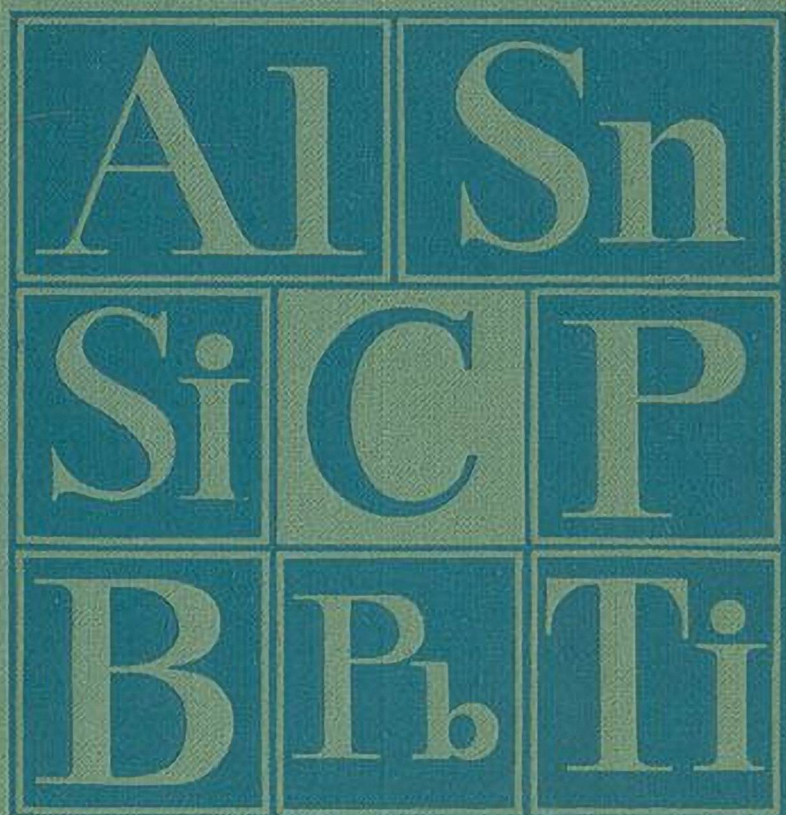


К.А.АНДРИАНОВ • Л.М.ХАНАНАШВИЛИ

ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ



К. А. АНДРИАНОВ • Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей вузов*



МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“ 1973

А 65

К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили
Технология элементоорганических мономеров
и полимеров. М., «Химия». 1973.

400 с., 45 табл., 137 рис., список литературы
34 ссылки.

В книге впервые в литературе обобщены данные по технологии и свойствам элементоорганических мономеров и полимеров, широко применяемых в различных областях науки и техники. Приводятся сведения о современных методах получения исходного сырья и мономеров и о производстве важнейших продуктов на их основе. Рассмотрены свойства и особенности элементоорганических соединений, дано обоснование выбора конкретных методов синтеза, выявлены преимущества и недостатки каждого процесса. В книге имеется обширный и наглядный графический материал.

Книга является учебным пособием для студентов химико-технологических вузов. Она представляет интерес для инженеров и техников промышленности основного органического синтеза и пластических масс.

А $\frac{3149-036}{050(01)-73}$ 77-73

Рецензенты: проф. М. В. Соболевский,
проф. Д. Я. Жинкин и кафедра переработки
и применения пластических масс МХТИ
им. Д. И. Менделеев (зав. кафедрой проф.
М. С. Акутин).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ	12
ЧАСТЬ II. ТЕХНОЛОГИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ	20
Глава 1. Получение органохлорсиланов	20
Методы, основанные на применении металлоорганических соединений	20
Методы, основанные на взаимодействии хлорпроизводных углеводов с элементарным кремнием (прямой синтез)	29
Методы, основанные на замещении атомов водорода в гидридхлорсиланах алкильными, алкенильными и арильными радикалами	78
Глава 2. Получение галогенированных органохлорсиланов	95
Получение хлорированных метилхлорсиланов	96
Получение хлорированных фенилхлорсиланов	102
Получение хлорированных метилфенилди-хлорсиланов	106
Глава 3. Получение эфиров и замещенных эфиров ортокремневой кислоты	108
Получение алкокси(арокси)силанов	116
Получение ароматических эфиров ортокремневой кислоты и их производных	127
Глава 4. Получение замещенных эфиров ортокремневой кислоты, содержащих аминогруппу в органическом радикале	130
Глава 5. Получение органоацетоксисиланов	138
ЧАСТЬ III. ТЕХНОЛОГИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ	142
Глава 6. Получение олигоорганосилоксанов с линейными цепями молекул	146
Получение олигометилсилоксанов	146
Получение олигоэтилсилоксанов	155
Получение олигометилфенилсилоксанов	
Глава 7. Получение олигоорганосилоксанов с реакционноспособными группами (гидрофобизирующих жидкостей)	171
Получение олигоорганогидридсилоксанов	171
Получение органосиликонатов натрия	174
Глава 8. Получение олигоорганосилазанов	177
Получение диметилциклосилазанов	177
Глава 9. Получение полиорганосилоксанов с линейными цепями молекул (органосилоксановых эластомеров)	181
Получение полидиметилсилоксанового эластомера	184
Получение полидиметилметилвинилсилоксановых эластомеров	192
Приготовление резиновых смесей на основе органосилоксановых эластомеров	195
Получение низкомолекулярных полидиметилсилоксановых эластомеров	200
Приготовление герметиков и компаундов	203

Глава 10. Получение полиорганосилоксанов с разветвленными, лестничными и циклолинейными цепями молекул	207
Получение полиметилсилоксанов и лаков на их основе	209
Получение полифенилсилоксанов и лаков на их основе	213
Получение полидиметилфенилсилоксанов и полиметилфенилсилоксанов и лаков на их основе	222
Получение полидиэтилсилоксанов и лаков на их основе	231
Получение полиалкилсилоксанов с высшими алкильными радикалами у атома кремния и лаков на их основе	236
Глава 11. Получение пелиорганосилазанов и лаков на их основе	241
Получение полиметилдиметилсилазанов и лаков на их основе	241
Глава 12. Получение полиэлементоорганосилоксанов и лаков на их основе	245
Получение полиалюмофенилсилоксана и лака на его основе	245
Получение полититанпентенилсилоксана	248
Глава 13. Техника безопасности, противопожарная техника и промышленная санитария в производстве кремнийорганических соединений . .	252
Техника безопасности	252
Противопожарная техника	263
Промышленная санитария	267
ЧАСТЬ IV. ТЕХНОЛОГИЯ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	268
Глава 14. Борорганические соединения	268
Получение триметилбората	269
Глава 15. Алюминийорганические соединения	274
Получение триэтилалюминия	274
Получение триизобутилалюминия	277
Получение высших алюминийтриалкилов	280
Получение этилалюминийхлоридов	284
Глава 16. Титанорганические соединения	295
Получение тетрабутоксититана	303
Получение полибутилтитаната	307
Глава 17. Оловоорганические соединения	308
Получение октилбромидов олова	308
Получение дибутиловодибромидов	310
Получение дикаприлата диэтилолова	313
Глава 18. Свинецорганические соединения	317
Получение тетраэтилсвинца	318
Глава 19. Фосфорорганические соединения	329
Получение трикрезилфосфата	333
Получение диэфиров дитиофосфорной кислоты	336
Получение алкилариловых эфиров фосфористой кислоты	337
Получение органических производных фосфонитрилхлорида	341
Получение фосфорорганических ядохимикатов	343
ЧАСТЬ V. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . .	351
Глава 20. Применение кремнийорганических соединений	351
Глава 21. Применение других элементоорганических соединений . .	377
Борорганические соединения	377
Алюминийорганические соединения	378
Титанорганические соединения	379
Оловоорганические соединения	381
Свинецорганические соединения	382
Фосфорорганические соединения	383
Предметный указатель	388

ПРЕДИСЛОВИЕ

Усилиями ученых и инженеров достигнуты выдающиеся успехи в области синтеза различных элементоорганических мономеров и высокомолекулярных соединений, в изучении механизма их образования, в исследовании их физических и химических свойств.

Широкий размах работ в этой области обусловлен большим разнообразием ценных качеств многочисленных элементоорганических мономеров и высокомолекулярных соединений, играющих исключительно важную роль в разнообразных отраслях народного хозяйства, в быту, в медицине. Действительно, сейчас трудно представить отрасль промышленности, где в том или другом виде не применялись бы элементоорганические соединения. Только кремнийорганические мономеры, олигомеры и полимеры выпускаются промышленностью более 300 наименований. Синтез такого большого числа элементоорганических соединений разных классов осуществляется на основе самых различных реакций.

В связи с этим появилась настоятельная необходимость систематизации обширного научного и практического материала в этой важной области. Подготовка высококвалифицированных химиков-технологов, глубоко знающих технологию получения элементоорганических мономеров и полимеров, их свойства и области применения, осложняется отсутствием учебного пособия по этой отрасли знаний.

Предлагаемая читателю книга является попыткой восполнить этот пробел. В книге рассматриваются не только реакции, лежащие в основе синтеза большинства элементоорганических соединений и их олигомеров и полимеров, получаемых в промышленности, но и научные основы процессов получения этих веществ с описанием технологических схем, а также методы оценки свойств этих материалов и области их применения.

Книга предназначена в качестве учебного пособия по специальному курсу «Технология элементоорганических мономеров и полимеров» для студентов химико-технологических вузов и факультетов. Она может быть полезна для научных и инженерно-

технических работников, занимающихся синтезом, производством и применением элементоорганических соединений и материалов на их основе.

Авторы выражают благодарность профессорам М. В. Соболевскому, Д. Я. Жинкину, М. С. Акутину и директору завода «Кремнийполимер» Э. С. Стародубцеву за просмотр рукописи и ценные советы.

За все замечания о недостатках, имеющих в данной книге, авторы заранее признательны читателям.

К. АНДРИАНОВ
Л. ХАНАНАШВИЛИ

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых областей науки и техники, использование в технологических процессах высоких и сверхнизких температур, больших давлений и глубокого вакуума, широкое развитие электрификации, радиотехники и радиоэлектроники, создание самолетов со сверхзвуковой скоростью и искусственных спутников Земли настойчиво выдвигает перед наукой и промышленностью задачи создания материалов, обладающих новыми эксплуатационными свойствами. Так, известно, что на поверхности несущих частей машин при очень высоких скоростях развивается температура 300 °C и выше. Такому сильному действию температуры могут длительно противостоять только те полимеры, цепи молекул которых построены из термически стабильных фрагментов. Среди них большой интерес представляют элементоорганические полимеры с неорганическими и органонеорганическими цепями молекул.

Характерной особенностью элементоорганических полимеров является то, что они не только имеют высокую термическую стабильность, но и хорошо переносят действие низких температур, солнечного света и влаги, атмосферные воздействия и т. д. Такие полимеры, и в первую очередь кремнийорганические, нашли самое широкое и эффективное применение в электротехнической, радиотехнической, угольной, резино-технической, авиационной, металлургической, текстильной и других отраслях промышленности. Они являются исключительно полезными веществами не только в промышленности, но и в быту и медицине, и их достоинства здесь трудно переоценить.

С помощью кремнийорганических полимеров можно придать различным материалам свойство несмачивания водой (гидрофобности), что обеспечивает получение непромокаемой одежды, обуви, строительных материалов. Применение кремнийорганических веществ в качестве пеногасителей позволяет уничтожать пену, с которой трудно бороться во многих отраслях народного хозяйства (в производстве лекарственных веществ, в сахароварении, виноделии). Даже современная медицина не может обойтись без них; так, они помогают устранить вспенивание крови при серьезных операциях, требующих временного вывода значительного количества крови из организма. В этом случае обработка инструментов

жидкими кремнийорганическими олигомерами позволяет не опасаться попадания в кровь мельчайших пузырьков воздуха (тромбов), вызывающих немедленную смерть. Большое применение нашли кремнийорганические олигомеры и для производства гидравлических жидкостей и смазочных материалов, обеспечивающих работу агрегатов в широком диапазоне температур (от -100 до $+250$ °C).

Другие элементоорганические соединения, например фосфорорганические, являются исключительно ценными для получения негорючих жидкостей. Большое применение находят они также в качестве средств защиты растений (фунгицидов, инсектицидов) и как пластификаторы для полимеров. Органические соединения свинца, в частности его тетраалкилпроизводные (тетраметил- и тетраэтилсвинец), используются как антидетонационные добавки к моторным топливам.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Некоторые данные из истории элементоорганических соединений

В истории развития органической химии имеется много примеров, когда некоторые разделы этой науки, не привлекавшие ранее большого внимания исследователей, начинали бурно развиваться благодаря неожиданному практическому применению соединений того или иного класса или выявлению их новых свойств. Таким примером могут служить сульфамидные органические соединения. Применение сульфамидных препаратов как ценных лечебных средств послужило началом интенсивного развития этой области органической химии — в короткий срок было синтезировано несколько тысяч новых сульфамидных препаратов.

Химия элементоорганических соединений находится сейчас в подобной стадии бурного развития. Это можно видеть из многих примеров. Химия фосфорорганических соединений, долгое время представлявшая лишь теоретический интерес, в связи с начавшимся широким применением различных органических производных фосфора в настоящее время быстро развивается. На развитии химии органических соединений титана и алюминия сильно сказались открытая Циглером в 1954 г. способность алюминийорганических соединений в смеси с четыреххлористым титаном вызывать полимеризацию этилена и установленная Натта в 1955 г. возможность стереоспецифической полимеризации различных непредельных соединений в присутствии указанного комплексного катализатора.

Химия кремнийорганических соединений также развивается скачкообразно. Первое соединение, содержащее в своем составе кремний и углерод, — этиловый эфир ортокремневой кислоты — было получено Эбельменом в 1844 г. Позднее, в 1863 г. Фридель и Крафтс синтезировали первое кремнийорганическое соединение со связью Si—C — тетраэтилсилан. В начале развития химии кремнийорганических соединений кремний как ближайший аналог углерода привлекал большое внимание исследователей. Казалось, что на основе кремния можно создать столь же широкую область химической науки, как органическая химия. Но выяснилось, что кремний

не образует подобно углероду стабильных цепей молекул из последовательно соединенных атомов Si, и поэтому интерес к органическим производным кремния сразу упал. Однако развитие химии высокомолекулярных соединений не могло ограничиться только использованием углерода и органических элементов (кислорода, галогенов, азота, серы) для построения молекул полимеров; оно, естественно, было устремлено на вовлечение других элементов периодической системы. Это было продиктовано рядом соображений, по которым предполагалось, что замена углерода в основной цепи молекулы на другие элементы приведет к радикальному изменению свойств полимера.

Кремний был первым элементом, использованным (К. А. Андрианов, 1937 г.) для построения неорганических главных цепей больших молекул, состоящих из чередующихся атомов кремния и кислорода и обрамленных органическими радикалами. Так появился новый класс кремнийорганических полимеров, известный теперь под названием полиорганосилоксанов, или силиконов. Таким образом, советские исследователи впервые показали возможность применения кремнийорганических соединений для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул, обрамленными органическими группами. Этот этап явился поворотным в химии кремнийорганических полимеров и послужил началом развития интенсивных исследований не только в области кремнийорганических полимеров, но также и в области синтеза и изучения свойств других элементоорганических высокомолекулярных соединений. В США первые сообщения по полиорганосилоксанам появились в 1941 г. (Е. Рохов).

В последнее время к элементоорганическим полимерам проявляется большой интерес в связи с ростом требований со стороны различных отраслей хозяйства, особенно машино- и аппаратостроения, авиации и ракетной техники; при этом самые высокие требования предъявляются к термической стабильности полимеров. Приведем в качестве примера энергетику. Рост и расширение областей применения энергетических агрегатов требуют увеличения масштабов производства электрооборудования и в связи с этим исключительно большого расхода меди, магнитных материалов и т. д. Кроме того, развитие авиации, флота и ракетной техники, а также электрификации подземных работ предъявляет требования по снижению массы и уменьшению габаритов электрооборудования. Все это заставляет конструкторов создавать электротехнические устройства, в которых сконцентрирована большая мощность при малых массе и габаритах. При решении этих вопросов, естественно, приходится повышать плотность тока, а это влечет за собой резкое повышение рабочей температуры машины или аппарата. Поскольку полимеры являются важнейшими материалами для изготовления любых энергетических агрегатов, необходимо учитывать, что именно они как диэлектрики

первыми воспринимают тепло, выделяемое токопроводящими элементами. И здесь становится особенно важной термическая стабильность полимерных материалов.

Внедрение атомной энергии в энергетику еще больше ужесточит требования, предъявляемые к диэлектрикам. В частности, в настоящее время нужны диэлектрики, способные длительно работать при 180—200 °С, а при кратковременной работе выдерживать температуру 250—350 °С и выше.

Другой пример приведем из области современной авиации. Сейчас скорость самолетов увеличивается невероятно быстрыми темпами, при посадке же таких скоростных самолетов в авиационных шинах развивается температура до 320 °С. Наряду с этим возникает исключительно сложный вопрос защиты высокоскоростных самолетов от действия тепла, выделяемого при движении в атмосфере на большой скорости. Теплостойкие полимеры также должны помочь успешному решению задач освоения космического пространства.

Полиорганосилоксаны, как уже говорилось, были первыми представителями высокомолекулярных соединений с неорганическими главными цепями молекул, обрамленными органическими группами. Эти полимеры открыли ту новую область, которую химическая наука развивает сейчас, без копирования природных веществ или материалов, так как полимеры такого состава неизвестны в природе и от начала до конца разработаны в лаборатории. Особенно широко исследования в области элементоорганических высокомолекулярных соединений начали развиваться в послевоенный период, а сейчас они проводятся во всех индустриальных и развивающих свою промышленность странах. Число публикаций и патентов в этой области растет с каждым годом, причем непрерывно появляются новые работы и теоретического и прикладного характера. Параллельно с этим бурно развивается промышленность элементоорганических полимеров и мономеров: мировое производство только полиорганосилоксанов и мономеров для них в настоящее время превысило 300 000 *т* в год.

В настоящее время в поле зрения исследователей, работающих над синтезом полимеров, находятся многие элементы периодической системы. Важнейшие элементы, привлекаемые для построения полимерных цепей, перечислены ниже:

II группа: Mg	V группа: N, P, As, Sb, Bi
III группа: B, Al	VI группа: O, S, Se
IV группа: C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb	VIII группа: Fe, Co, Ni

Действительно, оказалось, что многие из них (B, Al, Si, Ti, Sn, Pb, P) способны в сочетании с кислородом и азотом образовывать неорганические цепи полимерных молекул, обрамленные органическими и органосилоксановыми группами; некоторые из таких полимеров

уже нашли промышленное применение. Следует ожидать, что в ближайшие годы разработка новых методов синтеза приведет к получению новых элементоорганических полимеров с важными свойствами.

Особенности химии элементоорганических соединений

Элементоорганические соединения по своим свойствам и строению значительно отличаются и от органических и от неорганических соединений и занимают промежуточное положение между ними. Элементоорганические соединения в природе встречаются редко, их получают исключительно синтетическим путем.

В химии живых организмов роль элементоорганических соединений пока еще не совсем ясна. Для кремнийорганических соединений зарегистрирован лишь один случай обнаружения их в природе — из перьев птиц был выделен эфир ортокремневой кислоты состава $\text{Si}(\text{OC}_{34}\text{H}_{69})_4$. Значительно большую роль в химии живых организмов играют фосфорорганические соединения, в первую очередь эфиры фосфорной и полифосфорной кислот. Так, аденозинтрифосфат содержится в живой ткани и играет жизненно важную роль в качестве источника энергии.

У элементоорганических соединений имеется несколько особенностей, принципиально отличающих их от соединений углерода.

1. *Повышенное родство элементов (например, Si, Al, P) к электроотрицательным элементам.* Иначе говоря, кремний, алюминий, фосфор и другие элементы образуют более слабые, чем в случае углерода, химические связи с электроположительными элементами (H, Al, B, Si, As, Sb), но более сильные — с электроотрицательными элементами (O, N, Cl, Br, F). При рассмотрении электроотрицательности различных элементов (табл. 1) видно, что углерод ($x_{\text{C}} = 2,5$) занимает примерно среднее положение между самым электроотрицательным элементом — фтором ($x_{\text{F}}^{\text{E}} = 4,0$) и самым электроположительным элементом — францием ($x_{\text{Fr}} = 0,8$). Поэтому атом C имеет наименьшую тенденцию отдавать или получать электроны, т. е. менее подвержен электрофильной или нуклеофильной атаке. Это является одной из причин химической стабильности углеродных ($-\text{C}-\text{C}-$) цепей молекул.

Этой причиной можно объяснить и то, что другие элементы образуют менее стабильные гомоцепные структуры ($-\text{Э}-\text{Э}-$). Если элемент имеет электроотрицательность выше, чем у углерода, гомоцепные структуры мало устойчивы из-за тенденции к приобретению электронов. Поэтому, например, цепи $-\text{N}-\text{N}-$ или $-\text{O}-\text{O}-$ нестабильны. Если же электроотрицательность элемента ниже электроотрицательности углерода, прочность связи $-\text{Э}-\text{Э}-$ уменьшается за счет тенденции к отдаче электронов. Поэтому связи $\text{Al}-\text{Al}$,

Таблица 1. Электроотрицательность (χ) элементов по шкале Полинга

Pouling L. The Nature of the Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals, 3-rd ed. Cornell Univ. Press, Ithara, N.-Y., 1960.

Li	Be	B														C	N	O	F
1.0	1.5	2.0														2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al														Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5														1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5			
Cs	Ba	La— Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
0.8	0.9	1.1— 1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np— No													
0.8	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3													

Примечание. Электроотрицательность элемента может существенным образом меняться в зависимости от вида и числа присоединенных к нему групп или атомов.

B—B, Si—Si, P—P, As—As и другие менее стабильны, чем связь C—C. Сравнение энергии связей таких элементов, как кремний, бор, фосфор, с энергией связей углерода подтверждает эти положения (табл. 2).

Таблица 2. Энергия химических связей кремния, бора, фосфора и углерода с различными элементами

Cottrell T., The Strength of Chemical Bonds. 2-nd ed. Butterworth Publishers, London, 1958.

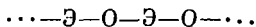
Элемент	Энергия связи, ккал/моль				Элемент	Энергия связи, ккал/моль			
	Si	B	P	C		Si	B	P	C
C	76	70	65 *	83	O	108	113	86 *	86
Si	53	—	—	76	F	135	139	117 *	111
B	—	69	—	70	Cl	91	94	78	81
P	—	—	48	65 *	Br	74	74	63	68
H	76	—	77	99					

* Hartley S. B., Holmes W. S. et al., Quart. Rev., 17, 204 (1963).

Как видно из табл. 2, наименьшая энергия у связей P—P (48 ккал/моль), Si—Si (53 ккал/моль) и B—B (69 ккал/моль), которые поэтому более склонны к термическому разрыву, чем связи P—C (65 ккал/моль), Si—C (76 ккал/моль), B—C (70 ккал/моль) и C—C (83 ккал/моль). Еще большей энергией обладают связи P—O (86 ккал/моль), Si—O (108 ккал/моль) и B—O (113 ккал/моль),

поэтому большинство важнейших элементоорганических олигомеров и полимеров, нашедших практическое применение, характеризуется именно наличием силоксановых, алюмоксановых, титансилоксановых и подобных группировок атомов в молекулярных цепях.

2. *Склонность к реакциям конденсации, ведущим к образованию элементооксановых связей.* Бор, алюминий, кремний, титан и некоторые другие элементы имеют склонность образовывать высокомолекулярные соединения с элементооксановыми связями в цепи. В таких соединениях чередуются атомы этих элементов и кислорода



что позволяет осуществить синтез полимеров с неорганическими цепями молекул.

3. *Неспособность электроположительных элементов (Al, B, Si и др.) образовывать стабильные к окислению гомоцепные молекулы.* Как уже отмечалось, электроположительные элементы обладают большим сродством к кислороду, и поэтому, например, гомоцепные соединения кремния в присутствии кислорода воздуха переходят из соединений со связями Si—Si в соединения со связями Si—O—Si. Так же ведут себя и многие другие электроположительные элементы. Поэтому в молекулах элементоорганических полимеров содержатся элементооксановые связи Э—O—Э—O и другие связи, где чередуются элементы с положительной и отрицательной поляризацией.

4. *Неспособность электроположительных элементов образовывать двойные или тройные связи с любыми другими элементами.* До настоящего времени не получены неопределенные соединения общей формулы $R_n\text{Э}=\text{O}$ и $R_n\text{Э}=\text{Э}R_n$, способные полимеризоваться за счет двойных связей, как это происходит при синтезе органических гомо- и гетероцепных полимеров. Это свидетельствует о том, что электроположительные элементы, в отличие от углерода, по-видимому, не способны образовывать стабильные соединения с двойными и тройными связями.

Как известно, органические соединения, содержащие две гидроксильные группы у одного атома углерода, встречаются редко; более электроположительные элементы, напротив, способны удерживать не только две, но даже три гидроксильные группы. При попытке получить органические соединения с двумя гидроксильными группами они обычно отщепляют молекулу воды и образуют альдегиды или кетоны. Ди- и триоксипроизводные электроположительных элементов к подобному превращению не способны (из-за невозможности образования двойной связи у атомов этих элементов)*, вследствие чего элементоорганическая химия не знает соединений, аналогичных органическим альдегидам и кетонам.

* В 1952 г. К. А. Андрианов и Н. Н. Соколов масс-спектрографическим методом доказали возможность существования крайне нестабильных диалкилоксисиланов $R_2\text{Si}=\text{O}$ [ДАН СССР, 82, 909 (1952)].

Таким образом, в отличие от органической химии, где кратная связь $p_{\pi}-p_{\pi}$ имеет огромное значение для синтеза органических высокомолекулярных соединений многих классов, в химии элементоорганических соединений такие связи могут участвовать в образовании макромолекул только в том случае, если они входят в состав групп, обрамляющих элементоорганическую цепь. Во всех других случаях, особенно для элементоорганических макромолекул с неорганическими цепями, кратные связи в реакциях не участвуют (в элементоорганической химии соединения с кратными связями $\text{Э}=\text{Э}$ вообще не получены). Вместе с тем, в отличие от соединений углерода, для соединений многих электроположительных элементов существенную роль играет ковалентная связь $d_{\pi}-p_{\pi}$, когда атомы электроположительных элементов (Si, B, Al, P) являются акцепторами электронов из-за наличия свободных орбиталей. В кремнийорганических соединениях, например, такая связь возможна между атомами кремния и кислорода (или галогена, азота и углерода ароматического ядра). Указанные отличия элементоорганических соединений и определяют специфику их химических свойств.

Перспективы развития химии и технологии элементоорганических полимеров

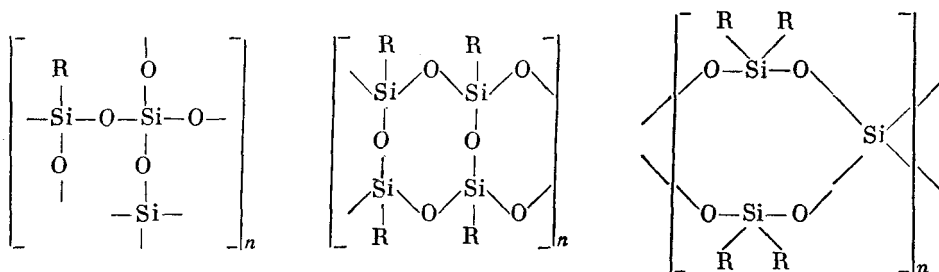
Для развития народного хозяйства требуется рост производства разнообразных материалов, необходимых в машиностроении, строительстве, быту и т. д. Исходными веществами являются синтетические элементоорганические высокомолекулярные соединения, используемые в производстве пластических масс, электроизолирующих, лакокрасочных, смазочных и строительных материалов. Сейчас трудно найти отрасль народного хозяйства, в которой не применялись бы эти соединения, причем производство элементоорганических олигомеров и полимеров все время увеличивается. Они сочетают ценные технические качества с удобными и высокопроизводительными методами переработки в материалы и изделия самой различной формы и габаритов, и это обеспечивает элементоорганическим олигомерам и полимерам большое будущее.

Карбоцепные высокомолекулярные соединения (цепи молекул которых построены только из атомов C) являются обычно недостаточно тепло- и атмосферостойкими, поэтому химики-синтики всегда стремились к поискам новых, более тепло- и атмосферостойких полимеров. Это стремление и явилось одной из причин появления других высокомолекулярных соединений, цепи которых состоят, в частности, из атомов кремния и кислорода.

Исследования в области термостойких элементоорганических полимеров представляют большой интерес для создания неметаллических материалов, сохраняющих свои свойства стабильными в течение длительного времени и при повышенных температурах. Среди

неметаллических синтетических материалов исключительно интересными и перспективными являются армированные волокнами пластики, особенно стеклопластики. В них сочетаются высокие механические показатели с комплексом других ценных свойств, кроме того, для стеклопластиков характерна неизменяемость их свойств во времени и в сравнительно широком диапазоне температур. Не менее важное значение приобретает и проблема создания негорючих пластиков, в связи с чем возникают определенные трудности в выборе подходящих для этого полимеров.

Большой интерес для получения термостойких стеклопластиков представляют полиорганосилоксаны с разветвленной, лестничной и спироциклической структурой молекул



или полимеры, являющиеся сочетаниями этих структур.

Термостойкость полимеров зависит от структуры макромолекул, а термоокислительная стабильность и негорючесть — от типа обрамляющих цепи органических групп. Поэтому очень важно сочетать в молекуле полимера оптимальную частоту сетки и подходящие боковые группы. В этом случае наибольший эффект можно ожидать от полиорганосилоксанов указанных выше структур с метильными и фенильными обрамляющими группами. Хотя метильные группы окисляются легче, чем фенильные, при их замещении кислородом потери полимера незначительны.

В последнее время разрабатываются новые термостойкие полимеры для стеклопластиков — синтезируются блоки с лестничными цепями молекул, содержащими функциональные группы, которые реагируют между собой и образуют сшитые полимеры из блоков с лестничной структурой. Блоки с лестничной и спироциклической структурой молекул могут полимеризоваться без выделения летучих веществ и, следовательно, обеспечить контактное формование стеклопластиков. Такие полимеры при относительно небольшом числе швов имеют в своем составе блоки с лестничной структурой и обладают высокой жесткостью цепей и поэтому очень высокой температурой стеклования.

Полиорганосилоксаны с разветвленной, сшитой и циклолинейной структурой представляют исключительно большой интерес для создания конструкционных слоистых пластиков, работающих в ши-

роком интервале температур. Полиорганосилоксаны или полититан-органосилоксаны с резко выраженной сетчатой структурой или с лестничной структурой разветвленного строения (получаемые из блоков циклических и спироциклических олигомеров, способных полимеризоваться без выделения летучих веществ) особенно интересны для изготовления изделий методом контактного формования. Они позволят получать материалы с очень высокой теплостойкостью. Все это потребует дальнейшего развития методов синтеза олигомеров и их превращения в полимеры заданной структуры, с тем чтобы разработать научные основы создания неметаллических материалов с заданными свойствами.

Выпускаемые в настоящее время промышленностью полимерные кремнийорганические соединения применяются в качестве самых различных жаро- и морозостойких материалов, масел и смазок, пригодных для работы в весьма широких интервалах температур. В настоящее время освоено производство более 200 различных полимеров, электроизоляционных и жаростойких лаков, эмалей, жидкостей, масел, смазок, этилсиликатов и т. д. Специфические свойства полимерных кремнийорганических соединений обеспечили их применение (а порой и незаменимость) в самых различных областях. Типичным примером, иллюстрирующим прогресс техники, обусловленный внедрением кремнийорганических материалов, является точное литье. Один из наиболее простых кремнийорганических продуктов — этилсиликат — позволяет при отливке изделий из металла точно воспроизводить заданные размеры, без последующей механической обработки. Элементоорганические олигомеры и полимеры настойчиво и заслуженно завоевывают все новые и новые позиции. Они не только находят широкое распространение в производстве многих необходимых для жизни человека материалов (ткани, синтетический мех, искусственная кожа), но и вносят в эти материалы новые черты — долговечность, малую сминаемость и др.

Химия синтетических элементоорганических полимеров — молодая наука, она пока не смогла охватить широкие горизонты (которые она уже частично открыла), но ей много предстоит открыть в будущем. Возможности науки в области химии элементоорганических полимеров, а, следовательно, и в развитии их производства, поистине неограниченны. Если вначале синтетические полимеры появились как результат подражания природным соединениям и для их замены, то сейчас есть много таких полимеров, которые являются творчеством ученых и инженеров и не имеют себе аналогов в природе.

К настоящему времени в области изучения химии элементоорганических олигомеров и высокомолекулярных соединений значительные успехи достигнуты пока лишь для молекул линейного строения. Что же касается такой весьма перспективной области, как химия элементоорганических макромолекул с лестничной,

разветвленной и сетчатой структурой, то она пока ждет своего исследователя. В этой области химикам и технологам предстоит решить ряд принципиальных проблем, связанных с созданием управляемых процессов образования больших молекул с регулярной пространственной структурой. Одним из возможных путей создания элементоорганических полимеров с разветвленными и пространственными цепями регулярной структуры может быть образование макромолекул из олигомеров, содержащих активные группы. Осуществление такого процесса сопряжено с необходимостью создания методов синтеза и выделения олигомеров с определенным положением химически активных групп и разработкой процесса их превращений в макромолекулы. Очень важны также поиски путей полимеризации циклов, приводящей к разветвленным или пространственным макромолекулам с заданным строением и с разным составом главных цепей.

К сожалению, пока в исследовательских лабораториях еще недостаточно изучаются новые пути и методы синтеза элементоорганических полимеров с лестничными, разветвленными и спитыми цепями молекул. Этот пробел необходимо устранить, и сделать это надо немедленно. Именно в этой области лежат основные пути к созданию теплостойких и механически прочных полимеров со стабильными свойствами в широких интервалах температур.

Элементоорганические олигомеры и полимеры интересны не только с практической стороны, но и с теоретической. Полимеры, содержащие неорганические элементы в цепях, относятся к первым представителям соединений из малоизученной пограничной области между органическими полимерами и неорганическими веществами (кварц и силикаты): неорганические цепи молекул элементоорганических полимеров сближают их с неорганическими веществами, а обрамляющие группы связывают их с органическими высокомолекулярными соединениями. Необходимо работать над созданием новых полимеров, которые должны уменьшить большой качественный разрыв по таким важнейшим свойствам, как теплостойкость, эластичность, растворимость. Органическим полимерам при их исключительно высокой эластичности недостает желаемой теплостойкости, а неорганическим полимерам — ценных эластических свойств.

Достигнутые к настоящему времени результаты не могут удовлетворить наше народное хозяйство по масштабам выработки полимеров — требуется дальнейшее наращивание темпов производства, с тем чтобы более широко и в больших масштабах применять элементоорганические соединения в различных отраслях техники и в быту. Нужно работать также и над созданием новых полимеров. Поэтому химикам, синтезирующим полимерные соединения, необходимо решительнее и быстрее внедряться в «пограничную» область между органическими полимерами и неорганическими веществами. В этой области можно создать новые полимеры, сочетающие высокую

теплостойкость и хорошую эластичность, а в таких полимерах современное машино- и аппаратостроение очень нуждается.

Например, исключительно большое значение приобретает проблема создания негорючих неметаллических материалов, и именно элементоорганическим полимерам принадлежит здесь ведущая роль. Уже сейчас научные достижения в области синтеза и изучения свойств полимеров с неорганическими цепями молекул позволили получить полимеры, в которых содержание органических групп не превышает 15%. На основе таких полимеров уже можно разрабатывать технологию получения полностью негорючих стекло- и асбoplastиков с содержанием органических групп менее 5%. Негорючие полимеры, а также армированные и другие пластики на их основе можно синтезировать исходя из простейших кремнийорганических соединений с использованием силикатов натрия (для построения макромолекул полимеров) и неорганических наполнителей. Это один из интереснейших путей подхода к созданию синтетических негорючих неметаллических материалов.

Важной задачей является синтез эластомеров с неорганическими цепями молекул. В этом направлении очень перспективны органосилоксановые эластомеры с разными органическими группами, например метилфенильными. Совершенно не изучены пути синтеза блоксополимеров, в составе главных цепей которых наряду с линейными участками имеются группы со спироциклическими и лестничными цепями. Блоксополимеры, содержащие наряду с кремнием другие элементы в виде различных группировок (спиротитансилоксановых, фосфонитрильных и т. д.), также могут привести к созданию новых, технически ценных эластомеров.

Л и т е р а т у р а

1. Андрианов К. А., Соболевский М. В. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз. 1949.
2. Воронков М. Г. Химия кремнеорганических соединений в работах русских и советских ученых. Л., Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1952.
3. Крешков А. П., Кремнийорганические соединения в технике, изд. 2-ое. М., Промстройиздат, 1956.
4. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М., Хайдук Й. В сб. «Прогресс полимерной химии» (ред. В. В. Коршак). М., «Наука». 1969. См. с. 32.

ТЕХНОЛОГИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Мономерные кремнийорганические соединения не имеют непосредственного практического применения, но их роль в качестве исходных веществ для производства кремнийорганических олигомеров и высокомолекулярных соединений огромна.

Большое значение для синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров имеют следующие мономеры: 1) органохлорсиланы и продукты их хлорирования, 2) эфиры ортокремневой кислоты — тетраалкокси(арокси)силаны, 3) замещенные эфиры ортокремневой кислоты — алкил- и ариалалкоксисиланы, 4) ацилоксипроизводные органосиланов — алкил- и арилацетоксисиланы.

Глава 1

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ

Существует ряд методов получения органохлорсиланов, из которых наибольшее распространение получили следующие:

- 1) методы, основанные на применении металлоорганических соединений;
- 2) методы, основанные на взаимодействии хлорпроизводных углеводородов с элементарным кремнием (прямой синтез);
- 3) методы, основанные на замещении водорода в гидридхлорсиланах алкильными, алкенильными и арильными радикалами.

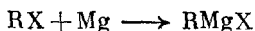
МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез алкил(арил)хлорсиланов, основанный на применении металлоорганических соединений, может быть проведен с помощью ртути-, цинк-, натрий-, литий-, алюминий- и магнийорганических соединений.

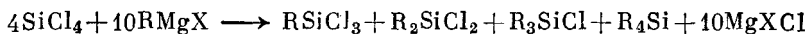
Впервые металлоорганические соединения для синтеза кремнийорганических мономеров были использованы в 1863 г. *. Промышленное осуществление получил магнийорганический синтез (метод

* Friedel C., Crafts J., Ann., 127, 28 (1863).

