

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА МЕТИЛФЕНИЛДИМЕТОКСИСИЛАНА

Н.Г. Мажорова, научный сотрудник, П.В. Иванов, профессор

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: konarodi@rambler.ru

**В** статье рассмотрены результаты макрокинетических исследований начальных стадий гидролиза метилфенилдиметоксисилана в сопоставлении с аналогичными данными для метилфенилдихлорсилана. Экспериментально установлена взаимная растворимость и составы равновесных фаз в системе: метилфенилдиметоксисилан-ацетон-вода. Найдено, что гетерогенная область данной системы меньше, чем в системе метилфенилдихлорсилан-ацетон-вода. Определены границы диффузионной и кинетической области процесса. Гидролиз метилфенилдиметоксисилана переходит в кинетический режим при меньшей интенсивности перемешивания, чем гидролиз метилфенил-дихлорсилана.

В отличие от протекания процесса гидролитической поликонденсации (ГПК) метилфенилдихлорсилана, в котором скорость гидролиза значительно выше скорости конденсации, стадии гидролиза и конденсации в процессе ГПК органоалкоксисиланов сопоставимы. Показано, что состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана практически не зависит от концентрации ацетона. Это свидетельствует о низкой селективности процесса. Общим для органохлор- и органоалкоксисиланов является гетерофазный характер гидролиза. Основной реакционной зоной является объем органической фазы.

**Ключевые слова:** гетерофазный гидролиз, конденсация, эмульсионная поликонденсация, макрокинетика, совмещенный процесс, фазовое равновесие, конода, диаграмма Гиббса, область протекания процесса, органоалкоксисиланы.

### 1. Введение

Диорганохлор- и диорганоалкоксисиланы являются важными реагентами для получения кремнийорганических соединений различной структуры. Известно, что оба класса веществ, гидролизуясь, превращаются в гидроксилпроизводные (реакции 1, 2), которые могут участвовать в гомофункциональной (ГМФК) (реакции

3, 5, 7) и гетерофункциональной (ГТФК) конденсации (реакции 4, 6) (схема 1) [3].

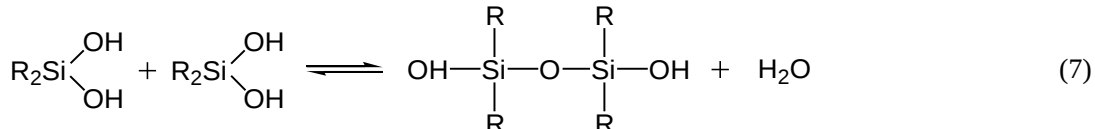
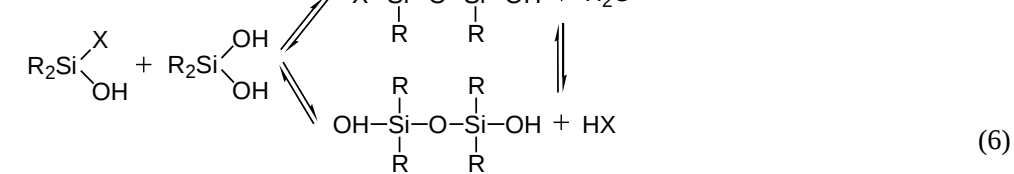
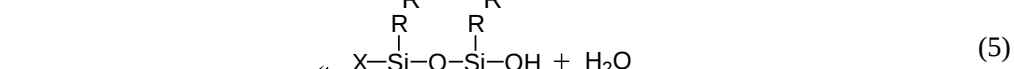
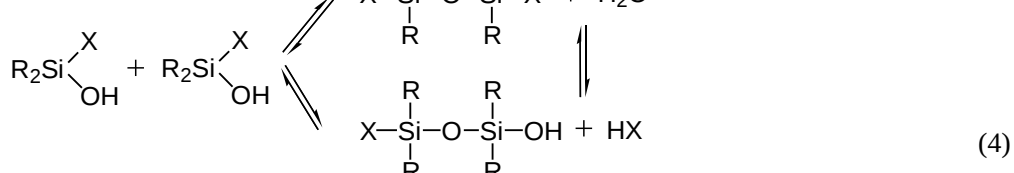
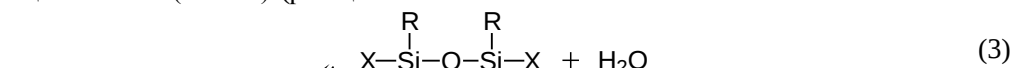
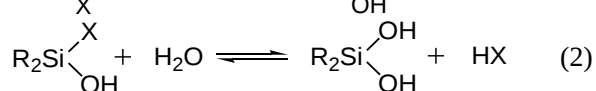
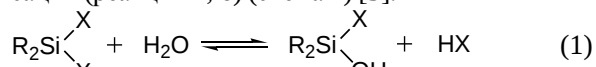


Схема 1. Гомо- и гетерофункциональная конденсация органоалкоксисиланов.

