

ÜBER KINETIK UND GLEICHGEWICHT DER AEQUILIBRIERUNGSREAKTION VON LINEAREN METHYLPOLYSILOXANEN I*

von

Béla Lengyel, András Prékopa und Ferenc Török
Insntitut für allgemeine und anorganische Chemie der Eötvös Loránd Univ.
Budapest
Mathematisches Institut der ung. Akad. Wiss. Budapest

(Mit 1 Abbildung und 2 Tabellen im Text)

(Eingegangen am 14. 5. 1956.)

Es wurde die Aequilibrierungsreaktion von linearen Methylpolysiloxanen untersucht und gezeigt, daß die Molverteilung sowohl während des Reaktionsverlaufes, als auch nach erreichtem Gleichgewicht auf Grund der Annahme berechnet werden kann, daß die Wahrscheinlichkeit der Spaltung und Neubildung von einzelnen Si-O-Bindungen vom Ort dieser Bindung völlig unabhängig ist, mit anderen Worten eine jede Anordnung der Einheiten dieselbe Wahrscheinlichkeit aufweist. Die erhaltenen Gleichungen wurden durch experimentelle Bestimmung der Molverteilung geprüft. Das Resultat steht mit der theoretischen Erwartung in Übereinstimmung.

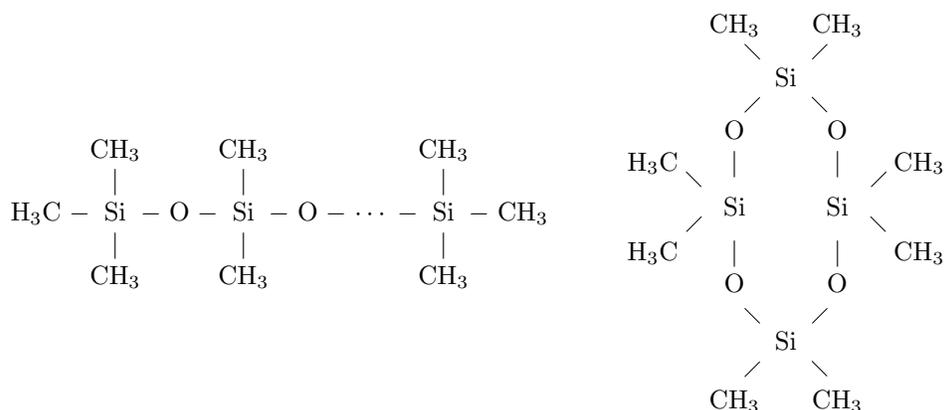
Es ist bekannt, daß in Systemen von Methylpolysiloxanen, die lineare, gegebenenfalls zyklische Moleküle enthalten, mit anderen Worten in Methylsilikonölen durch geeignete Behandlung, z. B. durch Schütteln mit Schwefelsäure Umgruppierungsreaktionen vor sich gehen. Dieser Vorgang, welcher auch Aequilibrierung genannt wird, führt schließlich zu einem Gleichgewicht [1].

Es ist ferner bekannt, daß die Gleichgewichtsmischung eine wohl definierte Molgewichtsverteilung zeigt, welche vom Verhältnis der Einheiten verschiedener Funktionalität abhängt. Führt man die üblichen Bezeichnungen



*Vorgetragen in der Sitzung der Kl. VII. der Ung. Akad. Wiss. am 27. April 1956.

ein, so ergibt sich die allgemeine Formel der Moleküle



zu M_2D_k bzw. D_j .

Der Vorgang des Aequilibrierens war mit Hinblick auf seine wissenschaftliche und praktische Bedeutung Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen. Diese Untersuchungen gruppieren sich hauptsächlich um die Frage der Molverteilung im Gleichgewicht. Ist die Anzahl der monofunktionellen Gruppen verhältnismäßig klein gegenüber der Zahl der difunktionellen Einheiten, so bilden sich während des Aequilibrierens auch zyklische Moleküle. Für diesen Fall kann nach SCOTT [2] die experimentell gefundene Molgewichtsverteilung auf Grund statistischer Überlegungen mit Hilfe von zwei experimentell bestimmbar Konstanten berechnet werden.

