

УДК 541.64:547.1'128

**ВЛИЯНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА РЕАКЦИЮ  
ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА С ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАНОМ**

Копылов В. М., Агашков С. П., Киреев В. В., Крылова М. Е.

Изучено влияние процессов расщепления силоксановой связи соляной кислотой, образующейся при гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , на состав продуктов реакции. При концентрации соляной кислоты  $<25\%$  она практически не влияет на состав продуктов реакции, который определяется соотношением исходных органохлорсиланов. При концентрации кислоты 25–38% продукты гидролитической сополиконденсации находятся в равновесии с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  за счет расщепления силоксановой связи соляной кислотой в  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$  и фрагментов  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-$  в  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{SiMe}_3$ . Состав продуктов реакции определяется не только исходным соотношением, но и равновесием их с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , которое смещается в сторону  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  с увеличением концентрации кислоты. При концентрации кислоты  $>38\%$  наблюдается также расщепление силоксановой связи фрагментов  $-\text{OMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-$  в  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{SiMe}_3$ . Чувствительность силоксановой связи по отношению к соляной кислоте уменьшается в ряду  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 > \text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}- > -\text{OMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-$ .

Реакция гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  является одним из основных методов синтеза олигодиметилсилоксанов с концевыми trimetilsilyльными группами, которые используют при получении полиметилсилоксанных жидкостей и каучуков [1, 2].

Однако в настоящее время явно недостаточно информации о влиянии образующейся в ходе реакции соляной кислоты на закономерности формирования и состав продуктов гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

В то же время, согласно литературным данным [3–6], обратные реакции расщепления силоксановой связи соляной кислотой должны существенно влиять на этот процесс.

Так, в работе [3] показано, что реакции гидролитической поликонденсации  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  и гидролитической конденсации  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  носят обратимый характер и с увеличением концентрации соляной кислоты равновесие смещается в сторону органохлорсиланов.

Исследование взаимодействия декаметилтетрасилоксана ( $\text{MD}_2\text{M}$ ) с соляной кислотой различной концентрации показало, что в ходе реакции силоксановый скелет претерпевает глубокие изменения [4]. В продуктах, отмытых до нейтральной реакции, обнаружены гексаметилдисилоксан ( $\text{M}_2$ ), октаметилтристрисилоксан ( $\text{MDM}$ ), октаметилциклотетрасилоксан ( $\text{D}_4$ ),  $\text{MD}_2\text{M}$  и более высокомолекулярные метилсилоксаны. Сделано предположение, что в ходе реакции образуются  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

В работе [5] показано, что под действием концентрированной соляной кислоты происходит расщепление силоксановых связей в полиметилсилоксановой жидкости, приводящее к уменьшению ее вязкости. Глубокое расщепление органосилоксанов общей формулы  $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3$  и  $-(\text{R}_2\text{SiO})_m-$  ( $m=2-200$ ) с выходом органохлорсиланов 95–97% предлагается проводить при  $-10-+10^\circ$  газообразным  $\text{HCl}$  с одновременным удалением образующейся воды, насыщенной хлористым водородом, из сферы реакции [6].

В настоящей работе изучали влияние процессов расщепления силоксановой связи, протекающих под действием образующейся в ходе реакции соляной кислоты различной концентрации на состав продуктов гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Мольное соотношение  $n=\text{Me}_2\text{SiCl}_2 : \text{Me}_3\text{SiCl}$  изменяли от 10 до 0,2.

В водной фазе определяли концентрацию образующейся соляной кислоты, а в органической — содержание  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{MDM}$ ,  $\text{MD}_2\text{M}$ ,  $\text{D}_m$  ( $\text{D}_m = \Sigma \text{D}_4, \text{D}_5, \text{D}_6$ ).

Титрование водного слоя показало, что при гидролизе  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  или смеси  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  небольшим избытком воды могут образовываться пересыщенные растворы соляной кислоты с концентрацией до 44 %.

