Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

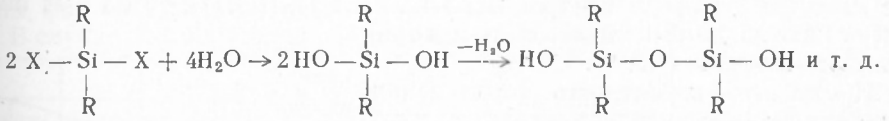
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Н. Н. СОКОЛОВ

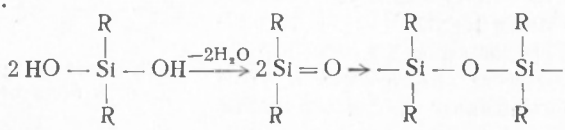
О ГИДРОЛИЗЕ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

В предыдущих работах ([1, 2]) нами был описан конденсационно-полимеризационный механизм образования органополисилоксанов, состоящий в том, что процесс гидролиза дифункциональных кремнийорганических соединений и превращения их в высокомолекулярные продукты протекает по двум направлениям:

А. Ступенчатая конденсация промежуточных продуктов гидролиза (диалкилдигидроксисиланов) с образованием органополисилоксановых линейных полимеров:



Б. Внутримолекулярная дегидратация продуктов полного гидролиза с образованием нестойких мономерных органосилананонов, немедленно полимеризующихся:



Оба направления реакции могут протекать одновременно, причем в случае недостатка воды преобладает реакция А, в случае полного гидролиза — реакция Б.

В настоящей работе излагаются данные по изучению влияния среды гидролиза на процесс образования органополисилоксанов.

Конденсация органодигидроксисиланов. Непосредственным продуктом водного гидролиза кремнийорганических мономеров являются в первую очередь органогидроксисиланы. Вода не оказывает на них дальнейшего конденсирующего воздействия. Однако гидролиз кремнийорганических мономеров сопровождается выделением HCl (в случае органохлорсиланов), CH_3COOH (в случае органоацетоксисиланов), C_2H_5OH (в случае органоэтоксисиланов) и др. Выделяемые вещества, а также предварительно вносимые в реакционную среду кислоты или щелочи оказывают существенное влияние на дальнейший процесс конденсации органогидроксиланов.

Конденсирующее действие кислот, щелочей и солей изучалось нами на примере диэтилдигидроксисилана $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$. Опыты показали, что диэтилдигидроксисилан, внесенный непосредственно в 1 *н* уксусную кислоту или в 12% NH_4OH, не конденсируется более 24 час., однако очень быстро конденсируется даже в 0,1 *н* соляной кислоте и 0,1 *н* растворе едкого натра.

Опыты сравнительной конденсации диэтилдигидроксисилана в мягких условиях (раствор в эфире) показали (см. табл. 1), что при одной и той же конденсации HNO_3 и NaOH являются более сильными конденсирующими агентами, чем HCl и H_2SO_4; слабые кислоты и основания (CH_3COOH,

NH_4OH) оказывают очень медленное конденсирующее действие. Концентрация кислот и оснований также оказывает существенное влияние на процесс конденсации диэтилдигидроксисилана (см. рис. 1): с уменьшением концентрации продолжительность конденсации увеличивается.

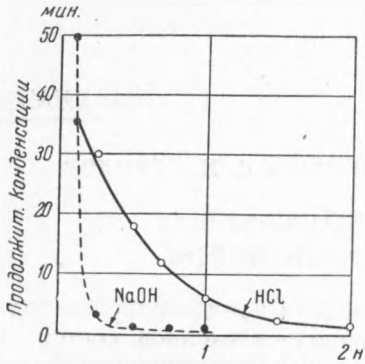


Рис. 1. Зависимость продолжительности конденсации $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ от концентрации HCl и NaOH

Далее оказалось, что в водных растворах NaCl, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ (1 : 1), $BaCl_2$, $MgCl_2$, $Zn(SO_4)_2$ диэтилдигидроксилан не конденсируется; это вероятно, связано с тем, что он и не растворяется в насыщенных растворах указанных солей.

Стойкость органодигидроксисиланов к действию кислот и щелочей уменьшается по мере уменьшения радикала. Дифенилдигидроксисилан $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ можно получить гидролизом дифенилдихлорсилана даже без акцепторов HCl ([3]). Диэтилдигидроксисилан получается гидролизом диэтилдихлорсилана только при условии точной нейтрализации реакционной среды щелочью ([4]). Что же касается диметилдигидроксисилана $(CH_3)_2Si(OH)_2$, то он был получен лишь из диметилдиметокси- и диметилдиэтоксисилана ([5, 6]).

