

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1969

УДК 541.64:678.84

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛНА В СРЕДЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Б. И. Панченко, В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский

Гидролиз органохлорсиланов представляет важное звено в процессе получения силоксановых эластомеров, так как условия, при которых он проводится, в частности кислотность и температура реакционной среды, длительность контакта силоксановой и водной фаз, в большой степени влияют на состав получаемых полимеров, их молекулярный вес, растворимость и другие свойства [1—4]. Поэтому условия гидролиза определяют выбор способа дальнейшей обработки продукта гидролиза в процессе превращения его в силоксановый каучук.

Исследование состава продуктов гидролиза диметилдихлорсилана (ДДС) в среде концентрированной соляной кислоты [5] показало, что летучая часть этих продуктов состоит из диметилциклоксилоксанов, а неперегоняющаяся — из линейных олигомеров α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов. Наличие на концах цепей этих олигомеров реакционноспособных атомов хлора позволяет дальнейшей гидролитической поликонденсацией превращать их в полимеры с любой необходимой длиной цепи вплоть до каучукоподобных [6].

Как уже отмечалось [7, 8], такой метод синтеза силоксанового каучука СКТВ через линейные продукты гидролиза имеет ряд преимуществ перед применяемым в настоящее время способом каталитической полимеризации смеси диметил- и метилвинилициклосилоксанов [9], так как позволяет значительно упростить процесс синтеза каучука благодаря исключению ряда трудоемких стадий. Полученные полимеры не содержат веществ (остатков катализатора), катализирующих их термическую деструкцию, и характеризуются низким содержанием летучих соединений.

В настоящей работе с целью выяснения механизма образования α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов при гидролизе ДДС в среде концентрированной соляной кислоты, а также для изучения возможности максимального увеличения их выхода нами было исследовано влияние некоторых факторов на этот процесс.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной термометром, капельной воронкой, мешалкой и двухсекционным обратным холодильником, верхняя секция которого охлаждалась смесью ацетона с твердой углекислотой. Лопасть мешалки представляла собой полукруг с диаметром 45 мм. Скорость вращения мешалки измеряли тахометром. Использованный в работе ДДС-реактификат содержал 0,01 мол. % CH_3SiCl_3 .

Гидролиз диметилдихлорсилана. Для каждого опыта брали 156,4 мл (1,29 моля) ДДС, к которому с помощью капельной воронки при перемешивании, равномерно в течение 22 мин, прибавляли 65,4 мл 13,7 н. соляной кислоты, содержа-

щей по расчету 2,58 моля H_2O . В некоторых опытах (рис. 2) ДДС вводили в соляную кислоту. По окончании перемешивания реакционной смеси с заданной интенсивностью, продолжительностью и при заданной температуре силоксановую фазу (верхний слой) отделяли (в некоторых случаях с помощью центрифугирования). Летучую часть продуктов гидролиза отгоняли из колбы с дефлектиром при нагревании до 200° в вакууме (20 мм). Эти условия обеспечивают отгонку циклосилоксанов до $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ включительно (т. кип. 175° 20 мм) [1].

Таблица 1

Состав продуктов гидролиза ДДС, полученных при разных скоростях вращения мешалки

Число об/мин мешалки	Вес летучей части, г	Содержание хлора в летучей части, %	Вес кубового остатка, г	Содержание хлора в кубовом остатке, %
500	35,2	0,07	63,7	5,13
2000	13,5	Следы	81,2	1,08
4000	8,26	Следы	86,1	0,78

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности перемешивания реакционной смеси на состав продуктов гидролиза ДДС в кинетической области

Условия гидролиза	Характеристика гидролизата					
	температура, °С	продолжительность перемешивания после прибавления ДДС, мин.	вес летучей части, г	содержание хлора в летучей части, %	вес кубового остатка, г	содержание хлора в кубовом остатке, %
20	5	47,1	0,08	50,2	5,50	1 290
20	360	8,14	Следы	86,6	1,05	6 760
40	5	42,7	То же	53,3	2,20	3 220
40	30	15,5	» »	76,6	0,30	23 700
40	180	6,58	» »	86,6	0,29	24 500
60	5	18,4	» »	75,9	0,20	35 500
60	60	7,10	» »	83,5	0,07	100 000