Кроме этих процессов, возможны обменные реакции между хлор (алкокси)- и гидроксилсодержащими соединениями, а также образование и полимеризация диорганосиланона [3].

Кроме общей схемы превращения продуктов

гидролиза, два класса веществ объединяет их ограниченная взаимная растворимость с водой. Наиболее полно роль фазового квазиравновесия изучена в гидролизе органохлорсиланов [4, 5]. Установлено, что из-за недостатка воды в зоне

реакции основной реакцией образования олигоорганосилоксанов является гетерофункциональная конденсация с участием основного интермедиата  $R_2Si(OH)Cl$  [3]. Найденные закономерности позволили целенаправленно регулировать состав продуктов [4]. Например, гидролиз диорганодихлорсиланов можно селективно направить в сторону образования только органоциклоксанов или только линейных хлорсиланов с молекулярной массой до 1500 [5].

Из литературных данных [6] известно, что скорости стадий гидролиза органоалкоксиланов, гомо- и гетерофункциональной конденсации сопоставимы. Это, возможно, принципиальное отличие может сказаться и на составе олигомерных продуктов.

В связи с вышесказанным изучение гетерофазного гидролиза метилфенилдиметоксисилана проводили с позиций влияния фазового равновесия реакционной системы на состав продуктов. Полученные результаты сравнивали с известными закономерностями гидролиза метилфенилдиоксисилана [4].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Изучение фазового равновесия

#### жидкость–жидкость в системе метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода

Изучение взаимной растворимости системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода проводили методом титрования [7, 8]. В термостатируемый микросмеситель загружали бинарную смесь (ацетон – вода либо метилфенилдиметоксисилан – ацетон) определенного состава. К данной смеси при интенсивном перемешивании добавляли третий компонент (метилфенилдиметоксисилан либо воду) и наблюдали за изменением фазового состояния системы. При непрерывном перемешивании отмечали количество третьего компонента, при котором наблюдалось помутнение (или появление первых микрокапель второй фазы). Затем отбирали пробу полученного раствора и определяли показатель преломления  $n_D$  при 30 °C на рефрактометре ИР-22. Среднее значение показателя преломления определяли по трем параллельным опытам (расхождение показателей преломления не превышало 0.005).

По полученным экспериментальным данным строили кривую растворимости системы: метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода (рис. 1.) и калибровочные зависимости для определения составов сосуществующих фаз:  $m_w = f(n_D)$ , где  $m_w$  – мольная доля метилфенилдиметоксисилана в его смеси с водой (рис. 2 а) и  $m_a = f(n_D)$ , где  $m_a$  – мольная доля метилфенилдиметоксисилана в его смеси с ацетоном (рис. 2 б).

Составы равновесных фаз метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода определяли, проводя серию опытов при разных брутто-составах с

использованием калибровочных зависимостей (рис. 2) и уравнений материального баланса. Для определения составов равновесных фаз при интенсивном перемешивании трехкомпонентную смесь, состоящую из ацетона, воды, метилфенилдиметоксисилана термостатировали при 30 °C, затем разделяли на органический и водный слои, брали пробы из каждого слоя для определения показателя преломления. Используя калибровочные зависимости (рис. 2), строили хорды фазового равновесия на диаграмме Гиббса (рис. 1) и находили составы равновесных фаз.

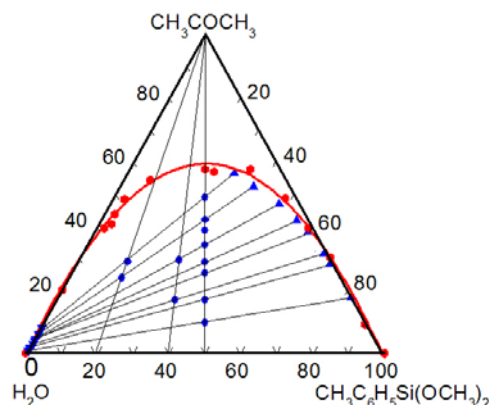


Рис. 1. Фазовое равновесие системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода.

