

二 甲 基 二 氯 硅 烷 的 提 純*

曹 蓓 周 競 民

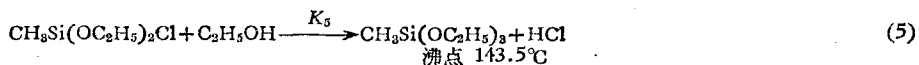
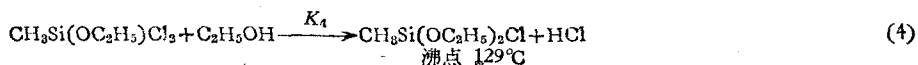
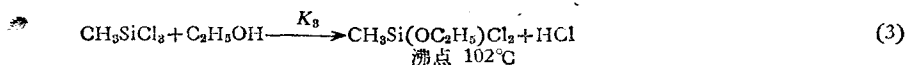
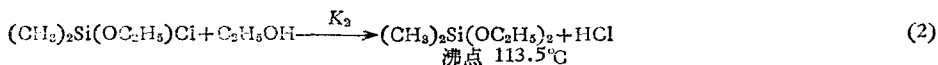
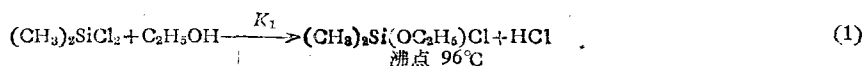
制备硅油,硅橡胶,尤其是制备硅橡胶时,要求所用单体二甲基二氯硅烷有很高的純度,即在99.98%以上^[1]。如果所包含的不純物甲基三氯硅烷量超过0.05%,就不能得到高分子量的易溶于苯、甲苯等溶剂的鏈状聚合体,而只能得到不溶于溶剂的三向結構的聚合体,这种具有交联結構的聚合体是无法洗除在聚合时所用的触媒而且在混練时又不容易和填料均匀地混合,因此会严重地影响硅橡胶的热稳定性、电絕緣、机械強度等性能。

但是在工业上無論是用所謂直接法或者格林納法,生产出来的甲基氯硅烷混合物中,各成分的沸点相差很小,尤其是甲基三氯硅烷(沸点66°C)和二甲基二氯硅烷(沸点70°C)的沸点相差只有4°C。因此只采用分餾方法是很难把二甲基二氯硅烷分純到99.98%以上的純度的。因此在工业上一般把它分純到一定純度(98%以上)后,在溶剂(乙醚^[2]或乙醇^[1])的存在下进行水解,使它变为容易分純的环状低聚体,然后进行分餾分出环状四聚体。用这种方法所得的环状四聚体純度很高,在触媒的存在下进行开环聚合可成为高分子量的鏈状聚合体^[3]。

这个方法虽然是在工业上可用的一种好方法,但是所用二甲基二氯硅烷仍然需要以高效率的分餾塔分純到98%以上純度否則四环体的产率低,經濟上不合算。为了分餾的簡單化,王葆仁等^[4]曾經提出了把甲基氯硅烷进行了醇解,扩大各成份之間的沸点相差的方法。

沸点相差只有4°C的二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷經過醇解后变为容易分純的,沸点相差30°C的二甲基二乙氧基硅烷(沸点113.5°C)和甲基三乙氧基硅烷(沸点143.5°C)。以簡單分餾可得到高純度二甲基二乙氧基硅烷經過水解及聚合可变为高分子量的鏈状聚合体,这个方法的缺点是需要用大量的无水乙醇。

江英彥等^[5]曾經报告了甲基氯硅烷的醇解速度,测定了如下各步反应的相对反应速度:



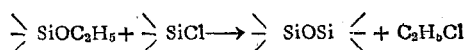
$$K_1:K_2:K_3:K_4:K_5 = 8.6:1:137:61.4:4.6$$

我們从他們的試驗結果,认为有可能利用二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷的醇解速度的不同,把这两个氯硅烷的混合物进行部分醇解,使醇解速度較快的甲基三氯硅烷变为沸点較高的甲基乙氧基氯硅烷,以簡單的分餾方法分出純粹二甲基二氯硅烷。試驗結果証明,这个方法完全可以做为二甲基二氯硅烷的提純法,以很高的收率可得高純二甲基二氯硅烷($d_4^{25}1.066$)。

* 1960年3月4日收到。

在醇解产物中分出了二甲基二氯硅烷的部分醇解产物二甲基乙氧基氯硅烷(沸点 96°C), 但是没有分出甲基三氯硅烷的一个氯原子被醇解的甲基乙氧基二氯硅烷(沸点 102°C), 这是由于甲基乙氧基二氯硅烷的醇解速度仍然很大, 很快就变为甲基二乙氧基氯硅烷的缘故。这个事实使得二甲基二氯硅烷的醇解产物二甲基乙氧基氯硅烷亦容易分纯能够直接做为硅橡胶原料。

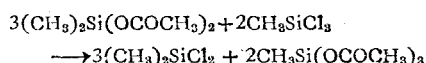
这个提纯方法和上记的完全醇解法比较可以大大地节省乙醇用量。但是在试验过程发现铁的存在会引起如下的副反应。



因此反应容器不能使用铁制。

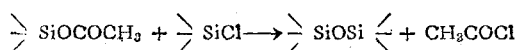
根据同样的原理我们以冰醋酸代替了乙醇进行了二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷混合物的部分酯化, 证明亦可以提纯二甲基二氯硅烷。

Lucas^[6] 利用二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷的反应性的不同, 将二甲基二乙氧基硅烷加入于其混合物, 使甲基三氯硅烷和二甲基二乙氧基硅烷进行如下的交换反应:



