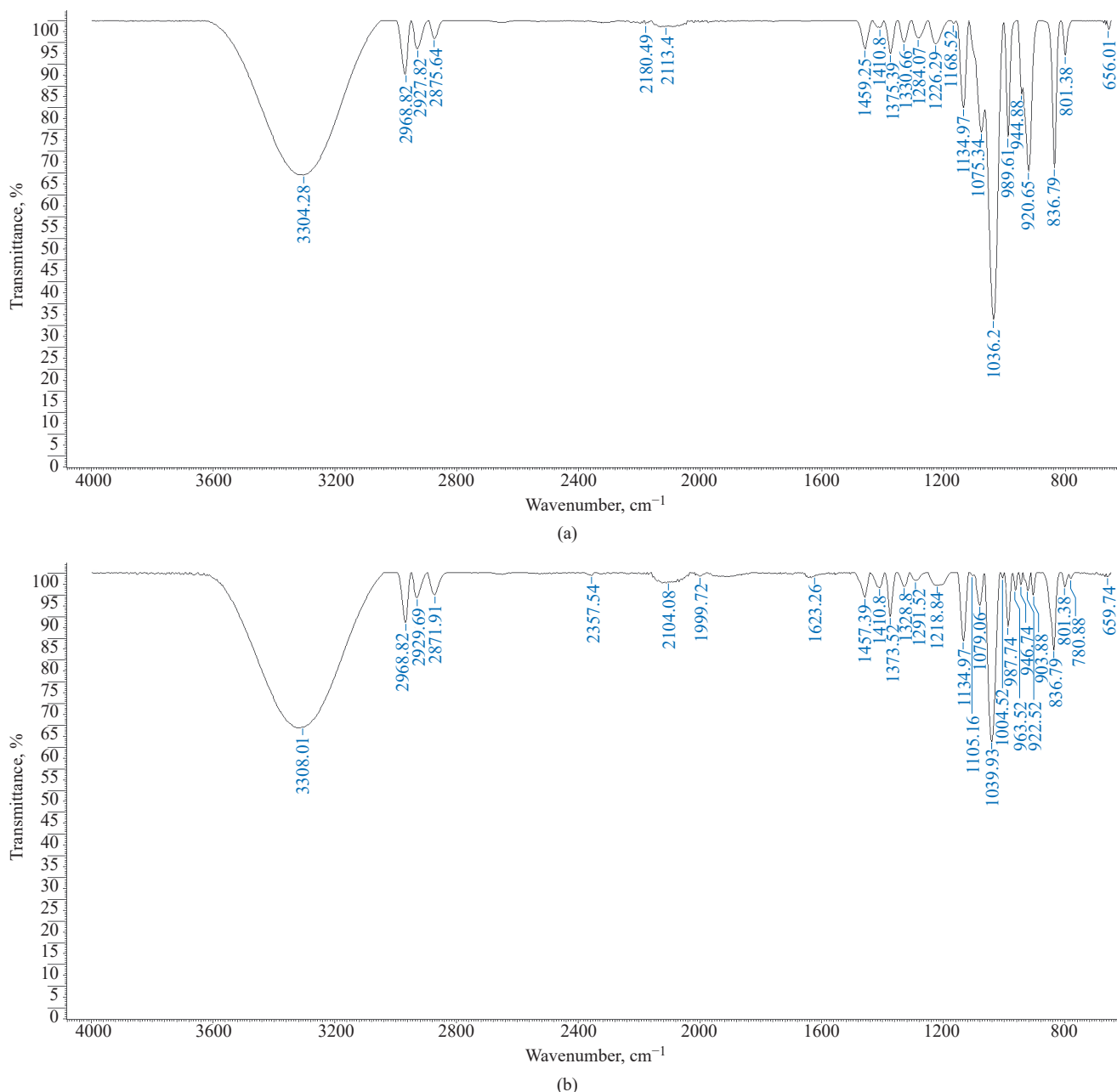


Рис. 3. ИК-спектры смеси ПГ + ТЭОС: (а) сразу после смешивания, (б) через 48 дней

