

二甲基二氯硅烷水解产物的催化裂解*

II. 用硅醇鉀裂解水解产物制八甲基环四硅氧烷

黄文潤 方慧齡 陈 昌

(化工部沈阳化学工业研究院)

二甲基二氯硅烷在无溶剂存在下完全水解时,同时生成环状低聚物和长鏈綫状物^[1]。文献^[2-4]曾經指出,二甲基二氯硅烷水解产物用氢氧化鉀等作催化剂在氮气下热裂解可形成环状物馏出;水解物中的三官能性成分形成树脂状殘留物。环状物中以八甲基环四硅氧烷(簡称环四聚体)最多,約占 60—70%。如果催化裂解在減压下进行,可以降低裂解温度,并由于生成的高环体容易分解,环四聚体的含量可以增加。

本文报告用硅醇鉀使水解产物在減压下催化裂解的結果及其特点。

实 驗 部 分

原料

二甲基二氯硅烷,氯含量 55.14—55.31%, d_4^{20} 1.073—1.075 (用 50 毫升比重瓶測定)。吉林化学工业公司产品。

水解产物的制备^[5]

在装有攪拌器、两个加料管、溢料管及溫度計的五口瓶中,首先加入 25 毫升浓度为 28—29% 的盐酸,在攪拌下由两个加料管同时連續地加入二甲基二氯硅烷和浓度为 $8 \pm 0.5\%$ 的稀盐酸。二甲基二氯硅烷以每小时 33 ± 3 毫升的速度加入;稀盐酸以每小时 66 ± 6 毫升的速度加入。

在加料的同时,即有反应物經溢料管連續流入受器中,每小时得水解物約 24 毫升和浓度为 28—30% 的盐酸約 80 毫升。水解反应溫度控制在 15—30°C。由受器分离出水解物,用水洗至对剛果紅試紙呈中性,干燥至透明,过滤得粘度 7—9 厘泊(20°)的水解产物。收率 96—98.5% (按二甲基二氯硅烷計)。

硅醇鉀溶液的配制

4.4 克氢氧化鉀和 40 克水解物在 130—135° 反应 5—10 分钟,得到透明的硅醇鉀溶液,然后用水解物稀释,使其中 K_2O 的含量为 $0.625 \pm 0.025\%$ 。

催化裂解

在装有分馏柱(10 个理論板值),連續加料管,連續出料受器和捕集器的 250 毫升三口瓶(图 1)中进行。先加入 30 毫升硅醇鉀水解物溶液,加热到 130—160°,在殘压 10—20 毫米汞柱下进行裂解和蒸餾。控制馏出溫度在 55—73°,回流比約 6:1。当冷凝器出現

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

餾液时,先使其全回流 15 分鐘,再开始由連續加料管連續地加入硅醇鉀水解物溶液,并由連續出料受器接受餾分。硅醇鉀水解物溶液以每小时 30 ± 1 毫升的速度加入;餾出速度也控制在每小时 30 ± 1 毫升。

餾出物收率按水解物計算为 96—98%,按二甲基二氯硅烷計算为 92—96%,凝固点 $11-14.5^{\circ}\text{C}$;比重 $0.9550-0.9560(20^{\circ})$; $n_D^{20} 1.3960-1.3968$;沸点范围为 $171-178^{\circ}$ 的餾分占 90% 以上;用 Karl Fisher^[6]法測定其水分含量为 0.005—0.010%。

餾出物用 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$ 作催化剂,开环聚合,得数均分子量^[7]約 5×10^5 的硅橡胶,經苯溶解檢定法証明无交联現象。

討 論

1. 按上述連續水解条件制得的水解物中,用 Patnode^[2]法測定含有 70—70.5% 的环状物。作者等将环状物与綫状物分开,在上述实验条件下研究在使用硅醇鉀时,对各类型聚硅氧烷催化裂解的情况。其結果列于表 1。

表 1 环状物、綫状物和环四聚体的分別催化裂解重排結果

反应物	反 应 前				反 应 后						
	凝固点, $^{\circ}\text{C}$	d^{20}	n_D^{20}	沸点范围, $^{\circ}\text{C}$	物 理 常 数			沸 点 范 围, %			
					凝固点, $^{\circ}\text{C}$	d^{20}	n_D^{20}	<171 $^{\circ}\text{C}$	171—178 $^{\circ}\text{C}$	>178 $^{\circ}\text{C}$	
环状物	7.7	0.9600	1.3970	>160	15.3	0.9558	1.3965	4—5	93—94	2	
綫状物	—	0.9810	1.4066	—	3.1	0.9550	1.3956	20—21	34—40	40—45	
环四聚体	17.3	0.9558	1.3968	174—176	16.6	0.9558	1.3965	6—8	92—94	—	