Гриньяра), когда алкил- или арилгалогенид взаимодействует с металлическим магнием с образованием магниорганических соединений



где R — CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и др., а X — Cl, Br или F. Магниорганическое соединение затем реагирует с четыреххлористым кремнием, образуя соответствующие алкил(арил)хлорсиланы:



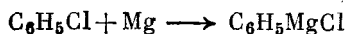
В процессе магниорганического синтеза получается смесь алкил-(арил)хлорсиланов с разным числом радикалов у атома кремния. Однако, регулируя соотношение исходных компонентов и изменяя условия процесса, можно смещать реакцию в направлении преимущественного образования определенного мономера.

Процесс этот может быть осуществлен и в среде углеводородов с использованием в качестве катализатора тетраэтоксисилана и диэтилового эфира (~1%) — как в две стадии, так и в одну, путем взаимодействия смеси четыреххлористого кремния и алкил- или арилгалогенида с металлическим магнием в среде растворителя (толуола или ксилола).

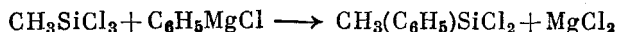
Говоря об экономической характеристике получения алкил- и арилхлорсиланов методом Гриньяра, необходимо отметить, что этот метод для синтеза чистых этил- и фенилхлорсиланов менее выгоден, чем прямой синтез, а для синтеза метилхлорсиланов практически неприменим, так как, во-первых, исходный хлористый метил в обычных условиях является газом, а, во-вторых, метилмагнийхлорид реагирует с четыреххлористым кремнием слишком энергично, что затрудняет регулирование процесса. Тем не менее магниорганический метод имеет практическое значение для получения ряда органохлорсиланов и в первую очередь для синтеза органохлорсиланов с разными радикалами у атома кремния — метилфенилди-хлорсилана, этилфенилди-хлорсилана и др.

Получение метилфенилди-хлорсилана

Синтез метилфенилди-хлорсилана осуществляется в две стадии. Сначала при реакции хлорбензола с металлическим магнием в среде ксилола образуется фенилмагнийхлорид



а затем взаимодействием метилтрихлорсилана с суспензией фенилмагнийхлорида в ксилоле получают метилфенилди-хлорсилан:



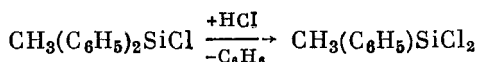
Процесс производства метилфенилди-хлорсилана магниорганическим синтезом состоит из трех основных стадий: получения фенил-

При 125 °С подачу пара в рубашку реактора прекращают и начинают равномерно вводить в аппарат реакционную смесь с такой скоростью, чтобы температура не превышала 123 ± 2 °С. После введения всей смеси перемешивают реакционную массу в течение 3 ч при 120—126 °С. Затем обогрев отключают и при работающей мешалке подают дополнительное количество ксилола с тем расчетом, чтобы получить 30—35%-ную суспензию фенилмагнийхлорида в ксилоле, и смесь перемешивают еще 1 ч при 20—25 °С.

Из реакционной смеси отбирают пробу для определения содержания фенилмагнийхлорида в смеси, после чего готовую суспензию перекачивают в реактор 10. Включают мешалку и при 18—20 °С из мерника 11 в реактор 10 начинают вводить метилтрихлорсилан с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 75—80 °С. После введения всего метилтрихлорсилана при работающей мешалке охлаждают реакционную массу до 18—20 °С в течение 1 ч и перемешивают ее при этой температуре еще 3 ч. После анализа пробы и фильтрования продукта на нутч-филт্রে 12 приступают к его разгонке.

В результате реакции наряду с метилфенилдихлорсиланом образуется также некоторое количество метилдифенилхлорсилана, дифенила, дифенилбензола и других веществ. Отгонку продуктов ведут в вакуум-перегонном кубе 13. Там отбирается несколько фракций: I фракция (до 135 °С) содержит небольшое количество основного продукта, непрореагировавшие метилтрихлорсилан и хлорбензол, а также ксилол; II фракция (до 180 °С, в жидкости) содержит небольшие количества основного продукта и ксилола; III фракция (180—300 °С) на 30—35% состоит из основного продукта — метилфенилдихлорсилана; IV фракция (выше 300 °С, в жидкости) отбирается при остаточном давлении 15 мм рт. ст. и температуре в парах 140 °С и представляет собой смесь метилдифенилхлорсилана, дифенила, дифенилбензола и других примесей. Для получения чистого метилфенилдихлорсилана продукты фракционной перегонки затем подвергают ректификации на ректификационных колоннах.

Для увеличения выхода целевого продукта (метилфенилдихлорсилана) метилдифенилхлорсилан, содержащийся в IV фракции, целесообразно подвергать диспропорционированию, переводя в метилфенилдихлорсилан:



Реакцию следует вести в присутствии каталитических количеств AlCl_3 при 220 °С, пропуская через метилдифенилхлорсилан сухой хлористый водород со скоростью 0,2 м³/мин. Не вошедшие в реакцию метилтрихлорсилан и хлорбензол, а также ксилол

регенерируются и возвращаются в производство, а промежуточные высшие фракции, выделяемые при ректификации, используются для получения олигометилфенилсилоксанов.

Метилфенилдихлорсилан — бесцветная жидкость (т. кип. 204 °C) с резким специфическим запахом, характерным для органохлорсиланов; на воздухе дымит. Легко гидролизуется водой.

Технический метилфенилдихлорсилан должен удовлетворять следующим требованиям:

Цвет	От бесцветного до фиолетового
Плотность при 20 °C, г/см ³	1,1750—1,1815
Содержание, %	
фракции 196—204 °C, не менее . .	90
хлора	36,85—37,85

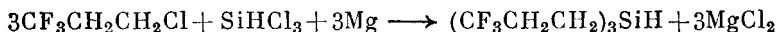
Метилфенилдихлорсилан является исходным мономером в синтезе олигометилфенилсилоксанов, различных кремнийорганических эластомеров и полимеров для лаков.

Аналогично метилфенилдихлорсилану могут быть получены этилфенилдихлорсилан и другие органохлорсиланы с разными радикалами у атома кремния.

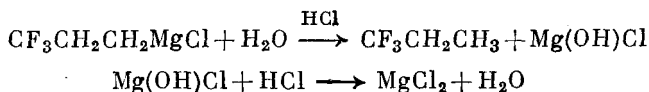
Получение трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана

Синтез трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана осуществляется в три стадии.

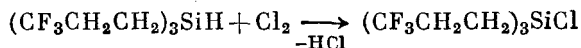
Сначала получают трис-(γ-трифторпропил)-силан по реакции Гриньяра в одну стадию в среде дибутилового эфира и в присутствии катализатора — бромистого этила:



Процесс идет через образование соли — трифторпропилмагнийхлорида, — которая вступает в реакцию неполностью; поэтому с целью разрушения непрореагировавшей соли реакционную смесь гидролизуют потом 2—3%-ным раствором соляной кислоты:



Наконец, хлорированием трис-(γ-трифторпропил)-силана газообразным хлором в среде четыреххлористого углерода получают трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилан:



Исходное сырье: моноклортрифторпропан (т. кип. 45,0 °C; $d_4^{20} = 1,2900$), металлический магний, трихлорсилан (не менее 95 объемн. %

фракции 31—34 °С; 78—80% Cl⁻; 0,75—0,78% H₂), дибутиловый эфир (т. кип. 140—143 °С; $d_4^{20} = 0,768-0,770$; $n_D^{20} = 1,3960-1,5000$), бромистый этил (т. кип. 38,4 °С; $d_4^{20} = 1,4555$) и четыреххлористый углерод (т. кип. 76 °С; $d_4^{20} = 1,590-1,597$).

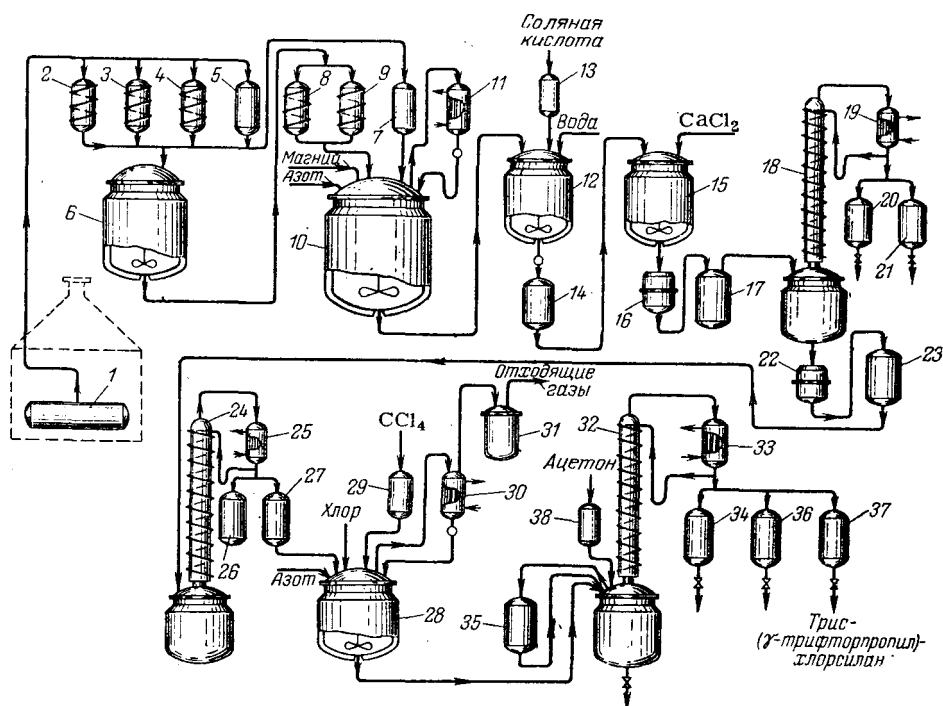


Рис. 2. Схема производства трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана:

1 — цистерна; 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 29, 38 — мерники; 6 — смеситель; 10 — реактор; 11, 30 — холодильники; 12 — гидролизер; 14, 17, 23, 35 — сборники; 15 — осушитель; 16, 22 — нутч-фильтры; 18, 24, 32 — ректификационные колонны; 19, 25, 33 — конденсаторы; 20, 21, 26, 27, 34, 36, 37 — приемники; 28 — хлоратор; 31 — гидравлический затвор.

Процесс производства трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана состоит из трех основных стадий: синтеза трис-(γ-трифторпропил)-силана; гидролиза продуктов синтеза и выделения трис-(γ-трифторпропил)-силана; хлорирования трис-(γ-трифторпропил)-силана и ректификации продуктов хлорирования. Схема производства трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана приведена на рис. 2.

Сырье поступает на установку в цистернах 1, смонтированных в вытяжном устройстве (на рисунке показана одна). Оттуда оно перекачивается азотом в мерники: моноклортрифторпропан — в мерник 2, трихлорсилан — в мерник 3, бромистый этил — в мерник 4, а дибутиловый эфир, осушенный прокаленным хлористым кальцием и отфильтрованный, — в мерник 5. Перед началом синтеза

в смесителе 6 готовят рабочие смеси I и II. Смесь I состоит из трихлорсилана и бромистого этила, а смесь II — из трихлорсилана, дибутилового эфира, монохлортрифторпропана и бромистого этила. Смесь I перекачивают в мерник 8, смесь II — в мерник 9. Все мерники и аппарат 6 снабжены рубашками или змеевиками на наружных стенках для охлаждения фреоном с температурой минус 15 — минус 20 °C.

Синтез трис-(γ-трифторпропил)-силана проводится в реакторе 10, снабженном мешалкой и рубашкой. Над реактором установлен обратный холодильник 11, охлаждаемый фреоном. Синтез ведут при атмосферном давлении. Сначала в реактор через люк загружают свежеприготовленную магниевую стружку, после чего закрывают люк и сушат стружку в токе азота при температуре около 80 °C. После продувки азотом в реактор через мерник 7 заливают дибутиловый эфир из мерника 5, включают мешалку и нагревают реакционную массу до 35 °C горячей водой, подаваемой в рубашку аппарата. Затем в реактор самотеком поступает из мерника 8 сразу вся смесь I, необходимая для начала реакции. При подаче смеси температура реакционной массы поднимается до 80—105 °C. После того как повышение температуры прекратится, в рубашку подают воду, и температура в реакторе снижается до 25—26 °C. Если при подаче смеси I температура в реакторе не поднимается, необходимо дать в рубашку горячую воду и нагреть реакционную массу до 75—80 °C.

При 25—26 °C в реактор 10 из мерника 9 самотеком поступает смесь II с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 26 °C. После того как вся смесь II подана, начинают нагревать реакционную массу — сначала до 30—35 °C, а затем, после 3,5—4 ч выдерживания, — до 45—50 °C. При этой температуре смесь тоже выдерживают 3,5—4 ч, после чего охлаждают реакционную массу до 20 °C водой, подаваемой в рубашку.

Если во время синтеза температура резко повысится, надо немедленно прекратить подачу смеси II, остановить мешалку и снизить температуру, подав воду в рубашку реактора. Если же после принятых мер температура все еще будет повышаться, необходимо остановить реакцию, добавив в реактор дибутиловый эфир из мерника 7. Если во время синтеза в реакторе поднимается давление, его надо сбросить через специальный воздушник. Резкое повышение температуры и давления возможно при быстром приливании смеси II.

Полученную в виде пасты реакционную смесь азотом перекачивают в гидролизер 12 на предварительно приготовленную и охлажденную до 4 °C соляную кислоту (2—3%-ную). Концентрированная соляная кислота из мерника 13 самотеком поступает в гидролизер, куда предварительно подается необходимое количество воды. Гидролизер снабжен мешалкой и рубашкой для охлаждения фреоном. При обработке реакционной смеси соляной кислотой непрореаги-

ровавший магний превращается в хлористый магний, который растворяется в кислоте, а образовавшиеся соли (магнийфторалкилхлориды) разрушаются. Продукты реакции после перемешивания в гидролизере подвергают отстаиванию.

Водный слой, содержащий хлористый магний, нейтрализуют раствором щелочи, а органический слой сливают в сборник 14, откуда азотом (3 ат) перекачивают в осушитель 15 с хлористым кальцием, а затем направляют на нутч-фильтр 16. Отфильтрованный органический слой самотеком сливается из фильтра в сборник 17, откуда азотом (0,7 ат) перекачивается в куб ректификационной колонны 18, где дибутиловый эфир отгоняется от трис-(γ -трифторпропил)-силана. В рубашку куба в качестве теплоносителя направляют дитоллилметан или кремнийорганический теплоноситель — 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензол. Колонна снабжена наружным змеевиком, в который также поступает теплоноситель, выходящий из рубашки куба. Отгонка дибутилового эфира идет при температуре в кубе 125 °C, а вверху колонны при 76 °C и остаточном давлении 50—90 мм рт. ст.

Пары, выходящие из колонны, конденсируются в конденсаторе 19. Сначала отгоняется фракция, выкипающая до 70 °C и содержащая низкикипящие побочные продукты. Она собирается в приемнике 20 и в дальнейшем используется для промывки куба колонны. Затем отгоняется дибутиловый эфир, который собирается в приемнике 21 и поступает на осушку. Оставшийся в кубе продукт, состоящий в основном из трис-(γ -трифторпропил)-силана, охлаждается и через нутч-фильтр 22, где отфильтровываются смолистые вещества, сливается в сборник 23. Продукт, накопившийся в сборнике 23 с нескольких операций, перекачивается азотом (0,7 ат) в куб колонны 24, где трис-(γ -трифторпропил)-силан отгоняется от кубовых остатков. В рубашку куба подают дитоллилметан или 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензол, а в змеевик колонны — пар.

Трис-(γ -трифторпропил)-силан отгоняется при температуре в кубе 130—160 °C, а вверху колонны при 75—80 °C и остаточном давлении 5—10 мм рт. ст. Вначале отгоняется фракция, выкипающая до 75 °C и содержащая дибутиловый эфир (она собирается в приемнике 26), затем в приемник 27 отбирается трис-(γ -трифторпропил)-силан и азотом (3 ат) в зависимости от коэффициента преломления либо подается на хлорирование в аппарат 28, либо возвращается в сборник 23.

Хлорирование трис-(γ -трифторпропил)-силана ведется хлором в среде четыреххлористого углерода. Сначала четыреххлористый углерод из мерника 29 и трис-(γ -трифторпропил)-силан из приемника 27 самотеком поступают в хлоратор 28. Газообразный хлор проходит ресивер и фильтр со стеклянной ватой (на схеме не показаны) и тоже подается в хлоратор. Процесс хлорирования ведут при атмосферном давлении и температуре 23—26 °C, которая

поддерживается водой, подаваемой в рубашку хлоратора. Над хлоратором установлен обратный холодильник 30, охлаждаемый фреоном. Выделяющийся в процессе хлорирования хлористый водород вместе с отходящими газами направляется в затвор 31, где поглощается водой.

По окончании хлорирования хлористый водород удаляется током азота из реакционной массы; она направляется в отделение ректификации и самотеком поступает в куб ректификационной колонны 32. В колонне сначала отгоняются четыреххлористый углерод и промежуточная фракция. Отгонка ведется при температуре 120 °С в кубе колонны и при 30 °С и 1 атм вверху. Пары четыреххлористого углерода, выходящие из колонны, конденсируются в конденсаторе 33 и собираются в приемник 34; конденсат возвращается на хлорирование.

После отгонки четыреххлористого углерода куб охлаждают. Концентрат трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана из куба сливают в сборник 35, где он накапливается от нескольких операций. По мере накопления возвращают концентрат в куб колонны, затем подключают колонну к вакуумной линии и начинают отгонку промежуточной фракции — смеси четыреххлористого углерода, непрореагировавшего трис-(γ-трифторпропил)-силана и побочных продуктов хлорирования. Отгонка ведется при 160—170 °С в кубе и при 80 °С и остаточном давлении 5—10 мм рт. ст. вверху колонны. Промежуточная фракция собирается в приемник 36. После отгонки промежуточной фракции температура в кубе повышается до 220 °С. При этом отгоняется трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилан, который собирается в приемнике 37. Отгонка целевого продукта ведется при 170—220 °С в кубе и при 80 °С и остаточном давлении 5—10 мм рт. ст. вверху колонны. Поскольку кристаллы трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилана плавятся при 20 °С, все коммуникации обогревают горячей водой. Кубовый остаток охлаждают до 40—50 °С и заливают в куб ацетон из мерника 38 для растворения кубового остатка. После полного растворения содержимое куба направляют на сжигание.

Трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилан — бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. Дымит на воздухе и легко гидролизуется водой. Основные константы продукта такие:

Относительная плотность d_4^{20}	1,390—1,392
Вязкость при 20 °С, мПа	69,8
n_D^{20}	1,3670—1,3680
Температура, °С	
кипения	206
затвердевания	~20
Содержание хлора, %	9,8—10,2

Трис-(γ-трифторпропил)-хлорсилан является исходным мономером для получения высокотемпературных α, ω-трис-(γ-трифторпропил)-силоксиорганосилоксановых жидкостей.

Рассмотренный метод магнийорганического синтеза имеет следующие недостатки. Процесс протекает в нужном направлении только в узком интервале температур и требует применения растворителей, что обуславливает малую производительность оборудования. В процессе расходуется металлический магний, превращающийся затем в хлористый магний — неиспользуемый отход производства, для которого к тому же требуется дополнительная стадия фильтрования. Что касается синтеза органогалогенсиланов с помощью других металлоорганических соединений, здесь известный интерес могут представлять литийорганические соединения, и в некоторых случаях их применение целесообразно. Однако исключительно высокая чувствительность литийорганических соединений к кислороду воздуха заставляет вести синтез в атмосфере инертного газа, что значительно осложняет технологический процесс.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ЭЛЕМЕНТАРНЫМ КРЕМНИЕМ (ПРЯМОЙ СИНТЕЗ)

Расширение областей применения полиорганосилоксанов, получаемых на основе алкил- и арилгалогенсиланов, привело к поискам более простых и экономичных способов синтеза этих ценных мономеров.

В начале 40-х годов XX в. был описан способ прямого синтеза алкил(арил)галогенсиланов действием галогенуглеводородов на элементарный кремний в присутствии меди или сплавов кремния с медью*.

Реакция протекает по сложной схеме, но в общем виде процесс может быть изображен так:



где R — CH₃, C₂H₅, C₆H₅ и др. Подбор условий процесса и экономическую оценку метода прямого синтеза органогалогенсиланов ведут, в основном по выходу дифункционального мономера (первая реакция) как наиболее ценного продукта. Однако практически при взаимодействии кремния (или его сплавов с металлами) с алкил- или арилгалогенидами образуется ряд самых разнообразных продуктов — жидких (R₂SiHal₂, RSiHal₃, R₃SiHal, SiHal₄, SiHHal₃, RSiHHal₂, R₂SiHHal), газообразных (RH, H₂) и твердых (углерод).

* R o s c h o v E. G., пат. США 2380995, 1944 г.; J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945). M ü l l e r R., нем. пат. C57411, 1942 г.; Chem. Techn., 2, 46 (1950).

Реакция при методе прямого синтеза может идти и без катализатора, но тогда она протекает значительно медленнее, а основными продуктами являются галогенсиланы с высоким содержанием галогена (SiHal_4 , SiHHal_3 , RSiHal_3). В присутствии же катализатора процесс идет с хорошей скоростью и с высокими выходами основных продуктов. В качестве катализаторов прямого синтеза проверялись различные металлы, например никель, хром, платина, сурьма, свинец, алюминий, цинк, железо, серебро, медь. Некоторые из них (Ni, Cr, Pt) не дали положительных результатов, другие (Al, Zn) смещали реакцию в направлении образования высокоалкилированных соединений. Хорошие результаты получаются при использовании в качестве катализатора меди (в синтезе алкилхлорсиланов) и меди или серебра (в синтезе фенилхлорсиланов).

Получение метил-, этил- и фенилхлорсиланов

Основным сырьем для прямого синтеза метил-, этил- и фенилхлорсиланов служат хлористый метил, хлористый этил и хлорбензол, а также кремне-медный сплав или механическая смесь порошков кремния и меди, так называемая *контактная масса*.

Хлористый метил в промышленности получают хлорированием метана или взаимодействием метилового спирта и хлористого водорода в присутствии водоотнимающих средств.

При непосредственном хлорировании метана наряду с хлористым метилом образуются продукты более глубокого хлорирования — хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. Однако, создавая определенные условия, можно направить процесс в сторону преимущественного образования желаемого продукта. Так, для получения хлористого метила процесс проводят при большом мольном избытке метана и сравнительно высокой температуре ($>400^\circ\text{C}$), но повышения температуры до $500\text{--}550^\circ\text{C}$ следует избегать, так как в этом случае может произойти взрыв с выделением хлористого водорода и свободного углерода:



Таким образом, хлористый метил получают хлорированием метана при $400\text{--}450^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора (хлориды металлов, осажденные на пемзе) при 10-кратном мольном избытке метана. В этих условиях 80—85% поступающего хлора затрачивается на образование хлористого метила.

Процесс проводят в аппарате (рис. 3), представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат, стальной корпус 2 которого изнутри футерован двумя слоями диабазовых* плиток 3 и слоем шамотного кирпича 4. Снаружи аппарат изолирован асбестом 1.

* Диабаз — кислотостойкая вулканическая порода зеленоватого цвета.

В нижней части реактора расположена кольцевая топка с горелками 7 для сжигания горючего газа. В центре аппарата имеется насадка 5 из кислотоупорного шамотного кирпича. До введения реакционной смеси в топке сжигают горючий газ; продукты сгорания

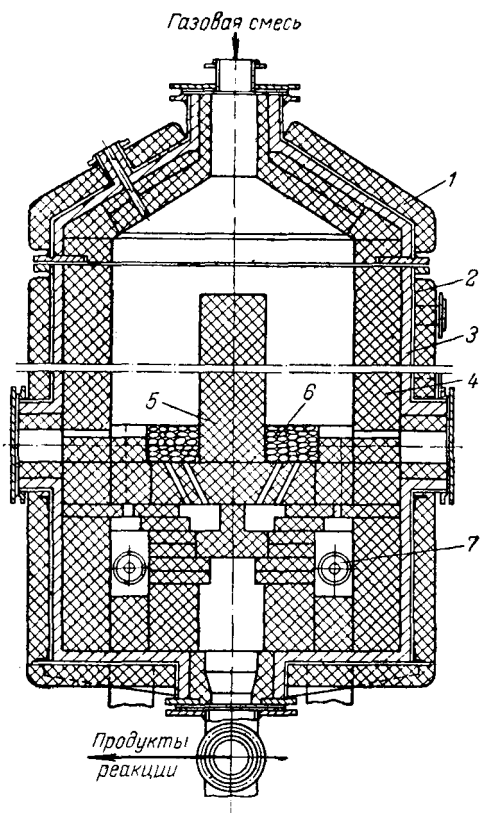


Рис. 3. Реакционный аппарат для термического хлорирования метана:

1 — асбестовая изоляция; 2 — стальной корпус; 3 — диабазовые плитки; 4 — шамотный кирпич; 5 — насадка из шамотного кирпича; 6 — керамические кольца (50 × 50 мм); 7 — горелки.

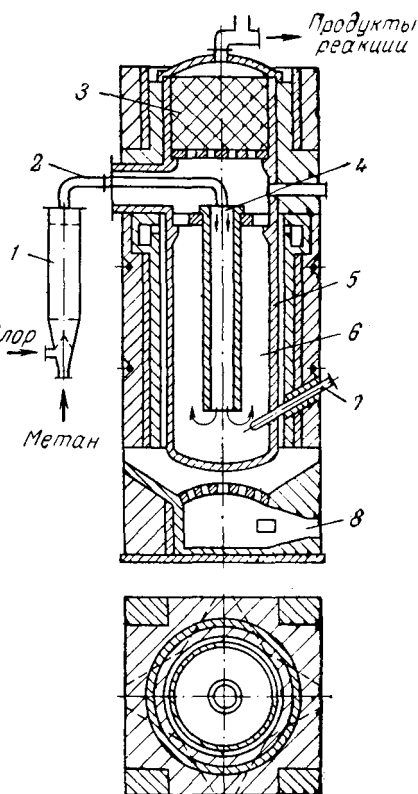


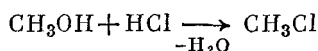
Рис. 4. Реакционный аппарат для термического хлорирования метана:

1 — смеситель; 2 — труба для ввода смеси; 3 — насадочные кольца; 4 — диффузор; 5 — футеровка; 6 — реакционная камера; 7 — карман для термопары; 8 — топка.

нагревают футеровку аппарата и кирпичную насадку 5, которые и аккумулируют тепло. По достижении требуемой температуры в хлоратор через верхний штуцер вводят смесь метана и хлора. Нагревание требуется только для иницирования реакции, далее экзотермический процесс хлорирования метана протекает ауто-термически. Продукты реакции отводятся из нижней части хлоратора.

Для термического хлорирования метана существуют реакторы и других конструкций. На рис. 4 изображен более совершенный хлоратор. В начальный период аппарат разогревают, сжигая метан в топке 8. По достижении требуемой температуры в аппарате через смеситель 1 и трубу 2 подают смесь метана и хлора, которые проходят по центральной трубе 4 сверху вниз, а затем по реакционной камере 6 (между стенками реактора и центральной трубой-диффузором 4) — снизу вверх. Продукты реакции через слой фарфоровой насадки 3 (кольца с развитой поверхностью) выходят через штуцер в верхней крышке аппарата.

Второй способ получения хлористого метила заключается во взаимодействии метилового спирта и хлористого водорода в присутствии водоотнимающих средств (например, порошкообразного безводного хлористого алюминия или хлористого цинка на угле):



Для производства метилхлорсиланов целесообразнее применять хлористый метил, полученный этим способом, так как в таком продукте значительно меньше примесей, тормозящих реакцию прямого синтеза.

Хлористый метил представляет собой бесцветный газ с запахом эфира, горящий бесцветным пламенем (т. кип. $-24,2^\circ\text{C}$; т. затв. $-97,6^\circ\text{C}$; плотность при т. кип. $0,992 \text{ г/см}^3$; скрытая теплота испарения $102,5 \text{ ккал/кг}$). В 100 г воды растворяется $0,74 \text{ г}$ хлористого метила.

Хлористый этил. Основным промышленным способом получения хлористого этила в настоящее время является гидрохлорирование этилена:



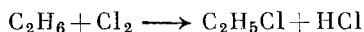
Реакцию обычно проводят при -15°C в присутствии катализатора — порошкообразного безводного хлористого алюминия. Исходные газообразные вещества (хлористый водород и этилен) должны быть тщательно осушены, так как влага гидролизует хлористый алюминий, что увеличивает расход катализатора и вызывает коррозию аппаратуры.

Процесс ведут в вертикальном стальном аппарате, заполненном взвесью катализатора в жидком хлористом этиле. Через эту смесь пропускают смесь хлористого водорода и этилена, интенсивно перемешивая содержимое реактора пропеллерной мешалкой. Выделяющееся при реакции тепло отводится рассолом, циркулирующим в рубашке реактора. По мере образования хлористого этила объем жидкости в аппарате увеличивается, поэтому избыток хлористого этила непрерывно отводится из реакционной зоны. Вытекающий из реактора жидкий хлористый этил, содержащий частицы катализа-

тора и растворенный хлористый водород, испаряют, промывают в скруббере 10%-ным раствором щелочи, высушивают серной кислотой и конденсируют. Реакционные газы, насыщенные парами хлористого этила, отмывают водой от хлористого водорода, осушают концентрированной серной кислотой и направляют в абсорбер, где хлористый этил извлекается керосином. Из полученного в абсорбере раствора хлористый этил выделяют отгонкой и последующей конденсацией.

Хлористый этил можно получать также хлорированием этана — процесс ведут в реакторах, используемых для синтеза хлористого метила (см. рис. 3 и 4), применяя в качестве катализатора тетраэтилсвинец. Хлорирование этана осуществляют и в газовой фазе — в псевдооживленном слое активного угля. Реакция в этом случае проводится при 450 °С и объемном соотношении этан : хлор = 8 : 1. Этан вступает в реакцию с хлором значительно легче, чем метан, что позволяет использовать для хлорирования даже природный газ, содержащий только 10% этана и 90% метана. В таких условиях этан хлорируется почти полностью, а образование хлорпроизводных метана при этом практически исключается.

Наконец, хлористый этил может быть получен комбинированным способом с применением смеси этана и этилена в качестве исходного сырья. Процесс заключается в сочетании последовательных реакций заместительного хлорирования этана



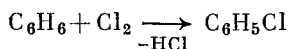
и гидрохлорирования этилена хлористым водородом



образующимся в результате протекания первой реакции. Этот способ более экономичен по сравнению с другими путями получения хлористого этила благодаря более полному использованию хлора и уменьшению капитальных затрат на создание установки для синтеза концентрированного хлористого водорода.

Хлористый этил — бесцветная жидкость с приятным запахом (т. кип. +12,5 °С; т. затв. — 138,7 °С), горюч. Давление паров хлористого этила 1,13 ат при 15 °С. Теплота испарения 92,3 ккал/кг. Хорошо растворяется в органических растворителях и ограниченно — в воде (в 100 г воды при 0 °С растворяется 0,45 г хлористого этила).

Х л о р б е н з о л. В настоящее время хлорбензол получают каталитическим хлорированием бензола непрерывным способом:



Процесс заключается в том, что реакционную массу нагревают примерно до температуры кипения бензола (76—83 °С); бензол подают на хлорирование в избытке. При такой температуре некоторое

количество образующегося хлорбензола испаряется. На испарение расходуется значительное количество реакционного тепла, которое при этом интенсивно отводится, благодаря чему хлораторы, работающие при кипении реакционной массы, имеют высокую производительность. В качестве катализатора применяется хлорное железо в количестве 0,01—0,015% от бензола. Во избежание образования полихлоридов хлорирование бензола проводят не до конца, а оставляют в продуктах реакции 50—68% непрореагировавшего бензола. В этом случае полихлоридов образуется не более чем 3,5—4,5% от количества полученного хлорбензола.

Хлорирование бензола можно проводить в стальной колонне, заполненной насадкой из стальных и керамических колец и футерованной изнутри кислотоупорной плиткой. Верхняя (расширенная) часть колонны служит брызгоуловителем; бензол и газообразный хлор подаются в нижнюю часть аппарата.

Хлорбензол — бесцветная подвижная жидкость со слабым запахом миндаля (т. кип. 132,1 °С; т. затв. —45,2 °С; плотность 1,113 г/см³), горюч. При горении выделяются сажа и хлористый водород.

Основным требованием, предъявляемым к хлористому метилу, хлористому этилу и хлорбензолу, является отсутствие примесей — побочных продуктов и особенно влаги. Попадание даже незначительного количества влаги в зону реакции приводит к гидролизу и конденсации продуктов, снижению активности контактной массы или кремне-медного сплава и к затуханию процесса. Поэтому в технологической схеме прямого синтеза обычно предусматривается установка для обезвоживания алкил- и арилхлоридов. Для этого, например, пропускают хлористый метил или хлористый этил через колонну, орошаемую серной кислотой, или используют другие водоотнимающие средства (прокаленный CaCl_2 , Al_2O_3).

Для хлорбензола хорошим водоотнимающим агентом является четыреххлористый кремний. Схема осушки хлорбензола с использованием четыреххлористого кремния приведена на рис. 5. Хлорбензол со склада поступает в емкость 1, а оттуда периодически передается азотом (1,7 ат) в осушитель 2 с мешалкой. Туда же подают рециркулирующий хлорбензол (после ректификации фенилхлорсиланов), содержащий четыреххлористый кремний. Смесь здесь перемешивается при комнатной температуре в течение 15—20 мин.

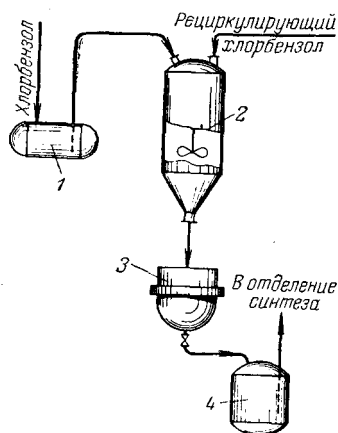
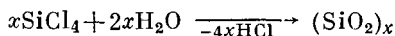


Рис. 5. Схема осушки хлорбензола:

1, 4 — емкости; 2 — осушитель; 3 — фильтр.

За это время происходит реакция между четыреххлористым кремнием и водой, содержащейся в хлорбензоле, в результате чего выпадает осадок — силикагель:



После этого хлорбензол подвергают отстаиванию в этом же осушителе в течение 2 ч. Осушенный хлорбензол самотеком поступает на фильтр 3 со стеклянной тканью, где он отделяется от силикагеля, и собирается в расходной емкости 4. Оттуда он через сифон в токе азота (1,7 ат) направляется в отделение синтеза. Содержание влаги в хлорбензоле (как и в хлористом метиле и в хлористом этиле) не должно превышать 0,02%.

Кремне-медный сплав или механическая смесь кремния и меди (контактная масса), применяемые в прямом синтезе для получения органогалогенсиланов, состоят из кремния и меди.

Кремний — хрупкое темно-серое кристаллическое вещество (т. пл. 1480—1500 °С; плотность 2,49 г/см³). Для приготовления контактной массы или кремне-медного сплава используют кремний с различным содержанием примесей, получаемый путем восстановительной плавки кварцитов. Дополнительной очистке кремний не подвергается, поэтому он содержит 1—3% примесей. Для приготовления контактной массы применяют кремний марок Кр-0, Кр-1 и Кр-2 с разным содержанием примесей (табл. 3).

Таблица 3. Состав кремния различных марок

Компоненты	Содержание, %		
	Кр-0	Кр-1	Кр-2
Si	99,0	98,0	97,0
Примеси			
Al	0,5	0,8	1,2
Ca	0,2	0,5	0,8
Fe	0,3	0,7	1,0
Всего примесей	1,0	2,0	3,0

Химическая активность контактной массы существенно зависит от чистоты кремния. Сорта чистого кремния (>99% Si) обладают меньшей реакционной способностью и поэтому их применять для приготовления контактной массы невыгодно; при использовании же кремния чистотой менее 97% снижается выход основного продукта при прямом синтезе органохлорсиланов.

Размер частиц металлического кремния также оказывает большое влияние на химическую активность контактной массы: в случае грубого помола реакционная способность порошка ниже требуемой,

а при очень тонком помоле реакционная способность резко повышается и приходится интенсивно отводить тепло из зоны реакции.

Медь в составе контактной массы выполняет роль катализатора. Чистую медь получают электролизом медного купороса CuSO_4 . Для прямого синтеза применяется медь двух марок — M_0 и M_1 с содержанием меди 99,95—99,9%. Суммарное содержание примесей (Bi, Sb, As, Fe, Ni, Pb, S и др.) не должно превышать 0,05—0,1%. Для обеспечения высокой активности контактной массы необходимо применять медные порошки с хорошо развитой поверхностью. Хорошие результаты при прямом синтезе получаются и при использовании мелкодисперсной меди, приготовленной механическим распылением медного порошка или осаждением меди из медных солей.

Кремне-медный сплав, применяемый для прямого синтеза органогалогенсиланов, должен обладать высокой активностью и избирательностью. Выход продуктов реакции во многом зависит от содержания меди в контактной массе — при недостаточном количестве меди (до 1—2%) процесс синтеза алкил- и особенно арилгалогенсиланов идет медленно. При увеличении содержания меди до 3—7% выход продуктов реакции значительно возрастает. Дальнейшее повышение количества меди ($>10\%$) не дает увеличения выхода, состав же продуктов реакции ухудшается за счет образования соединений с высоким содержанием хлора (например, SiCl_4 , SiHCl_3 , RSiCl_3).

Ниже приведены данные, полученные при использовании для синтеза метилхлорсиланов контактной массы с различным содержанием меди. Количество метилхлорсиланов (МХС) рассчитано в г на 1 кг контактной массы в час после протекания реакции на 80%:

Содержание Cu, %	2,5	5	10	20
Получено МХС, г/(кг·ч)	230	360	430	430—450

Таким образом, повышение содержания меди сверх 10% не приводит к увеличению выхода метилхлорсиланов и отрицательно сказывается на составе продуктов реакции, что видно из данных рис. 6 и 7. Это, по-видимому, объясняется экранированием поверхности кремния медью.

Аналогичная картина наблюдается и в случае прямого синтеза этилхлорсиланов. Влияние количества меди в контактной массе на выход и состав этилхлорсиланов (ЭХС) видно из следующих данных:

Содержание Cu, %	5	15	30	70
Получено ЭХС, г/(кг·ч)	386	534	485	184
Содержание $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, %	48	38	24	20

При прямом синтезе фенилхлорсиланов количество меди в контактной массе должно быть значительно больше, чем в случае синтеза метил- и этилхлорсиланов. Хорошие выходы фенилхлорсиланов достигаются, если в качестве катализатора использовать серебро (10% от кремния), однако из-за его высокой стоимости и дефицитности в промышленности применяют медь.

