

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИМЕТИЛСИЛАНОВ

**Е.М. Тарасова¹, студент, А.В. Бутузов^{1,2,@}, аспирант, А.А. Черкасова²,
младший научный сотрудник, П.В. Иванов^{1,2}, профессор**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова,
Москва, 119571 Россия

²ООО «НПФ «МИКС», Москва, 119571 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: 5137296@mail.ru

В статье рассмотрены результаты исследований поликонденсации «in situ» в процессах гетерофазного частичного гидролиза диметилдиметокси- и диметилдиацетоксисиланов в сопоставлении с аналогичными данными для диметилдихлорсилана и гомофункциональной поликонденсации диметилсиландиола. Представлено влияние мольного соотношения реагентов на олигомерный состав продуктов частичного гидролиза функциональных диметилсиланов и зависимости конверсии мономеров от конверсии функциональных групп. Установлено, что в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул путем гетерофункциональной конденсации продуктов гидролиза и доля органоцикло-силоксанов. Причиной позвенности химической сборки является гетерофазность процесса, обуславливающая недостаток гидролизующего агента в зоне реакции из-за его медленной диффузии.

Ключевые слова: частичный гидролиз, поликонденсация, химическая сборка, органосиланолы, органохлорсиланы, органоалкоксисиланы, органоацетоксисиланы, органоцикло-силоксаны

THE STUDY OF CHEMICAL ASSEMBLY OF MACROMOLECULES IN POLYCONDENSATION OF DIFUNCTIONAL DIMETHYLSILANES

E.M. Tarasova¹, A.V. Butuzov^{1,2,@}, A.A. Cherkasova², P.V. Ivanov^{1,2}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²LLC «SPF«MIKS», Moscow, 119571 Russia.

@ Corresponding author e-mail: 5137296@mail.ru

The article describes the results of a research on polycondensation “in situ” in the process of partial hydrolysis of dimethyldimethoxysilane and dimethyldiacetoxysilane as compared with similar data for the dimethyldichlorosilane and homofunctional condensation of dimethylsilandiol. The effect of the molar ratio of components on the composition of products of partial hydrolysis of the functional dimethylsilanes and dependence of the monomer conversion degree (X_m) vs. conversion of functional groups (X_f) are presented. It is shown that as the conversion of functional groups in composition products increases the share of dimethylcyclorosiloxanes and reaches more than 99% (when $X_f \rightarrow 1$). It is found that among the monomers $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ the proportion of unit-to-unit assembling of oligomeric molecules, which are created by heterofunctional condensation of hydrolysis products and the proportion of organocyclorosiloxanes are increasing. It is assumed that the heterophase process which is responsible for the lack of hydrolyzing agent due to its slow diffusion is the cause of the unit-to-unit assembling.

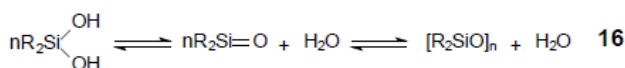
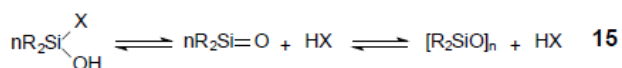
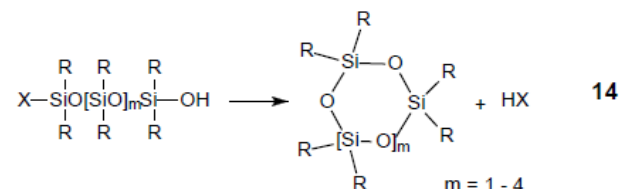
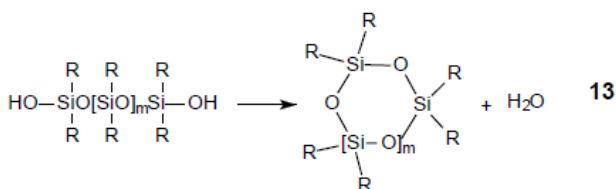
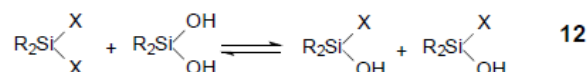
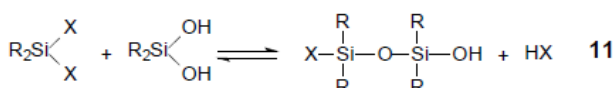
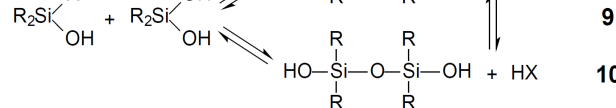
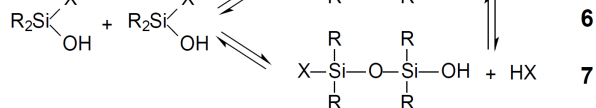
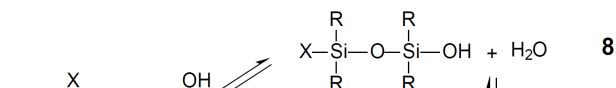
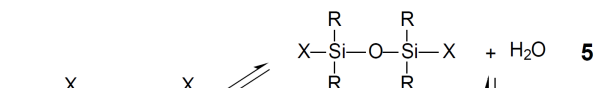
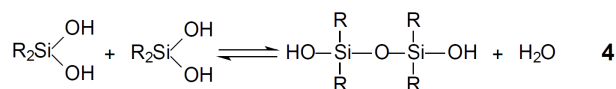
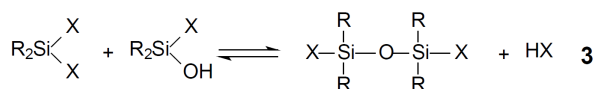
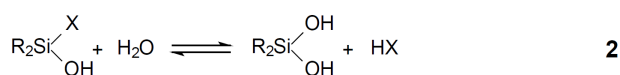
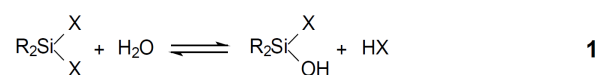
Keywords: partial hydrolysis, polycondensation, chemical assembly, organosilanols, organochlorosilanes, organoalkoxysilanes, organoacetoxysilane, organocyclorosiloxanes.

