

**СИНТЕЗ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА  
ПО МЕТОДУ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

***В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Л. С. Мухина,  
Т. А. Михайлова***

В настоящее время диметилсилоксановый каучук получают путем каталитической полимеризации циклических продуктов гидролиза диметилдихлорсилана [1—4]. Синтез циклических диметилполисилоксанов состоит в основном из следующих стадий: 1) гидролиз диметилдихлорсилана; 2) отмыка и сушка продуктов гидролиза; 3) отгонка из продуктов гидролиза циклических продуктов (в основном октаметилциклотетрасилоксана и декаметилцикlopентасилоксана); 4) пиролиз или деполимеризация кубового остатка с целью выделения циклических продуктов (в основном гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана).

При синтезе диметилсилоксанового каучука по этому методу линейные диметилсилоксаны, образующиеся наряду с циклическими при гидролизе диметилдихлорсилана, являются нежелательным, побочным продуктом. Однако в результате проведенной работы нами получены данные, показывающие, что метод синтеза диметилсилоксанового каучука через линейные продукты гидролиза диметилдихлорсилана значительно более прост и экономичен. Он состоит из меньшего числа операций и, кроме того, не требует никаких исходных веществ, кроме диметилдихлорсилана [5].

Для устранения или уменьшения циклообразования при гидролизе диметилдихлорсилана применялись различные методы, как например: частичный гидролиз [6, 7], гидролиз растворами солей или акцепторов кислот [8, 9], гидролиз кристаллизационной водой некоторых солей [10]. Линейные диметилсилоксаны, полученные по этим методам, являлись жидкостями и имели сравнительно невысокий молекулярный вес, в связи с чем высказывались предположения, что едва ли возможно получить каучукоподобный продукт при гидролизе диметилдихлорсилана [11].

При изучении факторов, влияющих на циклизацию при гидролизе диметилдихлорсилана, было отмечено, что проведение гидролиза в растворах соляной кислоты способствует увеличению выхода циклических продуктов [5, 7, 12]. Так, при гидролизе диметилдихлорсилана в 6 н. HCl выход циклических продуктов был гораздо выше, чем при аналогичном гидролизе в воде [5, 7]. Литературные данные о составе продуктов гидролиза диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте отсутствуют, но есть сведения, что при длительном перемешивании октаметилциклотетрасилоксана с водными растворами HCl (концентрации 30—40 %) до постоянной вязкости происходит расщепление силоксановой связи и образование смеси  $\alpha,\omega$ -дихлорпolidиметилсилоксанов [13].

Таким образом, из литературных данных трудно сделать вывод, будет ли выход циклических продуктов при гидролизе диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте высоким или низким. С одной стороны, соляная кислота должна способствовать циклообразованию, с другой стороны, она способна расщеплять силоксановую связь и превращать циклические продукты в линейные.

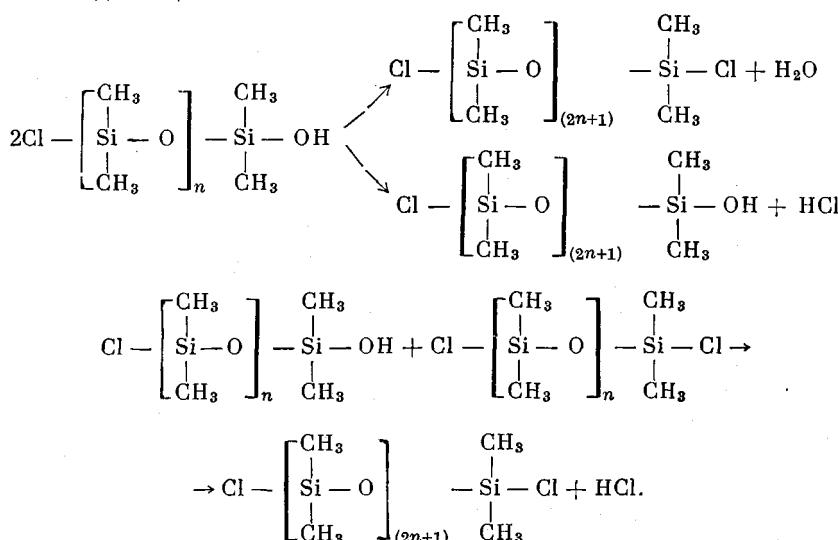
Как удалось установить в данном исследовании, при проведении гидролиза диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте продукт гидролиза состоит, главным образом, из  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанов, которые, подвергаясь дальнейшей гидролитической поликонденсации с участием воды, находящейся в соляной кислоте, способны превращаться в каучукоподобный полимер.