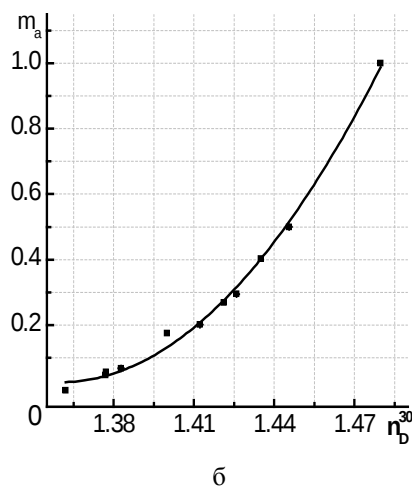
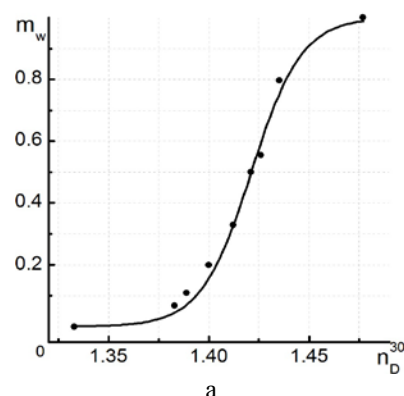


Рис. 2. Калибровочные кривые содержания метилфенилдиметоксисилана (в мольных долях) в его смеси: (а) с водой, (б) с ацетоном.

## 2.2. Изучение гидролиза метилфенилдиметоксисилана

Использовали метилфенилдиметоксисилан марки SiSiB®PC8611 (China). Содержание основного вещества 99.46%.

Гидролиз метилфенилдиметоксисилана проводили водным раствором соляной кислоты ( $10^{-3}$  моль/л) в среде ацетона в периодическом микрореакторе смешения (ПРС) с плоским днищем и отражательными ребрами (10 мл). Для бинарной смеси метилфенилдиметоксисилан – вода ( $[X_i] = 10 \div 83\%$  мас.) постоянного состава проводили серию опытов по гидролизу метилфенилдиметоксисилана при различных концентрациях ацетона ( $[A_i] = 0 \div 60\%$  мас.).

Состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана анализировали методом тонкослойной хроматографии на хроматографических пластинках Silica gel 60F<sub>254</sub> фирмы «Merck». Использовали элюент толуол : диоксан = 7 : 1, обеспечивающий наилучшее разделение смеси на компоненты. Пробы наносили микрошприцом Hamilton Microliter #7000.5 (Швейцария) объемом 0.1 мкл. Вещество элюировали до 9.5 см от стартовой линии (10 см). Хроматографические пластинки сканировали на денситометре «CS-9000» фирмы Shimadzu.

Продукты гидролиза идентифицировали с помощью эталонных образцов: линейные продукты:  $L_n = \text{HO}[\text{SiMePhO}]_n\text{H}$ ,  $n = 1 \div 4$  и циклические структуры  $C_n = [\text{MePhSiO}]_n$ ,  $n = 3 \div 4$ .

Количественный анализ данных тонкослойной хроматографии проводили методом нормировки с поправочными коэффициентами на чувствительность детектора УФ.

## 3. Результаты и их обсуждение

Несмотря на то, что влияние различных факторов (использование растворителей, катализаторов, температуры, концентрации) на гидролиз и конденсацию оргоалкоксисиланов изучалось многими исследователями, авторы отмечают, что пока еще трудно оценить, какая из реакций (ГМФК и/или ГТФК) будет доминировать в изучаемом процессе [6]. Предполагают, что относительные вклады гомо- и гетерофункциональной конденсации в сборку олигомерной цепи зависят от соотношения воды и мономера в интервале  $m = 0 \div 2.0$ . Расчет авторов показывает, что при  $m = 0.6$  вклады ГМФК и ГТФК сопоставимы. При  $m$  больше 0.6 превалирует ГМФК, а роль ГТФК снижается. Однако расчет авторов сделан для гомогенных условий [6].

В условиях гетерофазного процесса соотношение ГМФК и ГТФК будет зависеть от фазового равновесия в изучаемой системе.