Введение

На первых этапах развития химии кремнийорганических соединений особое внимание было уделено изучению закономерностей частичного гидролиза (ЧГ) органохлор- и органоалкоксисиланов. Общей чертой первых работ К.А. Андрианова и последующих работ советских и зарубежных ученых в период с 1937 по 1980-е годы по частичному гидролизу является использование узкого диапазона мольного соотношения воды и хлор- или алкоксисилана – m ($m = 0.37$ [1]; 0.5 [2]; $0.55 - 0.66$ [3]; $0.75 - 0.9$ [4]; $0.1 - 0.9$ [5]; $0.75 - 1$ [6]; $0.5 - 1.5$ [7]). порядка смешения реагентов (дозирование воды по отношению к мономеру) и долгое время проведения гидролиза, которое обычно составляло от нескольких десятков минут до нескольких часов [1–12]. Данные исследования показали, что основными продуктами реакции ЧГ являются лишь низкомолекулярные линейные олигомеры ($n = 1-10$) и небольшое количество циклических соединений. Поэтому с 1960-х годов интерес к изучению ЧГ органохлор- и органоалкоксисиланов постепенно

снижался и сегодня этот процесс практически не изучается.

Гидролиз таких мономеров как органоалкоксисиланы и органоацетоксисиланы, так же как и гидролиз органохлорсиланов, относится к типу поликонденсационных процессов, в которых формирование реакционных центров происходит «*in situ*». Известно, что оба класса изучаемых веществ являются мономерами со скрытой функциональностью [13], гидролиз (реакции 1, 2) которых приводит к образованию молекул, имеющих два типа реакционных центров $-X$ ($-Cl$; $-OR'$; $-OCOR''$) и OH . Дальнейшее образование силоксановой связи возможно по двум направлениям: гомофункциональная конденсация (ГМФК) (4, 5, 8) и гетерофункциональная конденсация (ГТФК) (3, 7, 10, 11) продуктов гидролиза $R_nSiX_{4-n-m}(OH)_m$. Также возможны обменные реакции (12) между хлор- (алкокси-, ацетокси-) и гидроксилсодержащими соединениями, реакции внутримолекулярной гомо- и гетерофункциональной конденсации (циклизации) (13, 14). Некоторые авторы допускают образование и полимеризацию органосиланона (15, 16) [14–16].



Кроме того, общей характеристикой органоалкоксисиланов, органоацетоксисиланов и органохлорсиланов является их ограниченная взаимная совместимость с водой, обуславливающая гетерофазность процесса гидролиза. Исследование в области макро-

кинетики гетерофазного гидролиза диорганодихлорсиланов [17] показало, что из-за недостатка воды в реакционной зоне основной реакцией образования олигоорганосилоксанов является гетерофункциональная конденсация продуктов гидролиза (реакции

4, 6), а не гомофункциональная (реакции 3, 5), как считали долгие годы. Главной причиной протекания ГТФК в гидролитической поликонденсации (ГПК) R_nSiX_{4-n} является недостаток воды в органической фазе, обусловленный следующими макроскопическими факторами: ограниченной взаимной растворимостью воды и R_nSiX_{4-n} , соотношением скоростей химической реакции и межфазного переноса. Как следствие этого, формирование цепи проходит путем «присоединения» к растущей цепи мономерного интермедиата $R_nSiX_{4-n-m}(OH)_m$. Большие скорости реакций ГТФК ($\equiv SiOH + \equiv SiCl$) по сравнению с ГМФК ($\equiv SiOH + \equiv SiOH$) обусловлены и кинетическими причинами: группа Cl является более электроотрицательной и поляризуемой, чем OH, что и приводит к большей скорости нуклеофильного замещения в ГТФК.