Кроме того, вероятность конденсации гидроксисиланов увеличивается в ряду $R_1Si(OH)_3 > R_2Si(OH)_2 > R_3Si(OH)$; ясным указанием на это служит сравнительная легкость получения R_3SiOH и трудность получения $R_2Si(OH)_2$, в то время как $R_1Si(OH)_3$ вообще до сих пор не выделены. Известную аналогию в этом отношении представляют и органические гидроксисоединения.

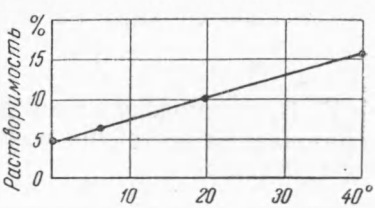


Рис. 2. Растворимость $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ в воде при 0–40°

Растворимость органодигидроксисиланов. Нами было произведено количественное определение растворимости $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ при 20° (табл. 2). Лучшими растворителями (23—112% гидроксисилана) оказались спирты, причем с увеличением спиртового радикала растворимость уменьшается. В воде и в серном эфире растворимость примерно одинакова (около 10%). В углеводородах и ароматических соединениях диэтилдигидроксисилан при 20° практически нерастворим. В водных растворах нейтральных солей он также нерастворим. Растворимость диэтилдигидроксисилана повышается с увеличением температуры; так, например, растворимость в воде при 0 и 40° равна, соответственно, 5 и 16% (см. рис. 2). С увеличением органического радикала растворимость уменьшается; например, растворимость в воде: $(CH_3)_2Si(OH)_2$ 71% ([5]); $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ 10%; $(CH_3)(C_6H_5)Si(OH)_2$ 0,43%.

Таблица 1

Реагенты	Концентрация	Продолжит. конденсации гидроксисилана
HNO_3	1 *н*	< 30 сек.
NaOH	1 *н*	< 30 сек.
HCl	1 *н*	6 мин.
H_2SO_4	1 *н*	20 мин.
CH_3COOH	1 *н*	> 24 час.
NH_4OH	12%	> 24 час.

Гидролиз кремнийорганических мономеров в различных средах. Нами были произведены опыты гидролиза мономеров в кислой, нейтральной, щелочной и солевой средах (табл. 3). В продуктах гидролиза определялось содержание циклических (летучих) и линейных (нелетучих) компонентов.

Из сравнения данных табл. 2 и 3 ясно вытекает весьма важная законо-

мерность: количество циклических при гидролизе зависит от степени растворимости промежуточного продукта — органодигидроксисилана — в среде гидролиза; чем лучше растворяется органодигидроксисилан, тем более вероятно образование продуктов циклизации (схема Б); при меньшей растворимости органодигидроксисилана увеличивается вероятность ступенчатого гидролиза с образованием линейных полимеров (схема А).

Учитывая нерастворимость органодигидроксисиланов в растворах солей, увеличение количества линейных полимеров (или высших циклических) при гидролизах с акцепторами и солями следует объяснить увеличением вероятности ступенчатого гидролиза по схеме А.

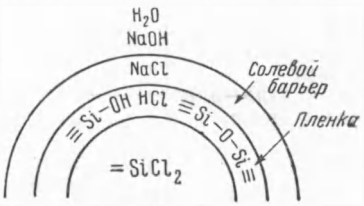


Рис. 3. Схема эмульсионного процесса гидролиза органохлорсиланов в присутствии акцепторов

Капли органохлорсилана, попадая в гидролизующую среду, окружаются пленкой полимера (см. рис. 3). При отсутствии акцептора и растворителя гидролиз образовавшихся капелек эмульсии протекает дальше за счет диффузии хлорида через пленку (вода в масле нерастворима) и диффузии образующегося дигидроксисилана в воду и хлорид с последующей конденсацией. На границе фаз вода/хлорид создаются условия для реакций по схемам А и Б.

В случае растворителей, растворяющих дигидроксисилан, последний быстро выносится из сферы реакции, конденсируясь далее по схеме Б. Этим механизмом объясняется также гидролиз этоксисиланов и ацетоксисиланов. Например, диметилэтоксисилан при гидролизе дает спирт, служащий растворителем диметилдигидроксисилана; количество летучих в продукте гидролиза 99%. При гидролизе диметилдиацетоксисилана количество летучих достигает 98% за счет медленного конденсирующего воздействия и повышенной растворяющей способности CH_3COOH.