Ниже приведены данные о влиянии количества меди в контактной массе на выход фенилхлорсиланов (ФХС); из этих данных ясно, что оптимальное содержание меди при синтезе фенилхлорсиланов должно быть больше 20%:

Содержание Cu, %	10	20	30
Получено			
ФХС, г/(кг·ч)	5	33,8	37,4
побочных продуктов,			
г/кг ФХС	Не опре- деляли	868	733

Каталитическая активность контактной массы определяется, однако, не только концентрацией меди. Решающее значение имеет

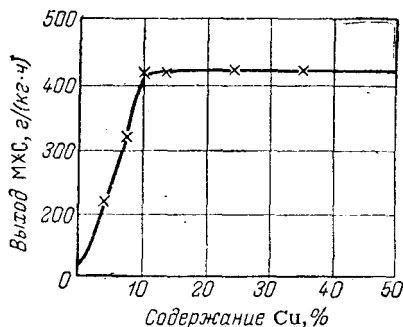


Рис. 6. Зависимость выхода метилхлорсиланов (МХС) от содержания меди в контактной массе.

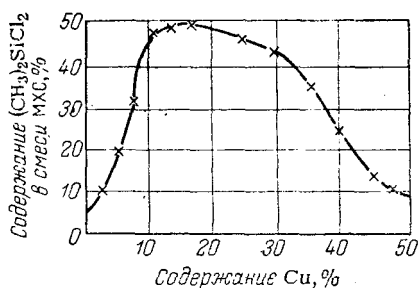


Рис. 7. Зависимость содержания диметилдихлорсилана в реакционной смеси от содержания меди в контактной массе.

также структура кристаллических решеток кремния, меди и интерметаллического соединения Cu_3Si (оно, вероятно, присутствует в кремне-медном сплаве), поскольку нарушение структуры по-видимому, облегчает вступление кремния или меди в реакцию. Структура кристаллической решетки во многом определяется способом приготовления контактной массы. Таких способов существует три: механическое смешение порошков кремния и меди, химическое осаждение меди на частицах кремния и сплавление порошков кремния и меди.

Механическое смешение порошков кремния и меди. Смешивают тонкоизмельченные порошки кремния и меди, таблетуют их при давлении ~ 5000 ат и выдерживают таблетки 2—4 ч в атмосфере водорода при температуре до $1050^\circ C$; восстановление водородом проводят для увеличения каталитической активности контактной массы.

Химическое осаждение меди на частицах кремния. Смешивают порошки кремния и однохлористой меди и таблетуют смесь. Таблетки затем подсушивают и обрабатывают

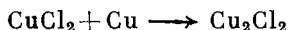
водородом при 300 °С. При этом однохлористая медь восстанавливается и на частицах кремния выделяется свободная медь:



Контактная масса, приготовленная по этому методу, как правило, обладает высокой активностью.

Сплавление порошков кремния и меди. Процесс обычно ведут в высокочастотной электрической печи в течение 2 ч при 1200—1400 °С в восстановительной среде (например, в атмосфере водорода). Затем сплав быстро сливают и охлаждают во избежание ликвации (высаживания) меди из него. Сплав можно сливать тонким слоем в охлаждаемые водой изложницы либо на вальцовочную машину, валки которой охлаждаются изнутри водой. Сплав из печи стекает через графитовый лоток на качающийся питатель, а оттуда поступает в пространство между вращающимися валками. Там сплав быстро охлаждается, в результате чего появляются тонкие кристаллические пленки. Далее пленки свариваются валками, образуя ленту. Толщину ленты регулируют по скорости вращения валков и температуре. Сформованная лента снимается лентосъемником с вала и по желобу поступает в специальный кубель. Там сплав охлаждается в течение 3 ч и затем подается на дробление.

Активирование контактной массы. С целью улучшения контактных свойств сплава, увеличения выхода продуктов синтеза и смещения реакции в сторону преимущественного образования более ценных веществ (R_2SiCl_2 , RSiHCl_2) контактную массу подвергают дополнительному активированию. Существует несколько методов активирования. Одним из наиболее распространенных является термическая обработка контактной массы в токе водорода или в смеси водорода с азотом при 1050 °С в течение нескольких часов. Второй способ активирования контактной массы состоит в том, что сплав на 1 мин погружают в 30%-ный раствор хлорной меди; при этом она переходит в однохлористую:



Далее сплав нагревают до 260—270 °С в токе хлористого алкила; при этом однохлористая медь восстанавливается с выделением свободной меди на поверхности частиц.

Третий способ — активирование сплава в твердой фазе галогенидами металлов II группы периодической системы. Для этого в сплав вводится, например, хлористый цинк—0,1% от количества сплава (при введении большего количества ZnCl_2 сплав делается комковатым и становится невозможным поддерживать необходимый температурный режим; это приводит к низкой производительности процесса и снижению содержания дифункциональных соединений в реакционной смеси). Сплав затем сушат в течение 4—5 ч в токе азота при 200 °С, а потом в течение еще 1,5—2 ч выводят реактор на рабочий режим —

повышают температуру до 300—320 °С, также в токе азота. При рабочем режиме хлористый цинк расплавляется (т. пл. 260 °С) и интенсивно перемешивается с кремне-медным сплавом, что способствует цементации частиц сплава и равномерному распределению ZnCl_2 по всей контактной массе. А это, в свою очередь, позволяет сохранять каталитическую активность кремне-медного сплава на протяжении всего процесса синтеза.

При описанном методе активирования кремне-медного сплава достигается хорошая выработка кремния в процессе синтеза (70—75% против 30—40%, наблюдаемых на неактивированном сплаве) и значительно увеличивается выход диалкилдихлорсиланов. Например, если на обычном сплаве при синтезе метилхлорсиланов выход диметилдихлорсилана колеблется по времени в пределах 30—45%, то при ведении синтеза на сплаве, активированном хлористым цинком, эта величина возрастает до 60—75%. Однако этот метод активирования имеет и недостатки:

1) в ходе синтеза наблюдаются значительные температурные колебания (до 60—80 °С); это, однако, мало сказывается на выходе диметилдихлорсилана и общей активности процесса;

2) подача хлористого алкила, т. е. собственно процесс синтеза, длится 25—30 ч (против обычных 35—40 ч), после чего процесс затухает;

3) при повышении по каким-либо причинам температуры в реакторе сверх 370—380 °С температура по зонам резко возрастает (до 500 °С и более) и не поддается регулированию; синтез в этом случае необходимо прекратить.

В исходном сырье для прямого синтеза метилхлорсиланов — хлористом метиле — имеются примеси влаги, метилового спирта, кислорода, сернистого ангидрида, хлористого метилена, диметилового эфира, окиси и двуокиси углерода и др. Большинство из них отрицательно влияет на синтез метилхлорсиланов: вредные примеси хемосорбируются на активных центрах кремне-медного сплава и отравляют медный катализатор, что, естественно, тормозит реакцию хлористого метила с кремне-медным сплавом. Примерно та же картина наблюдается и при прямом синтезе этилхлорсиланов.

Одним из методов борьбы с влиянием вредных примесей в хлористых алкилах является введение веществ, которые адсорбировались бы на активных центрах контактной массы в начальный период синтеза и тем препятствовали в дальнейшем нежелательной хемосорбции и отравлению катализатора вредными соединениями. Такими активными веществами оказались сами метил- или этилхлорсиланы и некоторые хлорсиланы, причем их способность к активированию контактной массы (вернее, к устранению влияния вредных примесей в хлористых алкилах) возрастает в такой последовательности:



На основании этого был разработан еще один способ активирования кремне-медного сплава — обработка его парами органохлорсиланов в газовой фазе. Технологическая схема установки активирования кремне-медного сплава парами метилтрихлорсилана приведена на рис. 8.

При температуре 290—300 °С в нижней и средней части реактора 1 и подаче в него азота, в аппарате 6, куда предварительно из мерника 4

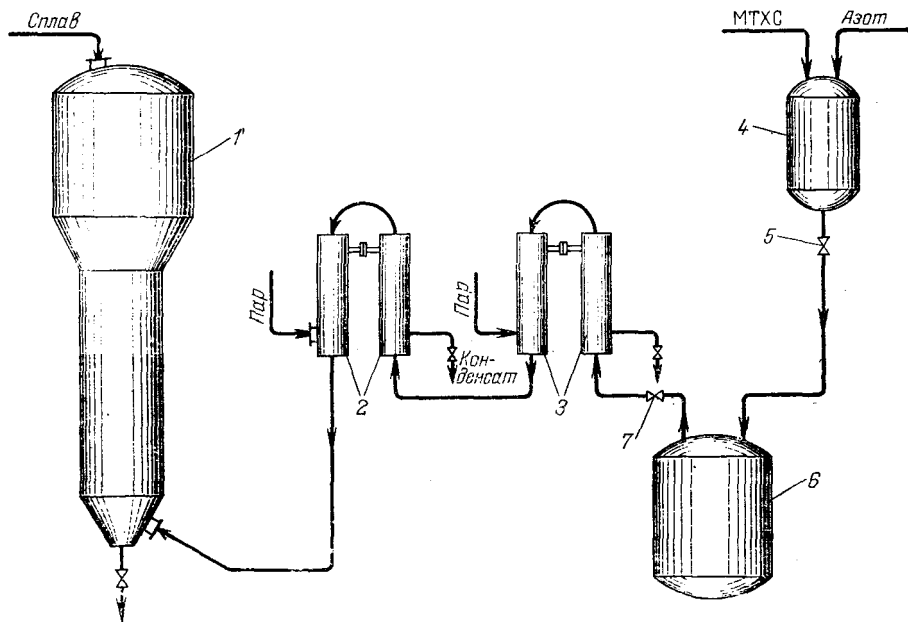


Рис. 8. Схема установки для активирования кремне-медного сплава парами метилтрихлорсилана (МТХС) в газовой фазе:

1 — реактор; 2, 3 — подогреватели; 4 — мерник; 5, 7 — вентили; 6 — дозировочный аппарат.

сливают метилтрихлорсилан (МТХС) (1—10% от количества сплава), создают давление азотом и осторожно открывают вентиль 7 на линии подачи метилтрихлорсилана в подогреватель 3. При достижении давления 2,5—3 ат на выходе из подогревателя 3 подачу азота в реактор прекращают и начинают равномерно подавать туда метилтрихлорсилан через подогреватели 3 и 2 в течение 15 мин. После подачи всего метилтрихлорсилана аппарат 6 и подогреватели 3 и 2 продувают азотом в течение 10 мин (азот подают со скоростью 7—10 м³/ч), затем перекрывают вентиль 7 и начинают синтез. Фактически в реактор 1 подается 4,6—6,9% метилтрихлорсилана от количества сплава.

Этот способ активирования по сравнению с предыдущими характеризуется следующими положительными особенностями:

1) подача хлористого алкила (т. е. собственно прямой синтез) происходит более длительно — за 30—35 ч;

2) в процессе синтеза сохраняется почти постоянный выход дифункциональных алкилхлорсиланов (в течение 30—35 ч выход их составляет 60—75%);

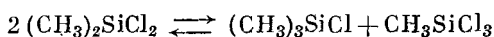
3) в продуктах реакции образуется незначительное количество четыреххлористого кремния, что позволяет в промышленных условиях выделять чистый триметилхлорсилан из промежуточной фракции непосредственной ректификацией; известно, что при прямом синтезе метилхлорсиланов образующиеся SiCl_4 и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ трудно разделять, так как температуры их кипения очень близки (соответственно 57,7 и 57,3 °C);

4) температуру процесса можно легко и точно регулировать.

Все указанные преимущества делают этот метод активирования кремне-медного сплава наиболее перспективным для промышленности.

Избирательность контактной массы. Поскольку при прямом синтезе органохлорсиланов важнейшими продуктами являются диорганодихлорсиланы, естественно, что повышению их выхода уделяется большое внимание. Избирательное образование диорганодихлорсиланов при взаимодействии органических хлорпроизводных с контактной массой связано с чистотой применяемых реагентов, прежде всего кремния. Высокий выход, например, диметилдихлорсилана в прямом синтезе метилхлорсиланов во многом зависит от отсутствия в контактной массе заметных количеств алюминия. Выход диметилдихлорсилана в присутствии алюминия всегда снижается из-за образования триметилхлорсилана; при проведении же реакции с чистым (полупроводниковым) кремнием в присутствии меди триметилхлорсилан практически не образуется.

На рис. 9 приведена зависимость выхода диметилдихлорсилана (1) и триметилтрихлорсилана (2) от количества алюминия, введенного в контактную массу. Видно, что образование триметилхлорсилана находится в прямой зависимости от уменьшения выхода диметилдихлорсилана. Образование триметилхлорсилана за счет снижения количества диметилдихлорсилана и отсутствие триметилхлорсилана при проведении реакции на чистом кремнии свидетельствуют, по-видимому, о том, что триметилхлорсилан является продуктом диспропорционирования диметилдихлорсилана, протекающего в условиях синтеза под влиянием примесей, в первую очередь алюминия и его соединений, по схеме:



Реакция диспропорционирования диметилдихлорсилана под влиянием хлоридов алюминия резко ускоряется на поверхности меди в присутствии хлористого метила. В связи с этим в процессе прямого синтеза возникают условия, когда образование триметилхлорсилана

за счет диспропорционирования диметилдихлорсилана идет с заметной скоростью, а количество триметилхлорсилана в смеси образующихся продуктов может быть повышено до 20%. Вместе с тем на поверхности меди, реагирующей с хлористым метилом, значительно ускоряется и другая реакция — метилирование диметилдихлорсилана хлористым метилом в присутствии алюминия или цинка:



В связи с этим метилирование диметилдихлорсилана приобретает существенное значение в процессах прямого синтеза, а суммарное

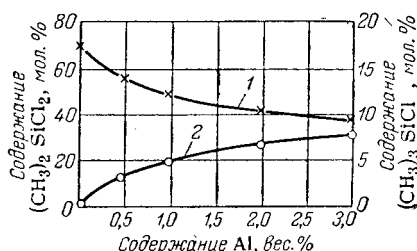


Рис. 9. Зависимость выхода диметилдихлорсилана (1) и триметилхлорсилана (2) от количества алюминия, введенного в контактную массу.

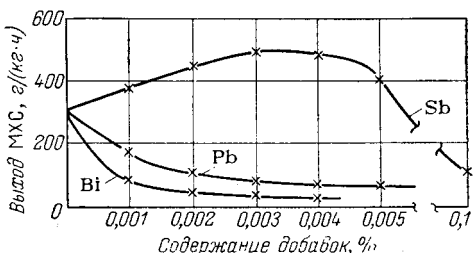


Рис. 10. Зависимость выхода метилхлорсиланов (МХС) от содержания добавок в контактной массе.

количество триметилхлорсилана, образующегося по реакциям диспропорционирования и метилирования, может достигать 60—65%. Таким образом, при прямом синтезе метилхлорсиланов введение алюминия или его соединений в контактную массу понижает выход диметилдихлорсилана и соответственно повышает выход триметилхлорсилана.

Из этого примера ясно, какую важную роль для повышения активности и избирательности контактной массы играет введение в нее добавок, так называемых активаторов, или *промоторов*, способных резко активировать реакцию и направить ее в определенную сторону. Различные вещества оказывают неодинаковое действие на активность контактной массы. Так, если сурьма положительно влияет на процесс прямого синтеза органохлорсиланов и увеличивает общий выход метилхлорсиланов, то свинец и висмут снижают образование этих веществ (рис. 10). Однако положительное действие промотора сказывается лишь при его строго определенной концентрации, превышение которой превращает положительно действующую добавку в яд или ингибитор реакции. Например (как тоже видно из рис. 10), если сурьма при концентрации 0,002—0,005% является промотором прямого синтеза метилхлорсиланов, то при концентрации выше 0,005% она становится ядом.

Хорошими промоторами прямого синтеза метилхлорсиланов, увеличивающими выход диметилдихлорсилана, кроме сурьмы, являются также мышьяк и хлористый цинк. При необходимости повысить выход алкилгидридхлорсиланов рекомендуется в качестве промоторов применять однохлористую медь, кобальт, титан. При добавлении в контактную массу олова или свинца повышается выход метилдихлорсилана до 70%; выход этилдихлорсилана увеличивается до 50—80% при добавлении в контактную массу 0,5—2% силицида кальция Ca_2Si . В синтезе фенилхлорсиланов эффективными промоторами являются цинк, кадмий и ртуть или их соединения. В частности, введение в контактную массу окиси цинка (до 4%) позволяет повысить содержание дифенилдихлорсилана до 50%, а при добавлении смеси окиси цинка и хлористого кадмия — даже до 80%.

Таким образом, можно сделать следующий важный вывод — состав сложной реакционной смеси при прямом синтезе метил-, этил- и фенилхлорсиланов довольно значительно меняется в зависимости от введения в контактную массу промотирующих добавок. А поскольку потребность в продуктах прямого синтеза колеблется довольно широко (в зависимости от конъюнктуры потребления мономеров), для промышленности очень важно знать, как влияет тот или другой промотор на выход каждого мономера.

В настоящее время отечественная промышленность выпускает кремне-медные сплавы марок А, Б, В и Г, состав которых приведен ниже (в %):

	А	Б	В	Г
Cu	5—7	5—7	9—12	9—12
Fe, не более . . .	0,7	0,7	0,7	0,7
Al	0,6—1,2	≤0,7	≤0,7	≤0,7
Sb	—	0,002—0,005	0,002—0,005	—
Pb, не более . . .	0,002	0,002	0,002	0,002
Si		Остальное		

Сплав А используют для синтеза метилхлорсиланов и других алкилхлорсиланов; сплав Б — для синтеза метилхлорсиланов с повышенным выходом диметилдихлорсилана; сплав В — для синтеза метилхлорсиланов и этилхлорсиланов; сплав Г — для синтеза фенилтрихлорсилана.

Измельчение кремне-медного сплава. Кремне-медный сплав перед употреблением в прямом синтезе подвергают дроблению. Схема дробления сплава приведена на рис. 11. Кремне-медный сплав поступает в цех в виде кусков или плит по 60—80 кг. Сначала их разбивают на куски размером до 75 мм, а затем на щековой дробилке 1 измельчают до 15—25 мм и ссыпают в башмак 3 элеватора 2. Элеватором сплав подается в бункер 4, откуда через патрубок поступает в шаровые мельницы 5 (на схеме показана одна). Раздробленный сплав направляют в бункер 6 и оттуда в реактор синтеза.

Измельченный таким образом сплав должен иметь следующий состав: I фракция — количество зерен размером 0,5—0,25 мм не более 5%; II фракция — не менее 80% зерен размером 0,25—0,075 мм; III фракция — не более 15% зерен размером <0,075 мм. При большем количестве зерен III фракции, т. е. мелких, снижаются выходы продуктов, так как с газовым потоком хлористого алкила (или хлористого арила) в процессе синтеза уносится большое количество сплава в виде пыли, а это снижает производи-

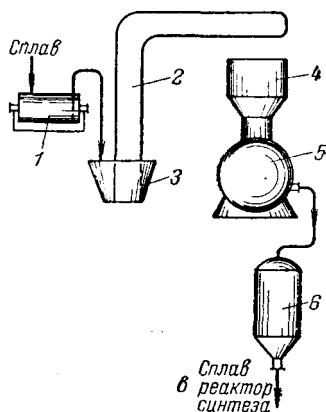


Рис. 11. Схема дробления кремне-медного сплава:

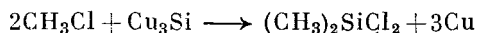
1 — щековая дробилка; 2 — ковшевый элеватор; 3 — башмак элеватора; 4, 6 — бункеры; 5 — шаровая мельница.

тельность реактора и сьемдиалкил(диарил)-дихлорсилана. Большое количество зерен III фракции может получиться в результате завышенной загрузки шаров в мельницу 5 и из-за того, что просвет сетки в барабане мельницы не оптимальный.

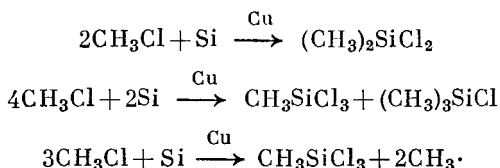
Условия реакции также важны для выхода и состава продуктов прямого синтеза. Так, с повышением температуры растет степень превращения хлористого алкила или хлористого арила, но снижается выход диалкил(диарил)дихлорсиланов и увеличивается количество продуктов с большим содержанием хлора (SiCl_4 , SiHCl_3 , R SiCl_2). Это объясняется тем, что с повышением температуры ускоряются процессы деструкции. Поэтому прямой синтез органохлорсиланов необходимо вести при возможно меньшей температуре, т. е. при той минимальной температуре, при которой процесс еще протекает

с удовлетворительным выходом целевого продукта. Минимальная температура для синтеза метил-, этил- и фенилхлорсиланов различна. Так, реакция кремния с хлористым этилом в присутствии меди протекает с заметной скоростью уже при 240—260 °С, с хлористым метилом — при 260—280 °С, а с хлорбензолом — лишь при 400—450 °С.

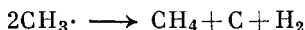
Получение метилхлорсиланов. Механизм этого процесса в настоящее время окончательно не установлен. Однако наиболее вероятным представляется следующий путь образования метилхлорсиланов при каталитическом действии меди на реакцию хлористого метила с кремнием. Предполагается, что кремне-медный сплав состоит либо из двух фаз — свободного кремния и интерметаллического соединения Cu_3Si (η -фаза), либо из ассоциата кремния с медью. В начальной стадии процесса при температуре синтеза хлористый метил взаимодействует с атомом кремния из интерметаллического соединения (или из ассоциата):



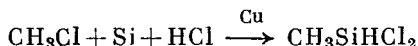
Затем под влиянием выделяющейся активной меди как катализатора начинается взаимодействие между хлористым метилом и свободным кремнием из кремне-медного сплава:



Образующиеся при этих реакциях свободные радикалы претерпевают дальнейшие превращения:



При подаче хлористого водорода в зону реакции образуется метилдихлорсилан по уравнению:



Наряду с реакциями образования диметилдихлорсилана, метилдихлорсилана, метилтрихлорсилана и триметилхлорсилана побочно образуются в различных количествах также трихлорсилан, четыреххлористый кремний, газообразные продукты (водород, метан) и твердый продукт — углерод; образование газообразных и твердых веществ является результатом пиролиза хлористого метила и метильных и метиленовых радикалов. Все эти вещества получают в различных соотношениях в зависимости от вида активатора кремне-медного сплава и количества подаваемого хлористого водорода. Необходимо также отметить, что образование углерода и накопление его в контактной массе является одной из причин снижения активности кремне-медного сплава, повышения температуры синтеза, усиления пиролитических процессов и ухудшения состава реакционной смеси.

Схема производства метилхлорсиланов методом прямого синтеза приведена на рис. 12. В реактор загружают свежеприготовленный кремне-медный сплав, включают электрообогрев и при 200 °С начинают подавать в аппарат азот через подогреватель со скоростью 8—12 м³/ч (на рисунке не показано) для сушки сплава. Температура в реакторе постепенно повышается до 340 °С. При достижении этой температуры подачу азота прекращают и начинают подавать газообразный хлористый метил.

Взаимодействие хлористого метила с кремне-медным сплавом осуществляется в псевдооживленном слое в реакторе 4, выполненном в виде колонны. Ее верхняя расширенная часть 3 служит сепаратором для отделения мелких частиц сплава, увлекаемых потоком. Внутри колонны имеется трубка Фильда 11 с четырьмя ребрами для

лучшего теплообмена; в трубку подается вода для съема выделяющегося тепла. Хлористый метил со склада поступает в емкость 1, охлаждаемую снаружи рассолом, откуда азотом перекачивается в испаритель 2, обогреваемый паром (10 ат). Из испарителя пары хлористого метила через обратный клапан подаются в нижнюю часть реактора. В ходе процесса устанавливаются следующие параметры: температура в испарителе 120—150 °С; температура в нижней части

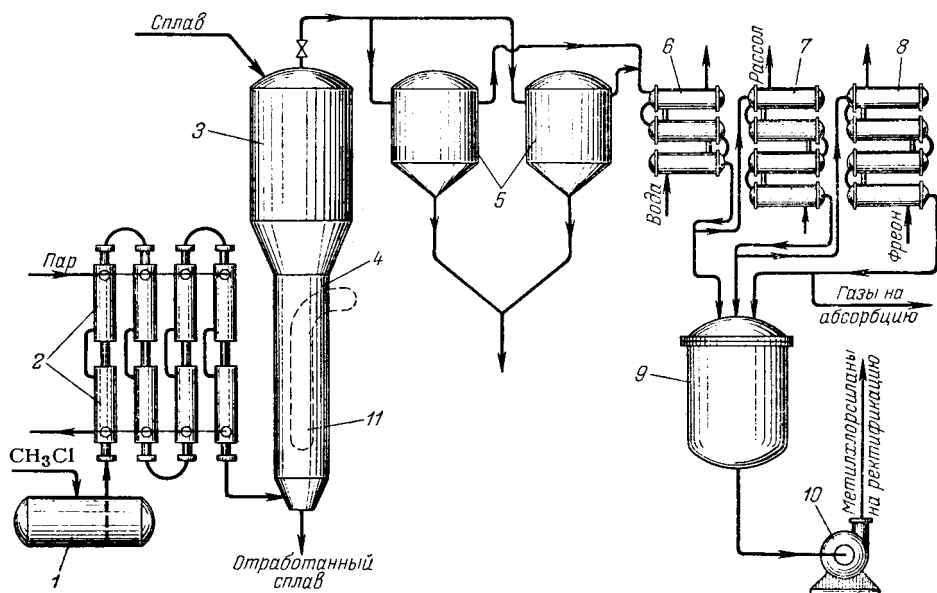


Рис. 12. Схема производства метилхлорсиланов методом прямого синтеза:

1 — емкость; 2 — испаритель; 3 — сепаратор; 4 — реактор; 5 — фильтры; 6, 7, 8 — конденсаторы; 9 — сборник; 10 — центробежный насос; 11 — трубка Филда.

и в середине реактора 320—340 °С; температура вверху реактора 250—300 °С; давление в реакторе 4—5 ат.

Продукты реакции и непрореагировавший хлористый метил поступают в сепаратор 3 и оттуда, пройдя фильтры 5 для очистки от мелких частиц сплава, попадают последовательно в конденсаторы 6, 7 и 8. В конденсаторы подают соответственно воду, рассол (—15 °С) и фреон (—50 °С). Конденсат, представляющий собой смесь метилхлорсиланов (40—70%) и непрореагировавшего хлористого метила (30—60%), собирается в сборнике 9, откуда насосом 10 перекачивается в отделение ректификации. При необходимости увеличить выход метилдихлорсилана в реактор наряду с хлористым метилом подают хлористый водород. Несконденсировавшиеся газы (N_2 , H_2 , CH_4 и др.), так называемые отходящие газы, проходят хлоркальциевую колонну (на схеме не показана) и водяной абсорбер для извле-

чения хлористого метила, нейтрализуются и через огнепреградитель выбрасываются в атмосферу.

Охлажденный отработанный сплав из реактора выгружают в бункер и транспортируют в отделение обжига.

Отгонка непрореагировавшего хлористого метила и ректификация смеси метилхлорсиланов. В результате прямого синтеза метилхлорсиланов образуется конденсат следующего состава: 40—70% метилхлорсиланов и 30—60% хлористого метила (непрореагировавшего).

В некоторых случаях образуются и жидкие продукты термического разложения хлористого метила — 2- и 3-метилпентан, 2-метилгексан, этилиденхлорид. Их появление свидетельствует о неудовлетворительном регулировании температуры процесса.

Сначала из этой смеси отгоняют непрореагировавший хлористый метил, а затем ведут ректификацию конденсата, полученного в процессе прямого синтеза. Ректификацию можно осуществлять на насадочных или тарельчатых колоннах из обычной стали (коррозии аппаратуры не наблюдается, если в систему не попадает влага).

Схема отгонки непрореагировавшего хлористого метила и ректификации смеси метилхлорсиланов приведена на рис. 13. Отгонка осуществляется при избыточном давлении 5—5,5 ат. Из напорной емкости 1 смесь непрерывно поступает в подогреватель 2, откуда при 50—60 °С направляется на питающую тарелку ректификационной колонны 3. В колонне происходит разделение метилхлорсиланов и хлористого метила. Метилхлорсиланы из куба 4 отбираются в сборник 10. Температура в кубе поддерживается в пределах 145—155 °С паром (10 ат), подаваемым в рубашку куба. Хлористый метил конденсируется в дефлегматоре 5, охлаждаемом фреоном (—50 °С), откуда часть хлористого метила возвращается в колонну 3, а остальное количество через холодильник 6 собирается в приемнике 8. Несконденсировавшийся хлористый метил из дефлегматора 5 и холодильника 6 поступает в конденсатор 7, а оттуда сливается в приемник 8 и сборник 9. Отогнанный хлористый метил затем снова воз-

Таблица 4. Средний состав смесей, полученной при синтезе метилхлорсиланов

Продукт	Формула	Т. кип. °С	Средний состав %, %
Трихлорсилан	SiHCl_3	31,8	0,5—1
Диметилхлорсилан	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	38,0	0,5—1
Метилдихлорсилан	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	40,6	3—5
Триметилхлорсилан	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57,3	4—10
Четыреххлористый кремний	SiCl_4	57,7	1—3
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	66,1	10—20
Диметилдихлорсилан	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70,2	50—65
Кубовые остатки	—	> 70,2	5—10

* Средний состав может изменяться в широких пределах в зависимости от условий реакции и промоторов, применяемых для активирования кремне-медного сплава.

вращается на синтез. Отгонка хлористого метила заканчивается, когда при двух последовательных анализах содержание CH_3Cl в кубе будет не более 3%. Кубовый остаток — смесь метилхлорсиланов (состав см. в табл. 4) собирается в сборнике 10.

Первая ступень ректификации. Смесь метилхлорсиланов из сборника 10 периодически перекачивается в напорную емкость 11 первой ступени непрерывной ректификации, а оттуда через подогреватель 12 при 50—65 °С самотеком поступает на питающую тарелку ректификационной колонны 13. Из колонны кубовая жидкость (метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан и кубовый остаток) стекает в куб 14, где поддерживается температура 80—90 °С, и оттуда непрерывно сливается в сборник 22. Пары головной фракции

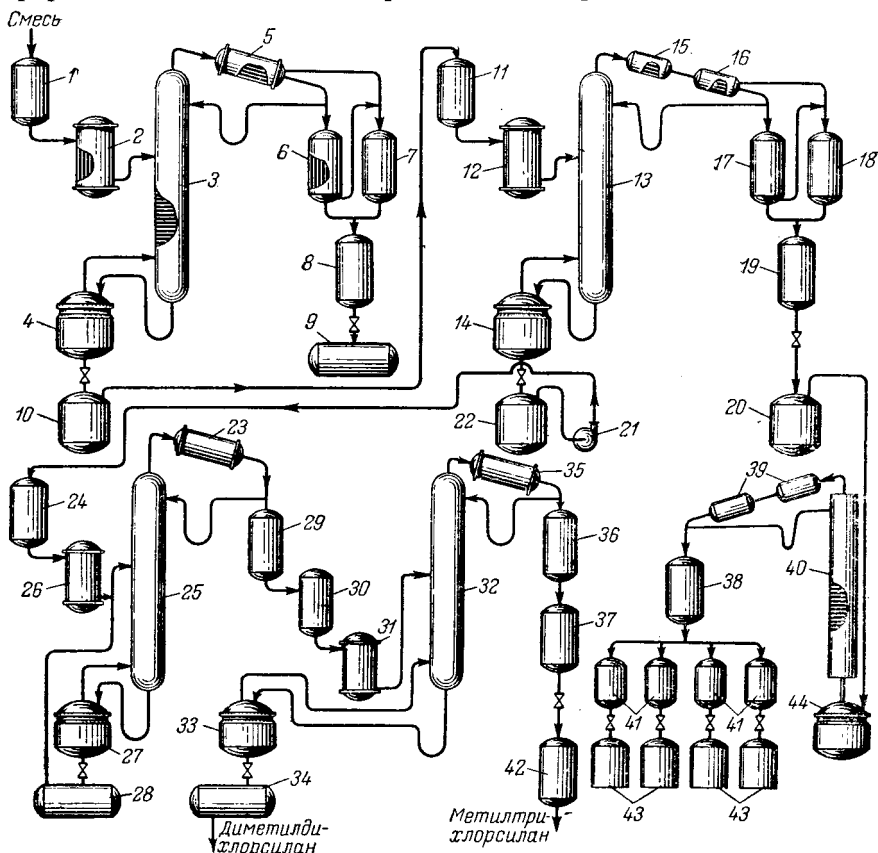


Рис. 13. Схема отгонки непрореагировавшего хлористого метила и ректификации смеси метилхлорсиланов:

1, 11, 24, 30 — напорные емкости; 2, 12, 26, 31 — подогреватели; 3, 13, 25, 32, 40 — ректификационные колонны; 4, 14, 27, 33, 44 — кубы ректификационных колонн; 5, 15, 16, 23, 35, 39 — дефлегматоры; 6, 7, 17, 18, 29, 36, 38 — холодильники-конденсаторы; 8, 19, 37, 41 — приемники; 9, 10, 20, 22, 28, 34, 42, 43 — сборники; 21 — центробежный насос.

с температурой до 58 °С, состоящие из остатков хлористого метила, ди- и трихлорсилана, диметилхлорсилана, метилдихлорсилана и азетропной смеси четыреххлористого кремния и триметилхлорсилана, после колонны поступают в дефлегматор 15, охлаждаемый водой, и в дефлегматор 16, охлаждаемый рассолом (—15 °С). Затем через холодильник 17 конденсат собирается в приемнике 19. Легколетучие продукты, не сконденсировавшиеся в дефлегматорах 15 и 16, поступают в конденсатор 18, охлаждаемый фреоном (—50 °С), где они конденсируются, и также стекают у приемник 19. По мере накопления конденсат из приемника 19 передавливается в сборник 20.

Вторая ступень ректификации. Из сборника 22 смесь, состоящая из 25—35% метилтрихлорсилана, 46—60% диметилдихлорсилана и 20—25% высококипящего кубового остатка, насосом 21 перекачивается в напорную емкость 24 на вторую ступень непрерывной ректификации. Из этой емкости смесь поступает в подогреватель 26, откуда при 60—65 °С подается на питающую тарелку ректификационной колонны 25. Там в виде кубовой жидкости выделяется высококипящий остаток, содержащий до 10% диметилдихлорсилана. Этот остаток сливается из куба 27 в сборник 28 и снова поступает на ректификацию, а смесь паров метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, пройдя колонну 25, поступает при ~70 °С в дефлегматор 23. Из дефлегматора часть конденсата возвращается на орошение колонны, а остальное количество попадает через холодильник 29 в напорную емкость 30 третьей ступени ректификации.

Третья ступень ректификации. Смесь, состоящая из 25—40% метилтрихлорсилана и 60—75% диметилдихлорсилана, из напорной емкости 30 через подогреватель 31 при 70—75 °С поступает на питающую тарелку ректификационной колонны 32. Диметилдихлорсилан в виде кубовой жидкости стекает в куб 33, где поддерживается температура 85—90 °С, а оттуда сливается в сборник 34. Пары метилтрихлорсилана из колонны поступают при 65—67 °С в дефлегматор 35. Часть конденсата возвращается оттуда на орошение колонны, а остальное количество через холодильник 36 собирается в приемнике 37 и по мере накопления метилтрихлорсилана сливается в сборник 42.

Разделение головных фракций. Сырьем для ректификации служит головная фракция, полученная на первой ступени непрерывной ректификации метилхлорсиланов. Головная фракция из сборника 20 самотеком поступает в куб 44. Температура в кубе в начале процесса поддерживается 60—70 °С, а в конце — от 90 до 95 °С. Пары из куба поднимаются вверх по колонне 40 и поступают в дефлегматоры 39, охлаждаемые водой и рассолом (—15 °С), откуда часть конденсата в виде флегмы возвращается на орошение колонны 40, а остальное количество через холодильник 38 собирается в приемниках 41 и далее поступает в сборники 43.

Температура паров в верхней части колонны 40 составляет 31—35 °С при отгонке трихлорсилана, 38—44 °С при отгонке метилди-

хлорсилана, 53—57 °С при отгонке азеотропной смеси четыреххлористого кремния и триметилхлорсилана, 58—60 °С при отгонке триметилхлорсилана.

Во время ректификации метилхлорсиланов следует иметь в виду, что они легко гидролизуются даже под действием влаги воздуха, а образующийся при гидролизе хлористый водород вызывает коррозию аппаратуры. Поэтому вся аппаратура и коммуникации должны быть совершенно сухими, а полученные продукты следует собирать, разделять и транспортировать в отсутствие влаги. При соблюдении этих условий всю аппаратуру можно изготавливать из обыкновенной стали.

Разделение метилхлорсиланов очень затруднено вследствие близости температур кипения некоторых из них. Особенно трудно выделить чистый диметилдихлорсилан (т. кип. 70,2 °С), в котором отсутствовал бы метилтрихлорсилан (т. кип. 66,1 °С), так как разность температур кипения у этих веществ составляет всего 4,1 °С. Известно, что при разгонке существует определенная зависимость между числом теоретических тарелок и разностью температур кипения компонентов (табл. 5). Исходя из данных табл. 5, для точной разгонки и полного отделения метилтрихлорсилана от диметилдихлорсилана требуется ректификационная колонна с эффективностью 60—80 теоретических тарелок.

Таблица 5. Зависимость числа теоретических тарелок при разгонке от разности температур кипения компонентов

Разность температур кипения, °С	Необходимое число теоретических тарелок		Разность температур кипения, °С	Необходимое число теоретических тарелок	
	обычная разгонка	точная разгонка		обычная разгонка	точная разгонка
30	5	8	5	38	50
20	9	18	4	50	65
10	17	22	3	70	80
7	25	35	2,5	—	100
6	30	42	2	100	150

Примечание. При обычной разгонке дистиллят должен иметь 99%-ную чистоту при остатке в кубе более 10% летучего компонента или 90%-ную чистоту при содержании в кубе не более 1% летучего компонента. При точной разгонке чистота дистиллята возрастает соответственно до 99,9% и 99%.

Что же касается разделения триметилхлорсилана (т. кип. 57,3 °С) и четыреххлористого кремния (т. кип. 57,7 °С), эта задача очень сложна, так как они образуют азеотропную смесь, которую разделить простой ректификацией невозможно. Разделение может быть осуществлено лишь с помощью физических (например, азео-

тропная ректификация) или химических методов (гидролиз, этерификация).