В связи с тем, что гидролиз органоалкокси- и органоацетоксисиланов также является гетерофазным процессом [18, 19] представляло интерес изучить реакции частичного гидролиза этих соединений, которые протекают в органической фазе системы и сравнить полученные результаты с известными закономерностями частичного гидролиза диметилдихлорсилана [20] и ГМФК диметилсиландиола [21].

Экспериментальная часть

Исходные реагенты синтезированы и охарактеризованы по стандартным методикам [22, 23]. Частичный гидролиз диметилдиацетоксисилана $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ и диметилдиметоксисилана $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ проводили водным 0.6 н. раствором HCl при концентрации диоксана в смеси [A] = 60% мол. в микрореакторе идеального смешения периодического действия (ПРС) с плоским днищем (объем 10 мл), снабженном мешалкой (2500 об/мин) и отражаемыми ребрами. Процесс осуществляли путем мгновенного ввода реагентов в реактор при мольном соотношении $H_2O/(CH_3)_2SiX_2 - (m)$ в интервале от 0 до 1. По истечению 1 мин в случае гидролиза $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ и 30 мин в случае гидролиза $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ отбирали пробы реакционной массы и определяли состав продуктов методом ГЖХ.

Хроматографический анализ проводили на приборе «Кристалл 2000М», снабженном детектором по теплопроводности, насадочной колонкой длиной 2 м и диаметром 3 мм, заполненной неподвижной фазой SE-30 на носителе Stomaton N-AW-DMCS, газ-носитель – гелий. Соединения идентифицировали с помощью эталонных образцов $(CH_3)_2SiY_2$, $Y-[Si(CH_3)_2O]_{n-1}-Si(CH_3)_2-Y$ (где Y = -OH, -X; n = 2 - 10) и $[(CH_3)_2SiO]_p$ (где p = 3 - 6). Идентификацию продуктов гидролиза проводили с помощью графика зависимости времени удерживания от номера члена гомологического ряда. Содержание компонентов реакционной системы рассчитывали методом внутренней нормировки на основании площадей пиков,

с учетом поправочных коэффициентов на чувствительность детектора.

Результаты и их обсуждение

Главным инструментом анализа и критерием формирования олигомерной цепи в нашей работе является зависимость конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f), предложенная впервые в работе Л.Б. Соколова для учета влияния изменения (уменьшения или увеличения) реакционной способности олигомеров по мере увеличения их степени полимеризации [24]. Учет этого эффекта отражен в модифицированном уравнении Карозерса [24, 25]:

$$n = 1/(1 - \lambda X_f), \quad (1)$$

где λ – коэффициент, учитывающий изменение активности функциональных групп по ходу процесса; увеличению активности олигомеров по сравнению с мономером соответствует $\lambda > 1$, уменьшению – $\lambda < 1$.

В работе [24] впервые было предложено различать поликонденсацию от полимеризации сравнением зависимостей конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f). В предельных вариантах поликонденсация – это сборка удвоением, в которой полная конверсия мономера в димер сопровождается $X_f = 0.5$. Полимеризационный процесс является процессом позвенной сборки, при котором полной конверсии мономера соответствует полная конверсия функциональных групп.

Ошибочность уравнения (1) и инвариантность уравнения Карозерса к условиям конденсации показана в работе [26]. Авторы работы отмечают, что уравнение Карозерса отражает блочный способ формирования полимера, когда мономер исчезает полностью на первой ступени поликонденсации. В этой связи ими рассмотрен общий случай с учетом наличия в реакционной системе непрореагировавшего мономера M_p , для которого степень полимеризации полимера n_p :

$$n_p = (M_0 - M_t) / P_t, \quad (2)$$

где M_0 , M_t – количество молекул мономера в начале и конце процесса, P_t – количество молекул полимера. Решение этого уравнения позволяет найти взаимосвязь n_p с конверсией функциональных групп – X_f и конверсией мономера – X_m [26, 27] в виде:

$$n_p = \frac{1}{1 - \frac{f X_f}{2 X_m}}, \quad (3)$$

где f – функциональность мономера.

При $X_m = 1$ уравнение (3) переходят в уравнение Карозерса. В отличие от уравнения Карозерса (1), уравнение (3) является общим для всего полимеризационного процесса: от начальных стадий (то есть при $X_m > 0$) до глубоких ($X_f \rightarrow 1$). Важно отметить что уравнение (3) содержит в себе информацию о влиянии условий проведения процесса на молекулярную массу полимера. Эта информация опосредованно заключается в соотношении X_f/X_m , в котором знаменатель может быть выражен как функция от X_f . Так, при статистической сборке макромолекулы из мономеров с независимыми функциональными группами ($\lambda = 1$) зависимость $X_m = f(X_f)$ легко получить из уравнения $N_i = (1 - X_f)^2$ Флори: $X_m = 2X_f - X_f^2$. Комбинация полученного выражения с уравнением (3) дает искомую зависимость в виде [26]:

$$n_p = (2 - X_f)/(1 - X_f). \quad (4)$$

Ранее аналогичное уравнение было получено методом производящих функций [28]. Так как экспериментально не всегда возможно оценить величину X_m , то по данным ГПХ или вискозиметрии определив косвенно n_p , можно определить тип полимерной сборки в координатах $1/n = f(X_f)$ [26].

