

**В.В. СУКАЧЁВ**, асс., ДГАУ, Днепропетровск,

**О.П. ЧИГВИНЦЕВА**, канд. техн. наук, доц., ДГАУ, Днепропетровск

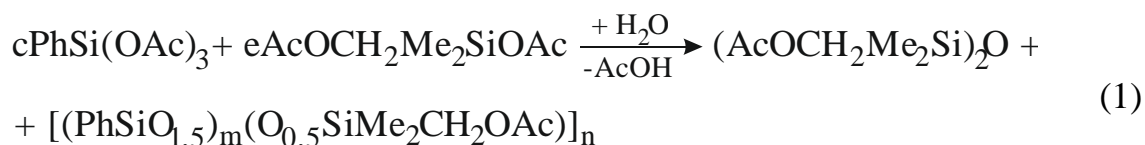
## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОАЦЕТОКСИСИЛАНОВ. СИНТЕЗ АЦЕТОКСИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Изучено влияние технологических параметров процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов на строение ацетоксиметилсилоксанов. Осуществлен синтез ряда олигомерных ацетоксиметилсилоксанов различного строения, используемых как промежуточные продукты при синтезе различных соединений, например, кремнийорганических карбофункциональных  $\alpha$ -спиртов, которые являются исходными соединениями для получения полисилоксануретанов и других полимерных композиционных материалов с комплексом ценных свойств.

**Ключевые слова:** олигомерные ацетоксиметилсилоксаны, синтез, строение, использование, промежуточные продукты,  $\alpha$ -спирты.

**Введение.** Органосилоксаны, содержащие ацетоксиметильные группы – ацетоксиметилсилоксаны используются в качестве промежуточных продуктов при синтезе различных соединений, например, кремнийорганических карбофункциональных  $\alpha$ -спиртов различного строения, которые являются исходными соединениями для получения полисилоксануретанов и других полимерных композиционных материалов с комплексом ценных свойств [1].

**Цель данного исследования** заключается в изучении процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов – фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана, протекающего по общей схеме:



где отношение молей  $(c/e) = 0,25 - 1,5$ ;  $m = 0,8 - 1,5$ ;  $n = 3,9 - 4,6$ ;

для выяснения влияния технологических параметров процесса (температуры гидролиза, условий конденсации, соотношения исходных мономеров в реакционной смеси) на строение получаемых ацетоксиметилсилоксанов. Исследования проводили на лабораторной установке.

© В.В. Сукачёв, О.П. Чигвинцева, 2013

Органоацетоксисиланы получены действием уксусного ангидрида на исходные органохлорсиланы по методике [2].

На основе результатов исследования осуществлен синтез ряда олигомерных ацетоксиметилсилоксанов различного строения с использованием промышленных мономеров, а также кубовых отходов их ректификации.

**Методы исследований:**

молекулярную массу (ММ) ацетоксиметилсилоксанов определяли эбуллиоскопическим методом в бензоле с применением эбуллиографа типа ЭП-75;

показатель преломления – на рефрактометре типа RL-2;

плотность – пикнометрическим методом;

кинематическую вязкость – с использованием стеклянных вискозиметров ВПЖ-1 и ВПЖ-2;

элементный состав (Si) и содержание функциональных групп (AcO, OH) масс. %, определяли согласно стандартным методикам [3];

молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров определяли методом фракционирования высаждением [4] с последующим определением ММ фракций эбуллиоскопическим методом;

**Обсуждение результатов.** Установлено, что процесс гидролитической соконденсации целесообразно проводить в две стадии.

Первую стадию – гидролиз осуществляли путем добавления воды к смеси органоацетоксисиланов при интенсивном перемешивании, что обеспечивает протекание его в гомогенных условиях (гомогенизирующим агентом является уксусная кислота, образующаяся при гидролизе). Скорость подачи воды регулировали таким образом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась на уровне  $\pm 2$  °С от заданной.