Продукт, полученный при гидролизе диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте после перемешивания в течение 16 час. при молярном соотношении диметилдихлорсилана и воды, равном 1 : 2,

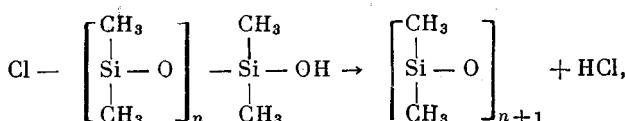
Таблица 1  
Состав продуктов гидролиза  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  в концентрированной соляной кислоте

Формула соединения	Выход, % от суммы продуктов гидролиза
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	16,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$	6,1
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6$	0,9
$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	75,0

состоял на 23% из циклических диметилполисилоксанов и на 75% из  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанов (см. табл. 1). Тот факт, что в концентрированной соляной кислоте равновесие между силоксанхлоридами и силоксанолами сильно смещено в сторону силоксанхлоридов, может послужить одной из причин высокого выхода линейных диметилсилоксанов. Действительно, поскольку при гидролизе диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте концы линейных молекул оказываются блокированными атомами хлора, появление на конце линейной молекулы гидроксильной группы будет приводить к реакциям межмолекулярной конденсации:



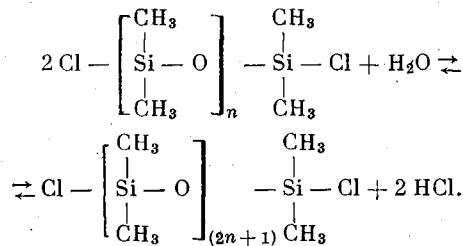
Возможна также внутримолекулярная конденсация таких молекул:



но она менее вероятна, чем межмолекулярная конденсация в концентрированной смеси, и ее вероятность уменьшается по мере удлинения цепи.

Таким образом, одной из возможных причин высокого выхода α,ω-дихлорполидиметилсилоксанов при гидролизе диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте может служить блокирующее действие атомов хлора. Другой причиной может служить, как было сказано выше, расщепление силоксановой связи и превращение циклических продуктов в линейные под действием соляной кислоты. Однако эта причина не может иметь решающего значения ввиду невысокой скорости этого процесса.

Продукт, полученный при гидролизе диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте, содержит, несомненно, также линейные диметилполисилоксаны с гидроксильными группами на конце, но в таком малом количестве, которое не удалось определить аналитически. При уменьшении концентрации соляной кислоты в реакционной смеси равновесие между силоксанхлоридами и силоксанолами должно смещаться в сторону последних. Поскольку силанольные группы легко конденсируются под действием даже слабых растворов соляной кислоты, то при уменьшении концентрации соляной кислоты молекулярный вес полимера должен увеличиваться:



Уменьшение концентрации соляной кислоты в реакционной смеси было достигнуто разбавлением ее водой и выдуванием из нее HCl воздухом. В том и другом случае были получены каучукоподобные полимеры. При разбавлении соляной кислоты водой до концентрации  $\sim 25\%$  получился образец каучука, свойства которого приведены в табл. 2. Эластомеры, полученные путем продувки реакционной смеси воздухом, имели значительно лучшие свойства (см. табл. 2), полностью отвечающие ВТУ № ЛУ 51—57 на СКТ.

Эластомеры, полученные гидролизом диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте и продувкой воздухом при комнатной температуре, необходимо было отмывать от кислоты водой и сушить на вальцах. Для того чтобы устранить эту операцию, гидролиз диметилдихлорсилана был проведен на кипящей водяной бане, и продувку проводили воздухом, нагретым до  $120$ — $140^\circ$ , причем из реакционной массы выделяются вода, HCl и циклические диметилполисилоксаны. Полученный после этого диметилсилоксановый каучук полностью пригоден для приготовления резиновой смеси и вулканизаторов. Выход готового каучука равняется в среднем 75% от теоретического. Побочным продуктом являются низкомолекулярные циклические диметилполисилоксаны, которые удаляются из полимера вместе с водой и HCl при продувке воздухом. Их можно улавливать и использовать для получения различных кремнийорганических соединений, в том числе каучука, что увеличивает выход полезного продукта и экономичность предлагаемого метода.

HCl, выделяющийся во время гидролиза и продувки воздухом, может быть использован для получения концентрированной соляной кислоты, которая применяется при гидролизе.