Координатное пространство $X_m - X_f$ служит инструментом для оценки как кинетических, так и термодинамических и структурных факторов. Экспериментальные данные, помещенные в эти координаты, могут отражать:

1. Соотношение блочной и позвенной сборки, обусловленное:

- кинетическими факторами (изменение реакционной способности олигомера);
- макрокинетическими факторами (соотношение скоростей массопередачи и химической реакции);

2. Процессы циклизации;

3. Процессы полимеризации и деполимеризации;

4. Процессы межцепного обмена.

Конверсию мономера – X_m и конверсию функциональных групп – X_f рассчитывали по формулам:

$$X_m = \frac{C_0 - C_t}{C_0};$$

$$X_f = \frac{2(C_0 - C_t - \sum C_{nL})}{2C_0}; n = \frac{C_0}{\sum C_n};$$

$$X_{fpr} = \frac{2(C_0 - C_t - \sum C_{nL} - \sum C_{nD})}{2C_0},$$

где n – степень полимеризации; X_{fpr} – «приведенная» конверсия функциональных групп, то есть без учета расходования функциональных групп в акте цикли-

зации линейной молекулы; C_0 и C_p – начальная и конечная концентрации мономера; C_{nL} и C_{nD} – концентрации линейных и циклических продуктов к моменту завершения реакции.

Текущие концентрации продуктов конденсации (C_p , моль/л) рассчитывали исходя из начальной концентрации мономера C_0 , соотношений материального баланса и условия нормировки:

$$C_0 - C_t = 2C_2 + 3C_3 + \dots + nC_n$$

$\sum (C_n / \sum C_n) = 1$, где $C_n / \sum C_n = S_n$ – определяемое из данных ГЖХ:

$$S_n = \frac{A_n / M_n}{\sum_1^n (A_n / M_n)},$$

где A – показания прибора (площадь пика, исправленная с учетом поправочного коэффициента).

Зависимости $X_m = f(X_f)$ (рис. 1) трактуют следующим образом: линия ОА отвечает линии предельной блочной сборки в поликонденсации; с точки зрения кинетики, это означает, что константа скорости взаимодействия мономер + мономер ($L_1 + L_1$) значительно больше, чем константа скорости взаимодействия мономер + олигомер ($L_1 + L_n$), следовательно, мономер расходуется почти мгновенно. Этот постулат и лежит в основе уравнения Карозерса. По мере увеличения реакционной способности олигомеров, линии зависимостей $X_m = f(X_f)$ постепенно приближаются к линии ОВ. Так, линия OFB ($X_m = 2X_f - X_f^2$) соответствует случаю Флори, когда участники процесса имеют одинаковую реакционную способность. Прямая линия ОВ характеризует другой предельный вариант – позвенную сборку макромолекулы. Кроме того, линия ОВ соответствует в ГПК R_2SiX_2 процессу полной циклизации олигомеров и процессам полимеризации, например, органоциклоксиланов или органосиланона.

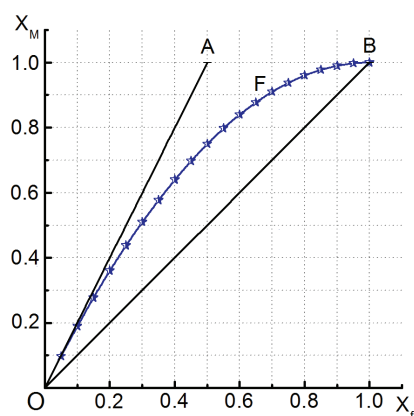


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f) для процессов: ОА – блочная сборка, ОВ – позвенная сборка, OFB – статистическая поликонденсация (по Флори).

И, наконец, как будет показано далее, причиной позвонной сборки молекулы олигомера могут быть макрокинетические условия реакции и, в частности, гетерофазность процесса, обуславливающая недостаток гидролизующего агента в зоне реакции из-за его медленной диффузии.