由所列結果可以看出,环状物催化裂解的产物中絕大多数是环四聚体;綫状物催化裂解的产物中高元环体及环三聚体較多。环四聚体在上述催化裂解的条件下也有一部分裂解为环三聚体。

在連續催化裂解反应中同时进行着蒸餾过程,即将水解物中原有的以及反应生成的环四聚体不断蒸出。因此,应尽可能提高分餾效率,以防止高环体及可餾出的三官能度杂质餾出。又根据环四聚体在催化裂解重排过程中也有一部分可能轉为环三聚体,所以应控制恰当的反应时间,以防止更多的环四聚体进一步裂解成环三聚体。

从表 2 可以看出,反应时间較长时,得到的产物中富于环三聚体餾分較多;反应时间过短,由于反应不完全和分餾效率較低(回流比小),产物中的高元环体遂增多。

在无回流下接受的产物中,含有三官能度杂质,用以制硅橡胶有交联現象。

2. 作者等亦曾使用过 50% 的氫氧化鉀水溶液作催化剂,在相同反应条件下进行催化

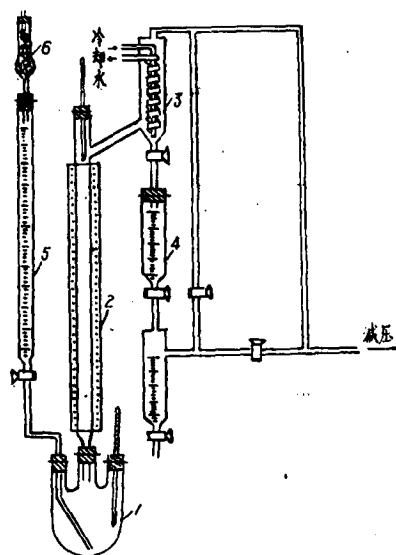


图 1 連續催化裂解重排反应裝置

1. 沸鍋, 250 毫升; 2. 分餾塔, 10 个理論板值; 3. 冷凝器; 4. 連續出料受器; 5. 連續加料管; 6. 干燥管。

裂解^[5]。两法的结果比較于表 3。用硅醇鉀进行裂解时,由于沒有大量游离水分进入反应系統,減輕了反应中的发泡現象,并可提高产物中环四聚体的成分。

表 2 反应时间与产物沸点范围的关系

反应时间 小时	回 流 比 (約)	連續餾出产物的沸点范围, %			凝固点, °C
		<171°C	171—178°C	>178°C	
0.5	2.5:1	0.4—1.6	70—71	28—29	8—13.5
1.0	6.5:1	5—8	90—94	1—4	11—14.5
1.5	10:1	10—17	80—88	1—2	11—13.6
2.0	14:1	20—30	70—80	~1	11—12.5

表 3 用两种催化剂加入方式得到的产品比較

加入催化 剂的方式	連續餾出产物沸点范围, %			水 分 %	凝固点 °C	d_{40}^{20}	n_D^{20}
	<171°C	171—178°C	>178°C				
硅 醇 鉀	5—8	90—94	1—4	0.005—0.01	11—14.5	0.955—0.956	1.3960—1.3968
氫氧化鉀水 溶 液	8—10	70—80	10—20	0.014—0.024	9—12.5	0.955—0.956	1.3955—1.3968

参 考 文 献

- [1] 林一、孙純中, 高分子通訊 3, 80 (1959).
 [2] W. I. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. 68, 358 (1946).
 [3] M. J. Hunter, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc. 68, 667 (1946).
 [4] 荒木綱男、大須賀清, 工业化学杂志(日本) 58, 302 (1955).
 [5] 黃文潤、方慧齡、陈昌, 化工部沈阳化工研究院研究报告, 沈阳市化学化工学会 1962 年年会論文选輯, 2—1。
 [6] K. Fischer, Angew. Chem. 48, 394 (1935).
 [7] A. J. Barry, J. Appl. Phys. 17, 1020 (1946).

STUDIES ON CATALYTIC CRACKING OF THE HYDROLYSATE PRODUCT OF DIMETHYLDICHLOROSILANE

II. PREPARATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE BY CRACKING WITH POTASSIUM SILANOLATE

HUANG WEN-JEN, FANG HUI-LING AND CHEN CHANG

(Shenyang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

Dimethyldichlorosilane (55.14—55.31% Cl) was hydrolysed continuously with 8% aqueous hydrochloric acid and the hydrolysate product (a mixture of siloxanes) was cracked continuously with a preformed solution of potassium silanolate under reduced pressure (10—20 mm Hg). By this means the fraction of octamethylcyclotetrasiloxane was obtained in 92—96% yield (based on dimethyldichlorosilane). The cracking conditions were discussed.