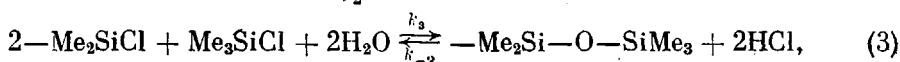
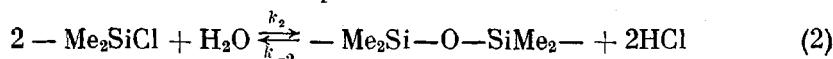
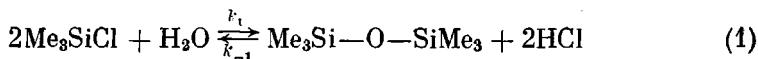
При хранении этих реакционных смесей, закрытых хлоркальциевой трубкой, за счет выделения газообразного  $\text{HCl}$  концентрация кислоты понижается до 39 %. Уменьшение концентрации кислоты сопровождается одновременным изменением состава продуктов реакции, находящихся в органической фазе. Поэтому определение состава органической фазы и концентрации образующейся соляной кислоты проводили одновременно.

По эффективности влияния соляной кислоты на состав продуктов гидролитической сополиконденсации ее можно разделить на растворы с низкой (<25 %), средней (25–38 %) и высокой (>38 %) концентрацией. Кислота с низкой концентрацией практически не влияет на состав образующихся силоксанов. В присутствии кислоты средней концентрации происходит активное расщепление силоксановой связи  $\text{M}_2$  и фрагментов  $\text{Me}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiMe}_2\text{O} -$  в  $\text{MD}_m\text{M}$ . При высоких концентрациях — расщепление силоксановой связи фрагментов  $-\text{OMe}_2\text{Si} - \text{O} - \text{SiMe}_2\text{O} -$  в  $\text{MD}_m\text{M}$ .

При образовании кислоты до 25 %-ной концентрации основными продуктами реакции являются  $\text{M}_2$ ,  $\text{MDM}$ ,  $\text{MD}_2\text{M}$ ,  $\text{D}_m$  и более высокомолекулярные метилсилоксаны. Состав продуктов зависит только от значения  $n$ . С ростом  $n$  происходит уменьшение выхода  $\text{M}_2$  и увеличение расходования  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  на образование продуктов соконденсации — линейных олигодиметилсилоксанов с концевыми trimetilsilyльными группами  $\text{Me}_3\text{SiO} \cdot (\text{Me}_2\text{SiO})_m \text{SiMe}_3$  ( $\text{MD}_m\text{M}$ ).

При  $n=0,5$ , когда количество групп  $\overrightarrow{\text{Si}} - \text{Cl}$  в  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  одинаково, расходование  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  на образование  $\text{M}_2$  и  $\text{MD}_m\text{M}$  составляет  $51 \pm 2$  и  $49 \pm 2$  % соответственно.

Из этих данных следует, что в указанных условиях среднее значение констант скоростей прямых реакций (1)–(3), приводящих к образованию продуктов гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , равны между собой



где  $- \text{Me}_2\text{SiCl}$  соответствует группам  $\overrightarrow{\text{Si}} - \text{Cl}$  в  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  или хлорсилоксана.

При концентрации кислоты <25 % обратные процессы практически не влияют на состав продуктов сополиконденсации.

На основании прямых реакций (1)–(3) была составлена система дифференциальных уравнений скоростей расходования органохлорсиланов и образования силоксанов, решение которой (с учетом равенства констант  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ ) позволило получить уравнение зависимости выхода  $\text{M}_2$  от начального количества  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и значения  $n$

$$[\text{M}_2] = \frac{[\text{Me}_3\text{SiCl}]_0}{2(1+2n)} \quad (4)$$

Как видно из таблицы, рассчитанные по этой формуле значения довольно хорошо согласуются с экспериментальными.