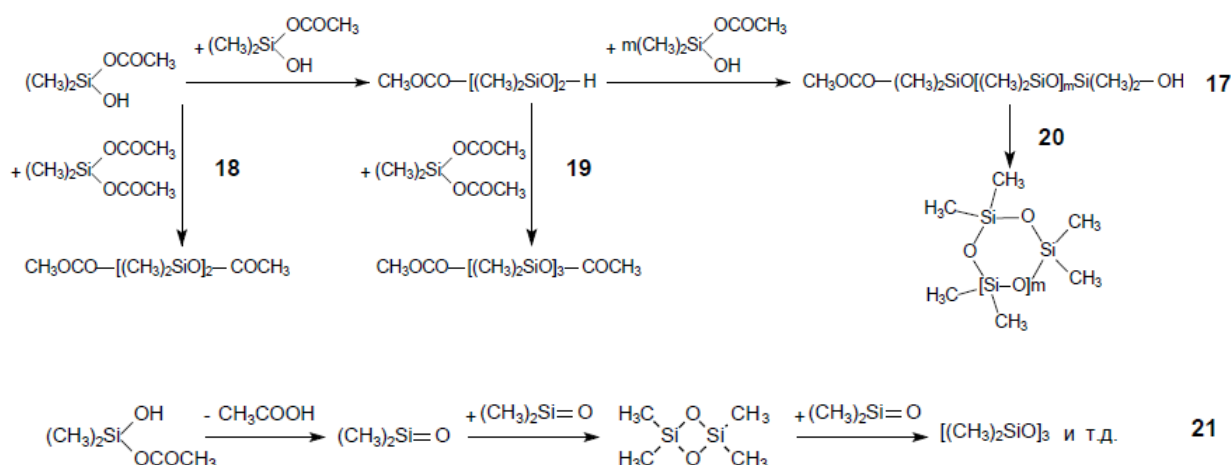
На рис. 2 представлены зависимости состава продуктов ЧГ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ и ГМФК диметилсиландиола $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ от конверсии функциональных групп $-\text{X}_r$. Как видно из представленных зависимостей, основными продуктами реакций являются линейные олигомеры формулы $\text{L}_n \equiv \text{Y}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{n-1}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ и циклические органосилоксаны общей формулы $\text{D}_p \equiv [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_p$.

На представленной зависимости рис. 2а состава продуктов гомофункциональной конденсации $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ видно, что основными продуктами являются линейные диметилсилоксандиолы. 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-Декаметилпентасилоксан-1,9-диол зарегистрирован в относительно небольших количествах (3-5%), а циклические продукты практически отсутствуют в отличие от ЧГ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ (рис. 2б - д). Из этого следует, что замыкание линейной цепи в цикл легче происходит при взаимодействии концевых групп $\equiv\text{Si-X}$ и $\equiv\text{Si-OH}$, а олигомеры с двумя терминальными OH -группами циклических продуктов практически не образуют (в условиях эксперимента).

В частичном гидролизе органосилоанов формулы $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$, общим для всех полученных зависимостей $S = f(\text{X}_r)$ (рис. 2 б - д) является то, что зависимости содержания в продуктах ЧГ линейных олигомеров L_n от конверсии функциональных групп имеют экстремальный характер, что указывает на образование олигомеров по механизму ГТФК. Прин-

ципальным отличием состава продуктов частичного гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ от статистических и от имеющихся в литературе данных является высокое содержание органосилоксанов при $m > 0.7$. Из графиков видно, что увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{SiX}_2$ приводит к появлению в составе продуктов реакции органосилоксанов, содержание которых достигает максимума ($> 95\%$) при $\text{X}_r \rightarrow 1$. Этот экспериментальный факт не может быть объяснен на основе механизма внутримолекулярной конденсации диорганосилоксандиолов (13), так как для образования последних требуется избыток воды ($m > 2$). Очевидно, что образование органосилоксанов проходит за счет внутримолекулярной гетерофункциональной конденсации $\text{X-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ (где $m = 1, 2, 3$ и т.д.) (14).

Оказалось неожиданным, что в составе ЧГ диметилдиэтоксисилана присутствуют только циклические соединения при отсутствии линейных олигомеров, в особенности молекул димера. В этой связи отметим, что вероятны два пути образования органосилоксанов. Первый и традиционный путь – это последовательная ГТФК первого продукта гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)(\text{OH})$ в олигомеры $\text{CH}_3\text{OCO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{-H}$ (17). Отсутствие данного класса олигомеров в составе продуктов можно объяснить их быстрой циклизацией (20), однако на данном пути превращения в условиях избытка молекул $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ должны были бы образовываться линейные олигомеры формулы $\text{CH}_3\text{OCO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{-COCH}_3$ по реакциям (18, 19). Их отсутствие в составе продуктов позволяет предположить возможность второго пути образования органосилоксанов с участием диметилсиланона и его дальнейшей полимеризацией (21).



Однако, экспериментального подтверждения такого механизма пока получить не удалось [14]. Различия между механизмом формирования олигомерных молекул в процессах гомофункциональной конденсации и

частичного гидролиза отчетливо проявляются при сравнении зависимостей конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_r) (рис. 3).

