

**ГИДРОЛИЗ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА РАСТВОРАМИ
АЛЮМИНАТА НАТРИЯ**

И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов

В 1948 г. Андрианов установил [1], что реакция гидроксилсодержащих кремнеорганических соединений (силанолов или силоксанолов) с металлическим алюминием сопровождается образованием полиоргanoалюмасилоксанов, относящихся к новому классу полимеров, занимающих промежуточное положение между полисилоксанами и силикатами.

Развитие исследований в области элементосилоксанов показало, что на их основе могут быть получены материалы, обладающие цennыми техническими свойствами и, в частности, повышенной, по сравнению с чисто силоксановыми полимерами, термостойкостью [2, 3]. Однако до последнего времени отсутствовали достоверные данные о получении полиоргanoэлементосилоксанов, обладающих эластичными свойствами¹.

В 1956 г. Андрианов и Ганина [5] показали, что полиоргanoалюмасилоксаны получаются также и при щелочном согидролизе органогалогенсиланов с солями алюминия, т. е. фактически при взаимодействии органогалогенсиланов с растворами алюминатов. Неудивительно, что Хананашвили с сотрудниками [6] получили сходные результаты при реакциях растворов алюминатов с алкилалкоxисиланами.

С целью уточнения условий вступления атомов алюминия в силоксановую структуру и изучения возможности получения каучукоподобных полиоргanoалюмасилоксанов нами было изучено действие растворов алюминатов натрия, имеющих высокое каустическое отношение, на диметилдихлорсилан (ДДС), являющийся исходным материалом в синтезе термостойкого полидиметилсиланового каучука СКТ [7]. При этом необходимо отметить, что Андрианов и Ганина провели лишь гидролиз смесей ДДС с фенилтрихлорсиланом, а Хананашвили применял в качестве одного из объектов исследования диметилдиэтоксисилан, синтезированный предварительно из ДДС, что привело к получению алюмасилоксанов, содержащих остаточные этоксильные группы у кремния.

Экспериментальная часть

В работе использовался диметилдихлорсилан-ректификат, применяемый для получения каучука СКТ, практически не содержащий примесей трехфункциональных соединений, а также безводный очищенный $AlCl_3$ и водные растворы $NaOH$ (концентрация — 6—10 н. или 20—30%; pH 12,4—13,0). Методика эксперимента отличалась от ранее описанной [5] тем, что гидролиз ДДС мы проводили в отсутствие какого-либо растворителя. Скорость введения ДДС в раствор алюмината составляла 0,1—

¹ Недавно нам удалось получить каучукоподобные полидиметилгерманасилоксаны [4]. По «окса-аза» концепции кремнеорганической номенклатуры приставки «алюма», «германа» и т. п. указывают на замещение атомов кремния атомами соответствующего элемента [3].

0,15 мол/час при соотношениях ДДС : $\text{AlCl}_3 \leq 45 : 1$ и 0,25—0,3 мол/час при соотношениях ДДС : $\text{AlCl}_3 \geq 60 : 1$.

Щелочь брали в некотором избытке против количества, необходимого для полной нейтрализации HCl , выделяющегося при гидролизе диметилдихлорсилана. Это связано с тем, что алюминий входит в состав образующегося при гидролизе полимера только в сильно щелочной среде. Достаточно взять щелочь в меньшем количестве, чем требуется для нейтрализации HCl , как образующийся первоначально алюмасилоксановый полимер после изменения реакции среды от щелочной к кислой постепенно деполимеризуется и в результате получается обычное полидиметилсилоксановое масло, не содержащее алюминия.

При гидролизе диметилдихлорсилана растворами алюмината натрия, как правило, образуется трехфазная система, состоящая из осадка NaCl , водно-щелочного и органического слоев. Консистенция органических продуктов гидролиза определяется исходным соотношением ДДС : AlCl_3 . При молярном соотношении реагентов $6 : 1$ — $15 : 1$ образуются липкие белые полутвердые полимеры. В интервале молярных отношений ДДС : $\text{AlCl}_3 = 20 : 1$ — $45 : 1$ получаются полужидкие (мазеобразные) продукты, превращающиеся на воздухе в присутствии щелочи в хрупкие гели. При молярном отношении исходных реагентов $60 : 1$ и выше получающиеся маслобразные продукты не проявляют тенденции к желатинизации при продолжительном хранении.