Fig. 3. IR spectra of PG + tetraethoxysilane (TEOS) mixture: (a) immediately after mixing, (b) after 48 days

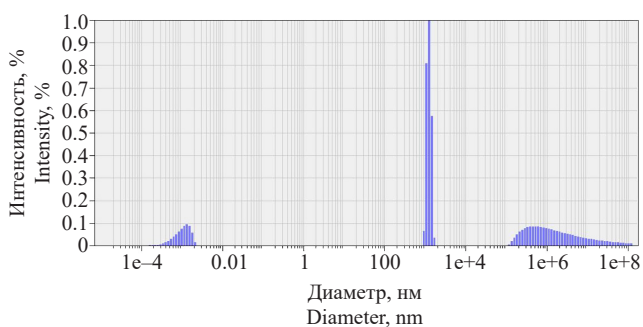


Рис. 4. DLS-спектр ТЭОС

Fig. 4. DLS spectrum of TEOS

При выдерживании в течение 48 дней реакционная смесь остается близка к гомогенной, и в ИК-спектре наблюдается заметное снижение интенсивности полос колебаний ТЭОС при 958 и 785 cm^{-1} , указывающее на гидролиз алкоксисилана.

Для БГ замена атома Н на метильный радикал в группе CH_2OH ПГ повышает гидрофобность диола и уменьшает его самоассоциацию, что проявляется в сужении ширины полосы валентных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ $\nu(\text{OH}) = 3320 \text{ cm}^{-1}$. При этом сохраняется уширение полосы валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_3 , CH_2-O в области $\nu = 2867-2969 \text{ cm}^{-1}$.

Сохранение полос валентных колебаний для ТЭОС подтверждает понижение скорости гидролиза по сравнению с ПГ.

ЭК + ТЭОС

Другая картина наблюдается для менее ассоциированного ЭК. Добавление ТЭОС в ЭК при pH 2.5 практически не меняет вид ИК-спектра (рис. 5). Только при выдерживании реакционной смеси ЭК + ТЭОС в течение 48 дней наблюдается сужение полос валентных колебаний связи С–Н в группах CH_3 , CH_2 –O в области $\nu = 2867$ – 2969 cm^{-1} и полосы

деформационных колебаний этих групп в области $\delta = 1457$ – 1260 cm^{-1} , при этом сохраняется почти неизменной интенсивность полос, характерных для ТЭОС, что указывает на уменьшение скорости гидролиза и конденсации для эфира ЭК по сравнению с предельными диолами.

Для всех изученных диолов реакционная смесь в целом остается гомогенной, однако наблюдается начало ее фазового разделения. Полоса деформационных колебаний Н–О–Н при 1645 cm^{-1} разделяется на две полосы 1623 и 1649 cm^{-1} . По мнению авторов [34], в этой же области могут проявляться полосы колебаний Si–OH групп, что