Руководствуясь методологией исследования макрокинетики гидролиза метилфенилдиметоксисилана

[4], изучили влияние фазового равновесия реакционной системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода на состав продуктов гидролиза и их конденсации.

## 3.1. Фазовое равновесие в системе $\text{MePhSi(OMe)}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Учитывая, что метилфенилдиметоксисилан может подвергаться гидролизу, время титрования и разделение фаз было ограничено десятью минутами. Методом тонкослойной хроматографии убеждались в отсутствии продуктов гидролиза. Из рис. 1 видно, что область расслаивания системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода является достаточно большой – левая и правая часть бинодальной кривой близко подходят к граням треугольной диаграммы, что говорит о низкой взаимной растворимости воды и метилфенилдиметоксисилана даже в присутствии общего растворителя.

Из-за быстрого протекания гидролиза метилфенилдиметоксисилана установить экспериментальным путем составы органической и водной фаз было невозможно. Бинодальная кривая и коноды, представленные на диаграмме Гиббса, определены методом UNIFAC (рис.3;[5]).

Из рис. 3 видно, что кривая расслаивания системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода расположена ниже, чем расчетная бинодаль системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода. Это закономерно и объясняется тем, что замена атомов хлора в метилфенилдиметоксисилане на метоксигруппы усиливает межмолекулярные взаимодействия (например, за счет водородных связей) между метилфенилдиметоксисиланом, водой и ацетоном, тем самым увеличивая взаимную растворимость компонентов (рис. 3).

В таблице приведены составы равновесных фаз для системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода при 30°C и атмосферном давлении.

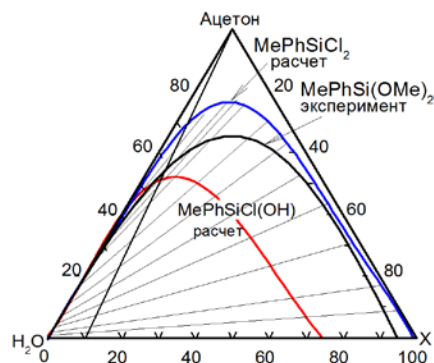


Рис. 3. Диаграммы фазового равновесия систем X – ацетон – вода, где X –  $\text{MePhSiCl}_2$ ,  $\text{MePhSi(OMe)}_2$ ,  $\text{MePhSiCl(OH)}$ .

Составы фаз в системе метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода  
при температуре 30°C и давлении 1 бар (мол. %)

| № | Органическая фаза        |                                   |                  | Водная фаза              |                                   |                  |
|---|--------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|
|   | MePhSi(OMe) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | MePhSi(OMe) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 1 | 99.99                    | 0.00                              | 0.01             | 0.03                     | 0.00                              | 99.97            |
| 2 | 82.09                    | 17.42                             | 0.49             | 0.41                     | 0.84                              | 98.75            |
| 3 | 71.00                    | 27.81                             | 1.20             | 0.47                     | 1.68                              | 97.85            |
| 4 | 67.51                    | 31.20                             | 1.29             | 0.50                     | 1.92                              | 97.58            |
| 5 | 59.90                    | 38.10                             | 2.00             | 0.70                     | 2.84                              | 96.46            |
| 6 | 54.90                    | 41.60                             | 3.50             | 0.73                     | 3.87                              | 95.40            |
| 7 | 47.30                    | 46.80                             | 5.90             | 0.75                     | 4.46                              | 94.79            |
| 8 | 37.44                    | 52.27                             | 10.29            | 0.73                     | 6.00                              | 93.27            |
| 9 | 30.00                    | 56.40                             | 13.60            | 0.76                     | 7.90                              | 91.34            |

### 3.2. Кинетика гидролиза метилфенилдиметоксисилана

Для выбора условий изучения гидролиза метилфенилдиметоксисилана сначала проводили оценку скорости расходования метилфенилдиметоксисилана в среде ацетона при 20°C (рис. 4).

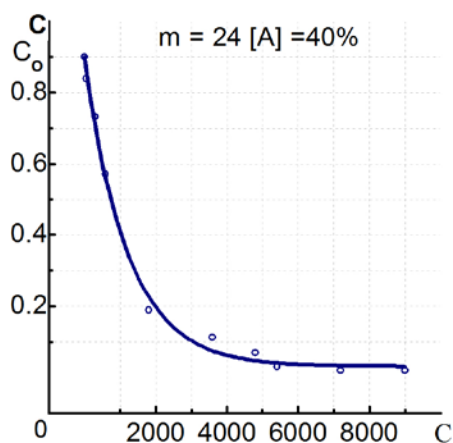


Рис. 4. Кинетическая кривая расходования метилфенилдиметоксисилана в гетерофазной системе метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода ( $C_0 = 0.9$  моль/л; pH 3;  $t_{0.5} = 870$  с;  $k_T = 0.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ).