В зависимости от консистенции продукты гидролиза отмывали от щелочи водой в делительной воронке или в воронке Бюхнера, после чего высушивали над прокаленным поташом или же, соответственно, на гладких лабораторных вальцах при 70 — 80° . После этого продукты анализировали на содержание алюминия¹.

Результаты некоторых опытов по гидролизу представлены в табл. 1.

Таблица 1
Гидролиз диметилдихлорсилана растворами алюмината натрия

Молярное отношение ДДС : AlCl_3	Консистенция продуктов гидролиза до их нейтрализации	Содержание алюминия в нейтральном сухом полимере, % ¹	Отношение звеньев $(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : \text{AlO}_{11}$, в полимере, по анализу на алюминий
3 : 2 ²	Подвижная бесцветная жидкость	Нет	Полидиметилсилоксановое масло
6 : 1	Липкая белая полутвердая масса	3,19; 3,20; 3,24 (3,21) 1,79; 1,86; 1,87 (1,84)	10,6:1 19,4:1
15 : 1 ³	То же		
30 : 1	Вязкая жидкость, превращающаяся на воздухе в хрупкий гель	1,10; 1,12 (1,11)	32,3:1
60 : 1	Подвижная жидкость, не желирует	0,54; 0,57; 0,61 (0,57) 0,29; 0,31 (0,30)	65,7:1 125:1
100 : 1	То же		

¹ В скобках—средний результат. ² Гидролиз проводили недостаточным для полной нейтрализации HCl количеством щелочи. ³ Вместо AlCl_3 был взят $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

После нейтрализации и сушки продукты, полученные в результате опытов с исходным соотношением ДДС : $\text{AlCl}_3 = 6 : 1$ — $45 : 1$, являлись твердыми, механически малопрочными, неплавкими, гелеобразными ве-

¹ Качественное определение алюминия методом эмиссионного спектрального анализа проведено Зильберштейном (Институт химии силикатов АН СССР). Качественное определение алюминия выполнено по описанной в литературе [8] методике Свиридовской (ВНИИСК). Пользуемся случаем выразить им свою признательность за помощь в работе.

ществами со слабо выраженной пластичностью и текучестью. Несмотря на гелеобразность и неплавкость, продукты опытов с исходным отношением ДДС : $\text{AlCl}_3 = 30 : 1$ и $45 : 1$ растворялись в бензole на 96,8 и 96,1%, соответственно. Этот интересный факт совпадает с появившимися недавно сведениями [9] о том, что стеклообразные алюмасилоксановые полимеры, получающиеся при реакциях Na -солей алкилсилантиолов с солями алюминия, также сочетают неплавкость с высокой растворимостью в ароматических углеводородах.

Характеристика маслообразных полидиметилалюмасилоксанов приведена в табл. 2.

Таблица 2

Маслообразные алюмасилоксаны

Исходное мол-лярное отно-шение ДДС : AlCl_3	содержание алюминия, %	Свойства нейтральных продуктов гидролиза				содержание OH-групп, %
		n_{D}^{20}	d_4^{20}	мол. вес. ²	найдено	
3 : 2 ¹	Нет	1,4026	—	793	0,61	4,29
60:1	0,57	1,4069	0,9864	1027	1,78	3,31
100:1	0,30	1,4054	0,9785	1024	1,07	3,32
100:0	Нет	1,4058	—	1011	1,67	3,36

¹ Недостаточное количество щелочи (см. табл. 1). ² Среднее из нескольких определений (криоскопически, в бензole).

Как можно видеть из данных, представленных в табл. 2, маслообразные продукты гидролиза ДДС растворами алюмината натрия являются, как и продукты щелочного гидролиза чистого ДДС, смесью циклических и линейных низкомолекулярных продуктов.

Нами изучалась возможность получения высокомолекулярных продуктов на основе маслообразных алюмасилоксанов. Попытка полимеризации алюмасилоксанового масла, полученного от опыта с соотношением ДДС : $\text{AlCl}_3 = 60 : 1$ (см. табл. 2), концентрированной серной кислотой не увенчалась успехом. Перемешивание масла с серной кислотой при комнатной температуре сопровождалось расщеплением связей $\text{Si} — \text{O} — \text{Al}$. В результате этого алюминий удалялся из полимера, связываясь в виде сульфата. Образующаяся система сульфат атальюминия — серная кислота является более мягким катализатором полимеризации диметилсилоксанов, чем сама H_2SO_4 ¹. Поэтому, по сравнению с продуктом щелочного гидролиза диметилдихлорсилана (см. табл. 2), алюмасилоксановое масло полимеризуется медленнее и требует большего количества кислоты. Получающийся в конечном счете силистомер не содержит алюминия, а поэтому, естественно, практически не отличается по свойствам от контрольного образца, приготовленного из продуктов щелочного гидролиза чистого ДДС (табл. 3).