Образцы каучука, полученные по данному способу, отвечают ВТУ № ЛУ 51—57 на СКТ и отличаются пониженным содержанием летучих (см. табл. 3 и 4). Для данного метода исходный диметилдихлорсилан дол-

Таблица 2

## Свойства образцов силоксанового эластомера, полученных с отмыкой и сушкой\*

Образец, №	Количество $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ в исходном $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , мол. %	Молекулярный вес **	Содержание летучих, %	Показатели при термостатировании в течение 6 и 9 час.			$K_{\text{морозостойкости при } -55^\circ}$	Показатели теплового старения при $200^\circ$ в течение 72 час.			Способ получения образцов
				Сопротивление разрыву, $\kappa\text{Г/см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %		Сопротивление разрыву, $\kappa\text{Г/см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	
СКТ стандартный 332	—	$400-700 \cdot 10^3$	$\leq 7$	$\geq 38$	$\geq 225$	$\leq 4$	$\geq 0,5$	$\geq 38$	$\geq 180$	$\leq 2$	—
248	0,02	$283 \cdot 10^3$	7,89	30; 35	215; 220	2; 2	0,58	36	143	0	Разбавлением реакционной смеси водой
249	0,02	$358 \cdot 10^3$	5,74	43; 42	285; 265	2; 4	0,61	39	217	2 }	Продувкой реакционной смеси воздухом
		$611 \cdot 10^3$	4,48	48; 48	280; 230	2; 4	0,63	42	225	2 }	

\* Испытания эластомеров были проведены В. Н. Карцевым, Г. Г. Карелиной и Л. И. Шебалиной, которых авторы благодарят.

\*\* Все полученные образцы полностью растворимы в бензоле.

Таблица 3

## Свойства образцов силоксанового эластомера, полученных без отмыки и сушки\*

(Состав резиновых смесей (вес. ч.): каучук 100, паста перекиси бензоила 4, белая сажа марки У-333 50, цинковые белила 5)

Образец, №	Количество $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ в исходном $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , мол. %	Молекулярный вес **	Содержание летучих, %	Показатели при термостатировании в течение 9 час.			$K_{\text{морозостойкости при } -55^\circ}$	Коэффициенты теплового старения резин при $200^\circ$ в течение 72 час.	
				Сопротивление разрыву, $\kappa\text{Г/см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %		По сопротивлению разрыву	По относительному удлинению
СКТ стандартный 320	—	$400-700 \cdot 10^3$	$\leq 7$	$\geq 38$	$\geq 225$	$\leq 4$	$\geq 0,5$	$\geq 0,95$	$\geq 0,70$
321	0,08	$409 \cdot 10^3$	3,67	40	290	2	0,69	1,0	0,84
313	0,08	$559 \cdot 10^3$	1,70	42	267	2	0,72	1,0	0,87
315	0,08	$699 \cdot 10^3$	3,18	46	250	3	0,81	0,93	0,74
	0,08	$602 \cdot 10^3$	1,11	41	230	2	0,88	1,0	0,78

\* Испытания эластомеров были проведены В. Н. Карцевым, Г. Г. Карелиной и Л. И. Шебалиной, которых авторы благодарят.

\*\* Все полученные образцы полностью растворимы в бензоле; реакция водной вытяжки из всех образцов нейтральная.

## Свойства образца силоксанового эластомера,

Образец, №	Количество $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ , мол. % в исходном $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	Марка белой сажи	Показатели после теплового старения при 200°											
			6 час.				3 суток				10 суток			
			Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
322	0,02	У-333	37	307	7	40	200	10	39	170	0	37	140	0
СИТ серийный	—	У-333	39	302	10	42	237	5	40	196	2	39	183	2
322	0,02	УС-170	53	550	10	55	440	8	54	433	7	55	325	5
СИТ серийный	—	УС-170	55	450	13	60	394	10	60	360	8	54	300	5

\* Испытание эластомера было проведено в НИИРП А. С. Новиковым и Л. М. Чебышовой, которых авторы благодарят.

жен содержать не более 0,08 мол. % метилтрихлорсилана, вызывающего ухудшение свойств эластомера. Поэтому чистота диметилдихлорсилана играет важную роль для получения высококачественного эластомера.

Методом ректификации диметилдихлорсилан трудно очистить от метилтрихлорсилана, потому что температуры их кипения отличаются всего на 4,3°. Вследствие этого при синтезе эластомера через циклические продукты гидролиза диметилдихлорсилана трифункциональные примеси обычно отделяют путем разгонки циклических диметилсилоксанов [1—3], хотя в некоторых случаях предпочитают все же тщательно ректифицировать диметилдихлорсилан [14].