Содержание омыляемого хлора в дистиллятах и кубовых остатках определяли титрованием навески образца, растворенной в смеси эфира с водой, 0,1 н. раствором щелочи по метиловому красному. Данные некоторых опытов приведены в табл. 1 и 2. Содержание омыляемого хлора в летучих частях невелико и при вращении мешалки со скоростью более 700 об/мин составляет менее 0,01%, однако оно указывает на наличие небольшой примеси линейных силоксанов в летучих частях продуктов, полученных при вращении мешалки со скоростью 400—700 об/мин. В условиях отгонки вместе с циклосилоксантами, в соответствии с табличными данными о температурах кипения [1], могли перегоняться линейные соединения общей формулы $\text{Cl} - [(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SiO}]_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, где n не более 5. Несложный расчет показывает, что примесь линейных силоксанов в летучих частях, полученных при перемешивании со скоростью 400—700 об/мин не может составлять более 1,5% от всей массы полученных силоксанов, т. е. не превышает ошибки опыта. Следовательно, отгонявшиеся силоксаны с достаточной точностью могут быть приняты за смесь циклосилоксанов, образовавшихся при гидролизе.

Суммарный выход силоксанов составлял 90,4—95,2 г (94,5—99,6% от теоретич.).

Перегруппировка α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов. 101,2 г α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов, содержащих 1,5% Cl, и 34,1 мл 13,7 н. соляной кислоты перемешивали при 4000 об/мин мешалки и 20° в течение 8 час. Разделение и анализ продуктов приводили по методике, описанной выше. Продукт перегруппировки содержал 8,4% циклосилоксанов.

Результаты и их обсуждение

Гидролиз ДДС в среде концентрированной соляной кислоты идет с поглощением тепла. Это объясняется тем, что процесс гидролитической поликонденсации $2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{HCl}$ имеет отрицательный тепловой эффект, равный — 7,39 ккал/моль [10], отнесенный к 25° , если он не сопровождается растворением HCl в реакционной смеси.

Процесс происходит в гетерогенной системе, следовательно, скорость его определяется наиболее медленной стадией: либо скоростью подвода реагента в зону реакции (диффузионная область), либо скоростью химической реакции (кинетическая область). Поэтому при изучении кинетики гидролитической поликонденсации ДДС в среде концентрированной соляной кислоты было определено влияние интенсивности перемешивания на температуру реакционной смеси и состав полученных продуктов и установлены условия протекания этого процесса в той или иной области.

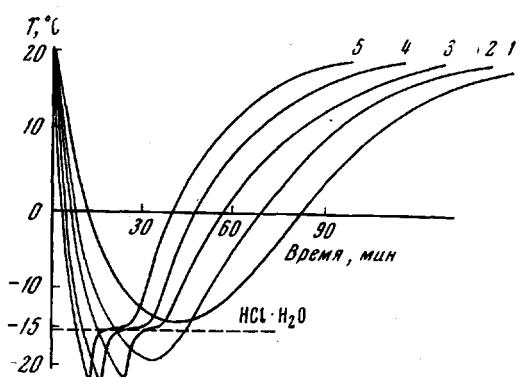


Рис. 1. Изменение температуры реакционной смеси в ходе гидролиза ДДС при разных скоростях вращения мешалки (об/мин):
1 — 300, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 2000, 5 — 4000–6000

составленный на основе нескольких одинаковых измерений температуры реакционной смеси можно судить о том, что при увеличении интенсивности перемешивания скорость гидролитической поликонденсации ДДС возрастает.