При использовании метода азеотропной ректификации для разделения указанной смеси применяются вспомогательные органические вещества — ацетонитрил CH_3CN (т. кип. $81,5^\circ\text{C}$) или акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (т. кип. 79°C), которые образуют с четыреххлористым кремнием и триметилхлорсиланом азеотропные смеси с различными температурами кипения.

Для ацетонитрила: $90,6\% \text{SiCl}_4 + 9,4\% \text{CH}_3\text{CN}$ (т. кип. $49,1^\circ\text{C}$) и $92,6\% (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + 7,4\% \text{CH}_3\text{CN}$ (т. кип. $56,5^\circ\text{C}$).

Для акрилонитрила: $11\% \text{CH}_2=\text{CHCN} + 89\% \text{SiCl}_4$ (т. кип. $51,2^\circ\text{C}$) и $7\% \text{CH}_2=\text{CHCN} + 93\% (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (т. кип. 57°C).

Ацетонитрил более пригоден для разделения, чем акрилонитрил, так как азеотропные смеси, образуемые ацетонитрилом, по температуре кипения больше отличаются от хлорсиланов, а при отстаивании азеотропная смесь четыреххлористого кремния с ацетонитрилом расслаивается. Верхний слой при 25°C примерно на 70% состоит из ацетонитрила, а в нижнем имеется только 2,7% CH_3CN . Это дает возможность выделить почти чистый четыреххлористый кремний из нижнего слоя (в SiCl_4 остается всего 0,5% CH_3CN). Для разделения вспомогательной азеотропной смеси $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_3\text{CN}$ можно применять ректификационные колонны с эффективностью 30—60 теоретических тарелок. Верхний слой вспомогательной смеси с более высоким содержанием ацетонитрила служит флегмой, омывающей колонну. Триметилхлорсилан получается чистым или, если применяется избыток ацетонитрила, в виде азеотропной смеси с ацетонитрилом. После отгонки азеотропной смеси $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_3\text{CN}$ из нижнего слоя, на 70% состоящего из SiCl_4 , выделяют четыреххлористый кремний.

Разделение азеотропных смесей можно проводить и на непрерывно действующих колоннах (рис. 14). Азеотропная смесь

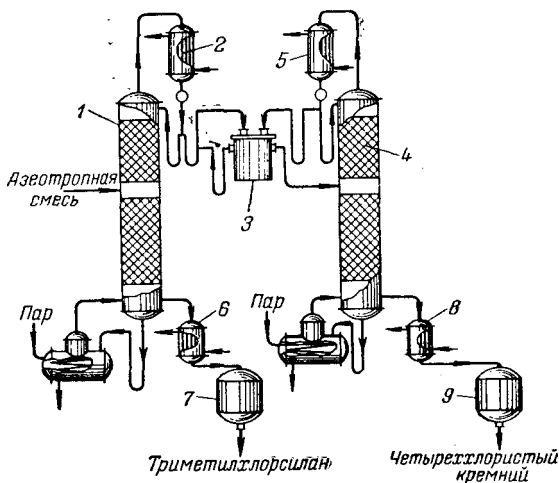


Рис. 14. Схема непрерывного разделения азеотропной смеси триметилхлорсилана и четыреххлористого кремния, содержащей ацетонитрил:

1 — колонна для выделения триметилхлорсилана; 2, 5, 6, 8 — холодильники; 3 — флорентийский сосуд; 4 — колонна для выделения четыреххлористого кремния; 7, 9 — сборники.

$\text{SiCl}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, содержащая ацетонитрил, подается в среднюю часть первой колонны 1. Из нижней части колонны отбирается триметилхлорсилан, который через холодильник 6 поступает в сборник 7; дистиллят из колонны через холодильник 2 частично возвращается в колонну в виде флегмы, а частично направляется во флорентийский сосуд 3 для расслаивания. Верхний слой, примерно на $\frac{2}{3}$ состоящий из ацетонитрила, возвращается в колонну 1 в виде флегмы; нижний слой служит питанием второй колонны 4. Часть дистиллята из колонны 4 через холодильник 5 возвращается в колонну (флегма),

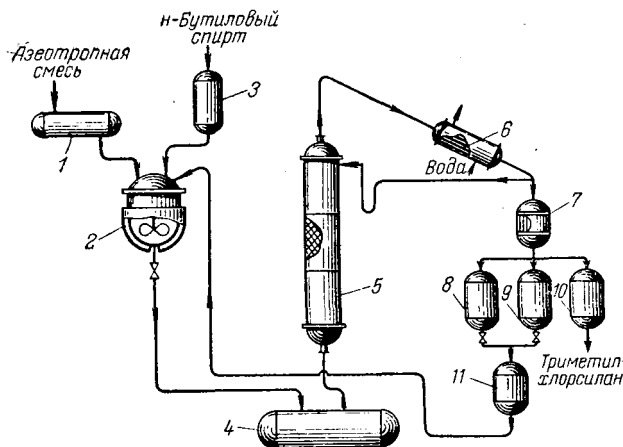
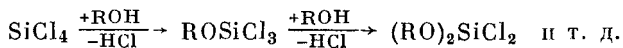


Рис. 15. Схема разделения азеотропной смеси триметилхлорсилана и четыреххлористого кремния с помощью *n*-бутилового спирта:

1 — емкость; 2 — реактор; 3 — мерник; 4 — куб ректификационной колонны; 5 — ректификационная колонна; 6 — дефлегматор; 7 — холодильник; 8, 9, 10 — приемники; 11 — сборник.

а основное количество тоже направляется на расслаивание в сосуд 3. Из нижней части колонны 4 чистый четыреххлористый кремний через холодильник 8 собирается в сборнике 9.

Из химических методов разделения азеотропной смеси четыреххлористого кремния с триметилхлорсиланом наиболее удобным является этерификация. Этот метод основан на разной активности компонентов в реакциях частичной этерификации спиртами или фенолами. В первую очередь со спиртами или фенолами взаимодействует четыреххлористый кремний с образованием в конечном счете тетраалокси- или тетраароксисиланов:



Триметилхлорсилан реагирует со спиртами или фенолами значительно медленнее, а при определенных количествах спирта (или фенола) в реакцию вообще не вступает. Метиловый спирт для разделения азеотропной смеси непригоден, так как в этом случае активно протекает побочная реакция между метиловым спиртом и выделяющимся хлористым водородом:



Образующаяся вода гидролизует продукты реакции, и поэтому выходы их очень низки. Кроме того, метоксисиланы, получаемые в случае метилового спирта, весьма токсичны. Поэтому при разделении азеотропной смеси триметилхлорсилана и четыреххлористого кремния удобнее пользоваться *n*-бутиловым, изобутиловым или этиловым спиртом. Чистый триметилхлорсилан затем выделяют из продуктов этерификации на насадочной колонне эффективностью 8—10 теоретических тарелок при использовании бутиловых спиртов или на колонне эффективностью 20—25 теоретических тарелок — в случае этилового спирта.

На рис. 15 приведена принципиальная схема разделения азеотропной смеси $\text{SiCl}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ с помощью *n*-бутилового спирта. Азеотропную смесь из емкости 1 загружают в реактор 2, снабженный мешалкой и пароводяной рубашкой. Затем включают мешалку и из мерника 3 подают *n*-бутиловый спирт с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 50 °С. Процесс контролируют по содержанию хлора в отгоне (до 65 °С) — при 38—42% хлора этерификация заканчивается. После этого смесь из реактора 2 сливают в куб 4 насадочной колонны 5 периодического действия. Куб подогревают паром (4—5 ат) и начинают ректификацию.

Таблица 6. Технические показатели метилхлорсиланов

Продукт	Внешний вид	Температурный интервал отгонки основной фракции при 760 мм рт. ст., °С	Содержание, %			d_4^{20}
			основной фракции, не менее	хлора	головной фракции	
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ CH_3SiCl_3 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ сорт А сорт Б	Прозрачные жидкости, бесцветные или окрашенные (от светло-желтого до темно-коричневого цвета) с допустимым наличием незначительного осадка	40—44	95	60,5—63,0	До 40 °С отсутствие	—
		65—67	96	69,8—71,2	До 67 °С	1,252—1,272
		67—70,3	97	Не более 58	отсутствие	—
		56—58	93	31,0—33,2	—	0,856—0,860
		56—58	90	29,5—33,3	—	0,860—0,862
Кубовые остатки метилхлорсиланов	Прозрачная жидкость от светло-коричневого цвета	—	—	35—65	До 70,3 °С — не более 3%	1,100—1,240

Пары продукта из колонны 5 поступают в дефлегматор 6, охлаждаемый водой. Часть конденсата служит орошением колонны 5, а остальное количество поступает через холодильник 7 в приемники 8, 9 и 10. Головная фракция (до 56 °С) и последняя фракция (выше 58 °С) отбираются соответственно в приемники 8 и 9, а промежуточная фракция — целевая, состоящая в основном из триметилхлорсилана с содержанием хлора <33,2% (т. кип. 56—58 °С), отбирается в приемник 10. Фракции из приемников 8 и 9 собираются затем в сборнике 11 и оттуда возвращаются в реактор 2 на повторную этерификацию. Этим методом удается выделить чистый триметилхлорсилан с выходом около 80%.

Метилхлорсиланы представляют собой прозрачные, бесцветные, легкоподвижные жидкости, дымящие на воздухе. Они очень легко гидролизуются водой и влагой воздуха. Обладают резким специфическим запахом, свойственным хлорангидридам. Хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Технические метилхлорсиланы должны удовлетворять требованиям, приведенным в табл. 6.

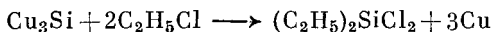
Метилхлорсиланы широко применяются в производстве различных кремнийорганических олигомеров и полимеров. Так, диметилдихлорсилан используется в производстве кремнийорганических жидкостей, эластомеров и полимеров для лаков и пластиков. Метилтрихлорсилан используется для изготовления кремнийорганических пластиков и лаков, метилдихлорсилан и триметилхлорсилан — в производстве различных кремнийорганических жидкостей. Кроме того, метилдихлорсилан является сырьем для получения кремнийорганических мономеров с разными органическими радикалами у атома кремния (например, метилфенилдихлорсилана, метилвинилдихлорсилана, метилаллилдихлорсилана, метилнонилдихлорсилана и др.). Кубовые остатки в смеси с метилдихлорсиланом применяются для приготовления кремнийорганических гидрофобизирующих жидкостей.

Некоторые физико-химические свойства метилхлорсиланов приведены в табл. 7.

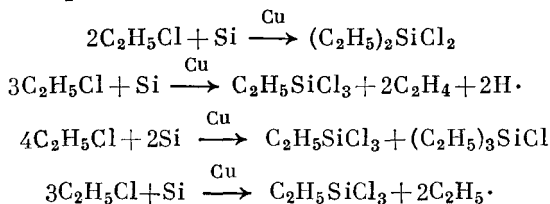
Таблица 7. Физико-химические свойства метилхлорсиланов

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	40,6	—93,0	1,1050	1,4000
CH_3SiCl_3	66,1	—77,8	1,2769	1,4124
$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	38,0	—11,0	0,8660	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70,2	—86,0	1,0715	1,4002
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57,3	—57,7	0,8581	1,3888

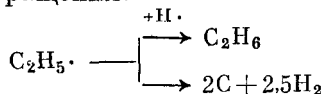
Получение этилхлорсиланов. Процесс получения этилхлорсиланов по реакции хлористого этила с кремнием при каталитическом действии меди протекает очень сложно, и механизм этого процесса тоже окончательно не установлен. Однако, как и в случае синтеза метилхлорсиланов, наиболее вероятным для образования этилхлорсиланов является механизм, в котором ответственным за реакцию прямого синтеза этилхлорсиланов является либо интерметаллическое соединение Cu_3Si , либо ассоциат кремния с медью, содержащийся в кремне-медном сплаве. На первой стадии при температуре синтеза Cu_3Si вступает в реакцию с хлористым этилом



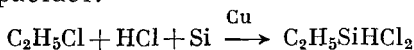
а в дальнейшем под влиянием выделяющейся активной меди начинается взаимодействие хлористого этила и свободного кремния, находящегося в кремне-медном сплаве:



Образующиеся в ходе реакции свободные радикалы претерпевают дальнейшие превращения:



При введении хлористого водорода в зону реакции выход этилди-хлорсилана возрастает:



Кроме указанных продуктов, в результате побочных реакций образуются в тех или иных количествах трихлорсилан, четыреххлористый кремний, а также газообразные вещества (водород, этилен, этан) и углерод.

Принципиальная схема производства этилхлорсиланов методом прямого синтеза аналогична схеме производства метилхлорсиланов, приведенной на рис. 12 (стр. 46). После загрузки в реактор кремне-медного сплава включают электрообогрев и при достижении температуры 200°C начинают подавать азот через подогреватель. Таким образом сплав сушат в течение 5—6 ч, а затем повышают температуру до 300°C . Синтез ведут при $300\text{—}400^\circ\text{C}$ и 4—5 ат.

В результате синтеза образуется смесь 60—80% этилхлорсиланов и 20—40% непрореагировавшего хлористого этила. Эта смесь (конденсат) поступает далее на ректификацию. Схема отгонки непрореагировавшего хлористого этила и ректификации этилхлорсиланов

Таблица 8. Средний состав смесей, полученной при синтезе этилхлорсиланов

Продукт	Формула	Т. кип., °C	Средний состав *, %
Хлористый этил (непрореагировавший) . .	C_2H_5Cl	12,5	1—2
Трихлорсилан	$SiHCl_3$	31,8	3—5
Четыреххлористый кремний	$SiCl_4$	57,7	7—10
Этилдихлорсилан	$C_2H_5SiHCl_2$	75,0	15—25
Этилтрихлорсилан	$C_2H_5SiCl_3$	98,8	15—25
Диэтилхлорсилан	$(C_2H_5)_2SiHCl$	99,2	5—7
Диэтилдихлорсилан	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	129,0	35—40
Триэтилхлорсилан	$(C_2H_5)_3SiCl$	143,0	3—5
Кубовые остатки	—	> 143,0	6—8

* Средний состав может изменяться в широких пределах в зависимости от условий реакции и промоторов, применяемых для активирования кремне-медного сплава.

аналогична схеме, приведенной на рис. 13 (стр. 48). После отгонки непрореагировавшего хлористого этила при 2—2,5 ат смесь этилхлорсиланов (табл. 8) подвергается ректификации.

На питающую тарелку ректификационной колонны смесь поступает при 60—70 °C. Ректификация этилхлорсиланов, как и метилхлорсиланов, ведется ступенчато. На первой ступени отгоняется головная фракция, состоящая из трихлорсилана, четыреххлористого кремния и остатков непрореагировавшего хлористого этила. На второй ступени отгоняется этилдихлорсилан при температуре в кубе 80—90 °C (в начале отгонки) и 130—135 °C (в конце отгонки). На третьей ступени при температуре в кубе 130 °C (в начале отгонки) и 180 °C (в конце отгонки) выделяют этилтрихлорсилан и диэтилдихлорсилан. Четвертая ступень ректификации предназначена для выделения триэтилхлорсилана из кубовых остатков; температура в кубе при этом должна быть 180—200 °C.

Этилхлорсиланы представляют собой легкоподвижные бесцветные жидкости со специфическим запахом хлорангидридов. Легко гидролизуются водой и влагой воздуха, дымят на воздухе. Растворимы в органических растворителях.

Технические этилхлорсиланы должны удовлетворять показателям, приведенным в табл. 9.

Этилхлорсиланы применяются для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров. Так, этилтрихлорсилан и диэтилдихлорсилан используются для получения полиэтилфенилсилоксанов для лаков. Диэтилдихлорсилан применяется для получения этилсилоксановых жидкостей и эластомеров. Этилдихлорсилан и кубовые остатки используются для приготовления гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей. Кроме того, этилдихлор-

Таблица 9. Технические показатели этилхлорсиланов

Продукт	Внешний вид	Температурный интервал отгонки основной фракции при 760 мм рт. ст. °C	Содержание, %		d_4^{20}
			основной фракции, не менее	хлора	
$C_2H_5SiHCl_2$	Прозрачные жидкости, бесцветные или слабо-желтые	74—76	92	54,45—55,65	1,089—1,097
$C_2H_5SiCl_3$		95—102	90	62,0—65,1	—
$(C_2H_5)_2SiCl_2$		125—132	95	45,0—46,3	1,053—1,067
сорт А	Прозрачная коричневая жидкость	125—132	90	44,0—46,3	—
сорт Б		—	Отсутствие $(C_2H_5)_2SiCl_2$	43,0—45,0	1,150—1,300
Кубовые остатки этилхлорсиланов		—	—	—	—

силан может быть использован для получения кремнийорганических мономеров с разными органическими радикалами у атома кремния, например этилфенилдихлорсилана, этилвинилдихлорсилана и др.

Некоторые физико-химические свойства этилхлорсиланов приведены в табл. 10.

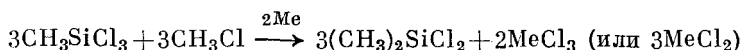
Таблица 10. Физико-химические свойства этилхлорсиланов

Соединение	Т. кип., °C	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$C_2H_5SiHCl_2$	75,0	—107,0	1,0887	1,4160
$C_2H_5SiCl_3$	98,8	—105,6	1,2338	1,4254
$(C_2H_5)_2SiHCl$	99,2	—	0,8880	1,4183
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	129,0	—96,5	1,0517	1,4315
$(C_2H_5)_3SiCl$	143,0	—	0,8970	1,4315

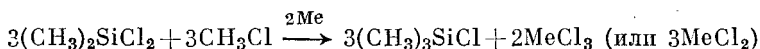
Как указано выше, при прямом синтезе метил- и этилхлорсиланов образуется целая гамма продуктов. Очень ценными соединениями являются дифункциональные (диметил- и диэтилдихлорсилан) и монофункциональные (триметил- и триэтилхлорсилан). Однако выход их, особенно монофункциональных соединений, невелик. Одним из путей повышения степени алкилирования метил- и этилхлорсиланов является замещение атомов хлора у кремния при повышенной температуре (300—450 °C) органическим радикалом. Этот метод основан на взаимодействии алкилхлорсиланов с хлористыми алкилами в присутствии более электроположительных, чем кремний,

металлов (например, алюминия или цинка), которые при повышенной температуре способны образовывать с алкилгалогенидами металлоорганические соединения. Поскольку эта реакция протекает в паровой фазе, метод алкилирования алкилхлорсиланов алкилгалогенидами называется парофазным методом синтеза алкилхлорсиланов.

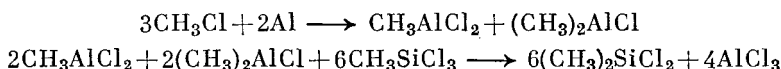
Получение алкилхлорсиланов парофазным методом. Алкилирование метилтрихлорсилана хлористым метилом парофазным методом протекает по реакции:



где Me—Al или Zn. Однако при таких условиях реакция метилирования метилтрихлорсилана протекает более глубоко и наряду с диметилдихлорсиланом образуется также триметилхлорсилан:



Процесс алкилирования алкилхлорсиланов, по-видимому, подчиняется следующему механизму: алкилгалогенид при 300—450 °C реагирует с металлом и образует металлоорганическое соединение, а оно тут же реагирует с алкилхлорсиланом:



На рис. 16 приведена схема пилотной установки по синтезу алкилхлорсиланов парофазным методом. Алкилирование алкилхлорсиланов можно проводить в контактной металлической трубе 6, обогреваемой в электрической печи 5. В алкилатор 4 из мерника 3 подают необходимое количество алкилхлорсилана, а реакционную трубу 6 заполняют алюминием или цинком. Затем нагревают алкилхлорсилан в аппарате 4 до температуры кипения и при этой температуре через испаритель 2 по барботеру начинают подавать хлористый алкил из емкости 1. Газообразный хлористый алкил увлекает пары алкилхлорсилана из алкилатора в контактную трубу 6, где выдерживается температура 300—450 °C. Нужное соотношение хлористого алкила и алкилхлорсилана поддерживают, регулируя температуру в аппарате 4.

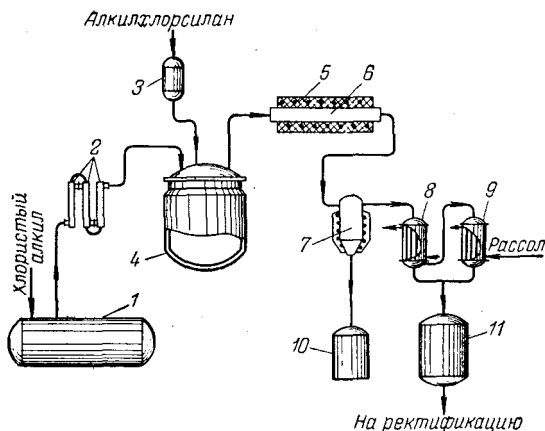
Образующиеся в реакционной зоне продукты поступают в сепаратор 7 (температура в нем 100 °C). Здесь хлористый алюминий (или хлористый цинк) отделяется и собирается в сборнике 10, а газообразные продукты направляются последовательно в конденсаторы 8 и 9, охлаждаемые рассолом соответственно до —15 и —45 °C, в виде конденсата собираются в сборнике 11. Оттуда конденсат поступает на ректификацию.

О парофазном методе алкилирования алкилхлорсиланов можно судить, например, по следующим данным. При пропускании экви-

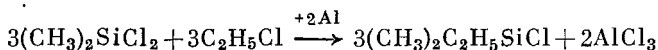
мольных количеств метилтрихлорсилана и хлористого метила над алюминием при 450 °С образуется конденсат, содержащий около 21% триметилхлорсилана, 11% диметилдихлорсилана и следы метилдихлорсилана. При метилировании диметилдихлорсилана хлористым метилом путем подбора соответствующих условий можно получить до 50% триметилхлорсилана.

Рис. 16. Схема пилотной установки для синтеза алкилхлорсиланов парофазным методом:

1 — емкость; 2 — испаритель; 3 — мерник; 4 — аппарат для алкилирования; 5 — электрическая печь; 6 — контактная труба; 7 — сепаратор; 8, 9 — конденсаторы; 10, 11 — сборники.



Парофазным методом можно получить и алкилхлорсиланы с разными радикалами у атома кремния. Так, пропуская эквимольную смесь диметилдихлорсилана и хлористого этила над алюминием при 350—400 °С, можно получить диметилэтилхлорсилан:

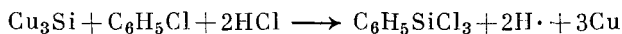


Однако парофазный метод непригоден для метилирования четыреххлористого кремния и триалкилхлорсиланов, так как эти соединения метилируются с трудом и выход соответствующих алкилхлорсиланов незначителен.

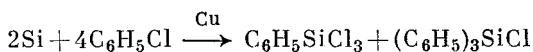
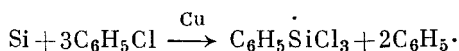
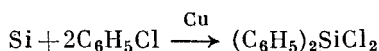
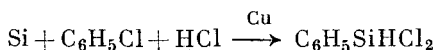
Говоря в целом о парофазном методе получения алкилхлорсиланов, необходимо указать на следующие его недостатки: получение триалкилхлорсиланов и диалкилдихлорсиланов алкилированием алкилтрихлорсиланов даже в лабораторных условиях протекает с небольшими выходами целевых продуктов и требует высоких температур и, кроме того, при этом процессе нужна специальная аппаратура для улавливания хлористого алюминия. Поэтому парофазный метод вряд ли применим для производства триалкилхлорсиланов и диалкилдихлорсиланов в больших масштабах и пригоден лишь для опытно-промышленного получения этих веществ.

Получение фенилхлорсиланов. Процесс получения фенилхлорсиланов по реакции хлорбензола с кремнием при каталитическом

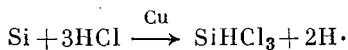
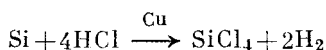
действию меди, так же как и в случае метил- и этилхлорсиланов, протекает очень сложно. В отличие от указанных процессов, прямой синтез фенилхлорсиланов осуществляется при более высоких температурах (500—650 °C), прежде всего из-за высокой температуры диссоциации хлорбензола. Механизм процесса получения фенилхлорсиланов окончательно тоже не установлен, но, как и в случае метил- и этилхлорсиланов, наиболее вероятным является первоначальное взаимодействие присутствующего в кремне-медном сплаве интерметаллического соединения Cu_3Si (либо ассоциата кремния с медью) с хлорбензолом. Для интенсификации и увеличения выхода целевого продукта на реакцию наряду с хлорбензолом подают и хлористый водород:



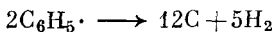
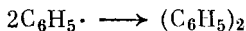
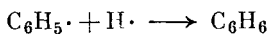
Выделяющаяся активная медь катализирует далее процесс прямого синтеза фенилхлорсиланов:



Кремний может вступать в реакцию и с хлористым водородом с образованием четыреххлористого кремния и трихлорсилана:



Кроме того, образующиеся при реакции хлорбензола с кремнием свободные фенильные радикалы способны претерпевать ряд превращений:



Таким образом, в результате прямого синтеза фенилхлорсиланов образуется сложная смесь, в которой наряду с фенилтрихлорсиланом, дифенилдихлорсиланом, фенилдихлорсиланом и трифенилхлорсиланом содержатся также четыреххлористый кремний, трихлорсилан, бензол, твердые продукты (дифенил и углерод) и газообразный продукт — водород. Необходимо иметь в виду, что при получении фенилхлорсиланов нужно применять кремний с минимальной при-

месью алюминия, ибо образующийся хлористый алюминий способствует отщеплению фенильной группы у фенилхлорсиланов при повышенной температуре. Вредному действию хлористого алюминия препятствует добавление к контактной массе солей металлов, дающих с хлористым алюминием нелетучий и неакционноспособный комплекс.

Технологическая схема прямого синтеза фенилхлорсиланов аналогична технологической схеме для синтеза метилхлорсиланов, приведенной на рис. 12 (стр. 46). В синтезе фенилхлорсиланов можно применять смесь свежеприготовленного и отработанного (после синтеза метил- или этилхлорсиланов) кремне-медного сплава в соотношении 1 : 1. Но отработанный сплав зауглерожен (содержит 4—20% С), что резко снижает его активность. Поэтому отработанный сплав следует предварительно активировать — обжигать в специальных печах для выжигания углерода и остатков продуктов синтеза. При обжиге углерод взаимодействует с кислородом воздуха, превращаясь в летучую двуокись углерода.

Технологическая схема обжига отработанного кремне-медного сплава приведена на рис. 17. Обжиг можно осуществлять в печи 5, состоящей из трех горизонтальных трубчатых секций, расположенных одна над другой и снабженных шнеками. Все секции оборудованы электрообогревом. Изнутри печь футерована огнеупорным кирпичом. Отработанный сплав пневмотранспортом подается в монжус 1, установленный на весах. Из монжуса сплав азотом перекачивается в расходный бункер 2, откуда через питатель 4 подается в верхнюю секцию печи 5. Отработанный азот из расходного бункера через фильтр 3 выбрасывается в атмосферу. Обжиг ведется при температуре в печи 400—700 °С за счет электрообогрева и тепла, выделяющегося при сгорании углерода в присутствии кислорода воздуха (воздух засасывается в печь через вентилятор 6).

Сплав, проходя сверху вниз через все секции печи, регенерируется и непрерывно сыпается из нижней секции в бункер 9, охлаждаемый воздухом. Из этого бункера регенерированный сплав

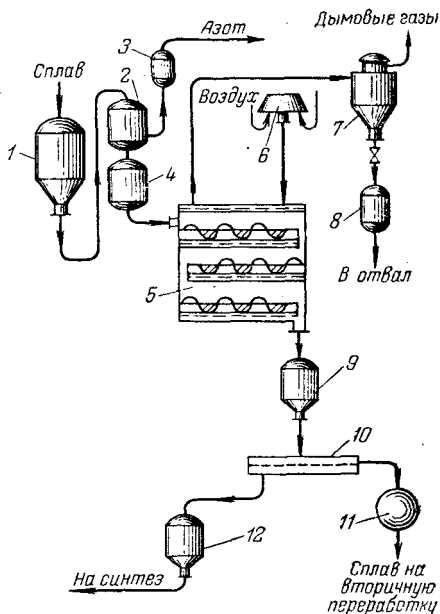


Рис. 17. Схема обжига отработанного кремне-медного сплава:

1 — монжус; 2, 8, 9, 12 — бункеры; 3 — фильтр; 4 — питатель; 5 — печь; 6 — вентилятор; 7 — циклон; 10 — сито; 11 — бачок.

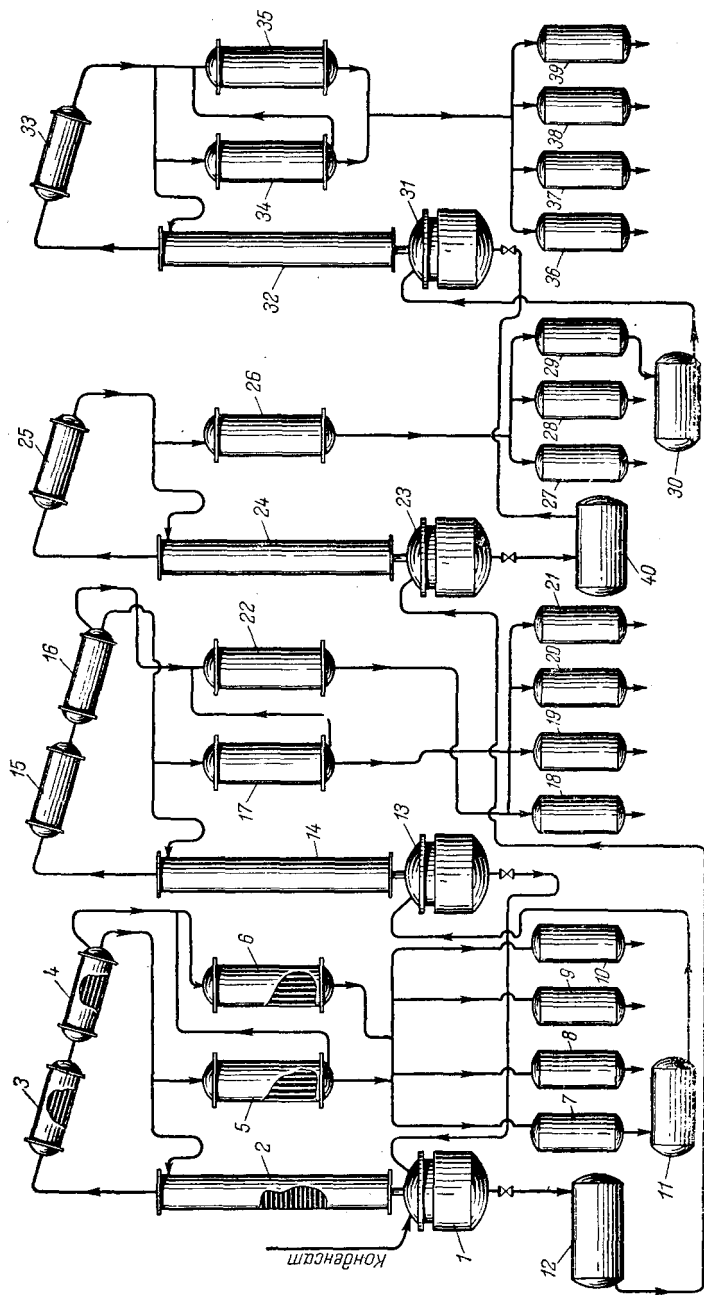


Рис. 18. Схема ректификации Фенилхлорсиланов:

1, 13, 23, 31 — кубы ректификационных колонн; 2, 14, 24, 32 — ректификационные колонны; 3, 4, 15, 16, 25, 33 — дефлегматоры; 5, 6, 17, 25, 26, 34, 35 — холодильники; 7, 8, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 27, 28, 29, 36, 37, 38, 39 — приемники; 11, 12, 30 — хранилища; 40 — промежуточная емкость.

поступает на сито 10, где разделяется на две фракции. Фракция, прошедшая через сито, сыпается в бункер 12, взвешивается на весах и в смеси со свежеприготовленным сплавом поступает на синтез фенилхлорсиланов, а фракция, не прошедшая через сито, переходит в бачки 11 и отправляется на заводы вторичной переработки металлов. Отсасываемые из печи дымовые газы с унесенной пылью поступают в циклон 7, где очищаются от пыли, и выбрасываются в атмосферу; пыль из циклона выгружают в бункер 8 и вывозят.

Таким же способом можно обжигать и кремне-медный сплав после синтеза фенилхлорсиланов; затем этот сплав можно направлять на заводы вторичной переработки металлов для извлечения меди.

Кремне-медный сплав (смесь свежеприготовленного и регенерированного в соотношении 1 : 1) поступает в реактор 4 (см. рис. 12, стр. 46). Включают электрообогрев реактора и при 200 °C для осушки сплава через него пропускают азот со скоростью 12—15 м³/ч в течение 5—8 ч; температура при этом постепенно повышается. При 550 °C подачу азота прекращают, а из испарителя 2 начинают подавать хлорбензол и хлористый водород. Синтез фенилхлорсиланов ведут при следующих параметрах: температура в испарителе не ниже 120 °C; температура в реакторе 550—620 °C; избыточное давление в испарителе и реакторе до 0,7 ат.

В результате прямого синтеза фенилхлорсиланов образуется конденсат, средний состав которого приведен в табл. 11. Этот конденсат подвергают ректификации. Для выделения чистого фенилтрихлорсилана и других продуктов прямого синтеза применяется многоступенчатая ректификация, принципиальная схема которой приведена на рис. 18.

Первая ступень ректификации. 1. Выделение головной фракции. Конденсат, полученный при синтезе фенилхлорсиланов, загружается

Таблица 11. Средний состав смеси, полученной при синтезе фенилхлорсиланов

Продукт	Формула	Т. кип., °C	Средний состав *, %
Трихлорсилан	SiHCl ₃	31,8	3—5
Четыреххлористый кремний	SiCl ₄	57,7	4—10
Бензол	C ₆ H ₆	79,0	3—7
Хлорбензол (непрореагировавший)	C ₆ H ₅ Cl	132,0	12—18
Фенилдихлорсилан	C ₆ H ₅ SiHCl ₂	184,0	5—12
Фенилтрихлорсилан	C ₆ H ₅ SiCl ₃	201,5	35—40
Кубовые остатки (дифенилдихлорсилан, трифенилхлорсилан, дифенил и др.)	—	>201,5	7—12

* Средний состав, как и в случае синтеза метил- и этилхлорсиланов, может изменяться в широких пределах в зависимости от условий реакции и промоторов, применяемых для активирования кремне-медного сплава.

в куб 1, обогреваемый паром (до 10 ат), подаваемым в змеевик. Пары из куба проходят ректификационную колонну 2 и поступают в дефлегматор 3, охлаждаемый водой, и дефлегматор 4, охлаждаемый рассолом (-15°C). Основная часть сконденсировавшихся паров в виде флегмы возвращается в колонну, а оставшееся количество поступает в водяной холодильник 5. Несконденсировавшиеся в дефлегматоре 4 пары направляются в холодильник 6, охлаждаемый рассолом (-40°C). Конденсат из холодильников 5 и 6 поступает в приемники 7, 8, 9 и 10.

При достижении температуры верха колонны 31°C отбирается головная фракция I (до 67°C) в приемник 7, откуда она поступает в хранилище 11 и по мере накопления направляется в куб 13 на последующую ректификацию.

Фракция II (смесь четыреххлористого кремния и бензола) при температуре верха колонны $67-80^{\circ}\text{C}$ отбирается в приемник 8.

Фракция III, состоящая в основном из бензола, при температуре верха колонны $80-84^{\circ}\text{C}$ отбирается в приемник 9. Выделяющийся при этом бензол можно применять для промывки аппаратуры на следующих ступенях ректификации и для приготовления реакционных смесей при синтезе различных полиорганосилоксанов.

Фракция IV — смесь бензола и хлорбензола — при температуре верха колонны $84-136^{\circ}\text{C}$ отбирается в приемник 10. Эту фракцию в дальнейшем можно использовать для приготовления реакционной смеси в синтезе фенилхлорсиланов методом высокотемпературной конденсации.

После прекращения возврата флегмы на колонну 2 прекращают подачу пара в куб 1. Остаток из этого куба поступает в хранилище 12, откуда передается азотом (0,7 ат) в куб 23 на вторую ступень ректификации.

2. *Ректификация головной фракции.* В куб 13 из хранилища 11 на ректификацию подается головная фракция. Обогрев куба осуществляется паром (10 ат). Пары головной фракции, пройдя колонну 14, поступают в дефлегматор 15, охлаждаемый водой, а затем в дефлегматор 16, охлаждаемый рассолом (-15°C). Часть конденсата в виде флегмы возвращается на орошение колонны, а остальное количество через водяной холодильник 17 направляется в приемники 18, 19, 20 и 21. Легкокипящие продукты, несконденсировавшиеся в дефлегматорах 15 и 16, направляются в холодильник 22, охлаждаемый рассолом (-40°C), откуда конденсат сливается в приемник 18.

Первая фракция, состоящая в основном из трихлорсилана, при температуре верха колонны $30-40^{\circ}\text{C}$ отбирается в приемник 18.

Вторая фракция — промежуточная, состоящая из трихлорсилана и четыреххлористого кремния, при температуре верха колонны $40-55^{\circ}\text{C}$ отбирается в приемник 19. Она может быть использована для приготовления реакционной смеси при синтезе фенилхлорсиланов методом высокотемпературной конденсации.

Третья фракция (в основном — четыреххлористый кремний) при температуре верха колонны 55—60 °С отбирается в приемник 20.

Четвертая фракция — промежуточная (смесь четыреххлористого кремния и бензола) — при температуре верха колонны 60—80 °С отбирается в приемник 21 и может быть использована для приготовления реакционной смеси в синтезе фенилхлорсиланов методом высокотемпературной конденсации.

После прекращения возврата флегмы на колонну 14 прекращают подачу пара в змеевик куба 13. Кубовые остатки после разгонки головной фракции можно возвращать в куб 1 для повторной разгонки.

Вторая ступень ректификации. 1. Выделение фракции, обогащенной фенилтрихлорсиланом. Остаток из куба 1 (с первой ступени ректификации) поступает в хранилище 12 и оттуда азотом передавливается в куб 23 на вторую ступень ректификации для выделения фракции, обогащенной фенилтрихлорсиланом. Куб 23 обогревают паром (10 ат), а вся ректификационная установка работает в вакууме (остаточное давление от 260 до 40 мм рт. ст.). Пары из куба, пройдя ректификационную колонну 24, поступают в дефлегматор 25, охлаждаемый водой. Часть сконденсировавшегося продукта в виде флегмы возвращается на орошение колонны, а остальное количество поступает в водяной холодильник 26. Конденсат из холодильника поступает в приемники 27, 28 и 29.