В этих условиях время полупревращения метилфенилдиметоксисилана составляет 870 с. Реакция приходит к состоянию равновесия примерно через 90 мин.

Метилфенилдихлорсилан обладает большей реакционной способностью. Время полупревращения метилфенилдихлорсилана в реакции гидролиза составляет 2 с, эффективная константа скорости равна  $0.56 \text{ с}^{-1}$  [1].

Значение эффективной константы скорости гидролиза метилфенилдиметоксисилана ( $0.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) соответствует граничному условию Хатта [9], когда гетерофазный процесс может протекать как в кинетической области, так и в диффузионной. Поэтому представляло интерес экспериментально определить границы диффузионного и кинетического режимов.

### 3.3. Определение области протекания гидролиза метилфенилдиметоксисилана

Границы диффузионного и кинетического режимов гидролиза метилфенилдиметоксисилана устанавливали по изменению относительного состава продуктов  $L_n = \text{HO} - [\text{SiMePhO}]_n - \text{H}$ ,  $n = 1 \div 4$ ;  $C_n = [\text{SiMePhO}]_n$ ,  $n = 3 \div 4$  от окружной скорости потока  $V$ , м/с (pH 3; время перемешивания 3 мин, рис. 5).

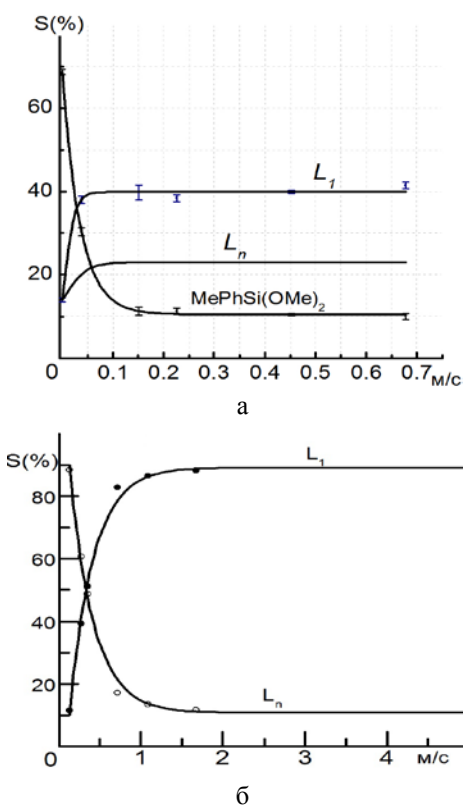


Рис. 5. Зависимость состава продуктов гидролиза: (а) MePhSi(OMe)<sub>2</sub>,  $[X] = 30\%$ ,  $[A] = 40\%$ ; (б) MePhSiCl<sub>2</sub>,  $[X] = 23.5\%$ ,  $[A] = 60\%$  от окружной скорости потока  $V$ , м/с, где  $[X]$  – относительное содержание мономера в бинарной смеси с водой,  $[A]$  – содержание ацетона в реакционной смеси.

Как видно из рис. 5, выход гидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана на кинетический режим (на «плато») наступает при 0.1 м/с и  $[A] = 60\%$ , а метилфенилдихлор-

силана гораздо позже (при 1 м/с). При меньшем содержании ацетона в реакционной системе, граница двух режимов гидролитического процесса метилфенилдиметоксисилана и метилфенилдихлорсилана смещена в сторону больших скоростей (рис. 6).

Важно отметить, что из-за низкой реакционной способности метилфенилдиметоксисилан остается в реакционной системе, а метилфенилдихлорсилан расходуется полностью (рис. 5,6).