При одинаковой реакционной способности групп  $\overrightarrow{\text{Si}} - \text{Cl}$  в  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  состав продуктов соконденсации должен быть статистическим

**Расчетные и экспериментальные данные по выходу  $M_2$ , MDM,  $MD_2M$   
при гидролитической сополиконденсации  $Me_2SiCl_2$  с  $Me_3SiCl$**

n	Выход							
	MDM			MD <sub>2</sub> M			M <sub>2</sub>	
	P·100	Q·100	P <sup>1</sup>	P·100	Q·100	P <sup>1</sup>	Q'·100	P <sup>1</sup>
10,0	—	—	—	—	—	—	5,0	0,5
	0,23	4,6	0,66	0,21	4,1	0,42	4,8	0,47
4,0	1,5	12,5	3,9	2,3	18,0	7,4	14,0	3,0
	1,2	10,0	3,1	1,1	8,8	3,6	11,1	2,4
2,0	4,7	19,0	9,8	5,3	21,0	14,2	19,0	16,7
	4,0	16,0	8,2	3,2	12,8	8,7	20,0	17,1
1,0	11,0	22,0	16,8	12,5	26,0	25,0	38,0	23,0
	11,1	22,2	16,9	7,4	14,8	15,8	33,3	17,4
0,5	25,0	25,0	25,0	19,0	19,0	19,0	51,0	35,0
	25,0	25,0	25,0	12,5	12,5	12,5	50,0	34,3
0,25	47,0	23,5	27,9	21,0	10,5	8,2	64,0	52,1
	44,4	22,2	26,3	14,8	7,4	5,8	66,7	54,2
0,20	55,0	22,0	27,1	20,0	8,0	6,5	68,0	57,5
	51,0	20,4	25,1	14,6	5,8	4,7	71,4	60,4

Примечание. Q' рассчитано по формуле (4) и выражено в молях на 1 моль  $Me_3SiCl$ ; P представлено в молях на 1 моль  $Me_2SiCl_2$ ; P<sup>1</sup> — в вес.% от общего выхода продуктов при конечной концентрации соляной кислоты 5%. Числитель — экспериментальные данные, знаменатель — расчетные.

и мольный выход  $MD_mM$  ( $P_{MD_mM}$ ) на 1 моль взятого  $Me_2SiCl_2$  может быть вычислен по уравнению

$$P_{MD_mM} = p^{m-1}(1-p)^2, \quad (5)$$

где  $p=2n/(2n+1)$ ,  $n$  — число фрагментов  $-Me_2SiO-$  в молекуле силоксана. Для сопоставления расчетных данных с экспериментальными целесообразно использовать результаты по определению выходов MDM и  $MD_2M$ , так как процессы циклообразования не влияют на величину их выхода.

Из таблицы видно, что если для MDM выходы близки к расчетным, то наблюдаемый выход  $MD_2M$  в 1,5–2,0 раза выше расчетного. Более высокий выход  $MD_2M$  по сравнению с вычисленным можно объяснить уменьшением реакционной способности групп  $\rightarrow Si - Cl$  в хлорсилоксанах в реакции гидролитической сополиконденсации с увеличением длины силоксановой цепи. Однако, как было показано выше, среднее значение реакционной способности групп  $-Me_2SiCl$  и  $Me_3SiCl$  близко.

Расход  $Me_3SiCl$  на образование MDM и  $MD_2M$ , вычисленный по формуле

$$Q_{MD_mM} = 2n \cdot P_{MD_mM}, \quad (6)$$

близок к расчетному для MDM и значительно выше для  $MD_2M$ . Однако положение максимума в соответствии с расчетными данными наблюдается при  $n=0,5$  для MDM и  $n=1,0$  для  $MD_2M$  (таблица).

При  $n=0,5$  в продуктах реакции появляется  $D_4$  и его выход возрастает с увеличением  $n$ , достигая при  $n=10$  38% на взятый  $Me_2SiCl_2$ .

При концентрации образующейся кислоты  $>25\%$  в реакционной смеси появляется  $Me_3SiCl$ , содержание которого быстро повышается с увеличением концентрации кислоты (рис. 1).  $Me_2SiCl_2$  в процессе сополиконденсации расходуется полностью во всем исследованном интервале изменения концентрации кислоты.

С увеличением концентрации кислоты выход  $M_2$ , MDM,  $MD_2M$  и расходование  $Me_3SiCl$  на образование  $MD_mM$  уменьшаются (рис. 1–3). Выход  $D_m$  возрастает с увеличением концентрации и достигает максимума (46% на взятый  $Me_2SiCl_2$ ) при  $n=10,0$  и концентрации кислоты 44,1%. При 42%-ной концентрации образование  $D_4$  происходит даже при  $n=0,2$  (рис. 4).