Первая фракция, состоящая в основном из хлористого бензола, при температуре верха колонны до 85 °С отбирается в приемник 27.

Вторая фракция (в основном — фенилдихлорсилан) при температуре верха колонны 85—110 °С отбирается в приемник 28.

Третья фракция, обогащенная фенилтрихлорсиланом (1—2% C_6H_6 , 7—9% C_6H_5Cl , 1—2% $C_6H_5SiHCl_2$ и 87—91% $C_6H_5SiCl_3$), при температуре верха колонны 110—130 °С отбирается в приемник 29, а оттуда сливается в хранилище 30 и периодически направляется в ректификационный куб 31 для выделения технического фенилтрихлорсилана.

После прекращения возврата флегмы на колонну 24 прекращают подачу пара в змеевик куба 23. Кубовый остаток поступает в промежуточную емкость 40 и может затем направляться на третью ступень ректификации для выделения дифенилдихлорсилана.

2. Ректификация фракции, обогащенной фенилтрихлорсиланом. Фракция, обогащенная фенилтрихлорсиланом, из хранилища 30 подается в куб 31, обогреваемый паром (10 ат). Вся ректификационная установка на стадии выделения фенилтрихлорсилана работает в вакууме (остаточное давление 40—260 мм рт. ст.). Пары из куба, пройдя ректификационную колонну 32, поступают в дефлегматор 33, охлаждаемый водой. Основная часть сконденсировавшегося продукта в виде флегмы возвращается на колонну, а остальное количество поступает в холодильники 34 и 35, где продукты конденсируются. Конденсат поступает в приемники 36, 37, 38 и 39.

Первая фракция (хлорбензол с примесью бензола) при температуре верха колонны 80—120 °С отбирается в приемник 36.

Вторая фракция — фенилдихлорсилан — при температуре верха колонны 120—146 °С отбирается в приемник 37.

Третья фракция — промежуточная, состоящая из фенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, при температуре верха колонны не более 150 °С отбирается в приемник 38 и может быть направлена на повторную ректификацию.

Четвертая фракция — фенилтрихлорсилан (49,5—50,5% хлора; $d_4^{20} = 1,317—1,324$) при температуре верха колонны 150 °С отбирается в приемник 39.

После прекращения возврата флегмы на колонну 32 подачу пара в куб 31 прекращают. Остаток из этого куба поступает в промежуточную емкость 40 и может направляться на третью ступень ректификации для выделения дифенилдихлорсилана. Однако выделять дифенилдихлорсилан из конденсата, где количество кубового остатка (в состав которого и входит дифенилдихлорсилан) составляет всего 7—12%, неэкономично.

Чтобы повысить содержание дифенилдихлорсилана в конденсате, при прямом синтезе фенилхлорсиланов целесообразно применять не кремне-медный сплав, а механическую смесь порошков кремния и меди, промотированную окисью цинка. Введение окиси цинка, по-видимому, тормозит нежелательные реакции образования дифенила и бензола, создавая благоприятные условия для присоединения фенильных радикалов к атому кремния, т. е. для образования дифенилдихлорсилана.

Кроме того, прямой синтез фенилхлорсиланов желательно проводить не в полых реакторах в псевдооживленном слое, а в реакторах с механическим перемешиванием (подробнее о реакторах см. стр. 71), где время контакта хлорбензола и кремне-медной массы значительно увеличивается (примерно в 10 раз), что, по-видимому, благотворно сказывается на выходе дифенилдихлорсилана. Так, при проведении прямого синтеза фенилхлорсиланов с использованием механической смеси кремния и меди, промотированной окисью цинка и хлористым кадмием, образуется конденсат, который после отделения непрореагировавшего хлорбензола содержит 25—30% фенилтрихлорсилана и 50—55% дифенилдихлорсилана. Из этого конденсата ректификацией выделяют фенилтрихлорсилан по вышеописанному способу, а затем по схеме третьей ступени ректификации выделяют дифенилдихлорсилан.

Третья ступень ректификации. Схема третьей ступени ректификации аналогична схеме первых двух ступеней. Сначала в системе создают вакуум (до остаточного давления 160 мм рт. ст.), а затем включают электрообогрев куба 31. После появления флегмы при температуре верха ~ 60 °С ректификационная колонна 32 в течение 15—30 мин работает «на себя», т. е. с полным возвратом флегмы, — до

установления постоянного режима. После этого начинается отбор фракций.

Первая фракция, состоящая из бензола, хлорбензола и фенилтрихлорсилана, отбирается в две стадии. Сначала при температуре верха колонны $60-80^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 160 мм рт. ст. отбирают легкокипящие компоненты — бензол и хлорбензол, затем

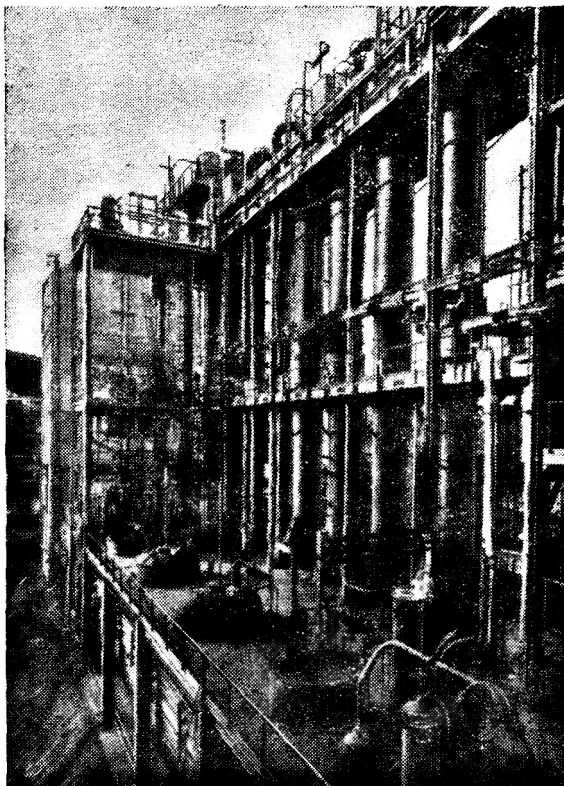


Рис. 19. Общий вид отделения ректификации органохлорсиланов.

повышают давление до 60 мм рт. ст. и при температуре верха до 195°C отбирают высококипящие компоненты — фенилтрихлорсилан и частично дифенил. Конец отбора легкокипящих веществ определяют по понижению содержания хлора (до $26-25\text{ вес. \%}$) и уменьшению плотности фракции до $1,20\text{ г/см}^3$.

Вторую (промежуточную) фракцию, содержащую фенилтрихлорсилан, дифенил и дифенилдихлорсилан, отбирают при температуре верха колонны $198-207^{\circ}\text{C}$ (температура зависит от состава сырья и от колебаний давления в системе) и остаточном давлении $40-60\text{ мм рт. ст.}$ В конце отбора промежуточной фракции содержание

хлора в ней должно быть не ниже 27,3%, плотность — не менее $1,214 \text{ г/см}^3$, а содержание фракции, выкипающей в интервале 301—308 °С (собственно дифенилдихлорсилан), — не ниже 90%. Промежуточную фракцию можно направить на повторную разгонку.

Третья фракция — целевая, состоящая в основном из технического дифенилдихлорсилана, отбирается при температуре верха колонны до 215 °С и остаточном давлении 40 мм рт. ст. Отбор фракции прекращают при содержании хлора в отгоне 27% и достижении плотности $1,214 \text{ г/см}^3$.

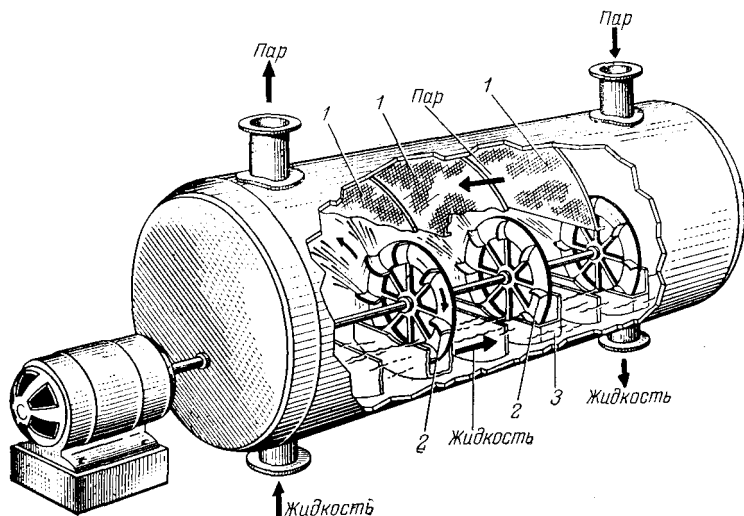


Рис. 20. Горизонтальная ректификационная колонна:
1 — решетки; 2 — импеллеры; 3 — лоток

По окончании отбора дифенилдихлорсилана обогрев куба выключают и доводят давление в системе до атмосферного. Затем куб разгружают. Кубовый остаток при необходимости поступает на четвертую ступень ректификации с целью выделения трифенилхлорсилана. Ректификация трифенилхлорсилана ведется аналогично ректификации фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана. Общий вид отделения ректификации приведен на рис. 19.

Для ректификации органохлорсиланов могут быть использованы и горизонтальные ректификационные колонны (рис. 20). Особенностью таких колонн является использование вращающихся импеллеров 2, разбрызгивающих жидкость через пар (в вертикальных колоннах, наоборот, пар под давлением проходит через жидкость) и таким образом перемешивающих жидкость и пар. В горизонтальных колоннах, кроме того, применены новые конструкции водосливных устройств и отбойных лопаток. Благодаря применению импеллеров горизонтальные ректификационные колонны более удобны в работе, чем вертикальные. Горизонтальные колонны могут иметь большую длину, поскольку

в них не происходит уноса жидкости, как в вертикальных аппаратах. Кроме того, в горизонтальных колоннах можно вести вакуумную ректификацию с чрезвычайно незначительными перепадами давления, так как необходимость в повышенном давлении для осуществления массообмена отпадает.

Как известно, эффективность тарелок ректификационной колонны зависит от интенсивности массообмена пара и жидкости. В горизонтальной колонне жидкость троекратно участвует в массообмене с паром. Импеллеры горизонтальной колонны сходны с импеллерами центробежного насоса. Жидкость, попадая на лопасти импеллера, отбрасывается в виде мельчайших капелек. Решетки 1, разделяющие колонну, не дают каплям жидкости попадать в примыкающие отделения, между тем как пары проникают туда свободно. Три импеллера обычно эквивалентны одной теоретической тарелке, независимо от вязкости ректифицируемой жидкости. Каждый импеллер имеет ширину 152 мм. Следовательно, то разделение, для которого требуется 3,5 м в колпачковой ректификационной колонне, осуществляется в горизонтальной колонне на отрезке всего 46 см.

Диаметр горизонтальной колонны может быть меньше диаметра вертикальных колонн. Помимо этого, если в вертикальных колоннах необходимо обеспечивать определенный минимум подачи пара во избежание вытекания жидкости через тарелки, в горизонтальных колоннах этого не требуется. Однако необходимо отметить, что при окружной скорости импеллера 9 м/сек на горизонтальной колонне расходуется немного больше энергии, чем для подачи флегмы на верх вертикальной колонны. В целом же в экономическом отношении горизонтальные ректификационные колонны могут конкурировать с вертикальными, если жидкость перегоняется при температуре ниже ее температуры кипения при атмосферном давлении и если диаметр колонны меньше 3 м.

Фенилхлорсиланы (за исключением трифенилхлорсилана) представляют собой бесцветные, прозрачные, дымящие на воздухе и легко гидролизующиеся жидкости со специфическим запахом хлорангидридов. Трифенилхлорсилан — бесцветные кристаллы, плавящиеся при 97 °С. Фенилхлорсиланы легко растворяются в органических растворителях.

Фенилхлорсиланы широко применяются для получения различных кремнийорганических олигомеров и полимеров. Так, фенилтрихлорсилан, фенилдихлорсилан и дифенилдихлорсилан используются в синтезе полиалкилфенилсилоксанов для получения пластиков и лаков; дифенилдихлорсилан — для получения эластомеров и жидкостей, а трифенилхлорсилан — для получения жидкостей.

Некоторые свойства фенилхлорсиланов приведены в табл. 12.

Таблица 12. Физико-химические свойства фенилхлорсиланов

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$C_6H_5SiHCl_2$	181,5 (при 750 мм. рт. ст.)	1,2115	1,5246
$C_6H_5SiCl_3$	201,5 .	1,3144	1,5222
$(C_6H_5)_2SiCl_2$	305,2	1,2216	1,5819
$(C_6H_5)_2SiHCl$	143,0 (при 10 мм рт. ст.)	1,1180	1,5810
$(C_6H_5)_3SiCl$	378,0 (т. пл. 97 °С)	—	—

Вся аппаратура при промышленном осуществлении прямого синтеза алкил- и арилхлорсиланов может быть выполнена из обычных сталей, так как исходные вещества и продукты реакции при отсутствии влаги не вызывают коррозии материала. Аппаратура в целом простая — не требуется особых конструктивных решений, за исключением реактора, который должен быть изготовлен с учетом особенностей прямого синтеза органохлорсиланов.

Процесс прямого синтеза органохлорсиланов является гетерофазным процессом. Но отличие его от многих других гетерофазных процессов состоит в том, что твердый кремний, находящийся в смеси с катализатором, является одним из исходных компонентов и, следовательно, он в процессе синтеза постоянно расходуется. Это означает, что количество твердой фазы по мере образования продуктов реакции все время уменьшается. При этом соотношение кремния и катализатора в контактной массе непрерывно меняется, вплоть до полного расходования кремния, что, естественно, ухудшает условия реакции. Поэтому к конструкции контактных аппаратов для эффективного осуществления прямого синтеза алкил- и арилхлорсиланов предъявляется ряд требований. Так, в контактном аппарате должны быть обеспечены:

1) возможность проведения непрерывного процесса при сохранении постоянного соотношения кремния и катализатора в контактной массе (т. е. необходимо обеспечивать постоянное и непрерывное пополнение кремния);

2) регенерация контактной массы непосредственно в аппарате, либо возможность постепенного отвода ее из реакционной зоны для регенерации в отдельном аппарате. В случае непрерывного процесса регенерация необходима, ибо контактная масса загрязняется реакционными продуктами, что ухудшает процесс;

3) равномерность температуры по реакционной зоне в ходе всего процесса, так как изменение температурного режима приводит к резкому изменению состава конденсата;

4) равномерный и постоянный отвод тепла, поскольку процесс прямого синтеза является экзотермичным.

Различные схемы прямого синтеза алкил- и арилхлорсиланов различаются в основном по конструкции контактного аппарата. В настоящее время известны два основных типа контактных аппаратов: реакторы *стационарного действия*, в которых контактная масса находится в неподвижном слое, и реакторы *нестационарного действия*, в которых контактная масса подвижна.

Реакторы стационарного действия бывают либо горизонтальными, снабженными внутри решетчатыми полками, либо вертикальными — башенного или трубчатого типа. Однако эти аппараты обладают рядом существенных недостатков. В частности, ввиду отсутствия в них перемешивания контактная масса в процессе синтеза спекается, что нарушает цикл работы и уменьшает степень полезного

превращения реагентов. Степень использования кремния в таких реакторах весьма низкая. Кроме того, операции загрузки и разгрузки контактной массы в реакторах стационарного действия очень неудобны и трудоемки. Все перечисленные особенности, естественно, исключают возможность промышленного использования этих аппаратов в непрерывных процессах прямого синтеза алкил- и арилхлорсиланов.

В настоящее время для осуществления прямого синтеза органохлорсиланов применяются реакторы нестационарного действия, в которых реакционная масса перемешивается — либо мешалкой (механическое перемешивание), либо с помощью взвешенного (псевдооживленного) слоя, создаваемого за счет высокой скорости подачи алкил- или арилгалогенида в реактор.

Реакторы нестационарного действия с механическим перемешиванием. Известны два типа реакторов с механическим перемешиванием — вертикальные, или трубчатые, и горизонтальные.

Вертикальный реактор (рис. 21) представляет собой аппарат, главную часть которого занимает реакционная камера 1, выполненная в виде цилиндра с крышкой и дном. По высоте реактор разделен на три зоны (царги). Каждая царга окружена рубашкой 2 для обогрева или охлаждения; в рубашке циркулирует теплоноситель. В реакционной камере 1 помещена мешалка 3, делающая 30—60 оборотов в минуту и выполненная в виде лентообразного шнека; такая мешалка обеспечивает отвод контактной массы от стенок реактора и ее перемешивание. Контактная масса постепенно проходит через реактор сверху вниз, непрерывно перемешиваясь. Оработанную контактную массу выгружают через штуцер в днище реактора. Газообразный хлористый алкил (или арил) подается через специальное распределительное устройство в нижнюю зону реактора. Образующиеся продукты выводятся из реактора через боковую трубу и поступают далее на очистку в фильтр 4, а затем в систему холодильников 5 (на схеме показан один) для конденсации.

Такие реакторы, безусловно, имеют большие преимущества перед стационарными аппаратами. Прежде всего, в реакторах с мешалками улучшается смешение газообразного хлорпроизводного углеводорода с контактной массой, вследствие чего увеличивается степень его конверсии. Значительно уменьшается также спекание

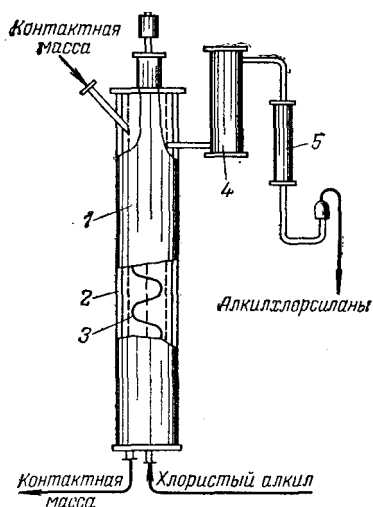


Рис. 21. Вертикальный реактор с механическим перемешиванием:

1 — реакционная камера; 2 — рубашка; 3 — мешалка; 4 — фильтр; 5 — холодильник.

контактной массы, что увеличивает степень использования кремния. В подобных реакторах может быть осуществлен и непрерывный процесс производства органохлорсиланов.

У вертикальных реакторов с механическим перемешиванием есть, однако, и недостатки: 1) затруднен отвод выделяющегося тепла; 2) свежие порции контактной массы обязательно смешиваются с отработанной или дезактивированной массой, что снижает производительность реактора и ухудшает состав продуктов; 3) смешение газообразного хлористого алкила (или арила) с контактной

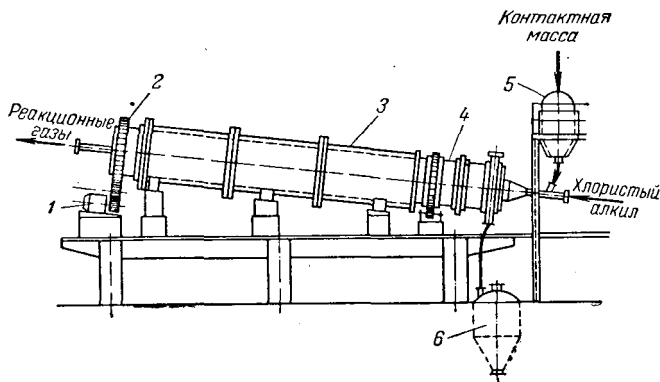


Рис. 22. Общий вид горизонтального реактора с механическим перемешиванием (реактор типа вращающийся барабан):

1 — электродвигатель; 2 — зубчатая передача; 3 — рубашка; 4 — корпус; 5 — бункер для подпитки; 6 — бункер для отработанной контактной массы.

массой происходит все же недостаточно, вследствие чего выход конденсата с единицы объема аппарата является сравнительно низким. Но при небольших масштабах производства вертикальные аппараты с механическим перемешиванием могут быть успешно применены для прямого синтеза алкил- или арилхлорсиланов.

Горизонтальный реактор с механическим перемешиванием типа вращающийся барабан, общий вид которого представлен на рис. 22, лишен некоторых недостатков, характерных для вертикального реактора. В частности, во вращающихся барабанах происходит более полное перемешивание газообразного хлорпроизводного углеводорода с контактной массой, так как увеличивается время контакта между фазами (в 10 раз по сравнению с псевдоожженным слоем) и, следовательно, возрастает степень конверсии хлорпроизводного. В случае производства фенилхлорсиланов создаются благоприятные условия для увеличения выхода дифенилдихлорсилана.

Реактор типа вращающийся барабан (рис. 23) представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат с кожухом 3 для обогрева и охлаждения. На оба конца корпуса надеты бандаж 9, закрепленные специальными бабшаками 1. Через венцовую шестерню 6, свободно сидящую на упругих элементах, приваренных к корпусу,

реактор может быть приведен во вращение с помощью приводной станции 13, смонтированной на отдельной раме. Во время вращения корпус с закрепленными на нем бандажами 9 свободно перекачивается по четырем опорным роликам 15, расположенным попарно под углом 30° к вертикальной оси барабана. Особое внимание уделено внутреннему устройству аппарата, состоящему из пересыпных полок 14, шнека 12, приемной винтовой спирали 7 и внутренней винтовой спирали 4. Это очень важно для обеспечения своевременного и тщательного отвода контактной массы от стенок реактора (во избежание местных перегревов) и возможности перемешивания контактной массы поперек и вдоль оси реактора.

Работа реактора осуществляется следующим образом. Контактная масса, поступающая из бункера в самоочищаемый питатель 11, шнеком 12 перемещается на приемную винтовую спираль 7. Далее масса подхватывается основной (внутренней) винтовой спиралью 4 с пересыпными полками 14 и передвигается к отбойной насадке 2, которая не дает контактной массе скапливаться в верхней части барабана. В центре барабана неподвижно закреплена многозонная

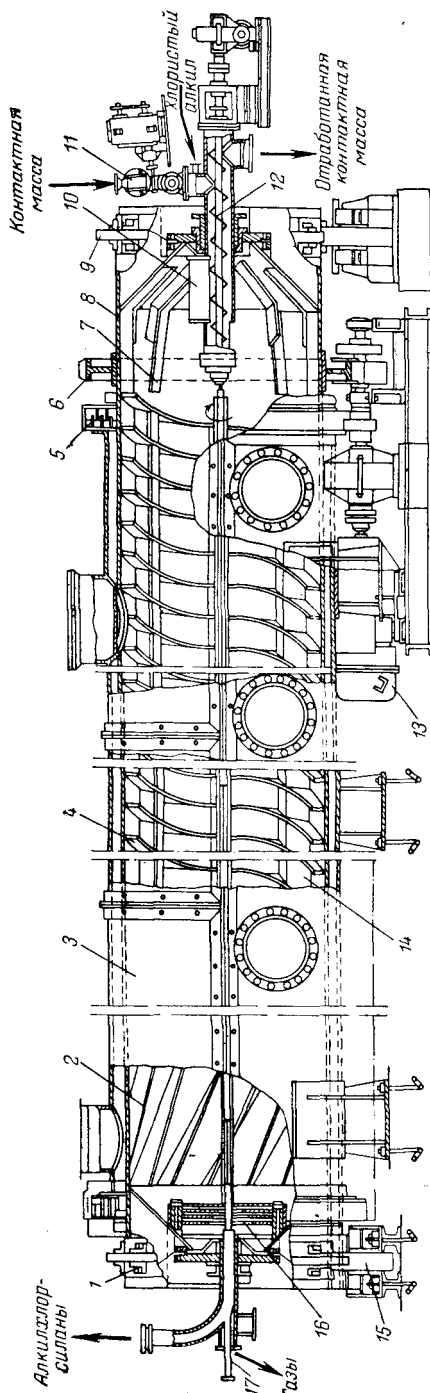


Рис. 23. Горизонтальный реактор с механическим перемешиванием:

1 — башмак; 2 — отбойная насадка; 3 — кожух; 4 — внутренняя винтовая спираль; 5 — лабиринтный уплотнитель; 6 — венцовая шестерня; 7 — приемная винтовая спираль; 8 — корпус; 9 — бандаж; 10 — загрузочный воронка; 11 — самоочищаемый питатель; 12 — шнек; 13 — приводная станция; 14 — пересыпная полка; 15 — опорный ролик; 16 — сепаратор; 17 — шнекер для многозонной термодулы.

термопара, контролирующая температуру по всей длине реактора. Чтобы нагреть реактор до температуры начала синтеза, можно в кольцевое пространство между неподвижным кожухом 3 и вращающимся корпусом 8 подавать дымовые газы, а для отвода выделяющегося тепла следует продувать кольцевое пространство воздухом.

Шнек и основной корпус имеют индивидуальные приводы, позволяющие осуществлять реверс, необходимый для разгрузки реактора. По мере выработки кремния барабан на ходу догружают свежей контактной массой. Так продолжается до тех пор, пока степень конверсии органохлорида не снизится до установленного предела, обусловленного накоплением большого количества отработанной контактной массы.

По окончании синтеза меняют направление вращения реактора и шнека; тогда масса, перемещаемая внутренней спиралью 4 в сторону шнека 12, забрасывается приемной спиралью 7 в загрузочную воронку 10 и выводится шнеком 12 в тару. Разгрузка сменяется загрузкой свежей контактной массы, реактор разогревают, вновь подают органохлорид, и процесс синтеза повторяется. Синтез в горизонтальных вращающихся реакторах проводится при незначительном избыточном давлении (0,2 атм) — для преодоления гидравлического сопротивления системы.

В реакторах типа вращающийся барабан вследствие хорошего перемешивания кремне-медной контактной массы с органохлоридом, большой поверхности контакта фаз и значительного времени пребывания хлорпроизводного в зоне реакции достигается степень конверсии ~90% и выход продуктов ~80%.

Реакторы нестационарного действия с псевдооживленным слоем. В настоящее время широкое распространение для прямого синтеза алкил- и арилхлорсиланов получили аппараты, в основе работы которых лежит явление псевдооживления. Турбулентное движение компонентов, происходящее в таком реакторе, гарантирует хорошее соприкосновение реагентов с контактной массой и равномерную температуру. Реакторы с псевдооживленным слоем представляют собой цилиндрические аппараты различного диаметра, снабженные теплообменными элементами. На рис. 24 приведен реактор с теплообменным элементом в виде трубки Фильда, а на рис. 25 — реактор с теплообменным элементом в виде пучка труб небольшого диаметра.

Реакторы с трубками Фильда, как правило, должны иметь малый диаметр (400 мм), ибо трубка Фильда обеспечивает эффективный съем тепла со всей площади реактора лишь при малых габаритах аппарата. Трубка Фильда расположена аксиально в псевдооживленном слое контактной массы и продольно секционирует слой по высоте аппарата. В трубке циркулирует вода, подаваемая из водопровода (использование речной воды недопустимо, так как это приводит к отложениям накипи в трубке и снижению коэффициента теплопередачи).

Для реакторов большого диаметра, например более 600 мм, в качестве теплообменных элементов целесообразнее использовать небольшие трубы в виде пучка. Такое распределение теплообменных поверхностей практически не оказывает тормозящего влияния на процесс псевдоожижения и обеспечивает эффективный

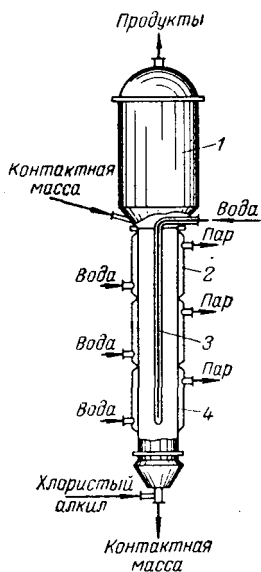


Рис. 24. Вертикальный реактор с трубкой Фильда:

1 — расширитель; 2 — рубашка; 3 — трубка Фильда; 4 — корпус.

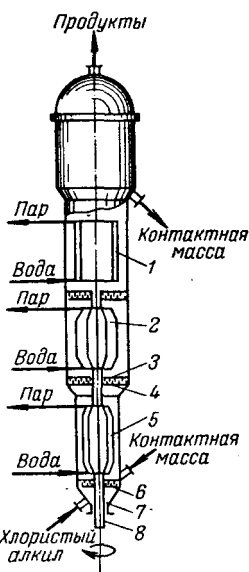


Рис. 25. Вертикальный реактор с теплообменным элементом в виде пучка труб:

1, 2, 5 — поверхности теплообмена; 3 — неподвижная планка с колками; 4 — перераспределительная решетка с колками; 6 — распределительная решетка с колками; 7 — конусное днище; 8 — вал.

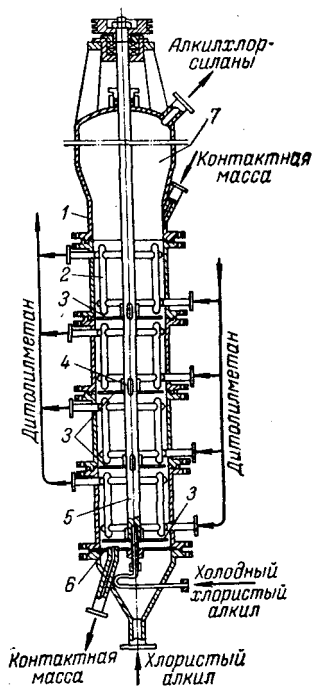


Рис. 26. Вертикальный четырехсекционный реактор с вращающимися решетками и неподвижной перфорированной решеткой:

1 — корпус; 2 — теплообменник; 3 — перераспределительные решетки; 4 — шпонка; 5 — вал; 6 — решетка предварительного газораспределения; 7 — сепарационная зона.

съем тепла со всей площади реактора. Необходимо также иметь в виду, что применение пучка труб позволяет секционировать реакционное пространство и располагать между секциями вращающиеся газораспределительные устройства, а это значительно повышает коэффициент теплопередачи.

В последнее время разработано несколько конструкций вертикальных реакторов для прямого синтеза органохлорсиланов — аппаратов с вращающимися распределительными и перераспределительными решетками.

На рис. 26 представлен четырехсекционный аппарат с неподвижной беспровальной перфорированной решеткой 6 для предварительного газораспределения. На эту решетку опирается вал 5, на котором шпонками 4 закреплены перераспределительные решетки 3 провального типа. Опорный подшипник вала омывается потоком холодного хлористого алкила. Низкая температура газа тормозит синтез и исключает коксование сплава на решетке 6. Скорость вращения решеток 3 составляет 20—60 оборотов в минуту. Основной поток хлористого алкила, нагретого до 150—200 °С, поступает в аппарат снизу под решетку 6. Продукты реакции покидают аппарат через сепарационную зону 7. Выделяющееся тепло отводится в теплооб-

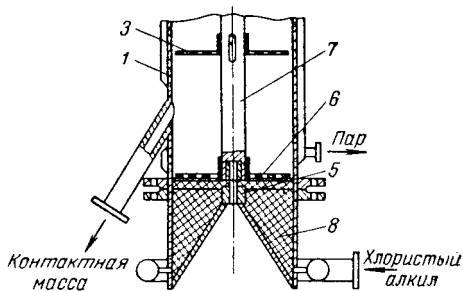
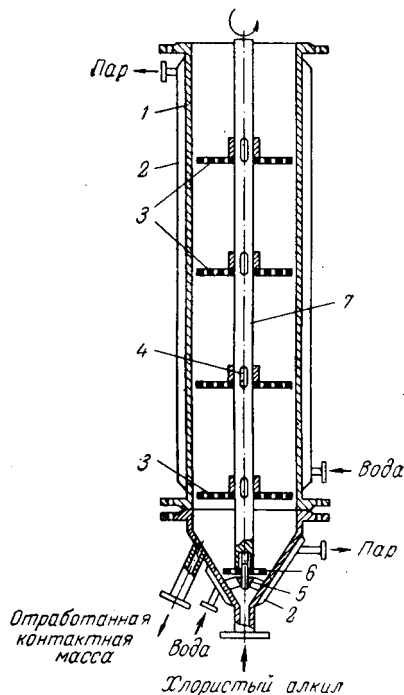


Рис. 27. Пятисекционный реактор с вращающимися решетками:

a — разрез; *б* — нижняя часть;
1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — перераспределительные решетки; 4 — шпонка; 5 — опора вала; 6 — вращающаяся распределительная решетка; 7 — вал; 8 — насадка.

менниках 2, через которые пропускают жидкий дитолилметан. Для прямого синтеза может быть использован также пятисекционный реактор (диаметром 300 мм) без неподвижной поддерживающей решетки (рис. 27). В последней секции — коническом днище, снабженном охлаждающей рубашкой, расположены опора вала 5 и вращающаяся перфорированная распределительная решетка 6, которая одновременно является и поддерживающей — в случае внезапного прекращения подачи газа. Выделяющееся в аппарате тепло отводится теплоносителем, циркулирующим через рубашку 2. Коническая нижняя часть такого реактора (рис. 27, б) заполнена насадкой 8, предотвращающей попадание контактной массы в линию подвода газа.

При осуществлении таких теплонапряженных процессов, как прямой синтез органохлорсиланов, по-видимому, целесообразно первые по ходу газа секции делать меньшего диаметра, чем последующие, — с целью улучшения гидродинамических условий в секциях с максимальной концентрацией реагентов. На рис. 28 изображен такой реактор — конический трехсекционный аппарат с вращающейся беспроточной распределительной решеткой 4. Неподвижные перераспределительные решетки 3 имеют долю «живого» сечения 20—30%. Для вращающихся решеток доля «живого» сечения играет гораздо меньшую роль в формировании слоя, чем для неподвижных решеток, но в первом случае соответственно возрастает важность правильного расположения отверстий. Применение вращающихся решеток исключает закупоривание распределительного устройства крупными агломератами, так как поверхность газораспределения непрерывно обновляется.

Эффективным средством повышения выхода целевых продуктов и увеличения степени конверсии алкил- и арилхлоридов оказалось применение двух спаренных реакторов синтеза.

В табл. 13 приведены некоторые теплофизические показатели различных реакторов для прямого синтеза органохлорсиланов. Как видно из таблицы, при приблизительно равной удельной поверхности в реакторах с псевдоожиженным слоем и механическим перемешиванием средние теплонапряженности, соответствующие фактическому тепловыделению, различаются на порядок, а максимальные теплонапряженности различаются еще больше. Сравнение средних и максимальных теплонапряженностей показывает, что реактор диаметром 400 мм и вращающийся барабан работают на предельных тепловых режимах, а в реакторе диаметром 600 мм с точки зрения условий теплоотвода имеется возможность увеличения производительности примерно на 60%.

Оценивая в целом метод производства алкил- и арилхлорсиланов, основанный на взаимодействии алкил- и арилхлоридов с элементарным кремнием (т. е. прямой синтез), следует сказать, что этот метод

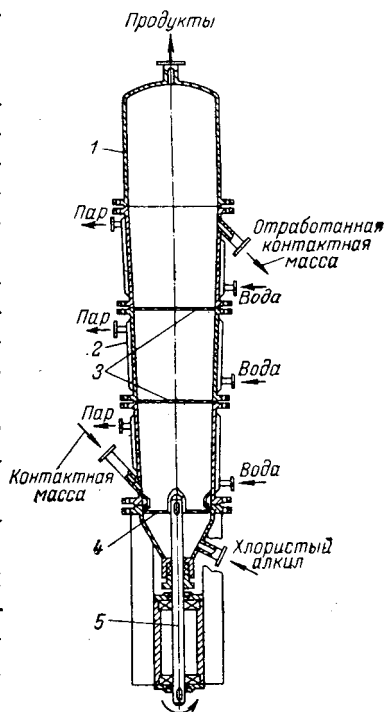


Рис. 28. Реактор с неподвижными перераспределительными решетками и вращающейся распределительной решеткой: 1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — перераспределительные решетки; 4 — распределительная решетка; 5 — вал.

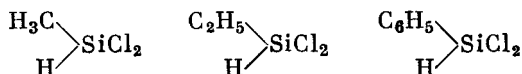
Таблица 13. Теплофизические показатели реакторов прямого синтеза органохлорсиланов

Показатели	Реактор с псевдо- ожигенным слоем		Вращающийся барабан с механическим переме- шиванием (диаметр 1600 мм)
	диаметр 400 мм	диаметр 600 мм	
Реакционный объем, м ³	0,38	0,87	22
Поверхность теплообмена, м ²	1,4	3,2	48
Удельная поверхность, м ² /м ³	3,70	3,64	2,18
Теплонапряженность, ккал/(м ² ·ч)			
средняя	17 000	30 000	3 200
максимальная	20 000	50 000	3 400
Общий коэффициент теплонапряженности, ккал/(м ² ·ч·град)	50—80	180—220	10—18

по сравнению с металлоорганическим синтезом более эффективен, в особенности при производстве метилхлорсиланов. Что же касается непредельных хлорсиланов (винил- и аллилхлорсиланы) и органохлорсиланов с высшими радикалами (гексил-, гептил-, октил- и нонилхлорсиланы), для них метод прямого синтеза к настоящему времени пока не разработан.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ЗАМЕЩЕНИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ГИДРИДХЛОРСИЛАНАХ АЛКИЛЬНЫМИ, АЛКЕНИЛЬНЫМИ И АРИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

При получении алкил- и арилхлорсиланов методом прямого синтеза, как указывалось выше, в довольно больших количествах образуются алкил- и арилхлорсиланы, содержащие водород у атома кремния (*гидридорганохлорсиланы*), например:



Эти соединения представляют значительный интерес для синтеза органохлорсиланов с разными радикалами у атома кремния — путем прямого алкилирования или арилирования гидридорганохлорсиланов хлорпроизводными непредельных и ароматических углеводородов.

Методы, основанные на замещении атомов водорода в гидридохлорсиланах алкильными, алкенильными и арильными радикалами, в свою очередь подразделяются на три основные группы:

1) метод, основанный на высокотемпературной конденсации гидридохлорсиланов с хлорпроизводными олефинов или ароматических углеводородов;

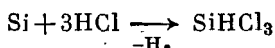
2) метод, основанный на дегидрировании гидридхлорсиланов при их взаимодействии с ароматическими углеводородами;

3) метод, основанный на присоединении непредельных углеводородов к гидридхлорсиланам.

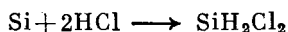
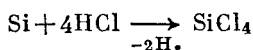
Для получения многих оргонохлорсиланов, содержащих непредельные, ароматические или высшие алкильные радикалы у атома кремния, определенный интерес представляет трихлорсилан, поэтому ниже процесс его производства рассмотрен подробно.