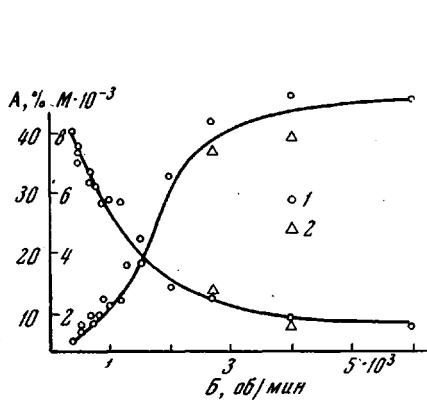


Рис. 2. Зависимость выхода циклосилоксанов (A) и молекулярного веса α,ω -дихлорполидиметилсиликсанов от числа оборотов мешалки (B):

1 — ДДС прибавляли к соляной кислоте;
2 — соляную кислоту прибавляли к ДДС

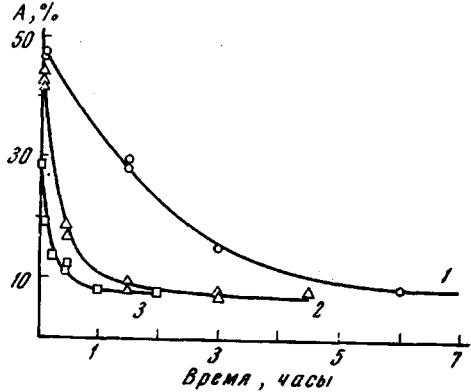


Рис. 3. Зависимость выхода циклосилоксанов (A) от температуры и продолжительности гидролиза ДДС в кинетической области: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60°

Образование плато на кривых 3—5 при -15° , очевидно, связано с образованием кристаллогидрата $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, имеющего эту температуру плавления [11].

На рис. 2 и частично в табл. 1 представлена зависимость содержания циклосилоксанов в продуктах гидролиза от интенсивности перемешивания, продолжавшегося в течение 6 час. после смешения компонентов. Из рисунка видно, что при увеличении числа оборотов мешалки выход циклосилоксанов понижается. Это объясняется действием соляной кислоты, вызывающей перегруппировку циклических силоксанов в линейные. Улучшение контакта между водной и силоксановой фазами ускоряет этот процесс.

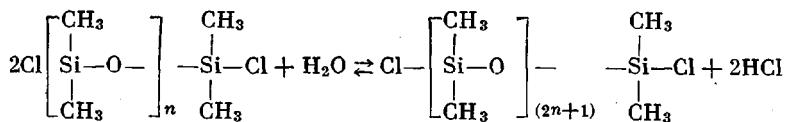
Неперегоняющаяся часть продуктов гидролиза представляет смесь α,ω -дихлорпolidиметилсилоксанов, средний молекулярный вес которых, рассчитанный по содержанию в них хлора, растет с увеличением интенсивности перемешивания (рис. 2).

Суммируя данные, представленные на рис. 1, 2, можно заключить, что при гидролизе ДДС в среде концентрированной соляной кислоты с возрастанием интенсивности перемешивания реакционной смеси: 1) возрастает скорость гидролитической поликонденсации ДДС, скорость перегруппировки циклических силоксанов в линейные и молекулярный вес последних; 2) при вращении мешалки со скоростью 4000 об/мин и более (для прибора, в котором проводились опыты) диффузионный фактор уже не играет роли и реакции обоих типов протекают в кинетической области, в которой скорость процесса определяется только скоростью химического взаимодействия реагентов.

Влияние температуры и продолжительности гидролиза ДДС на состав образующихся продуктов изучали в кинетической области. Процесс проводили при 20, 40 и 60°. Полученные данные представлены на рис. 3 и частично в табл. 2.

Рис. 3 показывает, что скорость перегруппировки циклических силоксанов в линейные под влиянием соляной кислоты значительно повышается при переходе от 20 к 60°. Непосредственно после введения ДДС в реакционную смесь содержание циклосилоксанов в продуктах гидролиза составляет ~50% при 20 и 40° и ~30% при 60°. Очевидно, в последнем случае превращение циклических силоксанов в линейные идет с большой скоростью уже в процессе введения ДДС в реакционную смесь.