WILCOCK [3] bestimmt die Gleichgewichtsverteilung für den Fall von mono-, di- und trifunktionellen Gruppen mit Hilfe von rein kombinatorischen Berechnungen. Das Ergebnis stimmt für die aus mono- und difunktionellen Gruppen bestehenden Systeme mit der Erfahrung gut überein, die angegebene Formel ist aber kompliziert und schwer zu behandeln.

Bezüglich des zeitlichen Verlaufes der Aequilibrierung sind in der Literatur nur Daten zu finden, welche diesen Prozeß durch Messung der Änderung der Viskosität experimentell verfolgen [4].

Mit der vorliegenden Untersuchung wurde das eingehendere Studium des Aequilibrierens bezweckt, wobei nicht nur die Frage der Gleichgewichtsverteilung, sondern auch des zeitlichen Verlaufes der Reaktion behandelt wurde. Als Modell wurde ein solches aus D - und M -Einheiten aufgebautes System gewählt, in welchem mit der Anwesenheit von zyklischen Molekülen nicht gerechnet werden mußte.

Eine Berechnung der Gleichgewichtsverteilung konnte mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf Grund der Annahme vorgenommen werden, daß die Wahrscheinlichkeit der Spaltung und Neubildung von einzelnen Si-O-Bindungen von dem Ort dieser Bindung völlig unabhängig ist, mit anderen Worten eine jede Anordnung

der Einheiten gleich wahrscheinlich ist, ferner daß zyklische Moleküle nicht gebildet werden.

Es bezeichne R die Anzahl der anwesenden Moleküle, N die Zahl der D -Einheiten und es sei $P(a_0, a_1, a_2, \dots, a_N)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zahl der keine difunktionellen Gruppen enthaltenden Moleküle a_0 , dieselbe ist, wie der Moleküle mit einer difunktionellen Einheit a_1 usw. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch

$$P(a_0, a_1, \dots, a_N) = \frac{1}{A_{R,N}} \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!} \quad (1)$$

gegeben, wo

$$A_{R,N} = \sum_{\substack{a_0 + a_1 + \dots + a_N = R \\ a_1 + 2a_2 + \dots + Na_N = N}} \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!} = \binom{R+N-1}{R-1} \quad (2)$$

ist. Demnach ergibt sich N_k , d. h. der Erwartungswert der Zahl der Moleküle, welche k D -Einheiten enthalten, zu

$$N_k = \frac{1}{A_{R,N}} \sum a_k \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!} \quad (3)$$

wobei die Summation auf dieselben a_0, a_1, \dots, a_N Wertsysteme zu erstrecken ist, wie in Gl. (2). Man erhält aus (3)

$$N_k = \frac{R}{A_{R,N}} \sum_{\substack{a_0 + \dots + a_{k-1} + \dots + a_N = R-1 \\ a_1 + 2a_2 + \dots + k(a_{k-1}) + \dots + Na_N = N-k}} \frac{(R-1)!}{a_0! \dots (a_{k-1})! \dots a_N!}. \quad (4)$$

Bezeichnet man die Zahlen $a_0, \dots, a_{k-1}, \dots, a_N$ mit $b_0, \dots, b_k, \dots, b_N$, dann folgt unter Berücksichtigung der Gleichung

$$b_1 + \dots + kb_k + \dots + Nb_N = N - k,$$

daß $b_{N-k+1} = \dots = b_N = 0$, man erhält daher aus (4)

$$N_k = \frac{R}{A_{R,N}} \sum_{\substack{b_0 + b_1 + \dots + b_{N-k} = R-1 \\ b_1 + 2b_2 + \dots + (N-k)b_{N-k} = N-k}} \frac{(R-1)!}{b_0! b_1! \dots b_{N-k}!}$$

und unter Heranziehung von (2)

$$N_k = R \frac{A_{R-1, N-k}}{A_{R,N}} = R(R-1) \frac{N(N-1) \dots (N-k+1)}{(R+N-1)(R+N-2) \dots (R+N-k-1)} \quad (5)$$