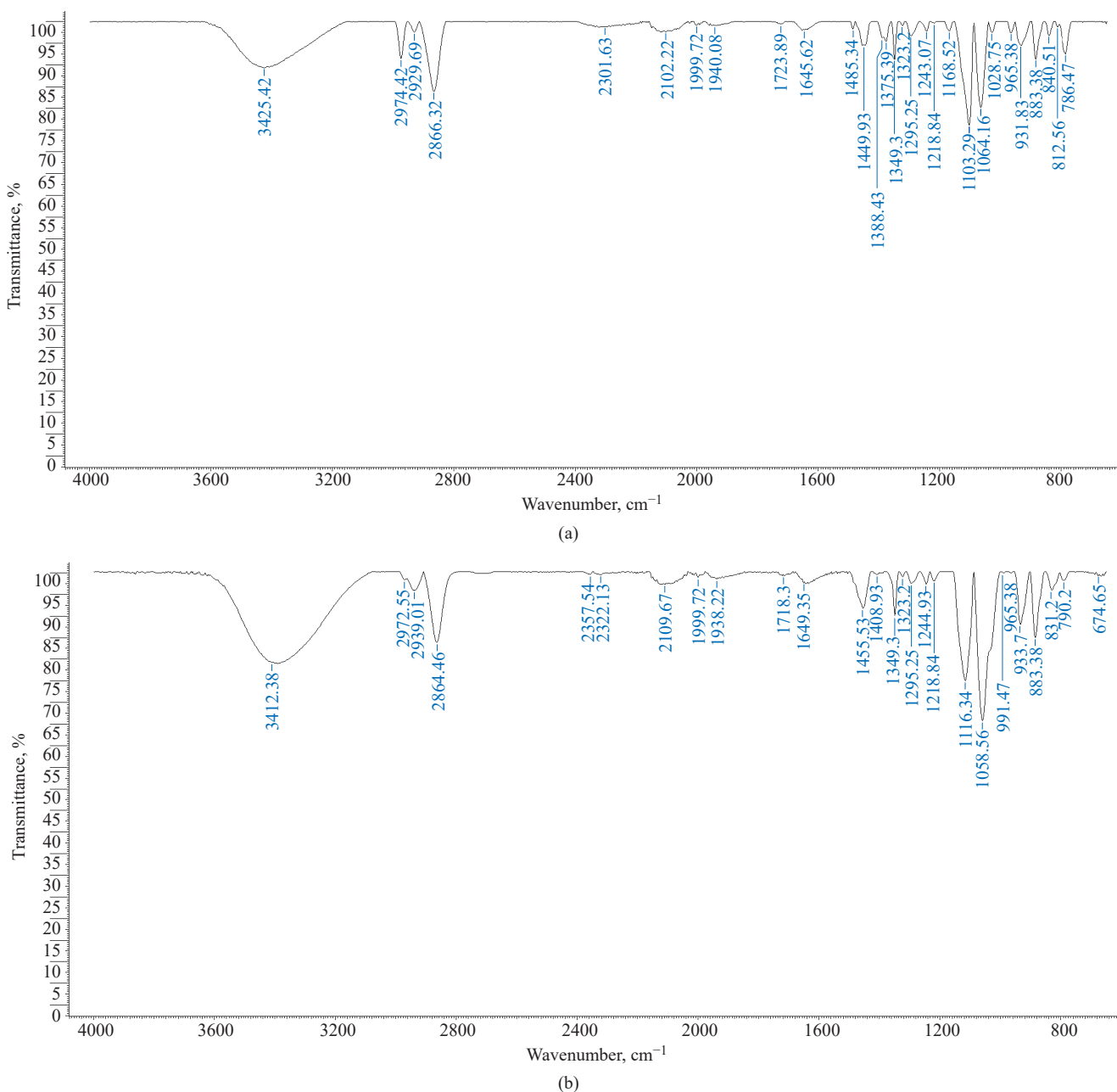
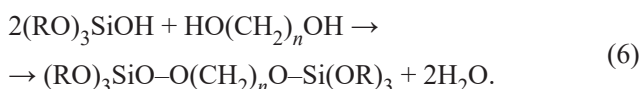


Рис. 5. ИК-спектр смеси ЭК + ТЭОС: (а) сразу после смешивания, (б) через 48 дней

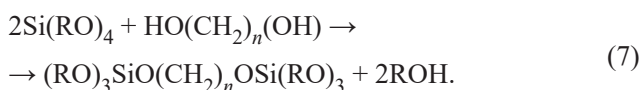
Fig. 5. IR spectra of EC + TEOS mixture: (a) immediately after mixing, (b) after 48 days

не противоречит более медленному процессу гидролиза ТЭОС в ЭК.