В связи с расщеплением связей $\text{Si} — \text{O} — \text{Al}$ при действии серной кислоты была предпринята попытка полимеризации алюмасилоксановых масел щелочью. Оказалось, что с достаточной скоростью полимеризация идет при $90—100^\circ$ в присутствии 0,1—0,2 вес. % твердого KOH . Получающиеся мягкие, прозрачные, умеренно текучие полимеры на первый взгляд сходны с каучуком СКТ. Они практически полностью растворяются в бензole и плохо растворимы в спирте.

В связи с этим необходимо отметить, что Виберг и Канцлер [11] сообщили, что реакция диэтилсиландиола с активированным суперомейн ме-

¹ Для получения полидиметилсилоксанового каучука при помощи $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с добавкой небольшого количества серной кислоты требуется нагревание низкомолекулярных циклических диметилсилоксанов при 100° в течение нескольких часов [7,10].

таллическим алюминием идет легко, сопровождаясь образованием серого полимера, отвечающего по составу формуле $10(C_2H_5)_2SiO \cdot Al_2O_3$, якобы стойкого и каучукоподобного. Никаких конкретных доказательств наличия у полимера подобных свойств авторами дано не было. Поэтому эти сведения вызывали сомнения, тем более что Андрианов и Жданов [12] указывают, что реакция диэтилсиландиола с алюминием протекает только на 1,2%.

Исследование полученных нами продуктов щелочной полимеризации алюмасилоксановых масел показало, что их каучукоподобие является чисто внешним. Получить вулканизаты на их основе не удается, поскольку

Таблица 3
Полимеризация алюмасилоксанового масла серной кислотой

Содержание алюминия в масле, %	Количество H_2SO_4 , вес. %	Продолжительность полимеризации, мин.	Свойства вулканизата ¹	
			сопротивление разрыву, кг/см ²	относительное удлинение, %
Нет	1,9	20	33	325
0,57	7,0	80	32	285

¹ Полимер не отмывали от катализатора: для нейтрализации кислоты в резиновые смеси вводили мел (2 моля/моль кислоты). Стандартная рецептура СКТ

введение в них «обычного» усиливающего наполнителя СКТ — «белой сажи» (SiO_2) — сопровождается деструкцией полимеров, которые приобретают мазеобразную консистенцию. Деструкцию следует отнести за счет специфики алюмасилоксанового полимера, а не за счет действия содержащегося в нем катализатора полимеризации (КОН). Это подтверждается тем, что нейтральный полимер, содержащий 1,11% Al, полученный в результате гидролиза ДДС алюминатом натрия при исходном соотношении $Si : Al = 30 : 1$, также деструктировался на вальцах при введении наполнителя. Более того, совместная щелочная полимеризация стандартного полидиметилсилоксанового масла и алюмасилоксанового, содержащего 0,57% Al, в отношении 9 : 1 по весу, также приводит к каучукоподобным продуктам. Однако они претерпевают деструкцию, несмотря на очень малое содержание в них алюминия (< 0,06%), уже при попытке удаления из них щелочи промыванием водой на рифленых вальцах. В то же время эластомеры, полученные в результате щелочной полимеризации стандартного (идущего на получение СКТ) полидиметилсилоксанового масла, дают нормальные вулканизаты даже при наличии в них щелочи и не изменяют своей консистенции при ее отмывке.

Результаты щелочной полимеризации алюмасилоксановых масел приведены в табл. 4.

Определение молекулярного веса (вискозиметрически, в бензole) полимера, полученного в результате щелочной полимеризации алюмасилоксанового масла, содержащего 0,3% Al (см. табл. 2 и 4), дало величину всего лишь 17 тыс., в то время как каучук СКТ имеет мол. вес 400—700 тыс. [7, 10]. Однако температура стеклования алюмасилоксанового полимера (-121°) не отличалась от таковой для контрольного образца СКТ (-123°), а кристаллизовался он более медленно. Таким образом, введение уже очень малых количеств алюминия в силоксановую структуру оказывает существенное влияние на свойства полидиметилсилоксановых полимеров. Это находится в соответствии с выявленным ранее влиянием ремнеорганических соединений с функциональностью выше двух на свойства линейных полидиорганосилоксанов [10]. В свете проведенного исследова-