Es kann gezeigt werden, daß

$$N_k \approx N'_k = \frac{R^2}{R+N} \left(\frac{N}{R+N} \right)^k \quad (6)$$

Wenn die mathematische Erwartung N_k durch den Wert N'_k ersetzt wird, gilt für den relativen Fehler die folgende Ungleichung

$$\left| \frac{N'_k}{N_k} - 1 \right| < 6 \frac{R+N}{RN} (k+2)^2,$$

wenn $6k^2 \leq N$ ist.

Aus dieser Ungleichung kann ohne weiteres entnommen werden, daß die relative Abweichung zwischen N_k und N'_k im Falle von $k = 10^8$ nicht den Wert $\frac{N_k}{10^4}$ übersteigt. Wenn hingegen k sich R nähert, wird die Abweichung zwischen N_k und N'_k nach (5) beträchtlich.

Bezeichnet man die Streuung der Anzahl der k difunktionellen Einheiten enthaltenden Moleküle mit D_k , so ergibt sich mit der früher verwendeten Methode für D_k^2

$$D_k^2 = R(R-1) \frac{A_{R-2, N-2k}}{A_{R, N}} + N_k - N_k^2,$$

wenn $2k \leq N$ ist und

$$D_k^2 = N_k - N_k^2, \text{ wenn } 2k > N \text{ ist.}$$

Ist k klein, so wird $D_x \approx \sqrt{N_k}$ und dies bedeutet, daß die Schwankungen um den Wert N_k zu vernachlässigen sind.

Für den Fall, daß die Anzahl der anwesenden difunktionellen Gruppen der halben Anzahl der monofunktionellen Gruppen gleich ist, erhält (6) folgende Form

$$N_k \approx N'_k = \frac{R}{2^{k+1}}. \quad (6a)$$

In (6a) kann N_k bzw. N'_k auch die Bedeutung einer Molzahl haben, falls R in Molzahlen angegeben ist.

Bei der Betrachtung der zeitlichen Veränderung der Molgewichtsverteilung kann man von der Annahme ausgehen, daß im System während des Aequilibrierens folgende Vorgänge sich abspielen:



wo

$$K + y \geq z. \quad (7)$$

In diesem Falle kann für die Bildungsgeschwindigkeit eines Polymers mit k difunktionellen Einheiten (k -Mers) folgende Gleichung angegeben werden:

$$\frac{d \frac{N_k(t)}{R}}{dt} = \alpha \left[\sum_{y=0}^{k+y} \sum_{z=0} \frac{N_{k+y-z}(t)}{R} \frac{N_z(t)}{R} - \frac{N_k(t)}{R} \sum_{y=0} (k+y+1) \frac{N_y(t)}{R} \right] \quad (8)$$

wo N_k die Molzahl des k -Mers und $\frac{N_k(t)}{R}$ den Molenbruch des k -Mers im Zeitpunkt t berechnet vom Anfang der Reaktion und α eine Konstante bedeuten.

Im ersten Glied der rechten Seite der Gl. (8) ist das Produkt der Molenbrüche jener Molekülararten zusammengefaßt, aus welchen sich M_2D_k bilden kann. Das zweite Glied enthält das Produkt der Molenbrüche jener Stoffe, welche zur Zersetzung von M_2D_k führen können, wobei sämtliche möglichen Reaktionen nach Gl. (7) in Betracht gezogen werden müssen.