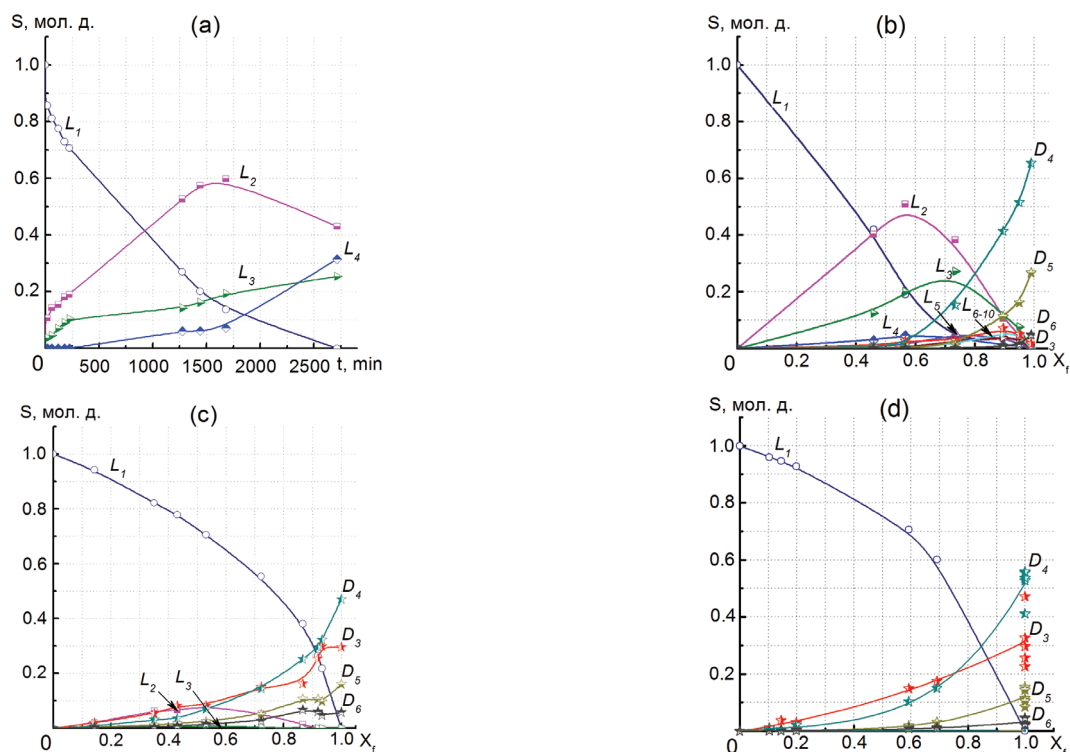


Рис. 2. Зависимости состава продуктов (S) гомофункциональной конденсации диметилсиландиола (рН=3, СМ=0.9) [21] от времени эксперимента (а), частичного гидролиза диметилдиметоксисилана (b), диметилдихлорсилана [20] (c) и диметилдиацетоксисилана (d) от степени превращения функциональных групп (X_f) при концентрации диоксана 60% мол.

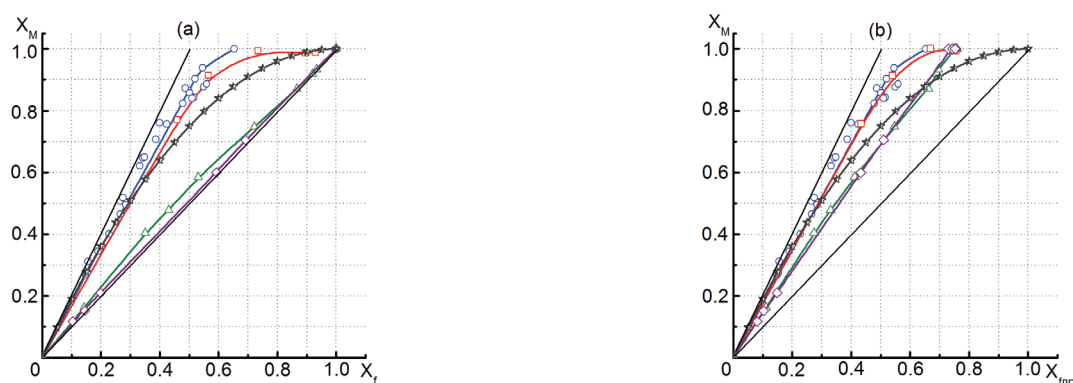


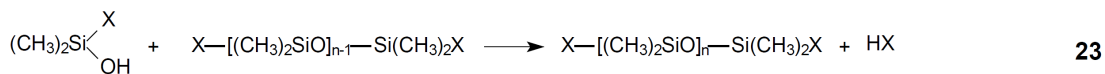
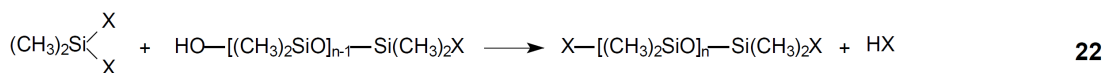
Рис. 3. Зависимости конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f) (а) и конверсии мономера (X_m) от «приведенной» конверсии функциональных групп (X_{fnc}) (b) для (★) – статистической сборки по Флори, (○) – ГМФК (CH₃)₂Si(OH)₂, частичного гидролиза (□) – (CH₃)₂Si(OCH₃)₂, (△) – (CH₃)₂SiCl₂ и (◇) – (CH₃)₂Si(OCOCH₃)₂.