使甲基三氯硅烷变为高沸点(沸点 200°C)的甲基三乙氧基硅烷。

我们利用了这个交换反应, 进行了做为硅橡胶原料的二甲基二氯硅烷的提纯, 证明是可以提纯到直接做为硅橡胶的原料所需要的纯度。并且在这个交换反应过程发现微量的铁的存在也会引起如下的副反应:



从而影响收率。

实 验 部 分

1. 部分乙醇解提纯法

在装备迴流冷凝器(以冰片为冷却剂的)电动搅拌器及滴液漏斗的 500cc 三口瓶中放入 129 克(1 克分子)二甲基二氯硅烷及 5.4 克(0.036 克分子)甲基三氯硅烷混合物(d_4^{20} 1.074), 三口瓶以冰冷却, 在搅拌下从滴液漏斗在 10 分钟内徐徐滴入 14.9 克(0.324 克分子)无水乙醇, 滴完后继续搅拌并徐徐加热在 1 小时内使液温升到 70°C, 迴流一小时, 使产生的氯化氢通过迴流冷凝管及氯化钙干燥管完全跑出去, 然后以约 10 个理论塔板的小型玻璃环填充分馏柱进行分馏得到 93 克(0.72 克分子)二甲基二氯硅烷(沸点 70°C d_4^{20} 1.066)及 29.5 克(0.22 克分子)二甲基乙氧基氯硅烷^[5](沸点 96°C), 总回收率为 94%。

将所得的二甲基二氯硅烷 30 克在搅拌下徐徐加入于 60cc 50% 乙醇水溶液中, 分出上层油状物, 用水洗涤到中性后和 50 克 70% 硫酸在 65°C 猛烈摇拌 30—60 分钟, 成胶后在 0°C 放置 10 小时, 得到了分子量 50 万以上的溶于苯的聚二甲基硅氧烷。证明了所得二甲基二氯硅烷的纯度完全可以满足直接做硅橡胶单体的要求。

同样地, 所得二甲基乙氧基氯硅烷经过水解及聚合亦能够成为易溶于苯的高分子量聚二甲基硅氧烷。

使用甲基三氯硅烷含量较大的二甲基二氯硅烷需要相应地增加乙醇用量, 但是也能得到高纯度的二甲基二氯硅烷及二甲基乙氧基氯硅烷。

2. 利用甲基三氯硅烷和二甲基二乙酰氧基硅烷的交换反应的提純法

(1) 二甲基二乙酰氧基硅烷的制备 在装备电动搅拌器、迴流冷凝管及滴液漏斗的1000cc三口瓶放入180克(2.2克分子)无水醋酸鈉及 200cc 甲苯在搅拌下徐徐滴入 129 克(1 克分子)二甲基二氯硅烷 5.4 克(0.036 克分子)甲基三氯硅烷及 100cc 甲苯混合液，滴入时间为 30 分钟，滴完后迴流一小时，然后减压过滤，沉淀(氯化鈉)以甲苯洗涤，将滤液以小型分馏柱进行分馏得到了 122 克(0.75 克分子)二甲基二乙酰氧基硅烷(沸点 163℃)收率为 75%。

(2) 三乙醇胺三乙酸的制备 将 29.8 克(0.2 克分子)三乙醇胺和 30.6 克(0.3 克分子)醋酸酐放入于 100cc 圆底烧瓶中，把温度计插入于液面下，以直接火加热徐徐加热至液温上升到 280℃即得三乙醇胺三乙酸酯。

(3) 交换反应 在装备迴流冷凝管，电动搅拌器及滴液漏斗的 250cc 三口瓶中放入 129 克(1 克分子)二甲基二氯硅烷和 5.4 克(0.036 克分子)甲基三氯硅烷混合物(d_4^{25} 1.074)，在搅拌下从滴液漏斗滴入上记所得的二甲基二乙酰氧基硅烷 16 克(0.108 克分子)和三乙醇胺三乙酸酯 2 克的混合物，滴入时间为 30 分钟，滴入完毕后搅拌加热迴流二小时，然后进行分馏得了 126.4 克(0.98 克分子)二甲基二氯硅烷(沸点 70℃， d_4^{25} 1.066)及 12.3 克(0.07 克分子)二甲基二乙酰氧基硅烷(沸点 163℃)。总回收率为 94.8%。

将上记所得的二甲基二氯硅烷进行水解缩合可得溶于苯的分子量 50 万以上的聚二甲基硅烷回收的二甲基二乙酰氧基硅烷的纯度亦很高可直接做高分子量聚二甲基氯硅烷，但是也可做下一次提纯使用。

参 考 文 献

- [1] И. К. Ставнякий, Химическая наука и промышленность, 2, 339 (1957).
- [2] W. Patnode and D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. 68, 358 (1946).
- [3] 江英彦, 高分子通訊, 2, 243 (1953).
- [4] 王葆仁, 孙樹門, 江英彦, 内部报告(1955).
- [5] 江英彦, 林一, 王葆仁, 化学学报, 25, 197(1959).
- [6] G. R. Lucas, U. S. Patent, 2,594,946 (1952).

高分子通訊 3 卷 6 期“高分子物的溶解、溶胀及塑化作用”一文有以下錯誤应予更正：

頁 数	行 数	誤	正
303	13	$V^* = \frac{\alpha + \beta}{P^m}$	$V^* = \alpha + \beta / P^m$
303	15	V	V*
304	15	用次价力	因次价力
304	24—25	結晶性的基本条件	結晶的基本条件
305	下起 12	石腊	石脑
306	12	增塑	增塑剂
306	15	x	X
306	下起 2	价象	价廉
307	图 4	k	K