Как было показано в работах [1, 6], даже в избытке воды в кислой среде лимитирующей стадией гидролиза является образование первичного силанола $(RO)_3SiOH$. Учитывая крайне малое содержание воды в системе, полученные результаты можно объяснить не только реакцией конденсации с образованием силоксановой связи (уравнение 2 и 3), но и заметным вкладом реакции этерификации полученных силанольных производных диолов, что приводит к встраиванию в сетку водородных связей диолов алкоксисиланольных групп:



Не исключена возможность переэтерификации исходного ТЭОС в среде 95–97% диолов, что также должно приводить к встраиванию в сетку водородных связей диолов алкоксисиланолов:



Таким образом, реакции по уравнениям (6) и (7) протекают для диолов и маловероятны для одноатомных спиртов. Результат силилирования диолов должен приводить к уменьшению их ассоциации (рис. 6), образуя меньшие по размеру домены, что мы наблюдаем в DLS-спектрах.

Сразу же после смешивания предельного диола ПГ с 5 мас. % ТЭОС (рис. 6а) быстрая мода К1 движения не наблюдалась, в то время как сигнал медленной моды разделился на два М1 и М2 с коэффициентами диффузии $D_{M1} = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{M2} = 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Спустя 48 дней в DLS-спектре системы (рис. 6б) наблюдались сигналы быстрой моды К1 (19%)

и узкий мономодальный сигнал медленной моды М ($r_g = 1.17 \text{ мкм}$; $D_M = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$). Существенное уменьшение размеров ассоциатов и коэффициентов диффузии полностью подтверждает вышесказанное утверждение.

Аналогичный результат с узким мономодальным сигналом медленной моды М наблюдается для БГ через 48 дней, что подтверждает встраивание алкоксисиланола в сетку водородных связей. В то же время наблюдаются образующиеся домены большего размера с меньшим значением коэффициента диффузии медленной моды М ($r_g = 7.18 \text{ мкм}$; $D_M = 3.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$) по сравнению с М для ПГ ($r_g = 1.17 \text{ мкм}$; $D_M = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$), что, тем не менее, не противоречит предыдущему выводу.

Уменьшение числа гидроксильных групп при переходе к ЭК по сравнению с диолом ПГ практически не меняет вид ИК-спектра (рис. 5).

Скорость гидролиза/конденсации системы ЭК–ТЭОС существенно отличается от скорости реакций с участием диолов. При выдерживании смеси ЭК–ТЭОС в течение 48 дней (рис. 7) наблюдается увеличение вязкости реакционной смеси, и в ИК-спектрах (рис. 5) появляются полосы колебаний, характерные для силоксановых связей. Интенсивность сигнала быстрой моды К1 составляет 19.9%. Коэффициенты диффузии двух медленных мод практически не изменились: 9.3% М1, $D_{M1} = 3.0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и 70.3% М2, $D_{M2} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако размер ассоциата с участием алкоксисилициевых ассоциатов медленной моды М1 увеличился почти в 10 раз (до $r_g = 840 \text{ нм}$) по сравнению с ПГ ($r_g = 93 \text{ нм}$) в начальный момент времени контакта. Таким образом, уменьшение ассоциации диолов приводит к двум процессам — менее активному внедрению в сетку водородных связей и росту агломератов силоксановых продуктов конденсации ТЭОС.