На второй стадии продукты гидролиза подвергали силанольной конденсации. Низкая каталитическая активность уксусной кислоты в данном процессе делает необходимым его проведение при повышенной температуре – при кипении реакционной смеси. По окончании конденсации уксусную кислоту отгоняли при нормальном давлении, а выделенный гидролизат разгоняли в вакууме. В качестве дистиллята с температурой кипения 365 – 368 К (при 2,5 ГПа) получен 1,3-ди(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксан I, являющийся продуктом гомоконденсации ацетоксиметилдиметилацетоксисилана. Физико-химические характеристики дисилоксана I хорошо согласуются с литературными данными [2].

Кубовый остаток составляют продукты соконденсации – олигомерные ацетоксиметилсилоксаны разветвленного строения: звенья, содержащие ацетоксиметильные группы, образуют ответвления, а звенья  $\text{PhSiO}_{1,5}$  образуют фрагменты различного строения (рис. 1).

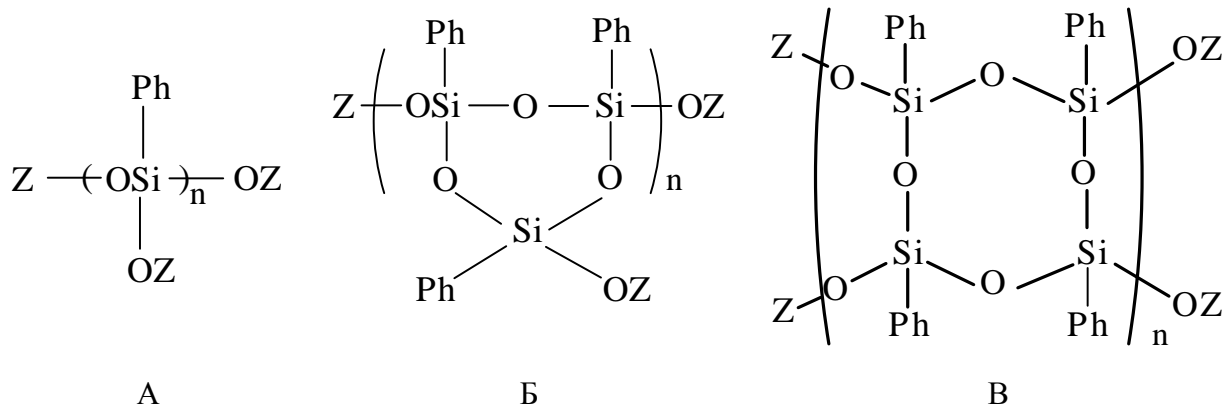


Рис. 1 – Варианты строения ацетоксиметилсилоксанов.  $Z = \text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ ,  $n \geq 1$ . Возможны также сочетания указанных структур.

Из табл. 1 виден характер влияния технологических параметров процесса гидролитической соконденсации на свойства продуктов:

- при повышении температуры гидролиза с 273 до 373 К выход дисилоксана I возрастает с 4,7 до 7,9 масс. % (опыты 1 – 4), т.е. усиливается тенденция к отдельной конденсации продуктов гидролиза используемых мономеров;

- данные опытов 5 – 9 показывают, что после двухчасового кипячения реакционной смеси характеристики ацетоксиметилсилоксанов стабилизируются, что свидетельствует о прекращении дальнейшей конденсации продуктов гидролиза;

- с увеличением отношения молей (с/е), особенно в пределах 1,0 – 1,5 (опыты 13 – 15), возрастает выход и молекулярная масса (ММ) олигомерных соединений с фенилсилоксановым блоком преимущественно циклического строения, о чем свидетельствует характер зависимости содержания АсО-групп от ММ, отражаемый экспериментальной кривой 4 на рис. 2, которая имеет тенденцию сближения с расчетными кривыми 2 и 3 для соединений типов Б и В.