В последнее время большое внимание уделяется химическим методам очистки диметилдихлорсилана отmono- и трифункциональных примесей. Предложены методы, позволяющие полностью очищать диметилдихлорсилан от таких примесей [15—17]. Например, по методу Хайда [16] 2—4 молекулы формамида образуют с молекулой метилтрихлорсилана нерастворимое в диметилдихлорсилане комплексное соединение, которое затем удаляют декантацией или фильтрованием. По этому методу нами была проведена очистка диметилдихлорсилана от метилтрихлорсилана, и, как показал анализ, диметилдихлорсилан может быть очищен до 0,01 мол. % примеси метилтрихлорсилана.

Простота и эффективность метода Хайда позволяют предполагать, что он будет применяться для очистки диметилдихлорсилана взамен трудоемкой ректификации диметилдихлорсилана или циклических продуктов его гидролиза. Следует заметить, что в практическом отношении еще недостаточно внимания уделяется повышению чистоты мономеров, хотя это может значительно улучшить свойства полимеров и уделить их производство. В связи с этим, по мнению Каргина и др., следует уделять разработке способов очистки мономеров и усовершенствованию старых методов синтеза полимеров не меньше внимания, чем синтезу новых полимеров [18].

## Экспериментальная часть

Гидролиз  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  в концентрированной соляной кислоте. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, было помещено 95 мл концентрированной соляной кислоты (содержавшей по расчету 4 моля  $\text{H}_2\text{O}$ ). Через капельную воронку при хорошем перемешивании в колбу было внесено 258 г (2 моля) диметилдихлорсилана в

Таблица 4

полученного без отмыки и сушки \*

			Показатели после теплового старения при 250°						Коэффициент морозостойкости при		Остаточная деформация (в %) при сжатии, при		Твердость по ТМ-2	Эластичность по Шору		
30 суток			3 суток			10 суток			—55°		—60°					
Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	—150°	200°	—	—				
37	125	5	33	130	5	30	60	0	0,69	0,0	55	97	32	37		
40	73	2	34	117	0	32	81	0	0,59	0,55	56	98	32	40		
50	225	5	45	307	10	31	165	5	0,70	0,03	—	—	39	30		
52	275	5	51	284	8	33	158	5	0,75	0,01	—	—	39	36		

течение 25—30 мин. Во время подачи диметилдихлорсилана реакционная смесь в колбе охлаждалась и колба обмерзала снаружи вследствие интенсивного выделения газообразного HCl.

После перемешивания в течение 16 час. верхний органический слой был отделен, высущен с помощью CaCl<sub>2</sub> и профильтрован. От фильтрата была отогнана летучая часть при температуре бани 200° и остаточном давлении 2—3 мм. Вес дистиллята 30,8 г, вес кубового остатка 93,0 г. Кубовый остаток имел  $d_4^{20}$  0,980 и содержал 2,1% Cl. При разгонке дистиллята на колонке при 2 мм были выделены три фракции, имеющие т. кип., вес в г,  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$  соответственно: 35—36°, 19,8, 1,397, 0,956; 55—56°, 7,6, 1,398, 0,960; 68—70°, 1,0, 1,402, 0,968. По  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$  эти фракции отвечают соответственно октаметилциклотрасилоксану, декаметилцикlopентасилоксану и доде) каметилциклогексасилоксану [5]. Выход фракций (в % к сумме продуктов гидролиза) представлен в табл. 1.

Синтез эластомера путем разбавления реакционной смеси водой. Для гидролиза было взято 645 г диметилдихлорсилана и 235 мл концентрированной соляной кислоты. Гидролиз проводили аналогично описанному выше. После перемешивания в течение 16 час. в колбу было добавлено 100 мл воды и содержимое колбы перемешивали еще 6 час. После стояния в течение ночи в колбе образовался каучукоподобный полимер. Он был оставлен для дозревания на двое суток и затем был отмыт от HCl и высушен на вальцах. Полученный образец каучука № 332 имел вес 305 г (83% от теоретического); свойства его приведены в табл. 2.

Синтез эластомера путем продувки реакционной смеси холодным воздухом. Для гидролиза брали 258 г диметилдихлорсилана и 95 мл концентрированной соляной кислоты. Гидролиз проводили аналогично описанному выше. После перемешивания в течение 16 час. обратный холодильник удаляли, капельную воронку заменили сифоном и смесь продували через него сухим воздухом при перемешивании. Смесь постепенно густела и через 6—9 час. от начала продувки превращалась в гель, наматывающийся на мешалку. Перемешивание прекращали и гель оставляли в колбе на одни сутки. Затем его выгружали, отмывали от HCl водой и сушили на вальцах. Выход каучука составлял 118 г (80% от теоретического); свойства полученных образцов представлены в табл. 2.