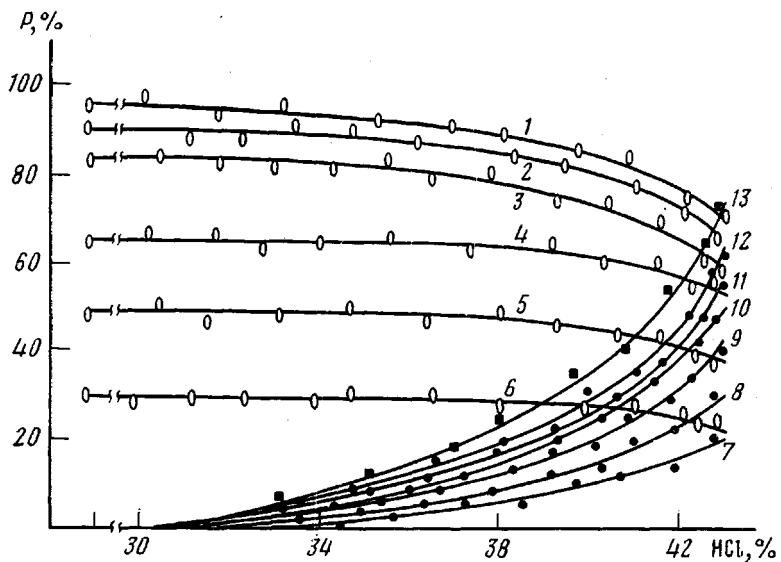


Рис. 1. Зависимость расхода  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  на образование  $\text{MD}_m\text{M}$  (1–6) и содержания  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в продуктах его гидролитической сополиконденсации с  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (7–12) от конечной концентрации соляной кислоты.  $n=10$  (1, 7); 4 (2, 8); 2 (3, 9); 1 (4, 10); 0,5 (5, 11); 0,2 (6, 12); 13 – зависимость содержания  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  от конечной концентрации кислоты при гидролитической конденсации  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Расход  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и его содержание в продуктах дано в процентах по отношению к исходному количеству этого соединения

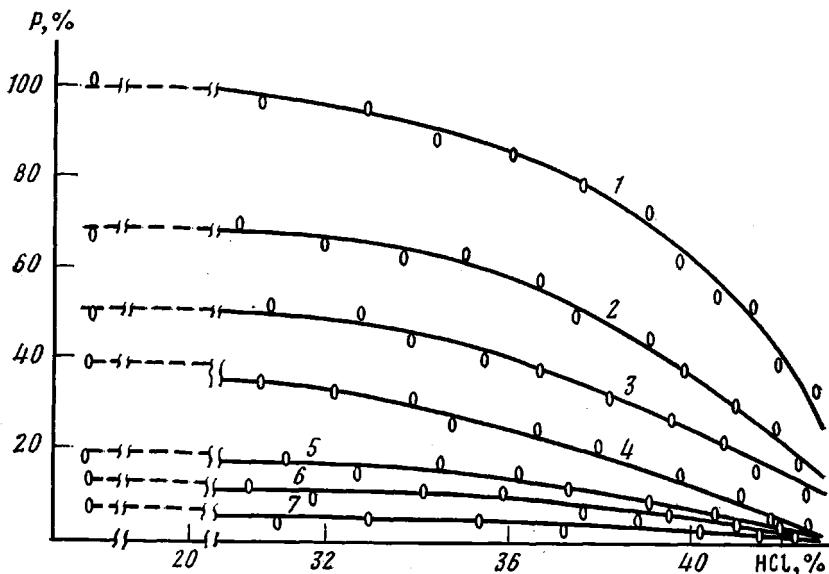


Рис. 2. Изменение выхода  $\text{M}_2$  (расчет на исходный  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) в зависимости от конечной концентрации кислоты при гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .  $n=0$  (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 1 (4); 2 (5); 4 (6)

Содержание  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в продуктах реакции по отношению к количеству взятого  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты и уменьшением  $n$ . Максимальное содержание  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  наблюдается при концентрации кислоты 42% и составляет 51% от взятого  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Изменения состава продуктов гидролитической сополиконденсации при концентрации кислоты  $>25\%$  и наиболее сильно проявляющиеся при 38% и выше обусловлены значительным возрастанием скорости обратных реакций в уравнениях (1)–(3).