Das obige System von Differentialgleichungen kann unter Betrachtung der Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} N_k(t) &= R \\ \sum_{k=0}^{\infty} k N_k(t) &= N \end{aligned}$$

auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{\alpha}{R} \left[R^2 - \sum_{n=0}^{k-1} \sum_{r=0}^u N_{n-r}(t) N_r(t) - N_k(t)(N + kR + R) \right]. \quad (9)$$

Betrachtet man zunächst den einfachen Fall, daß man von reinem M_2D ausgeht, so muß dieses Gleichungssystem unter den Anfangsbedingungen

$$N_1(0) = R \quad N_k(0) = 0 \quad \text{falls } k \neq 1$$

gelöst werden.

Es sei

$$g(u, t) = \sum_{k=0}^{\infty} u^k N_k(t) \quad |u| \leq 1 \quad (10)$$

die erzeugende Funktion der Funktionen $N_k(t)$. Multipliziert man beide Seiten der Gl. (9) mit u^k und summiert man nach k , so erhält man für den Fall $N = R$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\alpha R^2 - ug^2}{R(1-u)} - \frac{2}{R}g. \quad (11)$$

Die Anfangsbedingungen gehen in diesem Falle in die Bedingung $g(u, 0) \equiv u$ über. Unter dieser Anfangsbedingung ergibt die Lösung von (11) die Funktion

$$g(u, t) = Rq^2 \frac{u}{1-pu}, \quad p = \frac{1 - e^{-2\alpha t}}{2}, \quad q = 1 - p \quad (12)$$

aus welcher man durch Reihenentwicklung erhält

$$\begin{aligned} N_0(t) &= Rp \\ N_k(t) &= Rq^2 p^{k-1} \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Setzt man $t = \infty$, dann wird $p = \frac{1}{2}$, $q = \frac{1}{2}$ und somit gehen die Formeln (13) in die für den Fall $R = N$ gültige Formel (6a) über. Diese Übereinstimmung unterstützt schon an und für sich die Berechtigung der Annahmen, welche zu Gl. (13) geführt haben.

Gl. (13) ermöglicht auf überraschend einfache Weise die Berechnung der zeitlichen Veränderung von $N_k(t)$. Im folgenden soll die theoretische Gleichung mit der Erfahrung verglichen werden.

Zu den Versuchen wurde M_2D verwendet, welches durch fraktionierte Destillation von aequilibrierten Ölen gesammelt wurde. Dieser Stoff wurde zweimal destilliert. Zu einer genau gewogenen Menge wurde konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Es wurden soviel ml verwendet, wie dem Grammgewicht des Ausgangsstoffes multipliziert mit 0,04 entspricht. Die Reaktionsmischung wurde in der Schüttelmaschine für eine bestimmte Zeit geschüttelt, dann wurde die Reaktion durch rasches Verdünnen mit Wasser abgebrochen, die Schwefelsäure durch Waschen entfernt und das Öl über Na_2CO_3 getrocknet. Die Molgewichtsverteilung des aequilibrierten Produktes wurde durch fraktionierte Destillation bestimmt.

Die Destillation wurde in einer Kolonne von 50 cm Höhe und 1,5 cm Durchmesser mit einer Füllung von Fenske-Spiralen aus Silberdraht bei atmosphärischem Druck bzw. 20 Hg mm durchgeführt. Die Mantelheizung der Kolonne wurde durch ein elektronisch gesteuertes Relaissystem geregelt. Zur Konstanthaltung des verminderten Druckes diente ein eingebautes Manostat. Da die analytische Destillation durch die Änderung des Druckes empfindlich beeinflusst wird, mußten die einzelnen Fraktionen bei völliger Konstanz des Druckes aus dem System entnommen werden, was durch eine entsprechende Ausbildung des Kolonnenkopfes ermöglicht wurde. Im allgemeinen konnten 90% des Ausgangsstoffes in den Fraktionen zurückgewonnen werden.