Таблица 4

Щелочная полимеризация алюмасилоксановых масел

Содержание алюминия в масле, %	Условия полимеризации			Растворимость полимера, % ¹	Содержание летучих в полимере, % ²	Стадия обработки, при которой происходит деструкция полимера
	количество KOH, вес. %	температура, °C	продолжительность, часы			
1,11 ³	—	—	—	96,8	—	Наполнение
0,57	0,2	150	0,2	12,6	—	То же
0,57	0,1	100	1,1	96,8	37,1	» »
0,57	0,15	90	3,6	96,4	23,9	» »
0,30	0,2	100	8,5	99,7	—	» »
<0,06 ⁴	0,2	100	4,0	—	15,1	Отмывка катализатора
<0,06 ⁴	0,15	100	10,7	—	—	То же
Нет (стандартное масло)	0,2	100	9,0	—	21,0	Не деструктируется

¹ С учетом летучих. ² Нагревание полимера в течение 3 часов при 150 °. ³ Нейтральный продукт гидролиза ДДС (Si : Al = 30 : 1; см. табл. 1.) ⁴ Смесь стандартного полидиметилсилоксанового масла с алюмасилоксанным, содержащим 0,57% Al, в весовом отношении 9 : 1.

ния упоминавшиеся выше представления [11] о стойкости и каучукоподобии полимера $10(C_2H_5)_2SiO \cdot Al_2O_3$ (содержание алюминия — 4,8%) представляются неправомерными. Однако нельзя исключить возможности получения в будущем алюмасилоксановых эластомеров на основе кремнеорганических соединений типа R_2SiX_2 и стабильных дифункциональных производных алюминия — $RAIX_2$, хотя описанные в литературе органоалюминийдигалогениды не являются химически и термически стойкими соединениями, а гидролиз соединений типа $R_2SiOAlX_2$ сопровождается расщеплением связей Si — O — Al [13].

Выходы

1. Гидролиз диметилдихлорсилана растворами алюмината натрия сопровождается в сильно щелочной среде образованием полидиметилалюмасилоксановых полимеров, консистенция которых определяется исходным отношением Si : Al.

2. В результате щелочной полимеризации маслообразных полидиметилалюмасилоксанов образуются низкомолекулярные псевдокаучукоподобные нестойкие полимеры, не проявляющие свойств, присущих кремнеорганическим эластомерам.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию
13 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, Сов. авт. свид. 71115, 1948; Свод изобретений СССР, 1948, № 5, 65.
- К. А. Андрианов, Успехи химии, 26, 895, 1957; 27, 1257, 1958.
- С. Н. Борисов, Успехи химии, 28, 63, 1959.
- И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов, В. А. Пономаренко, Н. Г. Свиридова, Г. Я. Зуева, Высокомолек. соед., 1, 1510, 1959.
- К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1956, 74.
- Л. М. Ханашвили, Л. В. Мысляева и др., Ж. прикл. химии, 30, 263, 1957.
- И. К. Ставицкий, Хим. наука и пром-сть, 2, 331, 1957.

8. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, Л., ГХИ, 1957, стр. 148; П. И. Васильев, Методы ускоренного анализа силикатов, М., Госгеолиздат, 1952, стр. 8.
9. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Докл. АН СССР, 118, 1124, 1958.
10. И. К. Савицкий и др., Труды конференции по химии и практическому применению кремнеорганических соединений, вып. 2, Л., ЦБТИ, 1958, стр. 57.
11. E. Wiberg, K. H. Kanze, пат. ФРГ 937557, 1956; РЖХим, 1957, 2543; С. А., 53, 222, 1959.
12. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1958, 1076.
13. Н. Ф. Орлов, Докл. АН СССР, 114, 1033, 1957.

HYDROLYSIS OF DIMETHYLDICLOROSILANE BY SODIUM ALUMINATE SOLUTIONS

I. K. Stavitskii, S. N. Borisov

S u m m a r y

In a strongly alkaline medium hydrolysis of dimethyldichlorosilane by aqueous sodium aluminate solutions is accompanied by the formation of various polydimethylalumasiloxanes. Their consistency depends upon the initial Si : Al ratios.

Low molecular pseudorubber unstable polymers that do not manifest properties characteristic of organosilicon elastomers are formed as the result of alkaline polymerization of the oily polydimethylalumasiloxanes.