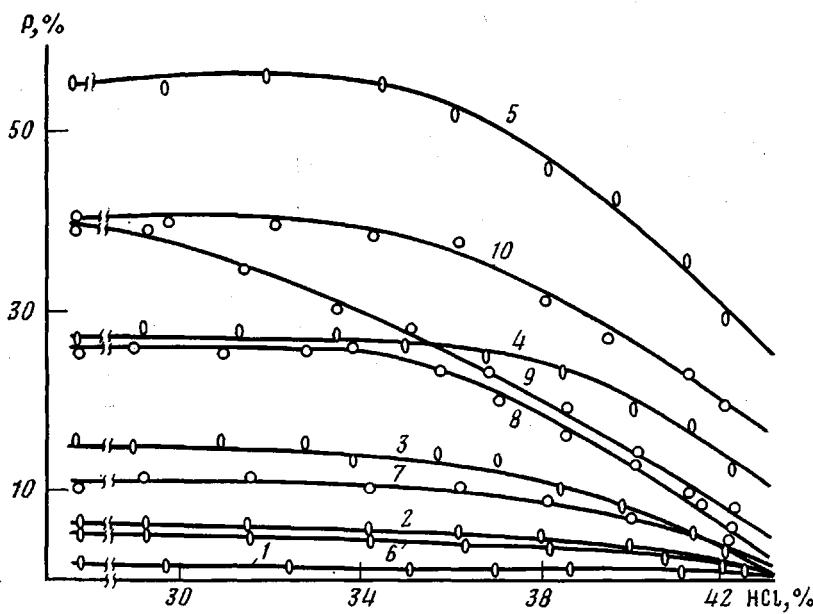


Рис. 3. Зависимость выхода МДМ (1–5) и МД<sub>2</sub>М (6–10) на взятый Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> от конечной концентрации кислоты при гидролитической сополиконденсации Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> с Me<sub>3</sub>SiCl. n=4 (1, 6); 2 (2, 7); 1 (3, 8); 0,5 (4, 9); 0,2 (5, 10)

При конечных концентрациях кислоты >38% состав продуктов не зависит от того, проводилась сополиконденсация водой или насыщенным раствором кислоты (39%). Это позволяет предположить, что в процессе синтеза за счет обратных процессов состав выравнивается, даже если он несколько отличался на начальном этапе при переходе от воды к раствору кислоты.

Из полученных данных также следует, что на конечный состав продуктов существенное влияние будут оказывать условия проведения реакции. Это хорошо прослеживается на примере гидролитической сополиконденсации Me<sub>3</sub>SiCl и Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> при n=4. Если реакцию проводить так, чтобы конечная концентрация кислоты составляла 20%, то 86% Me<sub>3</sub>SiCl и 69% Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> идет на образование MD<sub>n</sub>M, 14% Me<sub>3</sub>SiCl на образование M<sub>2</sub> и 31% Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> на образование D<sub>m</sub>. Если же реакцию проводить так, чтобы вначале конечная концентрация кислоты составляла 43,7%, а затем путем дополнительного введения воды довести ее до 20%, то за счет влияния обратных процессов на первой стадии реакции расход органохлорсиланов на образование MD<sub>n</sub>M уменьшается. Содержание MD<sub>n</sub>M везде дано без учета расхода Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> на образование D<sub>m</sub>. 78% Me<sub>3</sub>SiCl и 56% Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> идет на образование MD<sub>n</sub>M, 22% Me<sub>3</sub>SiCl на образование M<sub>2</sub> и 44% Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> на образование D<sub>m</sub>. Различия в составе продуктов будут еще больше при уменьшении n.

Рассмотрение зависимости состава продуктов сополиконденсации Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> с Me<sub>3</sub>SiCl, реакции поликонденсации Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> и конденсации Me<sub>3</sub>SiCl указывает на различную чувствительность силоксановой связи в Me<sub>3</sub>Si—O—SiMe<sub>3</sub>, а также фрагментов —OMe<sub>2</sub>Si—O—SiMe<sub>3</sub> и —OMe<sub>2</sub>Si—O—SiMe<sub>2</sub>O— в Me<sub>3</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>m</sub>SiMe<sub>3</sub> к соляной кислоте.