Таблица 2

Растворитель	Растворимость диэтилдигидроксисилана в г на 100 мл	
	метод 1	метод 2
Вода дистиллир.	9,7; 8,6	10,8
Спирт метиловый	—	111,9
Спирт этиловый абс.	67,5	67,3
» » 50%	38,8	—
» » 25%	13,5	—
Спирт бутиловый	—	33,8
Спирт изоамиловый	23,0	—
Эфир серный	—	10,5
Ацетон	30,4	29,7
Бензол	—	1,12
Бензин фр. 80—100°	—	0,35
Углерод четыреххлористый	не раств.	—
Нитробензол	» »	—
Толуол	» »	—
Ксилол	» »	—
Хлорбензол	» »	—

Акцепторы, нейтрализуя выделяющийся HCl, создают вокруг капелек эмульсии защитный солевой барьер. Нерастворимый в этом солевом слое дигидроксисилан в условиях недостатка воды временно концентрируется у границы эмульсионной пленки, конденсируясь по схеме А. Вполне возможно, что ступенчатая конденсация в случае применения некоторых щелочных акцепторов дополнительно происходит за счет образования нестойких соединений типа силанолятов или комплексных соединений.

Экспериментальная часть

Определение продолжительности конденсации $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ произведено на образце ([4]) с т. пл. 96° и содержанием OH-групп 28,0% (теоретическое 28,3%) *. В пробирку помещали 5 мл раствора кислоты, щелочи

* В дальнейшем нами было найдено, что совершенно чистый диэтилдигидроксисилан, получаемый возгонкой в вакууме при 92—95°, имеет т. пл. 100°.

Таблица 3

В гидролизере	В воронке	Цикл. (летуч.) в масле в %	В гидролизере	В воронке	Цикл. (летуч.) в масле в %
Вода дестиллир.	$(CH_3)_2SiCl_2$	54	Вода + MgO	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	26,1
Вода + метил. спирт	„	83	„ + NaOH	„	24,5
Вода + этил. спирт	„	80	„ + Na_2CO_3	„	31
Вода + бутил. спирт	„	70,5	„ + HCl конц. (1 : 1)	„	66,5
Вода	$(CH_3)_2SiCl_2$ + ацетон	74	Вода + H_2SO_4 конц. (1 : 1)	$(CH_3)_2SiCl_2$	55,5
„	$(CH_3)_2SiCl_2$ + эфир	88,2	Вода + $CaCl_2$ (1 : 1)	„	28,5
„	$(CH_3)_2SiCl_2$ + бензол	60	„ + $MgCl_2$ (1 : 1)	„	45,0
„	$(CH_3)_2SiCl_2$ + толуол	59,2	Вода	„	60,9
„	$(CH_3)_2SiCl_2$ + ксилол	60	Вода + метил. спирт	„	94,2
Вода + KOH	$(CH_3)_2SiCl_2$	24,9	„ + этил. спирт	„	93,9
„ + $NaHCO_3$	„	33,1	Вода	$(C_2H_5)_2SiCl_2$ + ацетон	87
„ + $CaCO_3$	„	32,4	„	$(C_2H_5)_2SiCl_2$ + эфир	93,8
			„	$(C_2H_5)_2SiCl_2$ + бензол	79
			„	$(C_2H_5)_2SiCl_2$ + толуол	54,3

или соли и приливали 5 мл 3,3% раствора $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ в эфире. Содержимое пробирки встряхивали, и время от времени отстаивая, брали пробу эфирного раствора на часовое стекло. Критерием полной конденсации диэтилдигидроксисилана являлось время перехода кристаллов в маслообразный органополисилоксан, остающийся на стекле после испарения эфира (табл. 1). Количественное определение растворимости $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ при 20° (табл. 2) произведено: 1) по количеству диэтилдигидроксисилана, необходимому для насыщения растворителя и 2) по количеству диэтилдигидроксисилана, остающегося после испарения насыщенного раствора. Разница в результатах определений обоими методами не превышала 1%.

В опытах по гидролизу (табл. 3) в каждом опыте было взято 50 г хлорида и 100 мл воды; в случае применения растворителей 50 г хлорида, 50 г воды и 50 г растворителя. Предварительный опыт показал, что при гидролизе с 1 и 2 объемами воды количество летучих в продуктах гидролиза отличается не более чем на 1,5%. Акцепторы были взяты в расчетном количестве на нейтрализацию HCl. При гидролизе хлориды прибавляли из воронки в гидролизер при охлаждении (20°) и перемешивании. Гидролиз с растворителями проводили в герметизированной колбе с мешалкой с наружным охлаждением.

Определение летучих (циклических) в продуктах гидролиза производилось вакуумированием при 35 мм в слабом токе азота до 200°. Контрольным определением служил прогрев навески (около 1 г) масла при 200° в течение 20 мин. в открытом бюксе. Опыты показали, что последняя методика также дает почти количественное определение летучих в маслах.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
9 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН, 82, 909 (1952). [2] К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Н. Н. Соколов, Сборн. Высокомолекулярные соединения, в. 12 (1952). [3] Ch. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., 67, 2173 (1945). [4] Ph. George, L. Sommer, F. Whitmore, ibid., 75, 1585 (1953). [5] J. Hyde, ibid., 75, 2166 (1953). [6] S. Kantor, ibid., 75, 2712 (1953).