Получение трихлорсилана в псевдоожигенном слое непрерывным методом

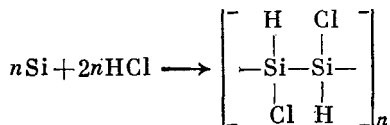
Трихлорсилан можно получить прямым синтезом из элементарного кремния и сухого хлористого водорода в псевдоожигенном слое:



При этом протекают также побочные процессы образования четыреххлористого кремния и дихлорсилана



и, кроме того, в незначительных количествах могут образоваться полихлорсиланы:



Большое влияние на процесс прямого синтеза трихлорсилана оказывает температура. Оптимальной величиной является 280—320 °С; при повышении температуры более 320 °С увеличивается содержание четыреххлористого кремния в продуктах реакции, при понижении температуры менее 280 °С возрастает количество дихлорсилана и полихлорсиланов. На процесс синтеза трихлорсилана отрицательно действует влага, поэтому следует уделять особое внимание осушке исходного сырья и аппаратуры.

Исходное сырье — кремний Кр-1 или Кр-2 и хлористый водород. Процесс получения трихлорсилана состоит из трех основных стадий: подготовки сырья и аппаратуры; синтеза трихлорсилана; ректификации трихлорсилана. Принципиальная технологическая схема производства трихлорсилана приведена на рис. 29.

Измельченный кремний перед подачей в реактор 4 подвергают осушке. Осушку можно осуществлять в вакуумной сушильной камере 2 при 100—120 °С и остаточном давлении 300—350 мм рт. ст. Хлористый водород получается из водорода и газообразного хлора

водорода регулируют так, чтобы кремний все время находился во взвешенном состоянии. Температура в начале синтеза повышается до 350—360 °C за счет экзотермичности реакции, а затем автоматически регулируется в пределах 280—320 °C. При строгом соблюдении скорости подачи хлористого водорода и поддержании заданного уровня кремния в реакторе, синтез, как правило, идет без включения электрообогрева.

Продукты реакции очищаются от увлекаемых частиц кремния и пыли в циклоне 5 и фильтре 6 и поступают на конденсацию в холодильники 7 (рассольный) и 8 (аммиачный). Конденсат собирают в сборнике 16, а отходящие газы (непрореагировавшие хлористый водород и водород) после промывки водой в скруббере 9 выпускают в атмосферу. Конденсат (табл. 14) из сборника 16 направляют на ректификацию.

Таблица 14. Средний состав смеси, полученной при синтезе трихлорсилана

Продукт	Формула	Т. кип., °C	Средний состав, %
Дихлорсилан	SiH_2Cl_2	8,3	0,5—1
Трихлорсилан	SiHCl_3	31,8	Не менее 90
Четыреххлористый кремний	SiCl_4	57,7	Не более 10

Ректификацию можно осуществлять на насадочных колоннах, заполненных кольцами Рашига. В результате ректификации выделяются следующие фракции: I фракция, состоящая из трихлорсилана с примесью дихлорсилана, отбирается при температуре верха колонны до 35 °C; II фракция (смесь трихлорсилана и четыреххлористого кремния) отбирается при температуре верха колонны 35—36 °C (эту фракцию затем можно вновь подавать в куб колонны для повторной ректификации) и III фракция — кубовый остаток, состоящий в основном из четыреххлористого кремния. Последующей ректификацией II фракции из нее выделяют SiHCl_3 (95—100%) и SiCl_4 (до 5%).

В случае получения фенилтрихлорсилана методом высокотемпературной конденсации (см. стр. 82) конденсат указанного в таблице состава может быть использован без ректификации.

Вместо кремния для синтеза трихлорсилана можно применять и кремне-медный сплав с 3—6% меди, а вместо хлористого водорода можно подавать смесь хлористого водорода с водородом. В этом случае образуется конденсат, состоящий из 94,5% трихлорсилана и 5,5% четыреххлористого кремния.

Трихлорсилан представляет собой бесцветную прозрачную жидкость (т. кип. 31,8 °C; плотность 1,38 см³). Хорошо растворяется в органических растворителях, дымит на воздухе и очень чувствителен

к влаге воздуха. Горюч, с воздухом образует взрывоопасную смесь.

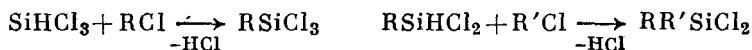
Технический трихлорсилан должен удовлетворять следующим требованиям: не менее 95 объемн. % трихлорсилана (фракция 31—35 °С), 78—80 объемн. % хлора и 0,75—0,78 объемн. % водорода.

Трихлорсилан используется в качестве исходного сырья в синтезе фенилтрихлорсилана, винил-, аллил-, гексил- и нонилтрихлорсиланов и др., а также для получения кремния высокой чистоты, применяемого в технике полупроводников.

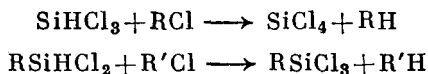
Метод, основанный на высокотемпературной конденсации гидридхлорсиланов с хлорпроизводными олефинов и ароматических углеводов

Синтез кремнийорганических мономеров, основанный на взаимодействии гидридхлорсиланов с хлористыми алкилами, алкенилами или арилами, является удобным методом, получившим в последние годы широкое распространение.

При этом методе газовую смесь реагентов пропускают при атмосферном давлении через пустотелую трубку, нагретую до 500—650 °С, причем время контакта в зоне нагревания составляет 10—100 сек. За это время проходят реакции конденсации исходных компонентов с образованием соответствующих органохлорсиланов:



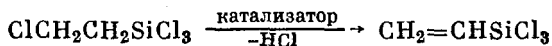
где R и R' — алкильные, алкенильные или арильные радикалы. Процесс протекает, по-видимому, по радикальному механизму, и наряду с основными реакциями происходит образование алкил-(арил)трихлорсиланов:



Однако, применяя в качестве инициатора ди-*трет*-бутилперекись или азометан, можно направить процесс преимущественно по основным реакциям.

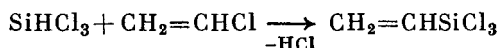
Метод высокотемпературной конденсации является важным для синтеза непредельных органохлорсиланов, фенилтрихлорсилана и органохлорсиланов с разными радикалами у атома кремния.

Получение винилтрихлорсилана непрерывным методом. Синтез винилтрихлорсилана прямым методом (взаимодействием хлористого винила с кремне-медным сплавом) не дает высоких выходов; низкий выход получается также при синтезе винилтрихлорсилана дегидрохлорированием β-хлорэтилтрихлорсилана:

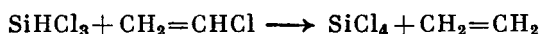


Поэтому перспективным может оказаться метод получения винилтрихлорсилана путем присоединения трихлорсилана к ацетилену в присутствии катализатора. Однако условия этой реакции изучены пока недостаточно.

Наиболее приемлемым является способ получения винилтрихлорсилана высокотемпературной конденсацией трихлорсилана с хлористым винилом:



Однако в этом процессе образуются и побочные соединения. Так, в результате указанной ниже реакции получают четыреххлористый кремний и этилен



а за счет пиролиза хлористого винила в условиях синтеза (560—580 °C) образуются также водород, метан, этан и углерод.

Исходное сырье: трихлорсилан (фракция 31—35 °C, содержащая 78—80% хлора и 0,75—0,78% водорода) и хлористый винил (т. кип. —13,9 °C). Процесс производства винилтрихлорсилана состоит из трех основных стадий: подготовки исходного сырья и аппаратуры; синтеза винилтрихлорсилана; ректификации винилтрихлорсилана. Технологическая схема производства винилтрихлорсилана приведена на рис. 30.

Перед синтезом всю аппаратуру проверяют на герметичность, для чего азотом создают в ней избыточное давление до 1 ат и выдерживают его 30 мин. Понижение давления за это время не должно превышать 0,05—0,1 ат. Затем систему осушают, пропуская через нее азот при 200 °C в течение 2 ч. Хлористый винил поступает на реакцию из цистерны 3 через осушительную колонну 6 с CaCl_2 , а трихлорсилан — из цистерны 1 через испаритель 2, в котором поддерживается температура 70 °C.

Синтез винилтрихлорсилана осуществляется в пустотелом трубчатом реакторе 8, представляющем собой вертикальный цилиндрический стальной аппарат, снабженный термopарами. До реактора установлен подогреватель 7. Сначала нагревают подогреватель до 300 °C, а реактор до 560 °C и только после этого начинают подачу исходных компонентов. Трихлорсилан из цистерны 1, пройдя испаритель 2, через ротаметр 4 в виде паров поступает в подогреватель, где смешивается с парами хлористого винила, подаваемыми из цистерны 3 через колонну 6 и ротаметр 5. Смесь паров трихлорсилана и хлористого винила нагревается до 300 °C и направляется в реактор 8.

В реакторе в процессе синтеза поддерживается температура 560—580 °С. Оптимальные условия такие: температура 560—580 °С, мольное соотношение компонентов $\text{SiHCl}_3 : \text{CH}_2=\text{CHCl}$ равно 1 : 1, время контакта ~30 сек. Далее газы из реактора проходят через расширитель 9, где очищаются от твердых частиц, и поступают на конденсацию в последовательные холодильники 10 (рассольный) и 13 (аммиачный). Конденсат из этих холодильников стекает в сбор-

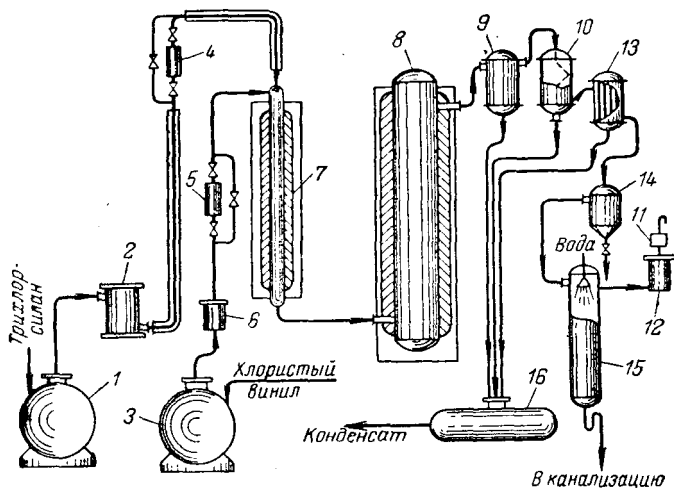


Рис. 30. Схема производства винилтрихлорсилана:

1, 3 — цистерны; 2 — испаритель; 4, 5 — ротаметры; 6, 12 — колонны с CaCl_2 ; 7 — подогреватель; 8 — реактор; 9 — расширитель; 10, 13 — холодильники; 11 — огнепреградитель; 14 — буферная емкость; 15 — колонна-абсорбер; 16 — приемник.

ник 16, охлаждаемый через рубашку рассолом (—40 °С), а отходящие газы через буферную емкость 14 направляются в колонну 15, орошаемую водой, и затем через хлоркальциевую колонну 12 и огнепреградитель 11 выбрасываются в атмосферу. Отходящие газы наряду с непрореагировавшими хлористым винилом и хлористым водородом содержат ~ 5% водорода, до 12% этилена и до 3% этана.

В процессе синтеза происходит пиролиз части хлористого винила, в результате на стенках реактора отлагается сажа, что резко снижает выход винилтрихлорсилана. Поэтому сажу, содержащую 30—75% углерода и 10—15% кремния, необходимо периодически (примерно через каждые 500 ч работы) счищать со стенок аппарата. Конденсат среднего состава (табл. 15) из приемника 16 после отгонки хлористого винила поступает на ректификацию для выделения целевого продукта — винилтрихлорсилана.

Ректификацию можно осуществить на обычных насадочных ректификационных колоннах, заполненных кольцами Рашига. При этом отбираются следующие фракции:

Таблица 15. Средний состав смеси, полученной при синтезе винилтрихлорсилана

Продукт	Формула	Т. кип., °C	Средний состав, %
Легколетучие вещества (в том числе непрореагировавший хлористый винил)	—	До 31	4—5
Трихлорсилан (непрореагировавший)	SiHCl_3	31,8	18—20
Четыреххлористый кремний	SiCl_4	57,7	2—4
Винилтрихлорсилан	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	90,6	60—65
Кубовые остатки	—	>90,6	10—12

фракция I, состоящая в основном из трихлорсилана, отбирается при температуре верха колонны до 35 °C;

фракция II (в основном — четыреххлористый кремний) отбирается в интервале 55—59 °C;

фракция III (смесь четыреххлористого кремния и винилтрихлорсилана) отбирается до 88,5 °C;

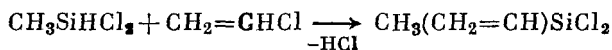
фракция IV — целевая, содержащая винилтрихлорсилан, отбирается в интервале 88,5—91 °C.

Винилтрихлорсилан представляет собой бесцветную прозрачную жидкость (т. кип. 90,6 °C) со специфическим запахом хлорангидридов. Легко гидролизуются водой, дымит на воздухе, хорошо растворяется в органических растворителях.

Технический винилтрихлорсилан должен удовлетворять следующим требованиям: не менее 93 объемн.% фракции 88,5—91 °C; 65,8—67,1 объемн.% хлора; $d_4^{20} = 1,264\text{—}1,273$.

Винилтрихлорсилан может применяться как исходное сырье для получения различных кремнийорганических продуктов. Так, согидролизом алкил(арил)хлорсиланов с винилтрихлорсиланом и последующей полимеризацией в присутствии перекисей бензоила или дикумила получают термостойкие полимеры. Кроме того, винилтрихлорсилан находит применение для поверхностной обработки (ацпретирования) стеклянной ткани и других изделий из стекла.

Получение метилвинилдихлорсилана. Синтез метилвинилдихлорсилана, подобно винилтрихлорсилану, осуществляется реакцией высокотемпературной конденсации:



Здесь тоже наблюдается побочная реакция, приводящая к образованию метилтрихлорсилана и этилена



а хлористый винил при температуре синтеза подвергается пиролизу с образованием водорода, метана, этана и углерода.

Исходное сырье: метилдихлорсилан (фракция 40—44 °С; 60,5—63% хлора; 0,86—0,89% активного водорода) и хлористый винил (газ; т. кип. —13,9 °С). Технологическая схема производства метилвинилдихлорсилана аналогична схеме для получения винилтрихлорсилана, приведенной на рис. 30 (стр. 84). Оптимальными условиями синтеза являются температура в реакторе 560—580 °С, мольное соотношение $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, равное 1 : 0,8 и время контакта реагентов ~30 сек. В результате реакции образуется конденсат среднего состава, приведенного в табл. 16.

Таблица 16. Средний состав смеси, полученной при синтезе метилвинилдихлорсилана

Продукт	Формула	Т. кип., °С	Средний состав, %
Легколетучие вещества (в том числе непрореагировавший хлористый винил)	—	До 31	3—5
Трихлорсилан	SiHCl_3	31,8	10—15
Метилдихлорсилан (непрореагировавший)	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	40,6	20—23
Четыреххлористый кремний	SiCl_4	57,7	4—6
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	66,1	6—10
Метилвинилдихлорсилан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	93,0	30—35
Кубовые остатки	—	>93,0	8—12

После отгонки легколетучих продуктов конденсат подвергают ректификации на колоннах, заполненных кольцами Рашига. При этом отбираются следующие фракции:

I фракция (трихлорсилан) отгоняется в интервале 31—35 °С;

II фракция (метилдихлорсилан) отгоняется в интервале 40—44 °С;

III фракция, состоящая из четыреххлористого кремния, отгоняется в интервале 55—59 °С;

IV фракция, представляющая собой метилтрихлорсилан, отбирается в интервале 65—67 °С;

V фракция (метилвинилдихлорсилан) отбирается в интервале 90—93,5 °С.

Метилвинилдихлорсилан представляет собой бесцветную прозрачную жидкость (т. кип. 93 °С) со специфическим запахом хлорангидридов. Легко гидролизуеться водой, дымит на воздухе, хорошо растворяется в органических растворителях.

Технический метилвинилдихлорсилан должен удовлетворять следующим требованиям: не менее 95 объемн.% фракции 90—93,5 °С; 50,20—51,55 объемн.% хлора; $d_4^{20} = 1,078—1,090$.

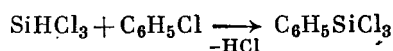
Метилвинилдихлорсилан применяется для синтеза полидиметилвинилсилоксановых эластомеров, а также в синтезе различных кремнийорганических полимеров для лаков.

Аналогично винилтрихлорсилану и метилвинилдихлорсилану, реакцией высокотемпературной конденсации получают аллилтрихлорсилан, этилвинилдихлорсилан, метилалилтрихлорсилан, винилфенилтрихлорсилан и другие непредельные кремнийорганические соединения с разными радикалами у атома кремния. В табл. 17 приведены физико-химические свойства некоторых алкенилхлорсиланов.

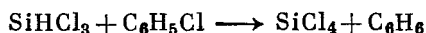
Таблица 17. Физико-химические свойства алкенилхлорсиланов

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	90,6	1,2426	1,4295
$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	93,0	1,0868	1,4270
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	123,7	1,0664	1,4385
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	121 (при 36 мм рт. ст.)	1,1960	1,5335
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$	117,5	1,2011	1,4460
$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{SiCl}_2$	119—120	1,0758	1,4419

Метод высокотемпературной конденсации оказался также очень удобным и экономичным для получения фенилтрихлорсилана, и за последние годы стал одним из основных промышленных методов синтеза этого вещества. Синтез фенилтрихлорсилана методом высокотемпературной конденсации осуществляется по реакции:



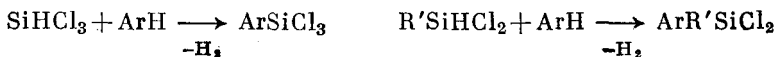
И здесь, как и в случае винилтрихлорсилана, в условиях синтеза (600—640 °С) наблюдается побочная реакция, приводящая к образованию четыреххлористого кремния и бензола:



Однако, если вести процесс в присутствии инициатора (5% азометана), удастся снизить температуру до 500—550 °С. Тогда побочная реакция идет с очень малой скоростью, поэтому выход фенилтрихлорсилана возрастает в 1,5 раза. Для подавления процесса можно также добавлять в реакционную смесь бензол и четыреххлористый кремний. Увеличение выхода фенилтрихлорсилана и повышение степени превращения хлорбензола достигается также применением двух спаренных реакторов.

Метод, основанный на дегидрировании гидридхлорсиланов при их взаимодействии с ароматическими углеводородами

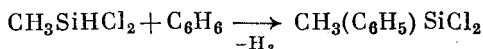
Синтез арил(алкил)хлорсиланов методом дегидрирования основан на взаимодействии гидридхлорсиланов с ароматическими углеводородами:



R' — алкил или арил

Получение арил(алкил)хлорсиланов этим методом осуществляется в автоклаве при 240—300 °С и 15—200 ат в присутствии катализатора. Катализаторами могут служить кислоты Льюиса, например AlCl_3 , BCl_3 или $\text{B}(\text{OH})_3$, в количестве 0,4—5%. Выход целевых продуктов составляет 20—40%, ибо наряду с основной реакцией протекает и побочная реакция диспропорционирования органохлорсиланов. Этот метод удобен для получения органохлорсиланов с разными радикалами у атома кремния.

Получение метилфенилдихлорсилана. Синтез метилфенилдихлорсилана методом дегидрирования осуществляется взаимодействием метилдихлорсилана с бензолом при нагревании под давлением:



Реакция проводится в присутствии катализатора — раствора борной кислоты в метилфенилдихлорсилане при мольном соотношении исходных реагентов $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 3$. Избыток бензола благоприятно сказывается на выходе метилфенилдихлорсилана. Следует иметь в виду, что в условиях синтеза наблюдается диспропорционирование метилдихлорсилана, приводящее к образованию побочных продуктов, например метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана. Эти продукты могут быть выделены в процессе ректификации конденсата и добавлены в реакционную смесь при синтезе метилфенилхлорсилана для подавления реакции диспропорционирования.

Исходное сырье: метилдихлорсилан (не менее 95% фракции 40—44 °С; 60,5—63% хлора), бензол ($d_4^{20} = 0,879$) и техническая борная кислота. Процесс производства метилфенилдихлорсилана состоит из трех основных стадий: подготовки аппаратуры и приготовления реакционной смеси; синтеза метилфенилдихлорсилана; ректификации метилфенилдихлорсилана. Технологическая схема производства метилфенилдихлорсилана приведена на рис. 31.

Синтез метилфенилдихлорсилана осуществляется под давлением в реакторе автоклавного типа. Аппарат снабжен штуцерами, карманом для термометра и сифоном для проверки степени его запол-

в сборник 11. В результате синтеза образуется конденсат среднего состава, приведенного в табл. 18.

Этот конденсат из сборника 11 перекачивается в куб 12, подогреваемый паром (6 ат). Сначала ректификационная колонна 13 в течение 2 ч работает «на себя», затем начинается отбор фракций.

Таблица 18. Средний состав смеси, полученной при синтезе метилфенилди-хлорсилана

Продукт	Формула	Т. кип., °С	Средний состав, %
Метилди-хлорсилан (непрореагировавший)	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	40,6	4—6
Метилтри-хлорсилан	CH_3SiCl_3	66,1	2—5
Диметилди-хлорсилан	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70,2	1—3
Бензол (непрореагировавший)	C_6H_6	80,0	50—55
Метилфенилди-хлорсилан	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	204,0	18—25
Кубовые остатки	—	>204,0	10—12

Головная фракция I, представляющая собой смесь метилди-хлорсилана, метилтрихлорсилана, диметилди-хлорсилана и небольшого количества бензола, отбирается в интервале 36—78 °С и собирается в приемнике 16. Эта фракция может затем поступать в мерник 4.

Фракция II (бензол) отгоняется в интервале 78—82 °С и скапливается в приемнике 17, откуда она сливается в сборник 18 и может быть вновь использована в синтезе (в этом случае бензол из сборника 18 передается в мерник 3).

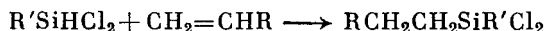
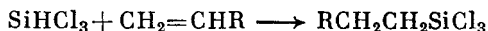
Кубовый остаток после отгонки первых двух фракций, представляющий собой концентрат с $\geq 50\%$ метилфенилди-хлорсилана, из куба 12 перекачивается в сборник 19 и оттуда поступает в куб 20, подогреваемый паром (14 ат).

Вакуум-ректификационная колонна 21 в течение 1 ч работает «на себя», после чего начинается отгонка бензола, собираемого в сборнике 24 (откуда он может вновь подаваться на синтез — в мерник 4). После отгонки бензола в ректификационной системе создают вакуум (остаточное давление 80 мм рт. ст.) и после установления постоянного режима отбирают промежуточную фракцию в приемник 25. Если в промежуточной фракции содержание метилфенилди-хлорсилана превышает 5%, эта фракция может быть направлена на повторную ректификацию в куб 20. После отбора промежуточной фракции начинается отбор основной фракции — метилфенилди-хлорсилана — в приемник 26. Отбирается фракция плотностью $d_4^{20} = 1,1750—1,1815$ с содержанием хлора 36,9—37,8%. Отбор этой фракции ведут до прекращения выделения флегмы. Из приемника 26 технический метилфенилди-хлорсилан поступает в сборник 27.

Аналогично метилфенилди-хлорсилану этим методом могут быть получены этилфенилди-хлорсилан и другие органохлорсиланы с разными радикалами у атома кремния.

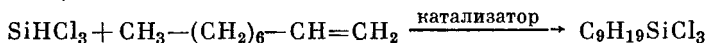
Метод, основанный на присоединении непредельных углеводов к гидридхлорсиланам

Удобным методом получения ряда кремнийорганических мономеров является реакция присоединения непредельных углеводов к гидридхлорсиланам. Этот метод в последние годы получил довольно широкое промышленное применение. Сущность его заключается в том, что гидридхлорсиланы в присутствии катализаторов вступают в реакцию гидридного присоединения с непредельными углеводородами:



где R — органический радикал или функциональная группа (например, CN, Cl, COOH, NH₂), а R' — органический радикал. Таким способом получают кремнийорганические мономеры с высшими органическими радикалами у атома кремния или с функциональными группами в органическом радикале. В качестве катализаторов могут быть использованы 0,4 М раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте и другие платиновые катализаторы, а также органические перекиси, катализаторы основного типа (триэтиламин, диметилформамид) или циклопентадиенилтрикарбонилмарганец. Реакцию можно инициировать УФ-облучением.

Получение нонилтрихлорсилана. Синтез нонилтрихлорсилана можно осуществить реакцией гидридного присоединения трихлорсилана к тримеру пропилена (нонен-1):



Исходное сырье: трихлорсилан (не менее 95 вес.% фракции 31—35 °С; 78—79 вес.% хлора), тример пропилена (фракция 125—150 °С; плотность 0,73—0,74 г/см³; $n_D^{20} = 1,420-1,430$) и диметилформамид (т. кип. 153 °С; плотность 0,960 г/см³). Принципиальная технологическая схема производства нонилтрихлорсилана приведена на рис 32.

Синтез осуществляется в реакторе 3 автоклавного типа с электрообогревом. Перед началом синтеза реактор следует проверить на герметичность, для чего в нем создают азотом давление 75 ат и выдерживают его в течение 30 мин. Аппарат считается герметичным, если давление за 30 мин снизится не более чем на 0,1 ат. Из сырьевых емкостей в мерники 1 и 2 азотом (3 ат) перекачивают тример пропилена и трихлорсилан. Предварительно в мерник 1 загружается катализатор — диметилформамид (0,2—0,3% от смеси реагентов). После этого в реактор из мерников 1 и 2 загружают исходные компоненты в мольном соотношении $\text{SiHCl}_3 : \text{C}_9\text{H}_{18} = 1 : 1,25$ — по отдельным линиям во избежание забивания трубопроводов

комплексным соединением $\text{SiHCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$, образующимся в результате смешения диметилформаида с трихлорсиланом.

После загрузки сырья включают электрообогрев реактора. Синтез ведут при $260 \pm 5^\circ\text{C}$ и $20\text{--}25\text{ ат}$. При этих условиях реакционную смесь выдерживают $\sim 5\text{ ч}$, а затем снижают давление до атмосферного (с этой целью направляют газ из автоклава в конденсатор 4, сепаратор 5 и сборник 6). Сбрасываемые газы (водород, азот и метан) направляют затем в систему

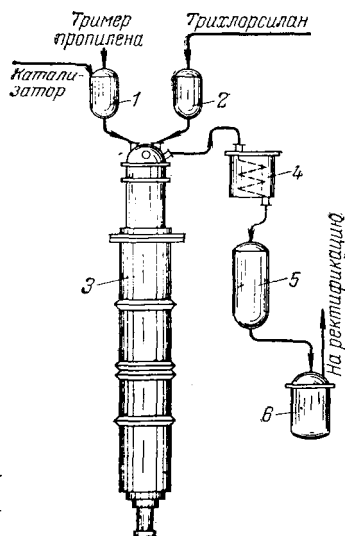


Рис. 32. Схема производства нонилтрихлорсилана:

1, 2 — мерники; 3 — реактор; 4 — конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — сборник.

очистки, так как в них возможны примеси легкокипящих хлорсиланов, а затем через огнепреградитель (на рисунке не показан) выбрасывают в атмосферу. При нормальном давлении в автоклаве технический нонилтрихлорсилан азотом (3 ат) по сифону выдавливается из него через конденсатор 4, где продукт охлаждается, в сепаратор 5 и далее самотеком сливается в сборник 6. Для выделения чистого нонилтрихлорсилана конденсат подвергают ректификации.

Технический нонилтрихлорсилан представляет собой прозрачную жидкость, бесцветную или светло-коричневую. Он должен удовлетворять следующим техническим требованиям: 95—98% фракции, выкипающей в интервале $195\text{--}240^\circ\text{C}$; 40—41% гидролизуемого хлора; $d_4^{20} = 1,06\text{--}1,09$.

Нонилтрихлорсилан может применяться для получения пленкообразующих веществ, полимеров для лаков с высокой нагревостойкостью, гидрофобизаторов и др. Аналогично нонилтрихлорсилану могут быть получены и другие алкилхлорсиланы с высшими радикалами у атома кремния. Так, метилнонилдихлорсилан можно получить из метилдихлорсилана и тримера пропилена, гексилтрихлорсилан — из трихлорсилана и димера пропилена, изобутилтрихлорсилан — из трихлорсилана и изобутилена, метилизобутилдихлорсилан — из метилдихлорсилана и изобутилена и т. д.

Алкилхлорсиланы с высшими радикалами у атома кремния могут быть получены и непрерывным способом. Принципиальная схема такого процесса приведена на рис. 33. Трихлорсилан (или метилдихлорсилан) из емкости 5 перекачивается азотом в мерник-дозатор 1, а исходный олефин из емкости 7 — в мерник-дозатор 2.

Если в качестве катализатора применяется платинохлористоводородная кислота, ее подают в мерник 1; если же используют катализаторы основного

типа, их добавляют в мерник 2 — во избежание образования комплексных соединений с хлорсиланами.

Из мерников-дозаторов 1 и 2 исходные реагенты в заданных количествах направляют в смеситель 3, где их перемешивают азотом, подаваемым из емкости 6, в течение 10—15 мин. Перед пуском установки реактор 8 на 2/3 объема загружают реакционной смесью, включают электрообогрев, поднимают температуру до заданных 250—260 °С и после 5 ч выдерживания начинают непрерывную подачу реакционной смеси из смесителя 3 через смотровой фонарь 4. Продукты реакции отбирают с низа реактора через гидравлический затвор с таким расчетом, чтобы давление в реакторе было 20—21 ат. Продукты через холодильник 10 направляют в сепаратор 11 и сборник 12; отсюда они поступают на ректификацию.

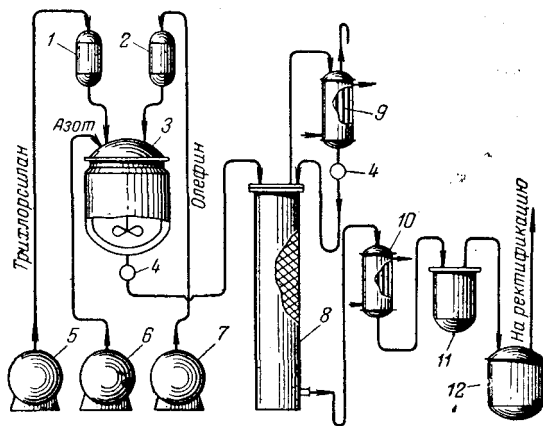
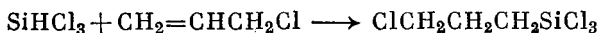


Рис. 33. Схема производства высших алкилхлорсиланов непрерывным способом:

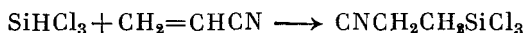
1, 2 — мерники-дозаторы; 3 — смеситель; 4 — смотровой фонарь; 5, 6, 7 — емкости; 8 — реактор; 9, 10 — холодильники; 11 — сепаратор; 12 — сборник.

Для улучшения контакта реагирующих компонентов с катализатором реактор заполняют носителем — пемзой, которую предварительно обрабатывают соляной кислотой для удаления следов железа, дезактивирующего платиновый катализатор.

Метод гидридного присоединения является удобным и для получения органогалогенсиланов, содержащих функциональные группы (эфирную, цианогруппу и т. д.) или галогены в органическом радикале. Так, присоединением трихлорсилана к хлористому аллилу получается γ -хлорпропилтрихлорсилан



а присоединением трихлорсилана к акрилонитрилу получается β -цианэтилтрихлорсилан:



В табл. 19 приведены некоторые физико-химические константы высших алкилхлорсиланов и алкилхлорсиланов, содержащих функциональные группы в органическом радикале у атома кремния.

Таблица 19. Физико-химические свойства высших алкилхлорсиланов и алкилхлорсиланов, содержащих функциональные группы в органическом радикале

Соединение	Т. кип., °C	d_{4}^{20}	n_D^{20}
$\text{CH}_3(\text{изо-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}_2$	45 (при 20 мм рт. ст.)	—	1,4343 (при 25 °C)
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$	141,0	1,4670	1,4358
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$	191,6	1,1070	1,4435
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SiCl}_3$	210,7	1,0860	1,4462
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$	231—232 (при 728 мм рт. ст.)	1,0744	1,4490
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SiCl}_3$	116,2 (при 10 мм рт. ст.)	1,0645	1,4498
$\text{CH}_3(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{SiCl}_2$	115—117 (при 5 мм рт. ст.)	0,9931	1,4548
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	181,5 (при 750 мм рт. ст.)	1,3540	1,4638
$\text{CH}_3(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$	185,0	1,2045	1,4580
$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	84—86 (при 10 мм рт. ст.) т. пл. 34—35 °C	—	—
$\text{CH}_3(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$	215,0 (при 750 мм рт. ст.)	1,2015	1,4550 (при 25 °C)

Л и т е р а т у р а

1. Ю к е л ь с о н И. И. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968. См. с. 265—323.
2. Б е л ы й А. П. Прямой синтез метил-, этил- и фенилхлорсиланов. М., ЦБТИ, 1959.
3. Г о р б у н о в А. И., Б е л ы й А. П., Г о л у б ц о в С. А. Прямой синтез алкил(арил)хлорсиланов и гидридхлорсиланов. Кинетика и механизм. М., Изд. НИИТЭХИМ, 1969.
4. V o o r h o e v e R. J. H. Organohalosilanes. Precursors to Silicones. Amsterdam — New York — London, 1967.
5. Б а ж а н т В., Х в а л о в с к и В., Р о т о у с к и И. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960.
6. Г е л ь п е р и н Н. И., А й н ш т е й н В. Г., К в а ш а В. Б. Основы техники псевдооживления. М., «Химия», 1967. См. с. 446—452.
7. А н д р и а н о в К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., «Наука», 1968. См. с. 49—152.
8. П е т р о в А. Д., М и р о н о в В. Ф. и др. «Синтез кремнийорганических мономеров». М., Изд. АН СССР, 1961.
9. Химия и технология элементоорганических соединений. Труды. Вып. 1. М., Изд. НИИТЭХИМ, 1972. См. с. 5—63 и 176—202.

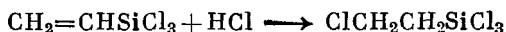
Глава 2

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ

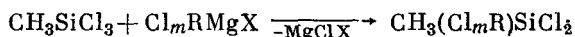
Галогенированные органохлорсиланы за последние годы нашли широкое применение для получения кремнийорганических мономеров с различными функциональными группами в органическом радикале и для синтеза полиорганосилоксанов с повышенной механической прочностью и адгезией к различным материалам*.

Для хлорированных органохлорсиланов известен ряд методов получения:

1) присоединение хлористого водорода по двойной связи непредельных кремнийорганических соединений:

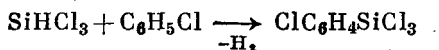


2) магнийорганический синтез:

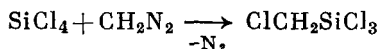


R — алкил или арил; *m* зависит от числа атомов водорода в радикале R

3) каталитическая дегидроконденсация гидридгалогенсиланов с галогенпроизводными углеводородов, когда катализаторами служат кислоты Льюиса:



4) взаимодействие галогенидов кремния с диазومتаном, протекающее в растворе диэтилового эфира при минус 45 — минус 55 °C:



Однако наиболее удобным в практическом отношении способом получения галогенированных органохлорсиланов является реакция непосредственного галогенирования, которая по простоте экспериментального выполнения и по своим возможностям превосходит все указанные выше методы.

* Введение в органическую часть молекулы функциональных групп (галогена, CN, COOH, NH₂ и т. д.) является одним из путей направленного модифицирования свойств кремнийорганических полимеров. Эти группы повышают полярность молекулы и увеличивают межмолекулярные силы взаимодействия, что положительно сказывается на механических и адгезионных свойствах полимеров.

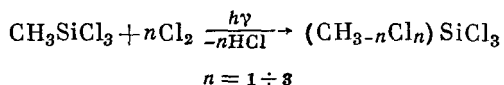
Хлорирование кремнийорганических мономеров по сравнению с хлорированием типичных органических соединений имеет ряд особенностей, обусловленных свойствами кремния, который, в отличие от углерода, обладающего и валентностью, и координационным числом, равными 4, имеет валентность 4, а координационное число 6. Электроотрицательность кремния ниже, чем у углерода, и кремний приближается по электроотрицательности к металлам IV группы (см. табл. 1, стр. 13). Это приводит к тому, что энергия и полярность связи $\text{Si}-\text{Hal}$ выше, чем энергия связи $\text{Hal}-\text{C}$ (см. табл. 2, стр. 13). Высокая полярность связи $\text{Si}-\text{Cl}$ обуславливает ее большую реакционную способность, чем у связи $\text{C}-\text{Cl}$. Однако реакционная способность связи $\text{Si}-\text{Cl}$ падает по мере замены атомов хлора у кремния органическими радикалами, в то время как в аналогичных углеродных соединениях наблюдается обратная закономерность. Все указанные особенности атома кремния оказывают влияние на реакционную способность органохлорсиланов в процессе их галогенирования.

В качестве галогенирующего агента, в частности хлорирующего агента при хлорировании органохлорсиланов, могут применяться свободный хлор и хлористый сульфурил SO_2Cl_2 .

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Хлорирование метилхлорсиланов осуществляется свободным хлором в жидкой или паровой фазе. Реакция протекает по радикально-цепному механизму; инициаторами ее могут служить перекиси (перекись бензоила, дикумила и др.), азо-бис-изобутиронитрил, фтор, γ -излучение ^{60}Co , а также УФ-лучи.

Хлорирование метилхлорсиланов с применением в качестве инициатора УФ-лучей протекает легко и приводит к образованию всей гаммы хлорированных метилхлорсиланов. Например, при хлорировании метилтрихлорсилана наряду с хлорметилтрихлорсиланом $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ образуются также дихлорметилтрихлорсилан $\text{Cl}_2\text{CHSiCl}_3$ и трихлорметилтрихлорсилан $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$:



Фотохимическое хлорирование метилхлорсиланов можно осуществлять по схеме, приведенной на рис. 34. Реактор 6 представляет собой эмалированный аппарат с оцинкованной стальной крышкой. В крышке имеются загрузочный люк, свинцовые карманы для термопар (температура замеряется и в жидкости и парах), фланцы для присоединения светового тубуса и обратного холодильника и ввод для барботера. Световой тубус 5 представляет собой толстостенный стеклянный колпак от взрывобезопасного светильника.

В качестве источника УФ-лучей можно использовать шаровую ртутно-кварцевую лампу сверхвысокого давления. Обратный холодильник 8 представляет собой свинцовую трубу, заключенную в стальную трубу, и охлаждается рассолом. Кольцеобразный барботер 7 выполнен из свинца; отверстия в нем просверлены в нижней части кольца и обращены ко дну реактора.