Сопоставление соотношений Me<sub>3</sub>SiCl : M<sub>2</sub> в продуктах реакции гидролитической конденсации Me<sub>3</sub>SiCl и сополиконденсации Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> с Me<sub>3</sub>SiCl показало, что во втором случае оно выше и возрастает с увеличением n. Это свидетельствует о смещении равновесия реакции (1), влево при сополиконденсации Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> с Me<sub>3</sub>SiCl, по сравнению с конденсацией Me<sub>3</sub>SiCl. Одной из возможных причин изменения равновесного соотношения Me<sub>3</sub>SiCl : M<sub>2</sub> в продуктах реакции Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> с Me<sub>3</sub>SiCl и Me<sub>3</sub>SiCl в отдельности при одинаковых концентрациях кислоты является изменение равновесных концентраций HCl и H<sub>2</sub>O, находящихся в органической фазе.

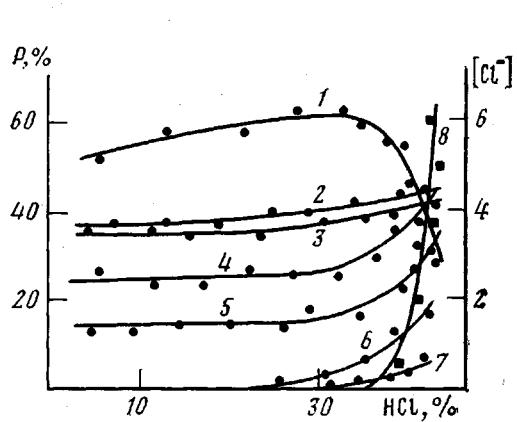


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость от конечной концентрации кислоты выхода  $D_m$  при гидролитической поликонденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (1) и сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (2–7); 8 – содержание титруемого хлора в продуктах гидролитической поликонденсации.  $n=10$  (2), 4 (3), 2 (4), 1 (5), 0,5 (6), 0,2 (7)

Рис. 5. Зависимость состава продуктов реакции от конечной концентрации кислоты при взаимодействии MDM (1–3) и  $\text{MD}_2\text{M}$  (4–8) с соляной кислотой при  $[\text{HCl}]_0=44\%$ . 1, 5 – MDM; 2, 6 –  $\text{M}_2$ ; 3, 8 –  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ; 4 –  $\text{MD}_2\text{M}$ , 7 –  $\text{D}_4$ . Содержание продуктов дано в процентах по отношению к начальному количеству исходного силоксана