Синтезированные олигомерные ацетоксиметилсилоксаны являются полидисперсными соединениями, о чем свидетельствуют кривые молекулярно-массового распределения (ММР) продукта опыта 15 (табл 1.), представленные на рис. 3.

Таблица 1 – Влияние условий процесса гидролитической соконденсации фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана на свойства получаемых продуктов

№ опыта	Условия проведения опытов			Выход дисилоксана I, масс. %	Характеристики олигомерных ацетоксиметилсилоксанов					
	температура гидролиза, К	длительность конденсации, ч	отношение молей Ф / АМ (с / е)		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	V, сст, при 293 К	ММ	массовое содержание, %, найдено	
									Si	AcO
1	273	6	1,0	4,7	1,505	1,170	750	1220	21,08	20,8
2	298	6	1,0	5,5	1,506	1,171	800	1250	21,05	20,0
3	323	6	1,0	7,7	1,508	1,173	830	1285	21,15	19,5
4	373	6	1,0	7,9	1,509	1,175	880	1310	21,18	19,3
5	273	0	1,0	4,7	1,500	1,165	580	1050	21,08	20,8
6	273	1	1,0	4,7	1,504	1,168	670	1140	21,10	20,8
7	273	2	1,0	4,7	1,505	1,170	760	1210	21,02	20,8
8	273	4	1,0	4,7	1,505	1,170	750	1260	21,13	20,8
9	273	6	1,0	4,7	1,505	1,170	770	1220	21,05	20,8
10	273	2	0,25	37,9	1,487	1,134	86	900	20,68	25,2
11	273	2	0,33	33,9	1,488	1,135	100	940	20,82	24,8
12	273	2	0,5	18,3	1,492	1,143	260	1010	20,95	24,5
13	273	2	1,0	4,7	1,505	1,170	760	1235	21,05	20,8
14	273	2	1,3	1,4	1,511	1,181	1930	1330	21,12	19,0
15	273	2	1,5	0,5	1,514	1,188	2390	1415	21,30	17,6

Примечание: Ф – PhSi(OAc)<sub>3</sub>; АМ – AcOCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiOAc

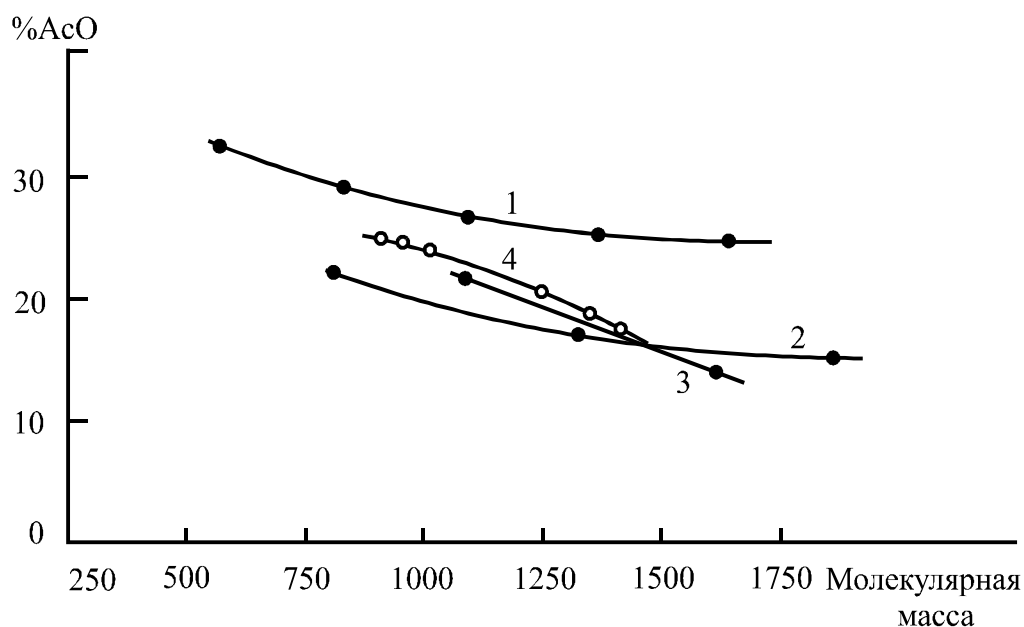


Рис. 2 – Зависимость содержания AcO-групп (масс. %) от ММ ацетоксиметилсилоксанов: 1, 2, 3 – расчетные кривые соответственно для соединений типа А, Б, В; 4 – экспериментальная кривая