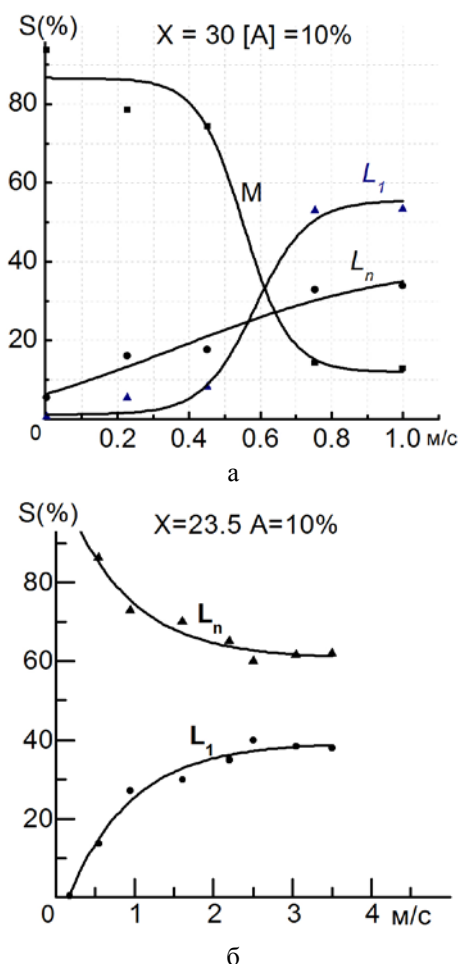


Рис. 6. Зависимость состава продуктов гидролиза  $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$  (М) (а) и  $\text{MePhSiCl}_2$  (б) от окружной скорости потока  $V$ , м/с.

### 3.4. Определение зоны реакции и реакционной фазы

Известно [10], что определение реакционной фазы является одним из важнейших вопросов при изучении поликонденсационных процессов в гетерогенных системах, так как в зависимости от местонахождения реакционной зоны образуются полимеры различного химического и физического строения, разной молекулярной массы.

Если процесс протекает в одной из фаз или на границе раздела фаз, то в этом случае селективность гидролиза не будет зависеть от массового соотношения фаз. Эксперимен-

тальные данные, необходимые для определения реакционной зоны в гидролизе метилфенилдихлорсилана, были получены из диаграмм гидролитической поликонденсации (ГПК) метилфенилдихлорсилана [4].

Зависимость выхода  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиологосилоксанов от количества ацетона в реакционной смеси  $[A]$  имеет экстремальный характер. Это согласуется с известным правилом неэквивалентности для гетеросополиконденсации [10]. При изменении содержания ацетона в реакционной системе изменяется соотношение компонентов в сосуществующих фазах (в том числе молярное отношение воды к метилфенилдихлорсилану ( $m$ ) в органической фазе) (рис. 7б), и, как следствие, меняется состав продуктов гидролиза.

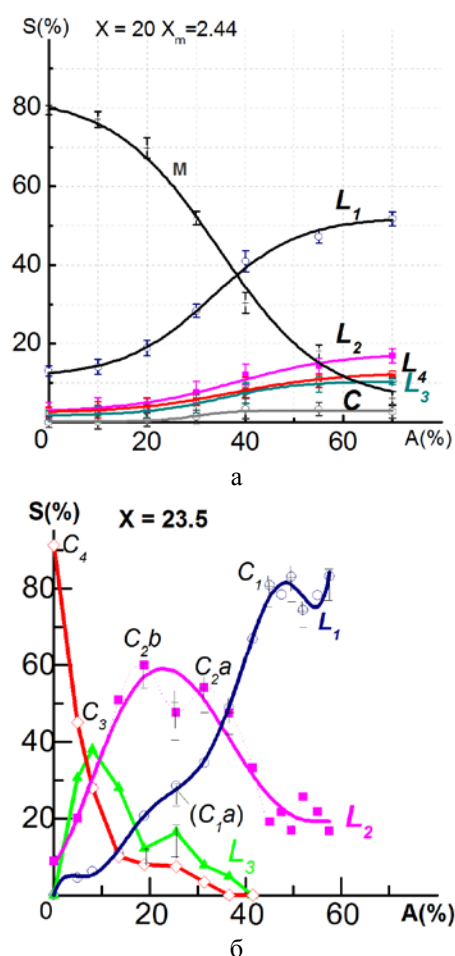


Рис. 7. Диаграммы ГПК  $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$  (а) и  $\text{MePhSiCl}_2$  (б). Зависимость состава продуктов гидролиза от содержания ацетона  $[A]$ , % в реакционной смеси при разных значениях  $[X]$ , %.