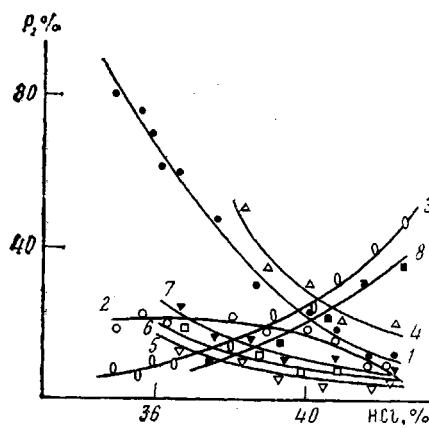


Рис. 5

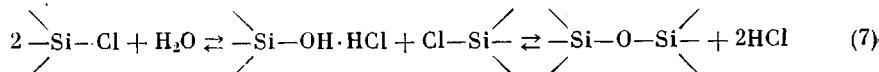
Исследование продуктов гидролитической поликонденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , полученных при различных конечных концентрациях кислоты, показало, что в них отсутствует исходный  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , а также  $\text{Cl}-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-\text{SiMe}_2\cdot\text{Cl}$  с  $m=1-3$ . Основными низкомолекулярными продуктами являются  $D_m$ , выход которых возрастает с 50 до 60% при увеличении концентрации кислоты от 5 до 39%, а затем уменьшается до 40% при увеличении концентрации кислоты от 39 до 43% (рис. 4). При сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  выход  $D_m$  увеличивается с повышением концентрации кислоты, но он ниже, чем при поликонденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . Только при самых высоких концентрациях кислоты (41% и выше) выходы  $D_m$  для обеих реакций сближаются за счет уменьшения выхода при поликонденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . Наблюдаемые различия в зависимости выходов  $D_m$  от концентрации кислоты можно объяснить влиянием  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  на процесс образования  $D_m$  при гидролитической сополиконденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  – блокировкой части концевых групп, исключающей циклизацию. При повышении концентрации кислоты за счет протекания обратной реакции расщепления силоксановой связи (по уравнению (2)) роль  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в процессе образования  $D_m$  уменьшается и выход последнего возрастает.

При концентрации соляной кислоты  $>38\%$  в продуктах поликонденсации  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  начинает быстро увеличиваться содержание титруемого хлора. Если при концентрации кислоты 39% содержание титруемого хлора в органической фазе составляет 0,7%, то при 43%-ной концентрации кислоты оно повышается до 6,0%. После поправки на присутствующий в продуктах реакции  $\text{D}_4$  найденное содержание титруемого хлора соответствует  $\text{Cl}-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  со средним значением  $m=5$ . Образование  $\alpha,\omega$ -дихлородиметилсилоксанов позволяет объяснить понижение выхода  $D_m$  при концентрации кислоты  $>38\%$ .

Большие выходы  $D_m$ , которые значительно выше равновесных даже при самых больших концентрациях кислоты, указывают на высокую устойчивость силоксановой связи в  $D_m$  к воздействию кислоты. Хорошая устойчивость  $D_m$  подтверждается также тем, что он не взаимодействует с пересыщенными растворами кислоты (43–44%) в течение длительного времени, так как в органической фазе не появляется титруемый хлор и содержание  $D_m$  практически не изменяется во времени.

Расщепление силоксановой связи в диметилсилоксановых фрагментах облегчается присутствием реакционноспособных триметилсилоксигрупп в

форме  $M_2$ - или  $Me_3Si-O-SiMe_2$ -фрагментов, а также органохлорсиланов, которые могут обратимо взаимодействовать с  $HCl$ , способствуя увеличению ее концентрации в органической фазе, за счет процессов комплексообразования с промежуточными гидроксилсодержащими соединениями



При взаимодействии  $D_4$  с 43%-ной кислотой в присутствии  $Me_3SiCl$  наблюдается образование  $MDM$  или  $MD_2M$ , что указывает на участие  $D_4$  в реакции.

Для оценки активности различных типов силоксановой связи в реакциях с соляной кислотой изучали также превращения  $MDM$  и  $MD_2M$  при взаимодействии с 44%-ной кислотой. Соотношение органосилоксана и кислоты выбирали таким образом, чтобы конечная концентрация кислоты изменялась в широких пределах. Для максимального приближения реакционной системы к стационарному состоянию ее выдерживали при комнатной температуре в течение 720 ч. После этого определяли концентрацию кислоты и состав продуктов реакции.

В ходе реакции происходят глубокие превращения исходных силоксанов. В продуктах реакции содержатся  $Me_3SiCl$ ,  $M_2$ ,  $MDM$ ,  $D_4$ ,  $MD_2M$ , но отсутствует  $Me_2SiCl_2$ , на возможности образования которого указано в работе [4]. Глубина конверсии исходных силоксанов и состав образующихся продуктов зависят от конечной концентрации кислоты и исходного силоксана. Так, при изменении конечной концентрации кислоты от 38,0 до 42,2% конверсия по  $MD_2M$  изменялась от 56 до 79%. Конверсия по  $MDM$  — от 19 до 88% при изменении конечной концентрации кислоты от 35,0 до 42,8% (рис. 5).