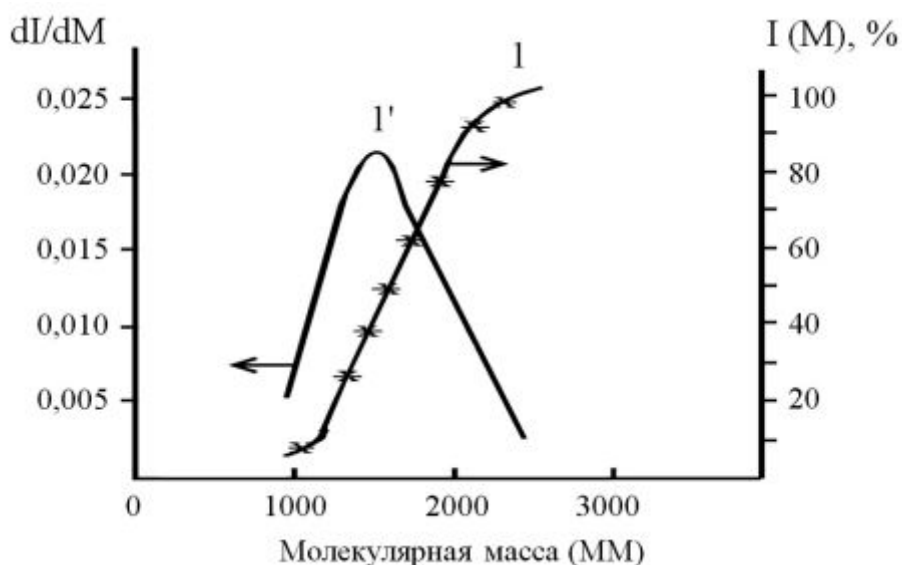
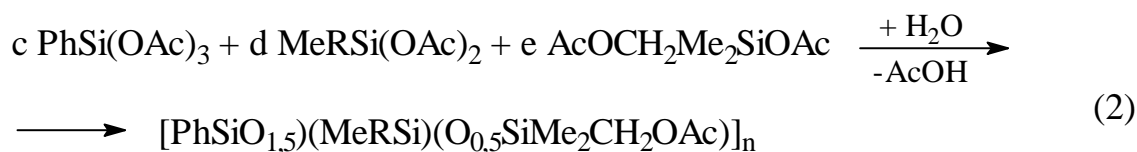


Рис. 3 – Интегральная (1) и дифференциальная (1') кривые ММР ацетоксиметилсилоксана (опыт 15, табл. 1)

Результаты изучения процесса гидролитической соконденсации фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана, выполненного



выше, легли в основу синтеза ацетоксиметилсилоксанов различного строения. При этом использованы, помимо вышеуказанных, метилфенилдиацетоксисилан и метил- $\gamma$ -трифторпропилдиацетоксисилан:

где отношение молей  $(c/d/e) = 1$ ;  $R = \text{Ph}, \gamma\text{-CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  $n = 2,7 - 3,2$ .

Процесс осуществляли при оптимальных условиях, найденных ранее, путем добавления воды к смеси органоацетоксисиланов при 273 – 283 К при интенсивном перемешивании с последующей конденсацией при кипячении реакционной смеси в течение 2 – 3 ч, а затем удалением летучих продуктов гидролиза отгонкой сначала при атмосферном давлении, а потом в вакууме. Состав реакционных смесей, строение и физико-химические характеристики выделенных ацетоксиметилсилоксанов приведены в табл. 2 и 3. Данные анализа на содержание кремния и АсО-групп свидетельствуют, что строение ацетоксиметилсилоксанов (соотношение составляющих звеньев) близко соответствуют мольному отношению органоацетоксисиланов в реакционной смеси.