Как видно из диаграммы ГПК метилфенилдиметоксисилана (рис. 7а), гидролиз протекает одновременно с конденсацией, в результате реакции на начальных стадиях образуются метилфенилдигидроксиосилан  $L_1 = \text{MePhSi}(\text{OH})_2$ , силоксаны  $L_n = \text{HO}[\text{SiMePhO}]_n\text{H}$  ( $n=2\div 4$ ), циклы  $C_n = [\text{SiMePhO}]_n$  ( $n=3\div 4$ ). Так как исход-

ный мономер в реакционной гидролитической системе с метилфенилдиметоксисиланом расходуется не полностью, то для сравнения с диаграммами ГПК метилфенилдихлорсилана, удобнее анализировать диаграммы ГПК метилфенилдиметоксисилана, построенные без учета содержания исходного мономера (рис. 8).

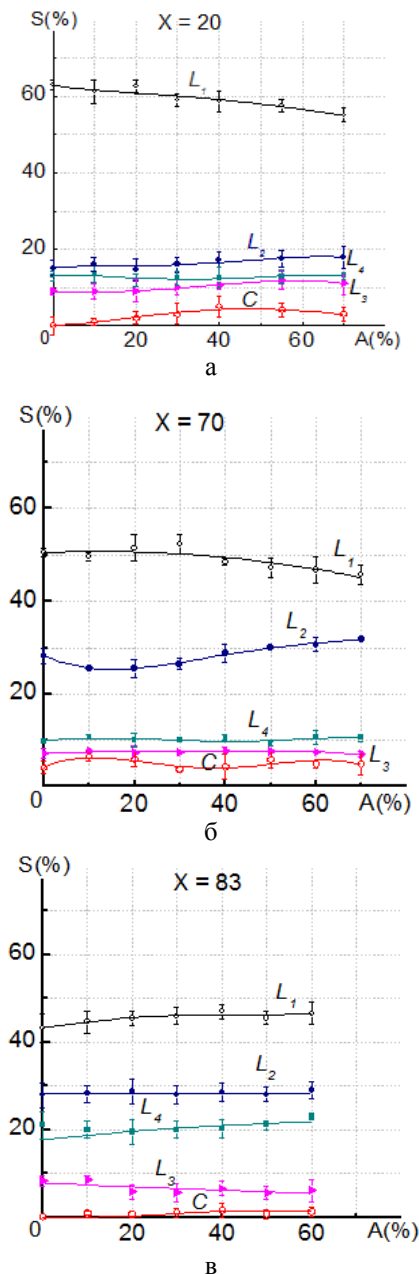


Рис. 8. Зависимость состава продуктов гидролиза  $\text{MePhSi(OMe)}_2$  (без учета мономера) от содержания ацетона в реакционной смеси при разных значениях  $[X_1]$ , %.

Получен неожиданный результат. Как видно на рис. 8, состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана практически не зависит от концентрации растворителя. Важно отметить, что доля олигомерных продуктов достаточно велика (примерно 40%). Однако, имеющихся данных недостаточно для определения вклада гомо- и гетерофункциональной конденса-

ции в образование олигомеров. Процесс является гетерофазным – это видно на рис. 9. Состав продуктов, также как и в гидролизе метилфенилдихлорсилана зависит от соотношения составов фаз, косвенно характеризуемого величиной  $[X_1]$  – содержание мономера в смеси с водой (в мольных %).

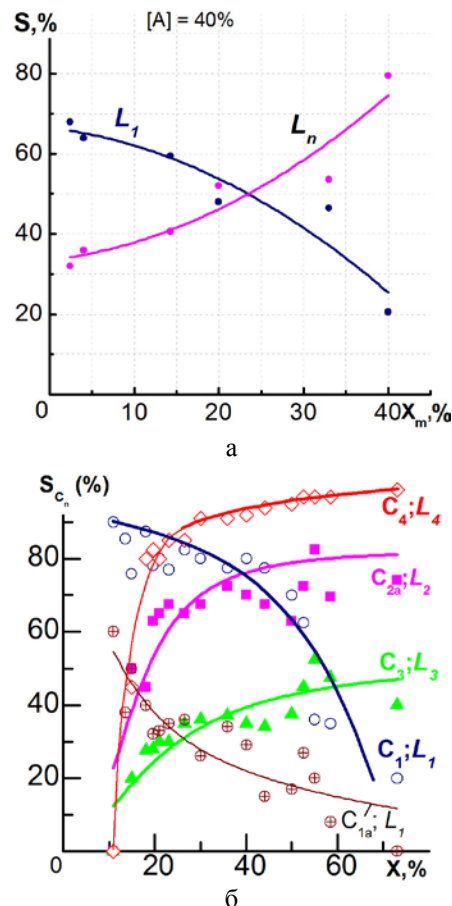


Рис. 9. Зависимость относительного состава продуктов гидролиза (а)  $\text{MePhSi(OMe)}_2$ , (б)  $\text{MePhSiCl}_2$  от  $X_1$ .