Сопоставление состава продуктов, образующихся при взаимодействии  $MDM$  и  $MD_2M$  с соляной кислотой, и продуктов гидролитической сополиконденсации  $Me_2SiCl_2$  с  $Me_3SiCl$  при  $n=0,5$  и  $1,0$ , средний состав которых соответствует  $MDM$  и  $MD_2M$ , показывает, что если содержание  $Me_3SiCl$  в продуктах расщепления силоксанов и сополиконденсации практически равно и изменяется аналогично при изменении концентрации кислоты, то содержание остальных продуктов различается очень существенно. Только при самых высоких концентрациях кислоты выходы продуктов взаимодействия силоксанов с кислотой и при сополиконденсации сближаются между собой. Высокая конверсия  $MD_2M$  с образованием значительных количеств  $MDM$  свидетельствует об активном участии в реакции с  $HCl$  силоксановой связи фрагментов  $-OMe_2Si-O-SiMe_2O-$ .

Анализ полученных результатов показывает, что реакционная способность силоксановой связи по отношению к соляной кислоте возрастает в ряду  $Me_3Si-O-SiMe_3 < Me_3Si-O-SiMe_2O- < -OMe_2Si-O-SiMe_2O-$ .

Таким образом, реакция расщепления силоксановой связи соляной кислотой, образующейся в ходе реакции, существенно влияет на состав продуктов сополиконденсации  $Me_2SiCl_2$  с  $Me_3SiCl$  и поликонденсации  $Me_2SiCl_2$ .

Реакции гидролитической сополиконденсации проводили при 20° введением смеси органохлорсиланов при интенсивном перемешивании к заданному количеству воды и соляной кислоты. После этого реакционную смесь оставляли стоять в плотно закрытой колбе в течение 72 ч, а затем титрованием определяли концентрацию образующейся кислоты в водной фазе. Содержание продуктов в органической фазе определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего эталона. Определения проводили на хроматографе «ЛХМ-8МД», колонка — 3000×4 мм, хромосорб-W, неподвижная жидкая фаза — «E-301», скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин, детектор — катарометр.

Реакции  $MDM$  и  $MD_2M$  с 44%-ной соляной кислотой проводили при 20° введением заданного количества силоксана при интенсивном перемешивании к соляной кислоте. Затем реакционную смесь перемешивали еще 4 ч и оставляли стоять в плотно закрытой колбе в течение 720 ч, после чего

титрованием определяли конечную концентрацию кислоты и методом ГЖХ состав продуктов в органической фазе. Для реакции использовали хроматографически чистые МДМ (т. кип. 153°,  $n_D^{20}$  1,3848) и МД<sub>2</sub>М (т. кип. 194°,  $n_D^{20}$  1,3895).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1983, с. 413.
2. Южелевский Ю. А., Лебедева З. С., Федосеев Н. Н., Соколов С. В. Каучук и резина, 1984, № 4, с. 6.
3. Hyde J. F., Brown P. L., Smith A. L. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 22, p. 5854.
4. Mayo F. R. J. Polymer Sci., 1961, v. 5, № 1, p. 57.
5. Noll W. Chemistry and Tehnology of Silicones. N. Y.—L.: Acad. press, 1968, p. 702.
6. Заявка 3151677 (ФРГ).—Опубл. в РЖХим, 1984, 6Н78П.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5.XI.1984

## EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID ON HYDROLYTIC COPOLYCONDENSATION OF DIMETHYLDICHLOROSILANE WITH TRIMETHYLCHLOROSILANE

Kopylov V. M., Agashkov S. P., Kireev V. V., Krylova M. Ye.

### Summary

Influence of splitting of the siloxane bond with hydrochloric acid being formed as a result of hydrolytic copolycondensation of  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  with  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  on the composition of the products of the reaction has been studied. For the concentration of  $\text{HCl} < 25\%$  it does not affect practically the composition of products which depends only on the ratio of initial organochlorosilanes. When the concentration of the acid is in the 25-38% range the products of hydrolytic copolycondensation are in equilibrium with  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  as a result of splitting of the siloxane bond in  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$  and  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-$  fragments in  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{SiMe}_3$ . An increase of HCl concentration is accompanied by displacement of this equilibrium to  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . For the concentration of  $\text{HCl} > 38\%$  the splitting of the siloxane bond in  $-\text{OMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-$  fragments in  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{SiMe}_3$  is also observed. The sensitivity of the siloxane bond to HCl is decreased in the range:  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 > \text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}- > -\text{OMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-$ .