Таблица 2 – Строение ацетоксиметилсилосанов

№ соединения	Состав реакционной смеси			R	Формула ацетоксиметилсилосана
	Ф (с)	MR (d)	AM (e)		
II	1,0	–	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
III	1,3	–	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,3}(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
IV	1,5	–	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,5}(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
V	1,0	1,0	1,0	Ph	$[(\text{PhSiO}_{1,5})(\text{MePhSiO})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
VI	1,0	1,0	1,0	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{Me}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}] \cdot (\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})\}_n$
VII	АКОФ (партия 2) 1,0	1,0	1,0	–	$[(\text{КОФ})(\text{MePhSiO})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
VIII	1,0	АКОМФ (партия 1) 1,0	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})(\text{КОМФ})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$

Примечания: 1) Ф –  $\text{PhSi}(\text{OAc})_3$ ; MR –  $\text{MeRSi}(\text{OAc})_2$ ; AM –  $\text{AcOCH}_2\text{Me}_2\text{SiOAc}$ ; 2) АКОФ и АКОМФ – ацетоксилированные кубовые остатки соответственно фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана; КОФ и КОМФ – силосановые фрагменты, образованные указанными кубовыми остатками, после гидролитической соконденсации.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики ацетоксиметилсилосанов

№ соединения	Выход, масс. %	ММ, найденно	n	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	V, сст, при 293/303 К	Брутто-формула	Найдено / Вычислено, масс. %	
								Si	AcO
II	95,3	1235	4,6	1,505	1,170	760/130	$\text{C}_{50,6}\text{H}_{73,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{21,05}{20,93}$	$\frac{20,8}{22,0}$
III	98,6	1330	4,3	1,511	1,182	1930/247	$\text{C}_{55,0}\text{H}_{75,3}\text{O}_{19,1}\text{Si}_{9,9}$	$\frac{21,12}{21,02}$	$\frac{19,0}{19,21}$
IV	99,5	1415	4,2	1,514	1,188	2390/256	$\text{C}_{58,8}\text{H}_{77,7}\text{O}_{19,9}\text{Si}_{10,5}$	$\frac{21,30}{21,08}$	$\frac{17,60}{17,73}$
V	99,3	1280	3,2	1,517	1,152	500/80	$\text{C}_{57,6}\text{H}_{76,8}\text{O}_{16,0}\text{Si}_{9,6}$	$\frac{20,65}{20,89}$	$\frac{14,50}{14,59}$
VI	99,0	1125	2,7	1,456	1,199	220/45	$\text{C}_{40,5}\text{H}_{62,1}\text{F}_{8,1}\text{O}_{13,5}\text{Si}_{8,1}$	$\frac{19,52}{19,64}$	$\frac{13,60}{13,68}$
VII	82,6	1370	3,4	–	–	–	–	–	$\frac{14,8}{-}$
VIII	83,7	1340	3,5	–	–	–	–	–	$\frac{15,3}{-}$

Ацетоксиметилсилосаны II–VI представляют собой слабоокрашенные прозрачные жидкости различной вязкости, хорошо растворимые в бензоле, дихлорэтане, диэтиловом эфире, метаноле и ограниченно растворимые в гексане. В ИК-спектрах соединений II – VI наблюдается малоинтенсивная

полоса поглощения в области  $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ , указывающая на присутствие ОН-групп у кремния, их содержание составляет (масс. %): II – 1,15; IV – 1,32; V – 0,73; VI – 0,83 [3].