Tabelle 1:

Nummer des Versuches	1	2	3
t Minuten	2	8	14
M_2D Mol (Einwaage)	1,04	0,86	0,62
$N_0(t)$	0,12	0,29	0,26
$N_1(t)$	0,82	0,40	0,21
$N_2(t)$	–	0,10	0,08
$N_3(t)$	–	0,04	0,03

Das Resultat einer Versuchsreihe ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus den Daten der Tabelle 1 wurden vor allem zu einem Versuch die Werte von α nach Gl. (13) bestimmt. Mit Hilfe dieser Werte konnten einerseits sämtliche $N_k(t)$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden, andererseits zeigten die aus den verschiedenen Versuchen berechneten Werte folgendes Bild:

Nummer des Versuches	α
1	0,062
2	0,070
3	0,063

wodurch die Konstanz von α experimentell bewiesen werden konnte.

Tabelle 2:

	1		2		3		4	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	$t = 30$	$t = \infty$
$N_0(t)$	0,11	0,12	0,33	0,33	0,41	0,42	0,49	0,50
$N_1(t)$	0,79	0,79	0,46	0,45	0,34	0,33	0,26	0,25
$N_2(t)$			0,12	0,15	0,13	0,14	0,12 ₅	0,12 ₅
$N_3(t)$			0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06

Um einen übersichtlichen Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung zu ermöglichen, wurden sämtliche Daten auf 1 Mol Ausgangsstoff umgerechnet und die theoretische Verteilung auf Grund der Bedingungen $N_1(0) = 1$, $N_0(0) = N_2(0) = N_3(0) \dots = 0$ und $\alpha = 0,065$ berechnet. Das Resultat ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die ersten drei Spalten der Tabelle beziehen sich auf Versuche der entsprechen-

den Laufzahl, während Spalte vier die mit Gl. (13) für $t = 30$ Minuten und $t = \infty$ berechneten Werte von N_k darstellt.

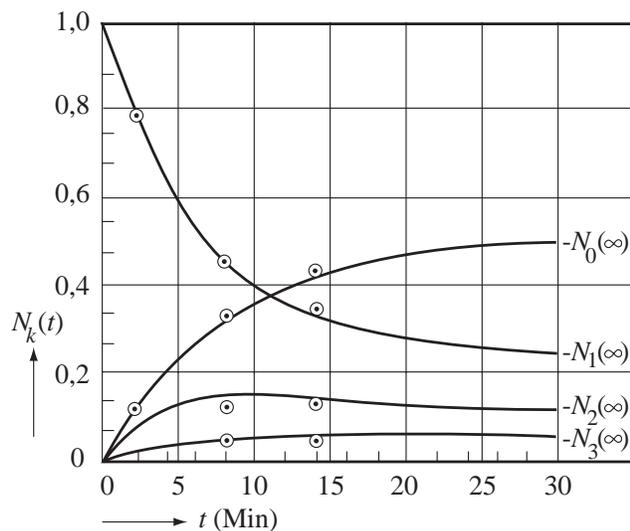


Abbildung 1:

Fig. 1 gibt eine graphische Veranschaulichung der Versuchsdaten. Die Kurven stellen die theoretische zeitliche Veränderung der einzelnen $N_k(t)$ dar. Die Versuchsdaten stimmen mit den theoretischen Werten ausgezeichnet überein. Was als Beweis der Richtigkeit der Ausgangsannahmen betrachtet werden kann. Es kann ferner festgestellt werden, daß die Kurven zu der auf kombinatorischem Wege berechneten und von anderen Autoren auf experimentellem Wege gefundenen Gleichgewichtsverteilung führen und daß dieses Gleichgewicht unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in etwa 30 Minuten praktisch erreicht wird.

Literatur

- [1] PATNODE, W. und D. F. WILCOCK (1946). *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 358.
- [2] SCOTT, D. W. (1946). *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2294.
- [3] WILCOCK, D. F. (1947). *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 474.
- [4] KANTOR, S. W., W. T. GRUBB and R. C. OSTHOFF (1954). *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5190.