### Выводы

Изучены закономерности гидролиза метилфенилдиметоксисилана в среде ацетона на начальных стадиях процесса. Установлено, что гетерогенная область системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода меньше, чем гетерогенная область системы метилфенилдихлорсилан – ацетон – вода.

Определены границы диффузионной и кинетической области процесса. Гетерофазный гидролиз метилфенилдиметоксисилана переходит в кинетический режим при меньшей интенсивности перемешивания, чем гидролиз метилфенилдихлорсилана (0.1 и 1 м/с соответственно). При меньшем содержании ацетона в реакционной системе граница двух режимов гидролиза метилфенилдиметоксисилана и метилфенилдихлорсилана смещена в сторону большей интенсивности перемешивания. Установлено, что гидролиз метилфенилдиметокси-

силана и процессы конденсации протекают с соизмеримыми скоростями, а гидролиз метилфенилдихлорсилана проходит намного быстрее реакций конденсации.

В отличие от гидролиза метилфенилдихлорсилана, состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана практически не зависит от концентрации ацетона. Это свиде-

тельствует о низкой селективности процесса.

Так же, как и в случае ГПК метилфенилдихлорсилана, наличие зависимости состава продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана от соотношения вода – мономер свидетельствует о протекании гидролиза в обеих фазах системы, а основной реакционной зоной является объем органической фазы.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Милешкевич В.П., Николаев Г.А., Евдокимов В.Ф., Карлин А.В. Кинетика гидролиза органохлорсиланов // Журн. орган. химии. 1971. Т. 41. Вып. 3. С. 634–638.
2. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосилоанов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 3–22.
3. Иванов П.В., Голубых Д.Н., Чернышев Е.А. Интермедиаты химической сборки олигоорганосилоксанов // Известия РАН. 2001. № 11. С. 1909–1919.
4. Иванов П.В., Маслова В.И., Бузырева Н.М., Мажорова Н.Г., Голубых Д.А., Костикова Л.В., Мозжухин А.С., Чернышев Е.А. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов // Журн. Всерос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1998. Т. XLII. № 6. С. 87–94.
5. Иванов П.В. Теоретические основы химической технологии органохлорсиланов : дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1998. 317 с.
6. Brinker C.J., Sherer G.W. Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – NY: Academic Press, 1990. 348 p.
7. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л: Химия, 1974. 400 с.
8. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. 724 с.
9. Hatta S. Absorption velocity of gases by liquids. II. Theoretical considerations of gas absorption due to chemical reactions / Technological Reports of Tôhoku University. 1932. V. 10. P. 613–622
10. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. 264 с.
11. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 33–72.

## MECHANISM OF THE HETEROPHASE HYDROLYSIS OF METHYLPHENYLDIMETHOXYSILANE

N.G. Mazhorova<sup>@</sup>, P.V. Ivanov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: konarodi@rambler.ru

*The initial stages of methylphenyldimethoxysilane hydrolysis in acetone were investigated. The boundaries of diffusion and kinetic areas of the process were defined. Methylphenyldimethoxysilane hydrolysis proceeds to kinetic mode at a lower mixing intensity than methylphenyldichlorosilane hydrolysis does. The constant of methylphenyldimethoxysilane hydrolysis rate ( $K_h = 0.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) was found.*

*Unlike methylphenyldichlorosilane hydrolysis, methylphenyldimethoxysilane hydrolysis products composition is independent of the concentration of acetone. This fact indicates a low selectivity of the process. The part of oligomeric products is quite large. Homocondensation is supposed to make a greater contribution to the formation of methylphenyloligoorganosiloxanes than heterocondensation does. The presence of methylphenyldimethoxysilane hydrolysis products depending on water-methylphenyldimethoxysilane ratio shows that the hydrolysis occurs in both phases of the system, and the main reaction zone is the organic phase.*

**Key words:** phase equilibrium, hydrolysis, condensation, emulsive polycondensation, macrokinetics, superposed process, diagram Gibbs, area of passing process, organoalkoxysilanes.