Газообразный хлор поступает в буферную емкость 1, затем в промывную емкость 2, заполненную купоросным маслом, а далее через колонну 3 с кольцами Рашига, ротаметр 4 и барботер 7 в реактор 6. Вся коммуникация, через которую проходит хлор, посредством крана-тройника, расположенного перед ротаметром, сообщается с линией, подводящей азот для удаления хлористого водорода из продуктов хлорирования. Образующийся хлористый водород выходит через обратный холодильник 8, огнепреградитель 9 и колонну 10, заполненную хлористым кальцием, и поступает в поглотительную колонну из фаолита.

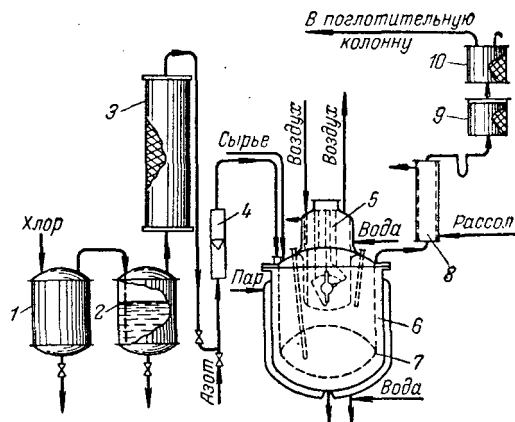


Рис. 34. Схема установки для фотохимического хлорирования метилхлорсиланов: 1, 2 — емкости; 3 — колонна, заполненная кольцами Рашига; 4 — ротаметр; 5 — световой тубус; 6 — реактор; 7 — барботер; 8 — обратный холодильник; 9 — огнепреградитель; 10 — колонна с CaCl_2 .

Загрязнение метилхлорсиланов продуктами коррозии стали (окислами железа) резко замедляет реакцию хлорирования в жидкой фазе. При этом выход монохлорзамещенных снижается, а выход ди- и полихлорзамещенных и доля непрореагировавшего метилхлорсилана увеличиваются. Чтобы продукты коррозии не попадали в реактор, линия, по которой проходит хлор, от ротаметра до барботера 7 и вентиль перед барботером выполнены из винипласта. Кроме того, линию, соединяющую холодильник 8 с дальнейшим участком отводной коммуникации, делают U-образной формы.

Для получения удовлетворительного выхода монохлорида хлорирование следует проводить при большом избытке метилхлорсилана. Заметно увеличить выход монохлорпроизводных можно также при осуществлении жидкофазного фотохимического хлорирования метилхлорсиланов в специальных аппаратах, конструкции которых позволяют непрерывно удалять монохлорпроизводное из реакционной зоны. Однако фотохимический процесс обладает рядом существенных недостатков, затрудняющих его использование в промышленных условиях. К таким недостаткам относятся:

1) необходимость установки специальной аппаратуры с кварцевыми элементами;

2) трудность создания мощных аппаратов хлорирования, поскольку сила света убывает пропорционально квадрату его расстояния от источника;

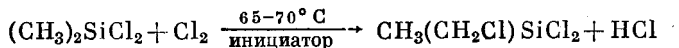
3) опасность самовоспламенения и даже взрыва смеси реагирующих веществ, так как фотокаталитическая реакция замещения водорода в метильной группе на хлор является, как уже указывалось, цепным радикальным процессом, способным в некоторых условиях приобретать лавиноподобный характер. Самовоспламенение или взрыв могут быть вызваны действием сильного освещения, соприкосновением с нагретыми поверхностями и др., поэтому источники света нужно заключать в специальную взрывобезопасную арматуру, что значительно снижает фотохимический эффект;

4) сильное ослабление фотохимического эффекта даже при незначительном потемнении реакционного слоя (вследствие осмоления или загрязнения).

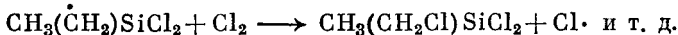
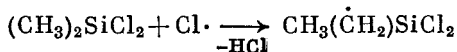
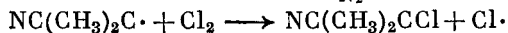
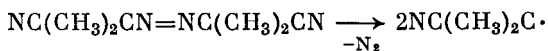
В практическом отношении более перспективным представляется использовать для реакции хлорирования органохлорсиланов инициаторы — вещества, способные генерировать свободные радикалы. Применение инициаторов радикального типа (азо-бис-изобутиронитрил и др.) позволяет осуществлять реакцию хлорирования в темноте. Подобный метод хлорирования известен в литературе под названием темневого метода.

Получение метилхлорметилдихлорсилана

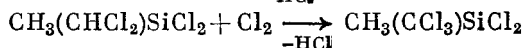
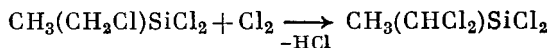
Метилхлорметилдихлорсилан получают путем хлорирования диметилдихлорсилана свободным хлором в присутствии радикального инициатора, например азо-бис-изобутиронитрила:



Процесс протекает по обычной схеме цепной реакции:



Реакция хлорирования не останавливается на этой стадии, что приводит к образованию наряду с метилхлорметилдихлорсиланом продуктов более глубокого хлорирования — метилдихлорметилдихлорсилана и метилтрихлорметилдихлорсилана:



Наличие атома хлора в метильной группе диметилдихлорсилана увеличивает скорость замещения в ней водорода, поэтому процесс хлорирования диметилдихлорсилана с целью преимущественного получения метилхлорметилдихлорсилана следует проводить неглубоко (до степени конверсии 8—14%). При этом выход метилхлорметилдихлорсилана составляет 70—80% на прореагировавший диметилдихлорсилан, а непрореагировавший диметилдихлорсилан вновь возвращается в цикл.

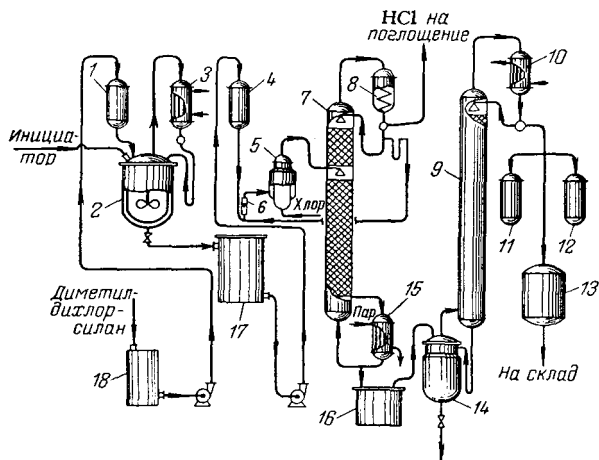


Рис. 35. Схема производства метилхлорметилдихлорсилана:

1, 4 — мерники; 2 — аппарат для приготовления раствора инициатора; 3 — обратный холодильник; 5 — хлоратор; 6 — ротаметр; 7, 9 — ректификационные колонны; 8, 10 — дефлегматоры; 11, 12, 13 — приемники; 14 — куб; 15 — кипятыльник; 16, 17, 18 — емкости.

Исходное сырье: диметилдихлорсилан (фракция 67—70,5 °C содержание хлора не более 58%), жидкий хлор (не менее 99,5% Cl_2 не более 0,06% влаги) и азо-бис-изобутиронитрил (т. пл. 105—106 °C; не более 0,5% влаги), применяемый в виде 2%-ного раствора в диметилдихлорсилане.

Процесс состоит из двух стадий: непрерывного хлорирования диметилдихлорсилана (с одновременной отгонкой непрореагировавшего вещества); вакуумной ректификации продуктов хлорирования. Технологическая схема производства приведена на рис. 35.

Диметилдихлорсилан из емкости 18 насосом подается в мерник 1, установленный на аппарате 2, в котором приготавливают 2%-ный раствор азо-бис-изобутиронитрила в диметилдихлорсилане. Аппарат 2 представляет собой эмалированный сосуд с мешалкой и загрузочным люком. Туда при работающей мешалке из мерника 1 подают диметилдихлорсилан и добавляют к нему через люк инициатор — азо-бис-изобутиронитрил в количестве, необходимом для образования 2%-ного раствора. После 30 мин перемешивания при

20 °С смесь диметилдихлорсилана и инициатора сливают в промежуточную емкость 17, откуда ее периодически закачивают в напорный мерник 4. Далее смесь самотеком через ротаметр 6 подается в хлоратор 5. Хлоратор представляет собой стальной цилиндрический аппарат с рубашкой для обогрева и гильзой для термометра; в нижней части аппарата смонтировано распределительное устройство для подачи хлора. Температура в хлораторе поддерживается в пределах 65—70 °С и регулируется паром, подаваемым в рубашку, и подачей хлора.

Продукты хлорирования при выходе из хлоратора имеют такой средний состав: 3—3,5% метилдихлорметилдихлорсилана, 11—14% метилхлорметилдихлорсилана и 82,5—86% непрореагировавшего диметилдихлорсилана. Эта смесь поступает в среднюю часть колонны 7 на непрерывную ректификацию для отгонки непрореагировавшего диметилдихлорсилана и отпаривания растворенного хлористого водорода.

Непрореагировавший диметилдихлорсилан вместе с хлористым водородом отгоняется при температуре верха колонны 70—72 °С. Пары диметилдихлорсилана конденсируются в дефлегматоре 8, охлаждаемом водой. Конденсат стекает в разделительный фонарь, откуда большая часть его в виде флегмы возвращается на орошение колонны, а остальное количество через ротаметр 6 вновь поступает в хлоратор, где смешивается с 2%-ным раствором инициатора, для повторного хлорирования. Хлористый водород после дефлегматора 8 поступает в обратный игуритовый холодильник (на схеме не показан), где очищается от примеси диметилдихлорсилана, после чего направляется на поглощение водой.

Продукты хлорирования имеют такой средний состав: 20—44% диметилдихлорсилана, 45—67% метилхлорметилдихлорсилана и 11—13% полихлоридов (смесь метилдихлорметил- и метилтрихлорметилдихлорсилана). Они поступают в кипятильник 15, представляющий собой кожухотрубный теплообменник, в котором паром (4 ат) поддерживается температура 115—120 °С. Из кипятильника продукты хлорирования непрерывно перетекают в емкость 16. Скорость отбора продуктов хлорирования достигает 5—7 л/ч. Из емкости 16 смесь периодически перекачивается азотом в куб 14 для выделения метилхлорметилдихлорсилана отгонкой в вакууме.

После подачи хлорированных продуктов в куб 14 в рубашку куба подают пар (4—5 ат); температуру в кубе во время отгонки поддерживают на уровне 100—120 °С. Отгоняющиеся пары поступают в ректификационную колонну 9, заполненную кольцами Рашига. В процессе ректификации там отбираются четыре фракции.

Фракция I, состоящая в основном из диметилдихлорсилана, отгоняется при атмосферном давлении до достижения температуры верха колонны 72 °С. Пары из верхней части колонны 9 конденсируются в охлаждаемом водой дефлегматоре 10. Конденсат поступает

в разделительный фонарь, откуда частично возвращается на орошение колонны, а частично отбирается в приемник 11. Скорость отбора конденсата 20 л/ч. Из приемника диметилдихлорсилан с плотностью не более 1,08 г/см³ может быть использован для приготовления раствора инициатора.

Фракция II (смесь диметилдихлорсилана и метилхлорметилдихлорсилана) отбирается в приемник 12 при температуре верха колонны 72—98 °С до достижения плотности погона 1,28 г/см³. Скорость отбора фракции 5,5—6 л/ч. После отбора II фракции при достижении температуры верха колонны 98 °С включают вакуумнасос и после создания вакуума начинают отбирать III фракцию. Ректификация продуктов хлорирования диметилдихлорсилана при атмосферном давлении приводит к значительному осмолению в кубе; применение же вакуума устраняет это явление и значительно облегчает обогрев куба.

Фракция III — метилхлорметилдихлорсилан — отбирается при температуре верха колонны 98—102 °С и остаточном давлении 360—400 мм рт. ст. Она собирается в приемнике 13 до достижения плотности погона 1,29 г/см³. Скорость отбора фракции 15 л/ч.

Фракция IV, представляющая собой смесь метилхлорметилдихлорсилана и метилдихлорметилдихлорсилана, отбирается при постоянно увеличивающемся вакууме (остаточное давление 260—220 мм рт. ст.) в температурном интервале 102—108 °С. Отбор ведут до достижения плотности фракции 1,40 г/см³. Скорость отбора 15—20 л/ч. Фракция IV по мере накопления может быть снова возвращена на вакуумную разгонку.

Как было отмечено выше, степень превращения диметилдихлорсилана при его хлорировании этим методом невысока, однако ее можно значительно увеличить (до 80%), причем без существенного снижения выхода метилхлорметилдихлорсилана, если хлорирование диметилдихлорсилана в присутствии азо-бис-изобутиронитрила проводить непосредственно в ректификационной колонне.

В этом случае в верхнюю часть ректификационной колонны можно подавать диметилдихлорсилан, содержащий 2—2,5% инициатора, а в среднюю часть — газообразный хлор. Продукты хлорирования можно выводить из реакционной зоны через нижнюю часть колонны, где они отделяются от непрореагировавшего диметилдихлорсилана. Последний может вновь возвращаться в реакционную зону для смешения с концентрированным раствором инициатора. Обогрев куба колонны следует регулировать так, чтобы в верхней ее части, служащей хлоратором, жидкость поддерживалась в эмульгированном состоянии. Наличие насадки в верхней части колонны и поддержание там режима эмульгирования обеспечивает хороший контакт реагентов.

Использование верхней части насадочной колонны как хлоратора обеспечит к тому же хороший массообмен между зонами

хлорирования и ректификации, что позволит быстро выводить продукты хлорирования из реакционной зоны и обеспечит постоянное возвращение туда непрореагировавшего диметилдихлорсилана — в результате ректификации смеси в нижней части ректификационной колонны. Однако такой способ хлорирования может быть осуществлен только при использовании химических инициаторов, но не ультрафиолетового света, так как в последнем случае действие света будет экранироваться насадкой.

Метилхлорметилдихлорсилан представляет собой бесцветную подвижную жидкость (т. кип. 120 °С) с резким запахом, дымящую на воздухе и легко гидролизующуюся водой с выделением хлористого водорода. Хорошо растворяется в органических растворителях.

Технический метилхлорметилдихлорсилан должен отвечать следующим требованиям:

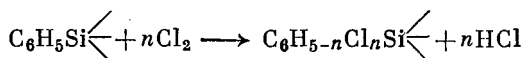
Внешний вид	Прозрачная жидкость
Плотность при 20° С, г/см ³	1,280—1,290
Содержание хлора, %	
связанного с кремнием	42,5—44
общее	64—67

Метилхлорметилдихлорсилан применяется для получения кремнийорганических жидкостей, эластомеров и полимеров для лаков.

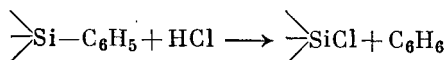
Хлорирование метилтрихлорсилана и триметилхлорсилана осуществляется в промышленности по аналогичному методу. Однако следует иметь в виду, что скорость хлорирования метильных групп в сильной степени зависит от структуры исходных метилхлорсиланов. Наиболее легко хлорируется триметилхлорсилан, труднее всего — метилтрихлорсилан. Например, при переходе от диметилдихлорсилана к триметилхлорсилану скорость хлорирования возрастает в 9 раз.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ

Прямое хлорирование фенилхлорсиланов, в отличие от хлорирования метилхлорсиланов, идет по механизму электрофильного замещения. Реакция легко протекает в присутствии каталитических количеств Fe, FeCl₃, AlCl₃, PCl₅, SbCl₃ или I₂ и приводит к замещению атомов водорода в ароматическом ядре хлором; причем в зависимости от температуры и мольного соотношения реагентов можно ввести в молекулу фенилхлорсилана различное число атомов хлора с выходом целевых продуктов 55—90%. Хлорирование протекает по такой общей схеме:



В отсутствие катализаторов хлорирование фенилхлорсиланов не происходит даже при повышенной температуре (150—200 °C). Но следует иметь в виду, что заместительное хлорирование фенилхлорсиланов в зависимости от условий реакции (наличие катализатора и его состав, продолжительность действия хлора, температура) сопровождается расщеплением связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$:



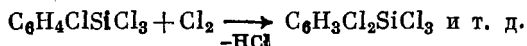
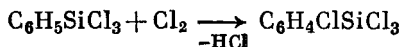
Эта побочная реакция особенно заметна в присутствии катализаторов — галогенидов металлов, которые по деарилирующему действию располагаются в следующий ряд:



Расщепление связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$ можно значительно уменьшить, проводя хлорирование при более низкой температуре, а также в присутствии растворителей (например, CCl_4). Однако, поскольку при хлорировании фенилхлорсиланов в присутствии SbCl_5 или Fe расщепление связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$ протекает очень слабо, в этом случае необходимость применения растворителей отпадает.

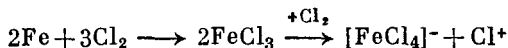
Получение хлорфенилтрихлорсиланов

Хлорирование фенилтрихлорсилана хлором при нагревании и в присутствии SbCl_5 или Fe происходит по уравнениям

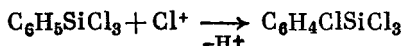


и протекает по механизму электрофильного замещения атома водорода в фенильном радикале на хлор.

При использовании в качестве катализатора Fe хлор вначале взаимодействует с катализатором:



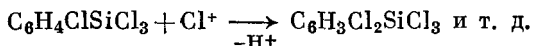
Образующийся при этом хлор-катион отщепляет от фенильного радикала в фенилтрихлорсилане протон и занимает его место:



Протон в свою очередь взаимодействует с анионом $[\text{FeCl}_4]^-$; при этом образуются хлористый водород и хлорное железо:

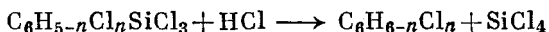


Хлорирование фенилтрихлорсилана может идти с образованием продуктов и более глубокого хлорирования:

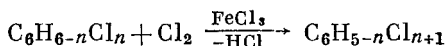


Наряду с процессом хлорирования протекает и ряд побочных процессов.

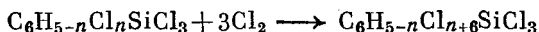
1. Образующийся в ходе реакции хлористый водород в присутствии FeCl_3 расщепляет связь $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$, приводя к образованию хлорбензолов и четыреххлористого кремния:



2. Хлорбензолы в присутствии хлорного железа в свою очередь подвергаются дальнейшему хлорированию:



3. При недостаточной концентрации катализатора происходит присоединение хлора с образованием полихлорциклогексилтрихлорсиланов:



Исходное сырье: фенилтрихлорсилан (не менее 96,5% фракции 196—202 °С; 49,5 — 50% хлора), хлор (не менее 99,5% Cl_2 ; не более 0,06% влаги), азот (не менее 99,5% N_2 ; не более 0,5% O_2) и железная стружка.

Процесс производства хлорированных фенилтрихлорсиланов состоит из трех основных стадий: хлорирования фенилтрихлорсилана; удаления хлористого водорода и непрореагировавшего хлора азотом; разделения реакционной смеси. Принципиальная технологическая схема производства приведена на рис. 36.

Хлорирование фенилтрихлорсилана осуществляется в хлораторе 10, представляющем собой стальной эмалированный аппарат с пароводяной рубашкой и барботерами для подачи хлора. В хлоратор из мерника 1 загружают фенилтрихлорсилан и туда же через люк подают катализатор — железную стружку. Затем в рубашку хлоратора дают пар и нагревают его содержимое до 65—70 °С. После этого заполняют хлором ресивер 4 и начинают подавать оттуда хлор с такой скоростью, чтобы температура при хлорировании не поднималась выше 70 °С. Хлор поступает в хлоратор через два барботера (в виде воронок). Таким образом достигается интенсивное перемешивание реакционной массы и хороший контакт хлора с фенилтрихлорсиланом.

Отходящие газы (хлор, хлористый водород) проходят через колонну 3 с CaCl_2 и огнепреградитель 2 и поступают на нейтрализацию (на схеме не показано). Температуру в течение всего процесса хлорирования поддерживают в пределах 65—70 °С, для чего в ру-

башку хлоратора подают воду. Через 48 ч после начала подачи хлора процесс хлорирования прекращают.

Для удаления хлористого водорода и непрореагировавшего хлора после окончания процесса в хлоратор через барботеры в течение 1 ч подают сухой азот со скоростью $2 \text{ м}^3/\text{ч}$. После этого охлаждают хлоратор до 40°C и отбирают пробу для определения плотности реакционной массы. Хлорирование фенилтрихлорсилана считается законченным при плотности $1,530\text{—}1,550 \text{ г/см}^3$. Если плотность меньше, процесс продолжают.

Из хлоратора реакционная смесь перекачивается в вакуум-отгонный куб 8 на разделение. В системе создают остаточное давление $40\text{—}50 \text{ мм рт. ст.}$ и подают в рубашку куба дитоллилметан или другой теплоноситель. После этого начинается отбор фракций.

Фракция I (смесь не вступившего в реакцию фенилтрихлорсилана и хлорфенилтрихлорсилана) отбирается до температуры 190°C (в жидкости) в сборник 6. После отгонки фракции I отбирают пробу из куба и определяют содержание гидролизуемого хлора и плотность реакционной массы. При содержании хлора $37,8\text{—}39\%$ и плотности $1,482\text{—}1,550 \text{ г/см}^3$ начинают отбирать фракцию II. Для выделения хлорфенилтрихлорсилана фракцию I подвергают ректификации.

Фракция II, состоящая в основном из дихлорфенилтрихлорсилана, отбирается в сборник 7 до температуры 245°C (в жидкости). Оттуда дихлорфенилтрихлорсилан поступает в емкость 9.

Дихлорфенилтрихлорсилан — бесцветная прозрачная жидкость (т. кип. 269°C) со специфическим запахом хлорангидридов. Хорошо растворяется в обычных органических растворителях, легко гидролизуется водой и влагой воздуха. На воздухе дымит.

Технический дихлорфенилтрихлорсилан должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Прозрачная жидкость, бесцветная или светло-коричневая
Плотность при 20°C , г/см^3	1,482—1,550
Содержание, % гидролизуемого хлора	37,8—39,0
фракции $240\text{—}270^\circ \text{C}$	Не менее 80

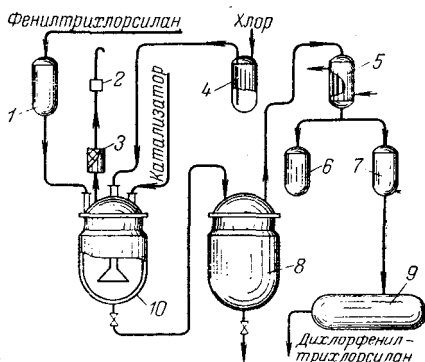


Рис. 36. Схема производства хлорированных фенилтрихлорсиланов:

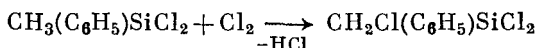
1 — мерник; 2 — огнепреградитель; 3 — колонна с CaCl_2 ; 4 — ресивер; 5 — холодильник; 6, 7 — сборники; 8 — отгонный куб; 9 — емкость дихлорфенилтрихлорсилана; 10 — хлоратор.

Дихлорфенилтрихлорсилан применяется в качестве исходного сырья для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНОВ

При совместном присутствии в молекулах органохлорсиланов алкильных и арильных групп появляется возможность направленного хлорирования этих соединений. Определяющими факторами здесь являются условия реакции, тип применяемого катализатора и хлорирующего агента.

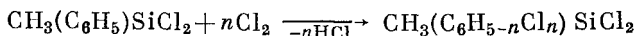
Так, при хлорировании метилфенилдихлорсилана хлором в присутствии инициаторов радикального типа (азо-бис-изобутиронитрила и др.) хлорированию подвергается лишь метильный радикал, а фенильный радикал не затрагивается:



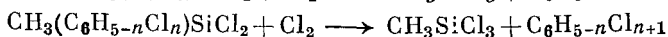
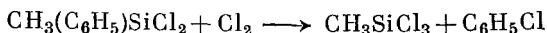
Технология хлорированных метилфенилдихлорсиланов аналогична технологии хлорированных метилхлорсиланов. Основное отличие заключается в том, что радикальное хлорирование метилфенилдихлорсилана протекает с удовлетворительной скоростью при более высоких температурах (100—110 °C), чем при хлорировании метилхлорсиланов (60—70 °C). При более низкой температуре (50—70 °C) хлорирование метилфенилдихлорсилана идет медленно, а при более высоких температурах (140—150 °C) наблюдается деструкция связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{алк}}$. Такая разница в условиях хлорирования метилфенилдихлорсилана, по-видимому, обусловлена пространственными затруднениями из-за наличия фенильного радикала.

Технологическая схема производства хлорметилфенилдихлорсиланов аналогична схеме, приведенной на рис. 35 (стр. 99). В этом процессе, как и в случае хлорирования метилхлорсиланов, для получения максимального выхода хлорметилфенилдихлорсилана требуется низкая степень конверсии исходного метилфенилдихлорсилана; в противном случае образуется большое количество продуктов более глубокого хлорирования.

В случае хлорирования метилфенилдихлорсилана хлором в присутствии электрофильных катализаторов (например, металлов или их галогенидов), наоборот, хлорируется лишь фенильный радикал, а метильный радикал не изменяется. В этом случае хлорирование протекает так:



Однако и здесь, как и в случае хлорирования фенилтрихлорсиланов, полностью исключить побочные процессы разрыва связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$ не удастся. Расщепление протекает по схемам:



В результате в продуктах хлорирования наряду с целевыми метилхлорфенилдихлорсиланами содержатся также метилтрихлорсилан, хлорбензол и полихлорбензолы.

Технологическая схема производства хлорфенилметилдихлорсиланов аналогична схеме производства хлорированных фенилтрихлорсиланов (см. рис. 36, стр. 105).

Хлорметилфенилдихлорсиланы и метилхлорфенилдихлорсиланы представляют собой бесцветные прозрачные подвижные жидкости, дымящие на воздухе. Как и все органохлорсиланы, они легко гидролизуются водой и влагой воздуха; хорошо растворимы в органических растворителях. Хлорметилфенил- и метилхлорфенилдихлорсиланы служат исходным сырьем для получения различных кремнийорганических жидкостей, эластомеров и полимеров для лаков.

Физико-химические свойства хлорированных метил-, фенил- и метилфенилхлорсиланов приведены в табл. 20.

Таблица 20. Физико-химические свойства хлорированных метил-, фенил- и метилфенилхлорсиланов

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_{4}^{20}	n_D^{20}
$\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$	116,5 (при 750 мм рт. ст.)	—	1,4441	1,4535
$\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3$	143,5 (при 747 мм рт. ст.)	—	1,5518	1,4714
$\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$	155—156	115—116	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$	121,5—122	—	1,2858	1,4500
$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	148,5 (при 750 мм рт. ст.)	—	1,4116	1,4700
$\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$	160—162	98	—	—
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$	115	—	1,0865	1,4360
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiCl}_3$	102—108 (при 15 мм рт. ст.)	—	1,4480	—
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiCl}_3$	125 (при 8 мм рт. ст.)	—	1,5528	1,5641
$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{SiCl}_3$	146—147 (при 8 мм рт. ст.)	59,5	—	—
$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	108 (при 11 мм рт. ст.)	—	1,3170 (d_{20}^{20})	1,5365
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{SiCl}_2$	231—232	—	1,3017	1,5360

Л и т е р а т у р а

Моцарев Г. В., Андрианов К. А., Зеткин В. И., Усп. хим., 40, 980 (1971).

Глава 3

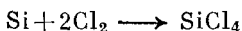
ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ И ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Эфиры ортокремневой кислоты и их производные — тетраалкокси-(арокси)силаны и алкил(арил)алкокси(арокси)силаны — представляют довольно обширный класс кремнийорганических соединений. Они нашли широкое самостоятельное применение в различных областях техники, но особенную ценность имеют как полупродукты для получения важных кремнийорганических олигомеров и полимеров.

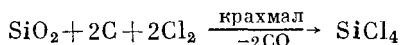
Основным сырьем для синтеза тетраалкокси- и тетраароксисиланов является четыреххлористый кремний, поэтому ниже способы его получения рассмотрены подробно.

Получение четыреххлористого кремния

Четыреххлористый кремний впервые был получен Берцелиусом¹ в 1823 г. действием хлора на кремний при температуре красного каления:



В дальнейшем был предложен еще ряд способов получения четыреххлористого кремния. В частности, в 1860 г. Д. И. Менделеев² получил четыреххлористый кремний при нагревании смеси кремнезема, обугленного крахмала и угля в токе хлора:

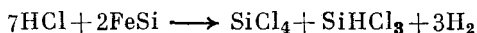


В этой реакции происходит восстановление SiO_2 до кремния с одновременным хлорированием последнего.

Советские ученые П. П. Будников и Е. А. Шилов³ синтезировали четыреххлористый кремний действием фосгена на кремнезем в присутствии сажи как катализатора при 700—1000 °C:



Четыреххлористый кремний можно также получать⁴ действием хлористого водорода на ферросилиций при 500 °C



В основу современного процесса получения четыреххлористого кремния положены исследования Мартина⁵, который впервые получил четыреххлористый

¹ Berzelius J. J., Jahresberichte, 4, 91 (1823).

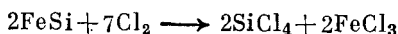
² Менделеев Д. И., Горный журнал, 1, № 8, 17 (1860).

³ Будников П. П., Шилов Е. А., ЖПХ, 2, 672 (1929).

⁴ Wöhler F., Buff H., Ann., 103, 248 (1857).

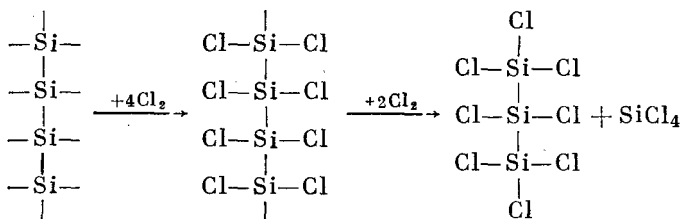
⁵ Martin G., J Chem. Soc., 105, 2836 (1914).

кремний хлорированием ферросилиция газообразным хлором:

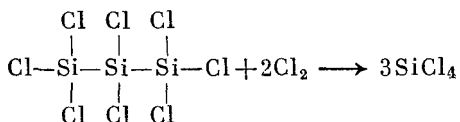


На основе процесса хлорирования ферросилиция было организовано и первое отечественное производство четыреххлористого кремния¹.

Механизм образования четыреххлористого кремния заключается в следующем. Молекулы кремния, в которых атомы Si связаны друг с другом силами главных валентностей, при действии хлора хлорируются вначале с разрывом цепей Si — Si. При этом атомы хлора присоединяются к атомам кремния и образуются линейные молекулы полихлорсиланов. Полихлорсиланы при дальнейшем действии хлора расщепляются на более низкомолекулярные хлорсиланы:



Дальнейшее хлорирование приводит к полному разрыву цепей Si—Si и образованию SiCl₄:



Содержащиеся в ферросилиции силициды других металлов также при этом хлорируются. Поскольку температура кипения четыреххлористого кремния низка (57,7° C), он легко отделяется от побочных хлоридов металлов простой отгонкой.

В процессе получения SiCl₄ основным сырьем является ферросилиций. Ферросилиций, представляющий собой сплав железа с кремнием, выплавляют в шахтных электрических печах. Сырьем для производства электротермического ферросилиция служат кварцит и железная стружка, а в качестве восстановителя используются древесный уголь или кокс (нефтяной или металлургический). В основе процесса лежит эндотермическая реакция восстановления кремнезема углеродом, протекающая при высокой температуре.

Отечественная промышленность выпускает ферросилиций трех марок: Си-45, Си-75 и Си-90, состав которых приведен в табл. 21.

Таблица 21. Состав ферросилиция различных марок

Марка	Содержание, % (остальное—Fe)				
	Si	Mn	Cr	P	S
Си-45	40—47	0,80	0,50	0,05	0,04
Си-75	74—80	0,70	0,50	0,05	0,04
Си-90	87—95	0,50	0,20	0,04	0,04

¹ Андрианов К. А., ДАН СССР, 28, 66 (1940).

В производстве четыреххлористого кремния используется ферросилиций марок Си-75 и Си-90. В качестве исходного сырья используются также испаренный хлор (не менее 99,6% Cl_2 ; не более 0,02% влаги) и известковое молоко (не менее 100 г CaO в 1 л). Синтез SiCl_4 можно проводить и на смеси, состоящей из 70% кристаллического кремния марки Кр-1 (см. табл. 3, стр. 35) и 30% ферросилиция марки Си-75.

Производство четыреххлористого кремния состоит из двух основных стадий: хлорирования ферросилиция и ректификации четыреххлористого кремния. Принципиальная технологическая схема производства четыреххлористого кремния приведена на рис. 37.

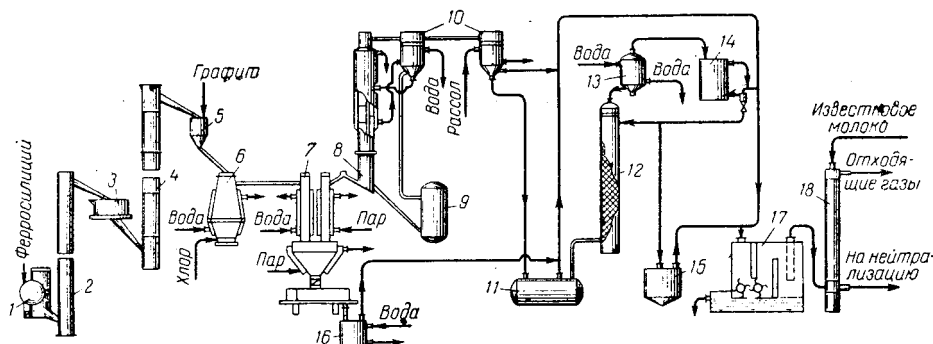


Рис. 37. Схема производства четыреххлористого кремния хлорированием ферросилиция:

1 — щековая дробилка; 2 — ковшовый элеватор; 3 — грохот; 4 — шахтный подъемник; 5 — бункер; 6 — хлоратор; 7 — конденсатор; 8 — скруббер; 9 — кипятыльник; 10, 14 — холодильники; 11 — отгонный куб; 12 — ректификационная колонна; 13 — дефлегматор; 15 — сборник; 16 — аппарат для разложения твердых хлоридов; 17 — камера гидролиза; 18 — поглотительная колонна.

После проверки системы на герметичность (опрессовка хлором) в печь хлоратор 6 через верхний бункер 5 загружают куски битого и предварительно высушенного графита размером 80—120 мм — для равномерной подачи и распределения хлора. Высота слоя графита 600—700 мм. Ферросилиций предварительно дробят на щековой дробилке 1 до кусков размером 30—80 мм и затем ковшовым элеватором 2 подают на грохот 3, где установлены сита разных размеров. Крупные куски из верхнего сита возвращаются на повторное дробление, а мелкие куски, прошедшие через последнее сито, выбрасываются, но только в том случае, если хлорирование осуществляется в горизонтальной печи, конструкция которой приведена на рис. 39 (стр. 112). Раздробленный ферросилиций шахтным подъемником 4 подают в загрузочный бункер 5, из которого он самотеком поступает в подогреватель (в период пуска печи). Нагретый до 300—400 °С ферросилиций через определенные промежутки времени загружается в печь 6.

Хлорирование ферросилиция ведется в печи-хлораторе (рис. 38), представляющей собой вертикальный двухконусный стальной аппарат шахтного типа с водяной рубашкой. Поверхность охлаждения печи 7 м². Диаметр широкой части печи 900 мм, узкой 480 мм; общая высота печи 3300 мм. Нижний конус печи имеет меньшую высоту (650 мм) и футерован диабазовой плиткой в один слой. Хлорирование ведется испаренным хлором*, который подается в хлоратор через распределительный коллектор.

* Газообразный электролитический хлор для этого процесса непригоден, так как он содержит примеси двуокиси углерода и кислорода, окисляющие кремний.

Хлор подают в нижнюю часть хлоратора со скоростью 70—100 м³/ч. При достижении температуры паров на выходе из хлоратора 150 °С обогрев выключают. За счет экзотермичности температура в зоне реакции возрастает до 200 °С. После этого в рубашку аппарата подают воду и начинают нормальное ведение процесса. Температура паров четыреххлористого кремния и хлоридов металлов на выходе из хлоратора поддерживается не более 700 °С. При подъеме температуры выше заданной подача хлора автоматически отключается. В ходе процесса хлоратор регулярно (примерно каждые 2 ч) догружают ферросилицием. Уровень сырья в хлораторе во время работы поддерживается на 250—350 мм выше слоя графита. Через 8—12 суток работы (что зависит от качества сырья) хлоратор останавливают для выгрузки огарка.

При остановке системы для загрузки хлоратора сырьем в систему с воздухом попадает влага, которая разлагает четыреххлористый кремний с выделением хлористого водорода и геля кремневой кислоты; одновременно образуются и самовозгорающиеся силаны. Хлористый кальций (т. пл. 772 °С; т. кип. 1600 °С) остается в хлораторе и образует с кусочками непрореагировавшего ферросилиция огарок, который накапливается в печи и выгружается вместе с графитом.

В процессе хлорирования наряду с четыреххлористым кремнием образуется значительное количество хлоридов железа и других металлов, поэтому конденсацию образовавшихся хлоридов ведут в две стадии. Первая стадия — конденсация твердых хлоридов (FeCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 и др.) осуществляется в конденсаторе 7 (см. рис. 37). Пары четыреххлористого кремния и хлоридов металлов из печи 6 по газоходу поступают в конденсатор, состоящий из двух вертикальных труб с общим конусным бункером. Внутри труб расположены скребковые мешалки, снимающие скопившиеся хлориды со стенок. Трубы и бункер снабжены рубашками. В рубашку первой трубы подают воду для охлаждения, в результате чего здесь конденсируется и осаждается основная масса твердых хлоридов. Вторую трубу и конусный бункер конденсатора во избежание конденсации в них паров SiCl_4 обогревают паром до 80—120 °С. В конденсаторе улавливается до 90—95% твердых хлоридов, разлагаемых затем водой в аппарате 16.

Вторая стадия конденсации, в результате которой пары четыреххлористого кремния окончательно очищаются от твердых хлоридов и других примесей, проводится в скруббере 8, орошаемом четыреххлористым кремнием, так называемым мокрым способом. При мокром способе достигается практически полная очистка SiCl_4 .