Наряду с чистыми мономерами, для синтеза ацетоксиметилсилоксанов использованы также отходы синтеза фенилтрихлорсилана и метилфенилди-хлорсилана (кубовые остатки после ректификации), которые в настоящее время имеют весьма ограниченное применение и, в основном, сжигаются, что приводит к загрязнению окружающей среды. Вместе с тем, в работе М.Г. Воронкова с сотрудниками [5] получена полифенилметилсилоксановая смола, обладающая эффективным фунгистатическим действием, на основе кубового остатка производства фенилтрихлорсилана. Это говорит о перспективности исследований в направлении расширения возможных областей применения вышеуказанных кубовых отходов.

Данные газохроматографического анализа кубовых отходов нескольких партий, отобранных в разное время на запорожском заводе «Кремнийполимер», приведены в табл. 4 и табл. 5 (анализ выполнен в ЦЗЛ этого завода).

Таблица 4 – Состав кубовых отходов ректификации фенилтрихлорсилана

Партия 1			Партия 2		
№	Наименование компонента	Содержание, масс. %	№	Наименование компонента	Содержание, масс. %
1	Хлорбензол	1,84	1	Хлорбензол	2,84
2	Фенилтрихлорсилан	13,88	2	Фенилтрихлорсилан	16,26
3	X <sub>1</sub>	2,52	3	X <sub>1</sub>	4,25
4	Дифенил	8,54	4	Дифенил	12,24
5	X <sub>2</sub>	7,24	5	X <sub>2</sub>	5,79
6	X <sub>3</sub>	47,19	6	X <sub>3</sub>	44,04
7	Дифенилдихлорсилан	4,84	7	Дифенилдихлорсилан	1,39
8	X <sub>4</sub>	0,89	8	X <sub>4</sub>	1,56
9	X <sub>5</sub>	5,32	9	X <sub>5</sub>	2,85
10	X <sub>6</sub>	3,55	10	X <sub>6</sub>	6,49
11	X <sub>7</sub>	2,85	11	X <sub>7</sub>	1,42
12	X <sub>8</sub>	1,34	12	X <sub>8</sub>	0,88
Итого		100,00	Итого		100,00
Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 19,9			Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 22,7		

Примечание: X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..., X<sub>n</sub> – ингредиенты кубовых отходов неизвестного состава

Кубовые отходы предварительно частично освобождали от взвешенных частиц отстаиванием в течение 7 суток, а затем ацетоксилировали по методи-

ке, описанной в [2].

Таблица 5 – Состав кубовых отходов ректификации метилфенилдихлорсилана

Партия 1			Партия 2		
№	Наименование компонента	Содержание, масс. %	№	Наименование компонента	Содержание, мас. %
1	Метилдихлорсилан	0,07	1	Трихлорсилан	0,13
2	Метилтрихлорсилан	0,13	2	Тетрахлорид кремния	0,48
3	Бензол	0,13	3	Метилтрихлорсилан	2,42
4	Хлорбензол	0,51	4	Бензол	5,38
5	Метилфенилдихлорсилан	7,61	5	X <sub>1</sub>	16,09
6	X <sub>1</sub>	0,27	6	X <sub>2</sub>	3,13
7	X <sub>2</sub>	3,06	7	Хлорбензол	2,24
8	Дифенил	13,18	8	X <sub>3</sub>	1,16
9	X <sub>3</sub>	18,85	9	X <sub>4</sub>	36,96
10	X <sub>4</sub>	33,18	10	Фенилдихлорсилан	0,89
11	Дифенилдихлорсилан	0,50	11	Метилфенилдихлорсилан	5,0
12	X <sub>5</sub>	20,25	12	X <sub>5</sub>	0,94
13	X <sub>6</sub>	1,97	13	Дифенил	9,16
14	X <sub>7</sub>	0,35	14	X <sub>6</sub>	2,5
			15	X <sub>7</sub>	10,71
			16	Дифенилдихлорсилан	0,73
			17	X <sub>8</sub>	0,75
			18	X <sub>9</sub>	1,33
Итого		100,0	Итого		100,0
Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 14,8			Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 16,3		

Примечание: X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, .... X<sub>n</sub> – ингредиенты кубовых отходов неизвестного состава

Продукты ацетоксилирования – АКО использовали для синтеза ацетоксиметилсилоксанов, которые получали при том же соотношении компонентов в реакционных смесях, что и в случае чистых ацетоксисиланов. Синтез ацетоксиметилсилоксанов на основе АКО условно можно описать схемой 2.