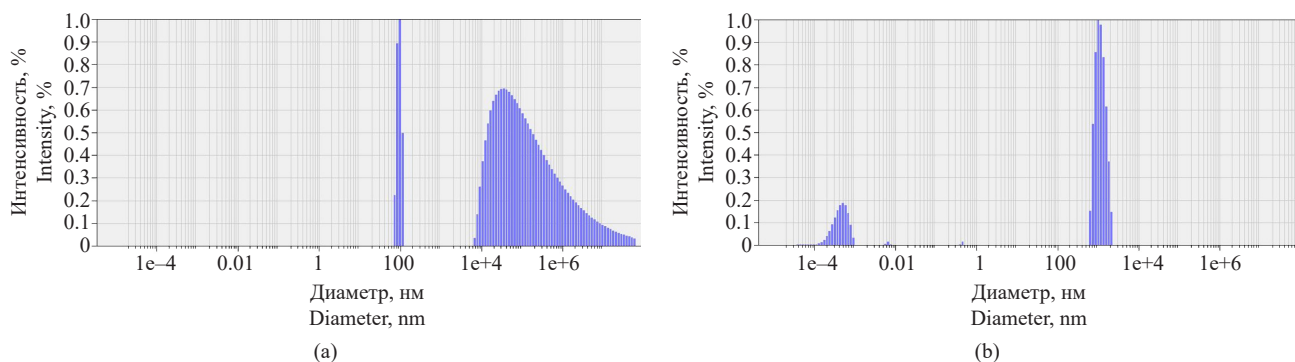


Рис. 6. DLS-спектры смеси ПГ + 5% ТЭОС: (а) сразу после смешивания, (б) через 48 дней

Fig. 6. DLS spectra of a mixture of PG + 5% TEOS: (a) immediately after mixing, (b) after 48 days

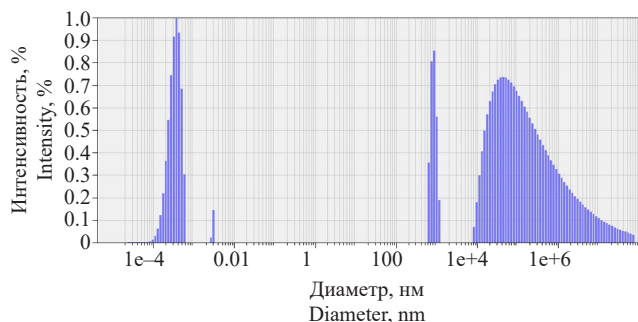


Рис. 7. DLS-спектр через 48 дней после получения смеси ЭК + 5% ТЭОС

Fig. 7. DLS spectrum 48 days after mixing EC + 5% TEOS

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве реакционной среды диолов для гидролиза ТЭОС при малом содержании H_2O в кислых средах ограничивает глубину гидролиза и конденсации, а также увеличивает возможность протекания реакций этерификации диолов алкоксипроизводными силанолов. Встраивание групп

$(RO)_3SiO$ в сетку водородных связей диолов уменьшает ассоциацию диолов, а также размер доменов до 1–7 мкм. Большой эффект на степень ассоциации оказывает уменьшение числа гидроксильных групп в эфирах диолов. Полученные результаты позволяют управлять процессами гидролиза и дальнейшей конденсации для создания силоксановой сетки при разработке технологии создания гибких прозрачных формоустойчивых гелей.

Вклад авторов

А.М. Бондарева — проведение экспериментов, обсуждение результатов.

И.И. Пашкин — обсуждение результатов.

А.В. Крылов — постановка задачи, обсуждение результатов.

Authors' contributions

A.M. Bondareva — conducting the experiments, discussion of the results.

I.I. Pashkin — discussion of the results.