В результате взаимной перегруппировки линейных и циклических силоксанов реакционная система приходит в равновесное состояние. Содержание линейных продуктов при равновесии одинаково в изученном интервале температур (~92%). Молекулярный вес образующихся линейных силоксанов возрастает с повышением температуры (6000—10 000 при 20°, 15 000—30 000 при 40°, 70 000—100 000 при 60°). Это связано с уменьшением растворимости HCl в водной фазе при нагревании ее, что приводит к смещению равновесия в сторону увеличения длины линейных молекул:



Таким образом, изменением температуры и продолжительности процесса можно регулировать средний молекулярный вес получаемых хлоролигомеров.

Следует отметить, что равновесная система такого же состава, как и при гидролизе диметилдихлорсилана, может быть получена перегруппировкой одних лишь линейных силоксанов. В результате взаимодействия α,ω -дихлорпolidиметилсилоксанов с соляной кислотой образуется равновесная система, содержащая ~8% циклосилоксанов.

На основании изложенного механизм образования линейных силоксанов при гидролизе ДДС в среде концентрированной соляной кислоты можно представить следующим образом.

1. В начальной стадии процесса образуется около 50% α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов. Увеличение выхода линейных олигомеров по сравнению с гидролизом ДДС 6 н. соляной кислотой (выход 30%) [3, 4] в этом случае объясняется блокирующим действием концевых атомов хлора, затрудняющих образование циклосилоксанов путем внутримолекулярной конденсации, по схеме, представленной ранее [5].

2. В результате перегруппировки циклических силоксанов в линейные под влиянием концентрированной соляной кислоты содержание линейных силоксанов в продуктах гидролиза увеличивается до 92%. Интенсификация перемешивания и повышение температуры ускоряют перегруппировку, увеличивают скорость гидролитической поликонденсации линейных олигомеров и их молекулярный вес.

Выводы

1. Изучено влияние интенсивности перемешивания, температуры (20—60°) и продолжительности процесса на состав продуктов гидролиза диметилядихлорсилана в среде концентрированной соляной кислоты.

2. Установлено, что циклические продукты гидролиза под влиянием концентрированной соляной кислоты частично перегруппированы в α,ω -дихлорполидиметилсилоксаны, выход которых при равновесии составляет 92% от теоретического.

3. Показано, что при повышении температуры и интенсивности перемешивания увеличивается скорость достижения равновесного состояния и молекулярный вес α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
12 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. I. Patnode, D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
2. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 101, 81, 1955.
3. К. А. Андрианов, Успехи химии, 24, 430, 1955.
4. А. В. Карлин, Л. А. Митрофанов, Химич. пром-сть, 1963, № 3, 6.
5. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
6. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, В. Н. Карпев, Г. Г. Карелина, Л. И. Шебалина, Авт. свид. 134014, 1960; Бюлл. изобретений, 1960, № 23, 40.
7. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Б. И. Панченко, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1965, № 1, 95.
8. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Тр. совещания «Кремнийорганические соединения», вып. 3, НИИТЭХИМ, 1967, стр. 31.
9. А. В. Карлик, С. Н. Борисов, Тр. конференции «Производство и применение кремнийорганических соединений», сб. 2, МДНТП им. Дзержинского, 1964, стр. 40.
10. R. Gutoff, Industr. and Engng Chem., 49, 1807, 1957.
11. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, т. 1, изд-во «Химия», 1965, стр. 518.

STUDYING OF HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF DIMETHYLDICHLOROSILANE IN CONCENTRATED HYDROCHLORIC ACID

[*B. I. Panchenko, V. N. Gruber, A. L. Klebanskii*

Summary

At studying dimethyldichlorosilane hydrolysis in concentrated HCl it has been found that increase of temperature from 20 to 60°C and of stirring intensity make higher rate of hydrolytic polycondensation and rate of rearrangement of cyclic siloxanes into linear oligomers (α,ω -dichloropolymethylsiloxanes). Yield of linear siloxanes resulted from rearrangement catalyzed by HCl is increased from 50 to 92% being independent on temperature. Molecular weight of oligomers at equilibrium increases with temperature of the reaction medium.