Ацетоксиметилсилоксаны VII и VIII представляют собой вязкие жидкости черного цвета из-за присутствия мелкодисперсного углерода, хорошо растворимые в бензоле, дихлорэтане, диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле и ограниченно растворимые в гексане и гептане.

**Выводы.** Таким образом, установлено влияние технологических параметров процесса гидролитической соконденсации фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана (температуры гидролиза, условий



конденсации, соотношения исходных мономеров в реакционной смеси) на строение получаемых соединений. Осуществлен синтез ряда олигомерных ацетоксиметилсилоксанов с использованием промышленных мономеров, а также кубовых отходов их ректификации. Данное исследование представляет практический интерес для последующей реализации в промышленных условиях.

**Список литературы:** 1. Кузнецова В.П. Кремнийорганические полиуретаны / В.П. Кузнецова, Н.Н. Ласковенко, К.В. Запунная. – К.: Наукова думка, 1984. – 224 с. 2. Андрианов К.А. О реакциях замещения  $\alpha$ -галоида хлорметилдиметилхлорсилана и бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана / К.А. Андрианов, М.А. Голубенко // Доклады АН СССР. – 1955. – Том. 104, № 5. – С. 725 – 728. 3. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений / [А.П. Крешков, В.А. Борк, Е.А. Бондаревская и др.]. – М.: Госхимиздат, 1962. – 544 с. 4. Кузнецова А.Г. Исследование дисперсного состава полиметилфенилсилоксанов / А.Г. Кузнецова // Пластические массы. – 1966. – № 2. – С. 15 – 19. 5. Воронков М.Г. Фунгистатическая полифенилметилсилоксановая смола на основе кубового остатка в производстве фенилтрихлорсилана / [М.Г. Воронков, В.П. Барышок, Г.А. Кузнецова и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Том. 80, № 7. – С. 1218 – 1219.

*Поступила в редколлегию 26.11.13*

УДК 678.84 + 542.951/953

**Изучение процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов. Синтез ацетоксиметилсилоксанов / В.В. СУКАЧЁВ, О.П. ЧИГВИНЦЕВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 148 – 156. – Бібліогр.: 5 назв.**

Вивчено вплив технологічних параметрів процесу гідролітичної співконденсації органоацетоксисиланів на будову ацетоксиметилсилоксанів. Здійснено синтез низки олігомерних ацетоксиметилсилоксанів різної будови, що застосовуються як проміжні продукти при синтезі різноманітних сполук, наприклад, кремнийорганічних карбофункціональних  $\alpha$ -спиртів, котрі є вихідними сполуками для одержання полісилоксануретанів та інших полімерних композиційних матеріалів з комплексом корисних властивостей.

**Ключові слова:** олігомерні ацетоксиметилсилоксани, синтез, будова, застосування, проміжні продукти,  $\alpha$ -спирти.

Influence of technological synthesis conditions of hydrolytic cocondensation organoacetoxysilanes on their structure acetoxymethylsiloxanes was studied. Synthesis of oligomeric acetoxymethylsiloxanes of different structure which were used as intermediat products by synthesis of various compounds was fulfilled. For instance, organosilicon carbofunctional  $\alpha$ -alcohols which are source compounds for production polysiloxaneurethanes and other polymeric and composite materials with a number of useful qualities.

**Key words:** oligomeric acetoxymethylsiloxanes, synthesis, structure, usage, intermediat products,  $\alpha$ -alcohols.