A.V. Krylov — setting the task, discussing the results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Donato K.Z., Matějka L., Mauler R.S., Donato R.K. Recent Applications of Ionic Liquids in the Sol–Gel Process for Polymer–Silica Nanocomposites with Ionic Interfaces. *Colloids Interfaces*. 2018;1(1):5. <http://doi.org/10.3390/colloids1010005>
2. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: From laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(2):696–753. <https://doi.org/10.1039/c0cs00136h>
3. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. Elsevier; 1990, 908 p.
4. Matějka L. Epoxy-silica/silsesquioxane Polymer Nanocomposites. In: Merhari L. (Ed.). *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*. Boston, MA, USA: Springer; 2009. P. 1–84. http://doi.org/10.1007/978-0-387-30428-1_1
5. Pajonk G.M., Elaloui E., Chevalier B., Begag R. Optical transmission properties of silica aerogels prepared from polyethoxysiloxanes. *J. Non-Crystalline Solids*. 1997;210(2-3): 224–231. [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00600-X](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00600-X)
6. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.* 2016;3(2):91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
7. Pagliaro M., Ciriminna R., Palmisano G. Silica-based hybrid coatings. *J. Mater. Chem.* 2009;19(20):3116–3120. <https://doi.org/10.1039/B819615J>
8. Nassif N., Livage J. From diatoms to silica-based biohybrids. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(2):849–859. <https://doi.org/10.1039/c0cs00122h>
9. Vallet-Regi M., Colilla M., Gonzalez B. Medical applications of organic-inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40:596–607. <https://doi.org/10.1039/c0cs00025f>
10. Li J., Mooney D.J., Buffle J., DeRouchey J.E., Langer R. Designing Hydrogels for Controlled Drug Delivery. *Nat. Rev. Mater.* 2016;1(12):16071. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>
11. Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., Khademhosseini A., Peppas N.A. Hydrogels in Regenerative Medicine. *Adv. Mater.* 2009;21(32-33):3307–3329. <https://doi.org/10.1002/adma.200802106>
12. Hayashi K., Okamoto F., Hoshi S., et al. Fast-Forming Hydrogel with Ultralow Polymeric Content as an Artificial Vitreous Body. *Nat. Biomed. Eng.* 2017;1(3):0044. <https://doi.org/10.1038/s41551-017-0044>
13. Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R. Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology. *Adv. Mater.* 2006;18(11):1345–1360. <https://doi.org/10.1002/adma.200501612>
14. Letailleur A.A., Ribot E., Boissiere C., Teisseire J., Barthel E., Desmazières B., Chemin N., Sanchez C. Sol–gel derived hybrid thin films: The chemistry behind processing. *Chem. Mater.* 2011;23:5082–5089. <http://doi.org/10.1021/cm202755g>
15. Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. Recent progress in hybrid materials science. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(2):471–472. <https://doi.org/10.1039/c1cs90001c>
16. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.* 1984;88(24): 5956–5959. <https://doi.org/10.1021/j150668a042>
17. Owens G.J., Singh R.K., Foroutan E., Alqaysi M., Han C.M., Mahapatra C., Kim H.W., Knowles J.C. Sol–gel based materials for biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.* 2016;77:1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>