Синтез эластомера без отмыки и сушки на вальцах. Для гидролиза брали 774 г диметилдихлорсилана и 280 мл концентрированной соляной кислоты. Гидролиз проводили аналогично предыдущему, за исключением того, что после подачи мономера смесь перемешивали 1,5—2 часа при комнатной температуре и 6—10 час. на кипящей водяной бане. В конце перемешивания на кипящей водяной бане реакционная смесь представляла собой вязкую жидкость, очень медленно разделявшуюся на два слоя. После этого обратный холодильник и капельную воронку удаляли, в колбу вставляли сифон, и смесь при перемешивании и нагревании на водяной бане продували через него воздухом, нагретым до 120—140°. При этом из реакционной смеси выделяли HCl, H<sub>2</sub>O и низкомолекулярные циклические диметилсилоксаны, а смесь постепенно густела. Примерно через 8—12 час. от начала продувки, когда проба полимера, перемешанная на часовом стекле с каплей метилового оранжевого имела

нейтральную реакцию, продувку прекращали. После остывания из реактора выгружали каучукоподобную массу, не содержащую водной фазы и имеющую нейтральную реакцию. Выход каучука, готового для изготовления резины, 320 г (75% от теоретического). Свойства образцов, полученных таким путем, приведены в табл. 3 и 4.

### Выводы

1. Найдено, что при гидролизе диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте образуются главным образом  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоxсаны.

2. При гидролитической поликонденсации  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоxсанов под действием соляной кислоты можно получить полимер с молекулярным весом до 600—700 тысяч.

3. Предложен новый метод синтеза диметилсилоxсанового каучука путем гидролитической поликонденсации диметилдихлорсилана без стадии образования циклических диметилсилоxсанов.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
21 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Ставицкий, Хим. наука и пром-сть, 2, 331, 1957.
2. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, В. А. Кириченко, В. Н. Чурмасова, Химия кремнийорганических соединений, вып. 2, стр. 57, ЦБТИ, Л., 1958.
3. D. G. Weaver, R. J. O'Connell, Industr. and Engng Chem., 50, 132, 1958.
4. Chem. Engng, 67, № 14, 84, 1960.
5. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, В. Н. Карцев, Г. Г. Карелина, Л. И. Шебалина, Авт. свид. 134014, 1960.
6. W. V. Ratnoff, D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
7. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, Труды ВНИИСК за 1950—1951 гг., стр. 48—93.
8. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 101, 81, 1955.
9. Англ. пат. 594485; Chem. Abstrs., 42, 3206, 1948.
10. J. G. E. Wright, Амер. пат. 2452416; Chem. Abstrs., 43, 2026, 1949.
11. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоxсанов, М.—Л., 1959, стр. 39—60.
12. К. А. Андрианов, Успехи химии, 24, 430, 1955.
13. J. F. Hyde, G. J. Cookooft sedes, Амер. пат. 2779776; Chem. Abstrs., 51, 6213, 1957.
14. Industr. Chemist, 21, № 358, 529, 1954.
15. M. Jadowski, Chem. et Industr., 82, 678, 1959.
16. J. F. Hyde, Амер. пат. 2738359; Chem. Abstrs., 51, 2020, 1957.
17. G. R. Lucas, Амер. пат. 2594946; Chem. Abstrs., 46, 7820, 1952.
18. В. А. Кargin, В. С. Смирнов, М. И. Роклин, Правда, 15 марта 1960 г.

### SYNTHESIS OF A DIMETHYLSILOXANE ELASTOMER BY HYDROLYTIC POLYCONDENSATION

*V. N. Gruber, B. I. Panchenko, L. S. Mukhina,  
T. A. Mikhailova*

#### Summary

It has been shown that rubber-like dimethylsiloxane polymers with molecular weight 600—700 thous. may be obtained by the hydrolytic polycondensation of dimethyl-dichlorosilane and its hydrolytic products ( $\alpha,\omega$ -dichloropolidimethylsiloxanes) in concentrated hydrochloric acid. Removal of water, HCl and a small amount of cyclic dimethylpolysiloxanes from the condensation mass by blowing hot air through the latter allows one to obtain a rubber capable of immediate use in a rubber stock, thus completely eliminating the washing and drying of the rubber on the rolls.