Исследования ГМФК ряда органосиланолов, в том числе и диметилсиландиола, показали, что независимо от начальной концентрации силанолола, рН среды, температуры, природы заместителей у атома кремния и природы растворителя зависимость $X_m = f(X_f)$ характеризует механизм ГМФК, как процесс типичной блочной сборки (рис. 3а,б) [20]. Эта зависимость объединяет данные с различными типами кинетических кривых [21], в том числе и концентрационные автоколебания [14].

В частичном же гидролизе R_2SiX_2 , как видно из рисунков 3а,б, в образовании олигомеров значитель-

но увеличивается доля позвенной сборки молекул. Различие в закономерностях формирования олигомерных молекул в ГМФК и ЧГ говорит о том, что ГМФК не является основным направлением сборки молекул в условиях частичного гидролиза. Причиной позвенности сборки в ЧГ является недостаток гидролизующего агента в зоне реакции и, как следствие, сборка полимерной цепи проходит путем «присоединения» к растущей цепи мономерных молекул $(CH_3)_2SiX_2$ (22) и интермедиата $(CH_3)_2SiXOH$ (23).

Таким образом, в ряду мономеров $(CH_3)_2Si(OH)_2 < (CH_3)_2Si(OCH_3)_2 < (CH_3)_2SiCl_2 \approx (CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$



возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул. Смещение зависимостей $X_m = f(X_r)$ вправо обычно связывают с увеличением реакционной способности олигомеров [24]. Для гомогенной ГМФК $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ доля позвенности в этом ряду наименьшая, поскольку реакционная способность молекул димера (L_2) в 10 раз меньше реакционной способности молекул мономера (L_1) [21]. Мы предполагаем, что в случае ЧГ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$, в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ увеличение доли позвенной сборки олигомерных молекул, обусловливается: 1) «присоединением» к растущей цепи мономерных молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ и молекул интермедиата $(\text{CH}_3)_2\text{SiXOH}$ по механизму ГТФК, вследствие недостатка гидролизующего агента в зоне реакции из-за медленной диффузии воды; 2) увеличением вклада реакций внутримолекулярной ГТФК (реакций циклизации).

Выводы

Изучены закономерности частичного гидролиза диметилдиметокси- и диацетоксисиланов в среде диоксана при различном мольном соотношении воды к мономеру. Показано, что с увеличением конверсии функциональных групп в составе продуктов увеличивается доля диметилциклосилоксанов и при X_r стремящейся к единице, достигает значения более 99%.

Анализ химической сборки олигодиметилсилоксанов проведен на основе сравнения зависимостей конверсии мономера от конверсии функциональных групп в процессах гомоконденсации диметилсиландиола и частичного гидролиза диметилдиметокси-, диметилдиацетокси- и диметилдихлорсилана. Установлено, что в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул путем гомофункциональной конденсации для диметилсиландиола и путем гетерофункциональной конденсации продуктов гидролиза для трех последующих мономеров. Позвенность сборки в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ обусловлена недостатком гидролизующего агента в зоне реакции гетерофазных процессов из-за низкой растворимости реагентов и медленной диффузии воды в зону реакции, а также увеличением вклада реакций внутримолекулярной гетерофункциональной конденсации.

Список литературы:

1. Hunter M.J. // Chem. Abs. 1953. V. 47. P. 10274.
2. Patnode W.J., Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 358–363.
3. Greber G., Metzinger L. // Makromol. Chem. 1960. V. 39. P. 167–188.
4. Fletchear H.J., Hunter M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2918–2922.
5. Сахарова И.В., Копылов В.М., Бараконь Л.М. // РЖ ВИНТИ. 1984. № 758084. С. 153–156.
6. Fletchear H.J., Hunter M.J., Currie C.C. // Chem. Abst. 1947. V. 71. P. 3116.
7. Burkhard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 2173–2174.
8. Андрианов К.А. Способ получения искусственной смолы: А. с. 55899 СССР. № М 13214: заявл. 27.12.1937; опубл. 31.11.1939.
9. Андрианов К.А. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 633–638.
10. Sprung M.M., Guenther F.O. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6045–6047.
11. Lasocki L. // Roczn. Chem. 1957. V. 31. P. 837–845.
12. Плеханова Н.С., Иванов В.В., Копылов В.М., Киреев В.В. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2004. Т. 46 № 2. С. 228–233.
13. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966. 332 с.
14. Чернышев Е.А., Иванов П.В., Голубых Д.Н. // Изв. РАН. Сер. хим., 2001. № 11. С. 1909–1919.
15. Воронков М.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 5. С. 824–835.
16. Voronkov M.G. // J. Organometal. Chem. 1998. V. 557. № 1. P. 143–155.
17. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В. // Высокомолек. соед., 1985. Т. 27 (А). № 5. С. 1041–1046.
18. Мажорова Н.Г., Иванов П.В. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 55–61.
19. Мажорова Н.Г. Сопоставительный анализ макрокинетических закономерностей гидролиза органохлор- и органоалкоксисиланов: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2015. 134 с.
20. Голубых Д.Н. Закономерности химической сборки органосилоксанов в частичном гидролизе диорганодихлорсиланов: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2002. 132 с.
21. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосиланолов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 3–22.