18. Lu A.H., Schüth F. Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Adv. Mater.* 2006;18(14): 1793–1805. <https://doi.org/10.1002/adma.200600148>
19. Jiang P., Bertone J.F., Colvin V.L. A Lost-Wax Approach to Monodisperse Colloids and Their Crystals. *Science*. 2001; 291(5503):453–457. <https://doi.org/10.1126/science.291.5503.453>
20. Díaz-García M.E., Laíñ R.B. Molecular Imprinting in Sol–Gel Materials: Recent Developments and Applications. *Microchim. Acta*. 2005;149(1-2):19–36. <https://doi.org/10.1007/s00604-004-0274-7>
21. Chen L., Wang X., Lu W., Wu X., Li J. Molecular imprinting: Perspectives and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016;45(8):2137–2211. <https://doi.org/10.1039/c6cs00061d>
22. Guan Z.S., Lu C.H., Zhang Y., Xu Z.Z. Morphology-controlled Synthesis of SiO₂ Hierarchical Structures Using Pollen Grains as Templates. *Chinese J. Chem.* 2008;26(3):467–470. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200890088>
23. Rahman I.A., Padavettan V. Synthesis of Silica nanoparticles by sol–gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites: A review. *J. Nanomater.* 2012;132424. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>
24. Jindal A., Vasudevan S. The Conformation of Ethylene Glycol in the Liquid State: Intra- Versus Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B*. 2017;121(22):5595–5600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02853>
25. Klingshirn M.A., Spear S.K., Subramanian R., Holbrey J.D., Huddleston J.G., Rogers R.D. Gelation of Ionic Liquids Using a Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) Gel Matrix. *Chem. Mater.* 2004;16(16):3091–3097. <https://doi.org/10.1021/cm0351792>
26. Andrade-Espinosa G., Escobar-Barrios V., Rangel-Mendez R. Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol–gel process. *Colloid Polym. Sci.* 2010;288(18): 1697–1704. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2311-x>
27. Perullini M., Jobbagy M., Bilmes S.A., Torriani I.L., Candal R. Effect of synthesis conditions on the microstructure of TEOS derived silica hydrogels synthesized by the alcohol-free sol–gel route. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2011;59(1):174–180. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2478-8>
28. Zhang H.N., Zhao Y., Akins D.L. Synthesis and new structure shaping mechanism of silica particles formed at high pH. *J. Solid State Chem.* 2012;194:277–281. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.031>
29. Zhao B.B., Tian C.H., Zhang Y., Tang T., Wang F.Y. Size control of monodisperse nonporous silica particles by seed particle growth. *Particuology*. 2011;9(3):314–317. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.07.028>
30. Bogush G.H., Zukoski C.F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides. *J. Colloids Interface Sci.* 1991;142(1):1–18. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90029-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90029-8)
31. Harris M.T., Byers C.H., Brunson R.R. The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions. *J. Non-Cryst. Solids*. 1990;121(1-3):397–403. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90165-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90165-1)
32. Lee K., Look J.L., Harris M.T., McCormick A.V. Assessing Extreme Models of the Stöber Synthesis Using Transients under a Range of Initial Composition. *J. Colloid Interface Sci.* 1997;194(1):78–88. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5089>
33. Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Assink R.A., Kay E.D., Ashley C.S. Sol–gel transition in simple silicates II. *J. Non-Cryst. Solids*. 1984;63(1-2):45–59. [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90385-5](http://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90385-5)
34. Prabakar P., Assink R.A., Irwin A.D. Spinnability of Silica Sols: the Role of Alkoxy Group Exchange. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994;346:433–437. <https://doi.org/10.1557/PROC-346-433>
35. Schmidt H., Rinn G., Nass R., Sporn D. Film Formation by Inorganic–Organic Sol–Gel Synthesis. In: *Better Ceramics through Chemistry III*. 1988;121:743–752. *MRS Online Proceedings Library*. <https://doi.org/10.1557/PROC-121-743>
36. Green D.L., Jayasundara S., Lam Y.-F., Harris M.T. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003;315(1-2): 166–179. [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01577-6](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01577-6)
37. Malay O., Yilgor I., Yusuf Z., Menciloglu Yu.Z. Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions. *J. Sol-Gel. Sci Technol.* 2013;67(2): 351–361. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3088-4>
38. Bari A.H., Jundale R.B., Kulkarnia A.A. Understanding the role of solvent properties on reaction kinetics for synthesis of silica nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2020;398(9):125427. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125427>
39. Bernards T.N.M., Janssen M.J.C.H., van Bommel M.J. Influence of butanol on the hydrolysis–condensation behaviour of TEOS. *J. Non-Cryst. Solids*. 1994;168(3):201–212. [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90331-X](http://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90331-X)
40. Lim J.H., Ha S.W., Lee J.K. Precise Size-control of Silica Nanoparticles via Alkoxy Exchange Equilibrium of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in the Mixed Alcohol Solution. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012;33(3):1067–1070. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.1067>
41. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*. М.: Химия; 1976, 373 с.
[Dyment O.N., Kazanskii K.S., Miroshnikov A.M. *Glikoli i drugie proizvodnye okisei ehilena i propilena (Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides)*. Moscow: Khimiya; 1976, 373 p. (in Russ.).]

Об авторах

Бондарева Алевтина Михайловна, аспирант, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: bondaalevtina@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0006-0243-9289>

Пашкин Игорь Иванович, к.х.н., главный специалист, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: pashkin@mirea.ru. SPIN-код РИНЦ 7626-7693, <https://orcid.org/0000-0002-5315-6370>

Крылов Александр Владимирович, к.х.н., доцент, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, SPIN-код РИНЦ 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

About the Authors

Alevtina M. Bondareva, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: bondaalevtina@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0006-0243-9289>

Igor I. Pashkin, Cand. Sci. (Chem.), Chief Specialist, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: pashkin@mirea.ru. RSCI SPIN-code 7626-7693, <https://orcid.org/0000-0002-5315-6370>

Alexander V. Krylov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, RSCI SPIN-code 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>