22. Андрианов К.А., Дубровина В.Г. // ДАН СССР. 1956. Т. 108. С. 83–86.
23. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968. 702 с.
24. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.
25. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992. 512 с.
26. Иванов П.В., Погодин В.А. // Тез. докл. X Всерос. конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». Москва, 26-30 мая 2005. М., 2005. С. 57.
27. Бутузов А.В., Иванов П.В. // Тез. докл. VI Молодежн. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии» Москва, 11-12 ноября 2015. М., 2015. С. 11.
28. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.

References:

1. Hunter M.J. // Chem. Abs. 1953. Vol. 47. P. 10274.
2. Patnode W.J., Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 358–363.
3. Greber G., Metzinger L. // Makromol. Chem. 1960. Vol. 39. P. 167–188.
4. Fletcheur H.J., Hunter M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 2918–2922.
5. Sakharova I.V., Kopylov V.M., Barakon' L.M. // RG VINITI. 1984. № 758084. P. 153–156.
6. Fletcheur H.J., Hunter M.J., Currie C.C. // Chem. Abst. 1947. V. 71. P. 3116.
7. Burkhard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1945. Vol. 67. P. 2173–2174.
8. Andrianov K.A. A Method of producing synthetic resin: A. c. 55899 USSR. № M 13214: zayavl. 27.12.1937; opubl. 31.11.1939 (Pat. № M 13214. 27.12.1937, publ. 31.11.1939)..
9. Andrianov K.A. // Zh. Obshch. Khim. (J. Gen. Chem.) 1946. Vol. 16. P. 633–638. (in Russ.)
10. Sprung M.M., Guenther F.O. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 6045–6047.
11. Lasocki L. // Roczn. Chem. 1957. Vol. 31. P. 837–845.
12. Plekhanova N.S., Ivanov V.V., Kopylov V.M., Kireev V.V. // Polym. Sci. Ser. A. 2004. Vol. 46. № 2. P. 114–118.
13. Sokolov L.B. Polikondensationnyi metod sinteza polimerov [The Polycondensation Method of Polymer Synthesis]. M.: Khimiya, 1966. 332 p.
14. Chernyshev E.A., Ivanov P.V., Golubykh D.N. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. № 11. P. 1998–2009.
15. Voronkov M.G. // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 47. P. 795–806.
16. Voronkov M.G. // J. Organometal. Chem. 1998. Vol. 557. № 1. P. 143–155.
17. Ivanov P.V., Gel'perin N.I., Kireyev V.V. // Polym. Sci. U.S.S.R., 1985. Vol. 27. № 5. P. 1166–1173.
18. Mazhorova N.G., Ivanov P.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.), 2013. Vol. 8. № 5. P. 55–61.
19. Mazhorova N.G. // Sopostavitel'nyj analiz makrokineticheskikh zakonemnostei gidroliza organochlor- i organoalkoxysilanov (Comparative analysis of macrokinetic regularities of hydrolysis organochlor- and organoalkoxysilanes): dissertation. Moscow, 2015. 134 p.
20. Golubykh D.N. Zakonomnosti himicheskoi sborki organosiloksanov v chastichnom gidrolize diorganodichlorosilanov (Regularities of chemical assembling of organosiloxanes in partial hydrolysis of diorganodichlorosilanes): dissertation. Moscow, 2002. 132 p.
21. Ivanov P.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.)/ 2011. Vol. 6. № 3. P. 3–22.
22. Andrianov K.A., Dubrovina V.G. // Dokl. Akadem. Nauk USSR. 1956. Vol. 108. P. 83–86. (in Russ.)
23. Andrianov K.A. Metodi elementoorganicheskoi himii [Methods in Heteroorganic Chemistry. Silicon]. M.: Nauka, 1968, 702 p.
24. Sokolov L.B. Osnovy sinteza polimerov metodom polikondensatsii [Introduction to Synthesis of Polymers by Polycondensation]. M.: Khimiya, 1979. 264 p.
25. Kireyev V.V. Visokomolekularnye soedineniya [Macromolecular compounds]. M.: Vysh. shk., 1992. 512 p.
26. Ivanov P.V., Pogodin V.A. // Tез. Dokl. X Vseros. Konf. «Kremniorganicheskie soedineniya; sintez, svoistva, primeneniye» (Abstrs. X Vseros. Konf. Organosilicon Compounds: Synthesis, Properties, Application). Moscow, 26-30 may 2005. M., 2005. P. 57.
27. Butuzov A.V., Ivanov P.V. // Books of abstracts XIV Y. Scient. Conf. «High-tech in chemical engineering». Moscow, 11 - 12 November 2015. M., 2015. P. 11. (in Russ.)
28. Kuchanov S.I. Metodi kineticheskikh raschetov v himii polimerov [Methods of kinetic calculations in polymer chemistry]. M.: Khimiya, 1978. 368 p.