В скруббере 8, представляющем собой вертикальную колонну с распределительными тарелками, реакционные газы движутся противотоком к жидкому четыреххлористому кремнию, который промывает газы, увлекая с собой все твердые частицы. Эта суспензия поступает в кипятильник 9 и там отпаривается. Пары SiCl_4 после конденсации возвращаются на орошение скруббера, а скапливающиеся в кипятильнике твердые хлориды и другие частицы периодически выгружаются. Пары SiCl_4 конденсируются далее в трубчатых холодильниках 10,

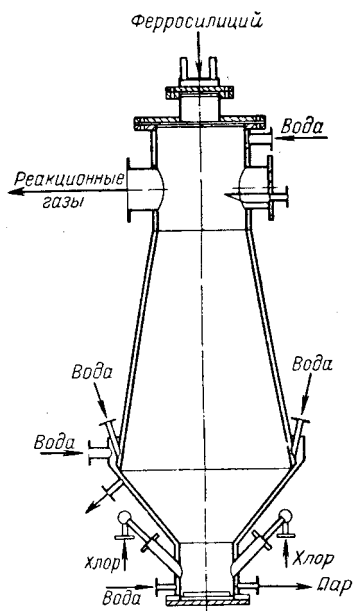


Рис. 38. Вертикальный двухконусный аппарат для хлорирования ферросилиция.

охлаждаемых водой и рассолом (-30°C). Конденсат стекает в перегонный куб 11.

Ректификация четыреххлористого кремния-сырца осуществляется в колонне 12, представляющей собой вертикальную стальную трубу, заполненную керамическими кольцами размером $50 \times 50 \times 5$ мм. Вначале для удаления растворенного в сырце газообразного хлора змеевиковый холодильник 14 включают как обратный и нагревают смесь до тех пор, пока температура паров после дефлегматора 13 не достигнет 55°C .

После этого холодильник переключают и отбирают основную фракцию (четыреххлористый кремний) в сборник 15. Отбор готового продукта прекращают при температуре паров 75°C . Отходящие газы с разных стадий процесса (конденсации, ректификации, разложения твердых хлоридов и кубовых остатков) направляются сначала в камеру 17, выполненную из кирпича и футерованную изнутри диабазовой плиткой, для гидролиза SiCl_4 .

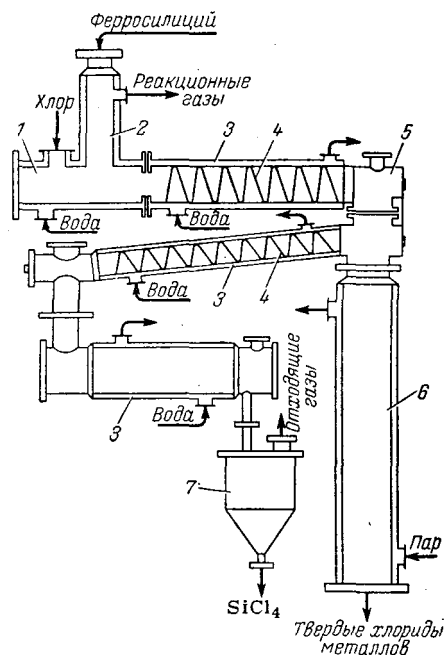


Рис. 39. Горизонтальный аппарат для хлорирования ферросилиция:

1 — печь; 2 — загрузочное устройство; 3 — горизонтальные конденсаторы; 4 — спиральные транспортеры; 5 — абшайдер; 6 — труба для вывода твердых хлоридов; 7 — сборник.

ные газы (в основном хлор) удаляются из камеры воздушным эжектором и передаются в колонну 18, орошаемую известковым молоком. Шламовые воды из колонны, имеющие кислотный характер, направляются в отстойники-нейтрализаторы.

Процесс хлорирования ферросилиция можно осуществлять и в горизонтальных агрегатах, изображенных на рис. 39. В этом случае изменяется и конструкция всей конденсационной системы, практически составляющей единое целое с хлоратором. Горизонтальная печь 1 представляет собой трубу диаметром 600 мм; с одной стороны эта труба закрывается дверцей, охлаждаемой водой, а с другой переходит в первую конденсационную трубу 3. Хлоратор имеет загрузочное устройство 2, представляющее собой небольшую вертикальную трубу с заслонкой наверху, куда подают ферросилиций. Горизонтальная 1 и вертикальная труба 2, а также штуцер для подачи хлора снабжены рубашками для охлаждения.

Конденсационная часть установки состоит из трех расположенных друг над другом горизонтальных труб 3, также снабженных рубашками для охла-

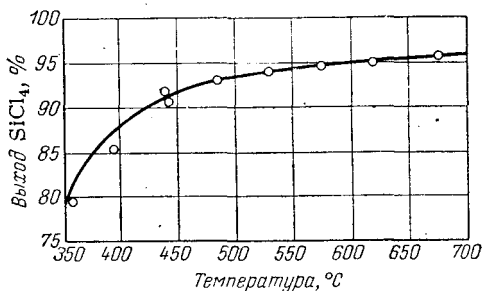


Рис. 40. Зависимость выхода четыреххлористого кремния от температуры.

Для лучшего контакта газов с водой камера разделена на отсеки, в которых вращаются распылители, создающие плотную завесу из брызг воды. Непоглощенные

ждения. В первой и второй трубах расположены шнеки 4 со скребками, непрерывно снимающими твердые хлориды со стенок. К концу первой трубы подсоединен длинный абшайдер 5 с трубой 6, соединенной патрубком со второй конденсационной трубой 3. Абшайдер служит для сбора твердых хлоридов; его нижний конец закрыт шибером и снабжен пневматическим вибратором для разрыхления осадка на стенках. Между второй и третьей трубами имеется гидравлический затвор для поддержания постоянного давления в системе. Концевая часть конденсационной системы и ректификационная установка не отличаются от технологической схемы, приведенной на рис. 37.

Температура воды на выходе из рубашек вертикальной 2 и горизонтальной 1 труб не должна быть выше 60—63 °С, а на выходе из рубашек шнека конденсационной трубы 3, из дверцы и штуцера для хлора — не выше 50—55 °С. При соблюдении этих условий можно предотвратить коррозию аппаратуры.

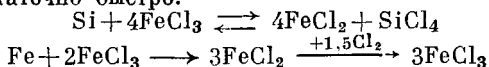
Выход четыреххлористого кремния в интервале до 500 °С зависит от температуры хлорирования (рис. 40). Если хлорирование ферросилиция вести при температуре ниже 500 °С, например при 300—350 °С, продукты хлорирования наряду с SiCl_4 будут содержать и небольшие количества ($< 0,4\%$) высококипящих хлоридов кремния — гексахлордисилана и октахлортрисилана. При дальнейшем снижении температуры содержание полихлорсиланов увеличивается: при 200 °С оно составляет 0,4%, а при 180 °С — уже 5,7% от количества конденсата.

Это, по-видимому, объясняется тем, что атомы кремния связаны силами главных валентностей. При взаимодействии с хлором в первый момент происходит разрыв цепей кремния, а затем присоединение атомов хлора и образование линейных молекул полихлорсиланов, которые при последующем действии хлора разрушаются и образуют хлорсиланы более низкого молекулярного веса (стр. 109). Стабильность высших хлорсиланов резко снижается с повышением температуры. Этим и объясняется значительное уменьшение их количества в конденсате при повышении температуры синтеза.

Производство четыреххлористого кремния по описанному способу, т. е. хлорированием ферросилиция, связано с рядом трудностей: оно сопровождается выделением значительного количества тепла в небольшом объеме, что усложняет отвод тепла. Поэтому приходится ограничиваться контактными реакторами небольшой производительности (2—2,5 т SiCl_4 в сутки). Вследствие высокой температуры в зоне реакции (до 1200 °С) протекают побочные процессы: при температуре выше 1100 °С четыреххлористый кремний взаимодействует со свободным кремнием, образуя соединения, которые являются энергичными восстановителями и восстанавливают FeCl_3 до FeCl_2 и Fe. Поэтому осаждаемые в конденсаторах 7 (см. рис. 37) твердые вещества представляют собой смесь FeCl_3 , FeCl_2 и Fe, на поверхности которых адсорбируются пары четыреххлористого кремния и небольшие количества полихлоридов кремния. Эти вещества на воздухе воспламеняются, поэтому при их выгрузке требуется полная герметичность. Технико-экономические показатели процесса существенно ухудшаются из-за ограниченного использования мелкого ферросилиция, образующегося при дроблении.

Все эти недостатки могут быть в значительной степени устранены при хлорировании ферросилиция в среде расплавленных солей. В этом случае хлорирование следует начинать в расплаве хлорида натрия или эквивалентной смеси хлоридов натрия и калия. Тогда образующиеся наряду с четыреххлористым кремнием хлориды железа удерживаются в плаве в виде комплексов с хлоридами щелочных металлов (NaFeCl_4 и KFeCl_4). После того как концентрация Fe в плаве достигнет 45—50% (в пересчете на FeCl_3), вместе с новыми порциями ферросилиция подают соответствующее количество хлорида натрия (или эквивалентной смеси хлоридов натрия и калия), чтобы поддерживать указанную концентрацию хлорного железа, а избыток плава выводят из реактора.

Процесс хлорирования ферросилиция в расплаве солей идет в две стадии, протекающие достаточно быстро:



При таком способе и температуре 600—1000 °С скорость процесса практически не зависит от температуры и от размеров частиц ферросилиция (в пределах 0,25—3 мм).

Принципиальная технологическая схема для получения четыреххлористого кремния в расплаве солей приведена на рис. 42.

Хлоратор представляет собой стальной аппарат, футерованный изнутри огнеупорным шамотным кирпичом (рис. 41). Стенки его защищены графитовыми блоками, в которые вставлены стальные трубы 3, охлаждаемые водой. Один погонный метр такого графитового блока снимает примерно 15—18 тыс. ккал в час. Шахта хлоратора разделена вертикальной, не доходящей до дна перегородкой для обеспечения направленной циркуляции расплава. Она снабжена

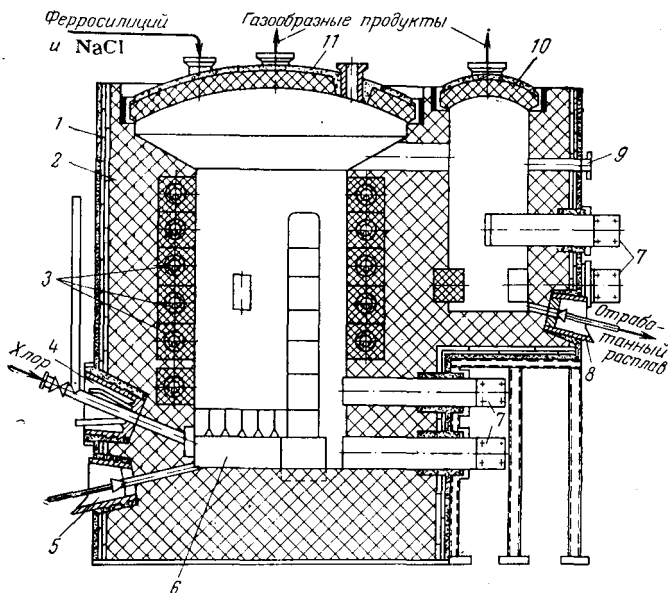


Рис. 41. Хлоратор для получения четыреххлористого кремния в расплаве солей:

1 — кожух; 2 — кладка; 3 — охлаждающие трубы; 4 — фурма; 5 — летка шахты; 6 — распределитель хлора; 7 — греющие электроды; 8 — летка миксера; 9 — греющий электрод миксера; 10 — крышка миксера; 11 — крышка шахты.

также греющими графитовыми электродами 7 для первоначального разогрева и поддержания постоянной температуры расплава во время остановок хлоратора. Шахта соединена наклонным каналом с емкостью (миксером), предназначенной для расплавления соли в пусковой период, а также для сбора отработанного расплава, накапливающегося в процессе хлорирования. Хлор подается в нижнюю часть хлоратора через фурму 4. Отработанный расплав из миксера сливается через летку 8 в изложницы.

Раздробленный ферросилиций через питатель 6 (рис. 42) подается в верхнюю часть хлоратора 7, а хлор через буферную емкость 2 поступает в нижнюю часть аппарата. Избыток плава выводится из хлоратора и поступает в изложницы 8, а пары четыреххлористого кремния и уносимые им хлориды железа поступают в конденсатор 9 и рукавный фильтр 10. Здесь твердые продукты отделяются от паров четыреххлористого кремния. Из фильтра пары SiCl_4 поступают на конденсацию в кожухотрубные теплообменники 11 и 12. Сконденсировавшийся четыреххлористый кремний из теплообменников стекает в отстойники 13 и 14, а после отстаивания — в сборник 15. Оптимальная температура процесса 600—650 °С; при этих условиях выход твердых хлоридов составляет всего 20 кг на 1 т SiCl_4 . Ректификация технического продукта, улавливание отходящих газов и разложение отходов проводятся так же, как и при хлорировании ферросилиция обычным методом (см. рис. 37, стр. 110).

Производство четыреххлористого кремния этим способом позволяет создавать высокопроизводительные агрегаты, использовать в качестве сырья дешевые и недефицитные марки ферросилиция, применять для хлорирования электролитический или несколько разбавленный хлор взамен испаренного жидкого хлора и более рационально решить вопрос разделения реакционных газов и их конденсации. Кроме того, при таком способе производства четыреххлористого кремния себестоимость его снижается на 18—20%.

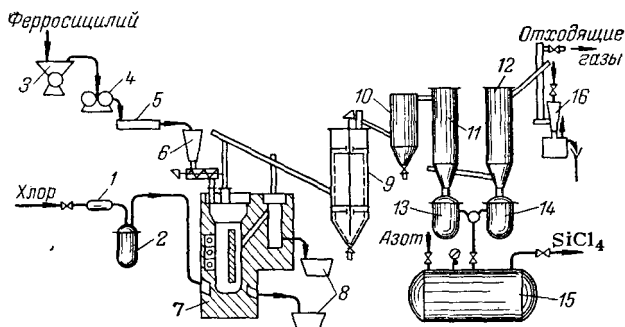


Рис. 42. Схема производства четыреххлористого кремния в расплаве солей:

1 — испаритель; 2 — буферная емкость; 3 — щековая дробилка; 4 — валковая дробилка; 5 — сушильный стол; 6 — питатель; 7 — хлоратор; 8 — изложницы; 9 — конденсатор; 10 — рукавный фильтр; 11, 12 — кожухотрубные теплообменники; 13, 14 — отстойники; 15 — сборник; 16 — эжектор.

Четыреххлористый кремний — легкоподвижная, бесцветная или слабо-желтая жидкость (т. кип. 57,7 °С) с резким запахом. Растворим в дихлорэтано, бензине и других органических растворителях. Со спиртами образует эфиры ортокремневой кислоты. Сильно дымит на воздухе, так как влага воздуха гидролизует четыреххлористый кремний с образованием паров хлористого водорода.

Технический четыреххлористый кремний должен удовлетворять следующим требованиям:

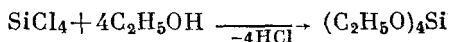
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,48—1,50
Фракционный состав, определяемый при 1 ат	
н. к., °С, не менее	55
к. к., °С, не более	59
остаток после перегонки, %, не более	2,5
Содержание, %, не более	
железа	0,001
свободного хлора	0,2

Четыреххлористый кремний является исходным сырьем для получения эфиров ортокремневой кислоты и применяется в производстве кремнийорганических полимеров, используемых для получения высокотермостойких пластических масс и синтетических смазочных масел, а также высококачественных электроизоляционных материалов. Четыреххлористый кремний применяется и для приготовления высокодисперсной двуокиси кремния (аэросила). Еще в период первой мировой войны четыреххлористый кремний применяли как дымообразующее вещество.

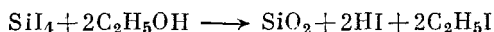
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКОКСИ(АРОКСИ)СИЛАНОВ

Из кремнийорганических соединений, не имеющих в молекуле связей Si—C, наибольшее практическое применение получили *тетраалкокси(арокси)силаны* — эфиры ортокремневой кислоты H_4SiO_4 .

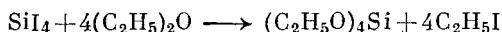
Первый представитель эфиров ортокремневой кислоты — *тетраэтоксисилан* — был получен еще в 1844 г. Эбелем* при взаимодействии четыреххлористого кремния с этиловым спиртом:



Для получения тетраэтоксисилана можно использовать не только SiCl_4 , но SiBr_4 и SiF_4 ; четыреххлористый кремний SiI_4 брать не следует, так как реакция в этом случае идет с расщеплением связи Si—OC₂H₅:

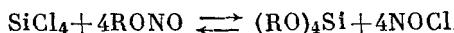


Из SiI_4 тетраэтоксисилан можно получить лишь по такой реакции:

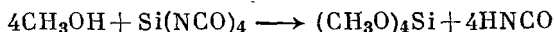


В дальнейшем был предложен целый ряд других способов получения тетраалкокси(арокси)силанов:

1) взаимодействие SiCl_4 с эфирами азотистой кислоты:



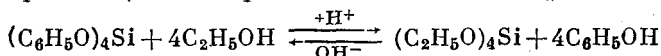
2) действие метилового спирта на тетраизоцианатсилан:



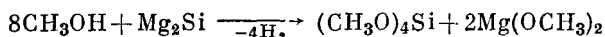
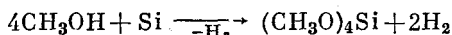
3) реакция тетрааминосиланов со спиртами:



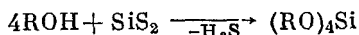
4) обменное взаимодействие тетраароксисиланов с алифатическими спиртами (или тетраалкоксисиланов с фенолами):



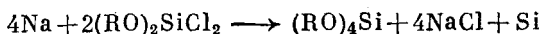
5) действие метилового спирта на свободный кремний или на силициды металлов в присутствии катализаторов:



6) взаимодействие спиртов с дисульфидом кремния:



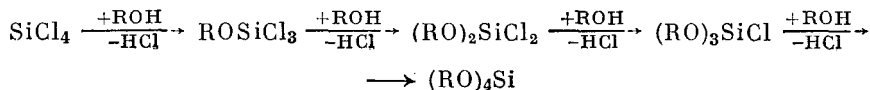
7) действие металлического натрия на алкоксихлорсиланы:



* E b e l m e n J., Ann., 52, 32A (1844).

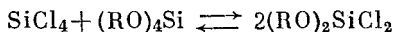
Тем не менее в производстве тетраалкокси(арокси)силанов в настоящее время применяется лишь один способ — основанный на взаимодействии четыреххлористого кремния со спиртами или фенолами — как наиболее простой и экономичный.

Процесс этерификации четыреххлористого кремния абсолютированными спиртами или фенолами идет ступенчато и схематически может быть записан так:



Таким образом при этерификации всегда образуется некоторое количество промежуточных соединений, в молекулах которых атомы кремния связаны и с хлором и с алкокси(арокси)группами. Такие соединения называются хлорэфирами ортокремневой кислоты, или *алкокси(арокси)хлорсиланами*.

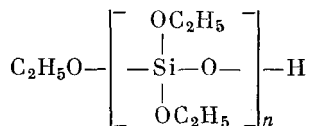
Процесс этерификации практически необратим, протекание его зависит от соотношения исходных веществ, температуры, интенсивности перемешивания и порядка смешения компонентов. Для достижения наибольшего выхода целевого продукта целесообразно приливать четыреххлористый кремний к спирту, взятому в небольшом избытке (не более 5—10% от теоретического). Большой избыток брать не следует, так как кроме основной реакции может протекать и побочное взаимодействие спирта и образующегося в ходе реакции хлористого водорода с выделением воды. Вода в присутствии хлористого водорода легко гидролизует эфиры ортокремневой кислоты, поэтому применение большого избытка спирта неизбежно приведет к усилению этого процесса. Не рекомендуется брать и избыток четыреххлористого кремния, ибо в этом случае протекает другая побочная реакция — образование хлорэфиров ортокремневой кислоты:



Завершению образования эфиров ортокремневой кислоты способствует быстрое удаление хлористого водорода из реакционной смеси; для этого смесь нагревают или пропускают через нее сухой воздух или азот.

Из эфиров ортокремневой кислоты наибольшее применение получил этиловый эфир ортокремневой кислоты — тетраэтоксисилан — ввиду его дешевизны, относительной простоты получения и меньшей токсичности по сравнению с тетраметокси- и тетрапропоксисиланами. Поскольку для получения тетраэтоксисилана используют смесь абсолютированного и водного спиртов, после проведения реакции этерификации, как правило, получается смесь тетраэтоксисилана и этилсиликата — продуктов его частичного гидролиза и конденсации. Поэтому ниже технология получения тетраэтоксисилана и этилсиликата рассмотрена одновременно.

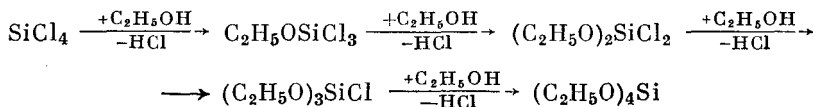
Этилсиликат представляет собой смесь тетраэтоксисилана и линейных олигомеров преимущественно такого строения:



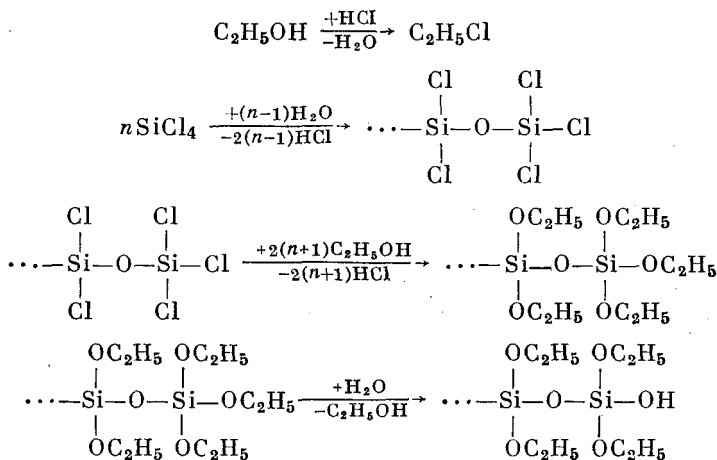
В зависимости от степени полимеризации n и, следовательно, от содержания кремния (в пересчете на SiO_2) этилсиликат выпускается различных марок: этилсиликат-32 (30—34% SiO_2), этилсиликат-40 (38—42% SiO_2) и этилсиликат-50 (до 50% SiO_2).

Получение тетраэтоксисилана и этилсиликата-32

Получение тетраэтоксисилана основано на этерификации четыреххлористого кремния этиловым спиртом:



При этом протекают и побочные процессы, приводящие в конечном счете к образованию этилсиликата:



Исходное сырье: четыреххлористый кремний (фракция 55—59 °С; $d_4^{20} = 1,47\text{—}1,50$; не более 0,001% Fe) и абсолютированный этиловый спирт (фракция 78,3—79 °С; $d_4^{20} = 0,789$).

Процесс производства этилсиликата-32 и тетраэтоксисилана состоит из трех основных стадий: этерификации четыреххлористого кремния этиловым спиртом; двухступенчатой отгонки избыточного спирта и хлористого водорода — при атмосферном давлении и в вакууме; выделения тетраэтоксисилана. Принципиальная техно-

логическая схема производства этилсиликата-32 и тетраэтоксисилана приведена на рис. 43.

После подготовки сырья и проверки аппаратуры на герметичность приступают к проведению процесса этерификации. Этерификация четыреххлористого кремния осуществляется в эфиризаторе 6, представляющем собой чугунный эмалированный аппарат с рубашкой. В эфиризатор из мерников-дозаторов 2 и 3 одновременно подают абсолютированный этиловый спирт и четыреххлористый кремний.

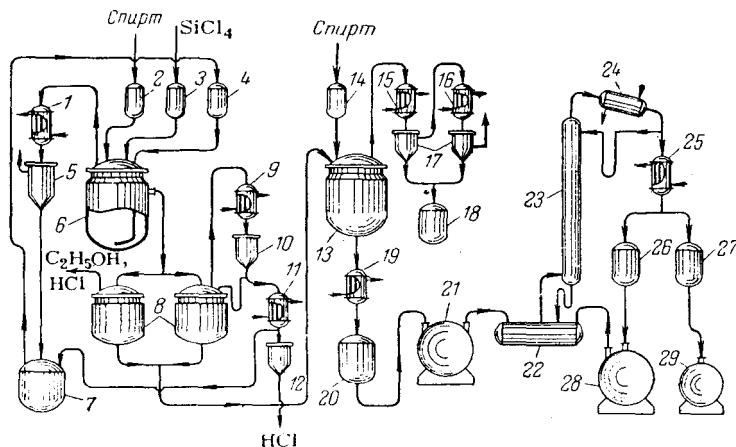


Рис. 43. Схема производства этилсиликата-32 и тетраэтоксисилана:

1, 9, 11, 15, 16, 19, 25 — холодильники; 2, 3, 4, 14 — мерники-дозаторы; 5, 10, 12, 17 — фазоразделители; 6 — эфиризатор; 7, 18 — сборники; 8 — отгонные кубы; 13 — вакуум-отгонный куб; 20 — отстойник; 21, 28, 29 — хранилища; 22 — куб; 23 — ректификационная колонна; 24 — дефлегматор; 26, 27 — приемники.

Кроме абсолютированного спирта в эфиризатор из мерника 4 подают и рециркулирующий этиловый спирт. Четыреххлористый кремний и спирт поступают в определенных объемных соотношениях (обычно от 1 : 2,2 до 1 : 2,3). Оба компонента поступают через сифоны в нижнюю часть эфиризатора. Температуру процесса (30—40 °С) поддерживают регулированием подачи компонентов. Избыточное давление в аппарате не должно превышать 0,15—0,16 ат.

Выделяющийся при реакции хлористый водород и уносимые им пары, не вступившего в реакцию спирта и хлорэфиров кремния поступают в холодильник 1. Сконденсировавшиеся жидкие продукты (рециркулирующий этиловый спирт) через фазоразделитель 5 стекают в сборник 7, а хлористый водород поступает на очистку. Спирт из сборника 7 перекачивается в мерник-дозатор 4 и в эфиризатор.

Образовавшийся этилсиликат-сырец непрерывно поступает через переливную трубу в один из отгонных кубов 8. Отгонных кубов

обычно несколько: пока идет отгонка из одних кубов, другие заполняются продуктами этерификации. Заполнение кубов происходит при температуре не выше 75°C . После заполнения кубов поднимают температуру до $78\text{--}80^{\circ}\text{C}$ и в течение примерно 3 ч сконденсированные в холодильнике 9 пары спирта через фазоразделитель 10 направляют снова в отгонный куб, т. е. отгонный куб работает «на себя». Такое выдерживание увеличивает полноту этерификации. После этого температуру постепенно, со скоростью $5\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ повышают до 140°C . Избыточное давление в отгонных кубах не должно превышать $0,2\text{ ат}$.

Паро-газовая смесь поступает в холодильник 9, охлаждаемый водой, и через фазоразделитель 10 в холодильник 11, охлаждаемый рассолом. Сконденсировавшийся спирт направляется в сборник 7, а пары хлористого водорода через фазоразделитель 12 поступают на очистку в барботажные ванны (на схеме не указаны). После прекращения отгонки избыточного спирта и хлористого водорода при 140°C отбирают пробу для определения содержания в ней хлористого водорода. При содержании HCl до 0,5% реакционную массу охлаждают, подавая воду в рубашку куба. Если содержание хлористого водорода превышает 0,5%, отгонку продолжают.

По окончании процесса реакционную массу, охлажденную до 60°C , перекачивают из отгонных кубов 8 в вакуум-отгонные кубы 13. Для полноты отгонки хлористого водорода в эти кубы из мерника 14 подают свежий этиловый спирт и после этого начинают отгонку хлористого водорода — сначала без подогрева, при помощи вакуума. Постепенно вакуум повышают и доводят остаточное давление до $360\text{--}280\text{ мм рт. ст.}$. Когда отгонка замедляется, начинают паровой обогрев.

Паро-газовая смесь из вакуум-отгонных кубов последовательно поступает в холодильник 15, охлаждаемый водой, и в холодильник 16, охлаждаемый рассолом. Конденсат через фазоразделители 17 стекает в сборник 18, а хлористый водород по вакуумной линии поступает в спиртовую ловушку и далее в щелочные ловушки (на схеме не показаны). При достижении температуры 130°C давление в кубе 13 доводят азотом до атмосферного и отбирают пробу для анализа на содержание хлористого водорода. Если содержание HCl не превышает 0,1%, смесь этилсиликата и тетраэтоксисилана через холодильник 19 сливают в отстойник 20. Если же содержание хлористого водорода выше 0,1%, реакционную массу охлаждают до $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$, добавляют в вакуум-отгонные кубы 13 из мерника 14 свежий спирт и продолжают отгонку. В отстойнике 20 смесь выдерживают примерно 24 ч для отделения механических примесей. Затем смесь сливают в хранилище 21, откуда ее подают на ректификацию для выделения чистого тетраэтоксисилана или разливают в тару.

Получение чистого тетраэтоксисилана фактически сводится к ректификации смеси этилсиликата и тетраэтоксисилана. Смесь из хра-

нилища 21 загружают в куб 22, в рубашку которого подают пар (9 ат). Пары продукта поднимаются вверх и после колонны 23 поступают в дефлегматор 24, где конденсируются. Часть дистиллята поступает на орошение колонны, а остальное количество через холодильник 25 отбирается в приемники 26 и 27. Первая фракция, выкипающая до 160 °С, отбирается в приемник 26, откуда по мере накопления сливается в хранилище 28 и затем снова загружается в куб 22. Вторая фракция (160—180 °С) отбирается в приемник 27 и по мере накопления сливается в хранилище 29. Эта фракция и является готовым продуктом — техническим тетраэтоксисиланом.

Тетраэтоксисилан — прозрачная бесцветная жидкость со слабым эфирным запахом. Температура кипения чистого продукта 166,5 °С. Гидролизуется водой в присутствии каталитических количеств кислот или щелочей. Полностью растворяется в этиловом спирте; хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле и других органических растворителях.

Технический тетраэтоксисилан должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,93—0,94
Фракционный состав при 1 ат, %	
до 110 °С	Нет
110—160 °С, не более	1,5
160—180 °С, не менее	95
Содержание хлористого водорода	Нет

Тетраэтоксисилан является основным сырьем в производстве ценных кремнийорганических продуктов, например жаростойких и электроизоляционных лаков, олигоэтилсилоксановых жидкостей и др. Важнейшим химическим свойством тетраэтоксисилана является его способность при действии металлоорганических соединений заменять этоксильную группу на органический радикал, т. е. образовывать замещенные эфиры ортокремневой кислоты, которые и являются сырьем в производстве перечисленных выше кремнийорганических продуктов.

Аналогично тетраэтоксисилану могут быть получены и другие тетраалкоксисиланы, а путем этерификации алкил(арил)хлорсиланов спиртами могут быть получены соответствующие алкил(арил)-алкоксисиланы. Некоторые физико-химические свойства важнейших тетраалкоксисиланов и алкилалкоксисиланов приведены в табл. 22.

Этилсиликат-32 представляет собой смесь, содержащую в различных соотношениях тетраэтоксисилан и полиэтоксисилоксаны. Это прозрачная жидкость, сравнительно легко гидролизуемая водой. Гидролиз этилсиликата сопровождается дальнейшей конденсацией

Таблица 22. Физико-химические свойства важнейших тетраалкоксисиланов и алкилалкоксисиланов

Соединение	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3O)_4Si$	121—122	1,0232	1,3683
$(C_2H_5O)_4Si$	166,5	0,8330 (при 17 °C)	1,3852
$(C_3H_7O)_4Si$	225—227	0,9180	1,4019
$(n-C_4H_9O)_4Si$	173 (при 20 мм рт. ст.)	0,9130 (при 25 °C)	1,4431
$(изо-C_4H_9O)_4Si$	256—260	0,9530 (при 15 °C)	—
$(CH_2=CHCH_2O)_4Si$	115—116 (при 12 мм рт. ст.)	0,9842 (при 17 °C)	1,4329
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	151	0,9380	1,3869
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	111	0,8900	1,3839
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	75	0,7573	1,3741
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	159	0,9407	1,3853
$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	155	0,8752 (при 0 °C)	—
$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$	153	0,8414	—

продуктов гидролиза, вплоть до образования аморфного вещества $(SiO_2)_n$. При соприкосновении с открытым пламенем горит на воздухе. Хорошо растворяется в бензоле, толуоле и ксилоле, полностью — в этиловом спирте. Т. кип. этилсиликата-32 выше 110 °C (при 1 ат).

Технический этилсиликат-32 должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Прозрачная слабо-желтая или слабо-коричневая жидкость; допускается опалесценция
Плотность при 20 °C, г/см ³	1,0—1,1
Вязкость при 20 °C, сст, не более	1,6
Фракционный состав при 1 ат, %	
до 110 °C, не более	3
выше 110 °C, не менее	95
Содержание, %	
хлористого водорода	0,15—0,5
кремния (в пересчете на SiO_2)	30—34

Этилсиликат-32 находит большое применение в различных отраслях народного хозяйства — в качестве цементирующего и про-

питочного состава, при изготовлении форм для точного литья и др. Например, цемент, полученный смешением этилсиликата с различными наполнителями (кварцевой мукой, шлаком), отверждается на холоду. Он устойчив к кислотам и слабым щелочам. Вода только улучшает его механические свойства. После прокаливания при 300 °С цемент становится стойким и к концентрированным щелочам.

Этилсиликат-32 можно применять в качестве пропиточного состава для уменьшения пористости и придания водостойкости различным материалам (кирпичу, графиту, асбесту, коже, тканям, штукатурке). Применение этилсиликата-32 в производстве форм для точного литья имеет особо важное значение, так как дает большую экономию металлов и снижает расходы на обработку деталей. В формах, изготовленных с применением этилсиликата-32, можно воспроизводить заданные размеры отливаемого изделия с точностью до 0,2 мм. Этилсиликат может быть также использован в качестве основы для пеногасителей. Добавление его к твердым полимерам значительно повышает их водостойкость и адгезию к стеклу, металлу и дереву; добавление его к краскам во много раз увеличивает долговечность покрытий. Обработка строительных материалов раствором этилсиликата-32 значительно увеличивает срок их службы.

Производство этилсиликата-40 и этилсиликата-50 аналогично производству этилсиликата-32. Основное отличие заключается в том, что при необходимости получать более конденсированные продукты за счет реакции гидролиза тетраэтоксисилана с последующей конденсацией продуктов гидролиза (что, естественно, приводит к увеличению содержания кремния в полимере) применяется этиловый спирт с повышенным содержанием воды.

Этилсиликат-40 и этилсиликат-50 в основном применяются там же, где и этилсиликат-32. Однако они имеют ряд преимуществ перед этилсиликатом-32. Так, при использовании их для изготовления форм для точного литья заметно сокращается их расход на 1 т литья, уменьшается время сушки и повышается прочность форм. Кроме того, они могут быть применены для дублирования обезвоженной кожи, для пропитки древесины с целью придания ей стойкости к действию бактерий и для улучшения качества канифольных лаков. Этилсиликат-40 и этилсиликат-50 можно применять в качестве связующего при изготовлении зубных протезов. Смесь тетраэтоксисилана и этилсиликатов можно использовать и в производстве кремнийорганических красок (гуашь).

Получение кремнийорганических красок. Основными компонентами в производстве кремнийорганических красок являются жидкое стекло и смесь тетраэтоксисилана с этилсиликатом. Принципиальная технологическая схема производства кремнийорганических красок приведена на рис. 44.

Из мерников 1 и 2 в смеситель 3 подают соответственно жидкое стекло с водой и смесь тетраэтоксисилана и этилсиликата. В течение 1—2 ч при нормальных давлении и температуре смесь перемешивается, а затем поступает в отстойник 4

Там она отделяется от механических примесей и сливается в мерник 5, откуда насосом перекачивается в реактор 6 для приготовления красок. В реактор загружается также расчетное количество пигмента и 4% глицерина для придания краскам необходимой вязкости. Там эти компоненты тщательно перемешиваются в течение 2 ч. Далее краску направляют на краскотерку 8, где ее перетирают на валках.

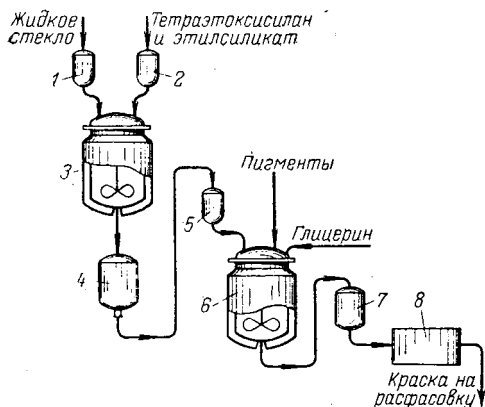


Рис. 44. Схема производства кремнийорганических красок:

1, 2, 5 — мерники; 3 — смеситель; 4 — отстойник; 6 — реактор; 7 — сборник; 8 — краскотерка.

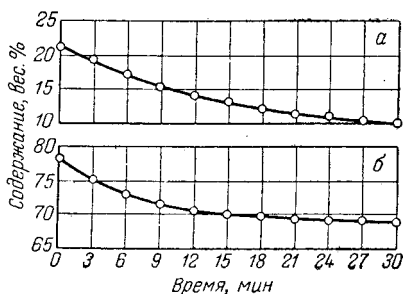


Рис. 45. Зависимость содержания хлора (а) и триэтоксисилана (б) в реакционной смеси от времени ее контакта с хлористым водородом.

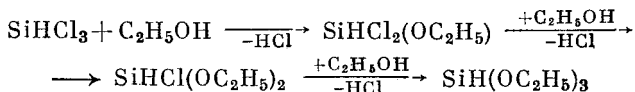
Кремнийорганические краски в зависимости от применяемых пигментов производятся различных цветов. Они должны удовлетворять следующим техническим требованиям:

Пастозность	Пластично-текучая; краска свободно набирается на кисть
Высыхание	При высыхании связующее не отслаивается; краска полностью высыхает не более чем за 0,5 ч
Фактура	При нормальной температуре краска ложится на бумагу ровным слоем; поверхность бумаги после высыхания матово-бархатистая
Укрывистость	Пленка краски, нанесенной на бумагу, не имеет просветов
Степень перетира	Пленка краски, нанесенной на бумагу, гладкая, не имеет посторонних включений
Эластичность	Пленка краски, нанесенной на бумагу, не имеет трещин

Кремнийорганические краски предназначены для художественно-декоративных работ — для оформления плакатов, стенных газет и т. д. В клеевых композициях с растворами мела их можно применять для декоративной побелки помещений. Полученные покрытия отличаются повышенной твердостью и не истираются. Кремнийорганические краски атмосферо- и светостойки и трудно размываются водой.

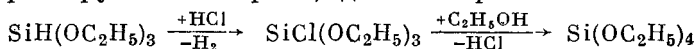
Получение триэтоксисилана

Триэтоксисилан получают путем этерификации трихлорсилана абсолютным этиловым спиртом. Реакция протекает ступенчато, поэтому в ходе процесса образуются различные хлорэфиры — этоксихлорсиланы:

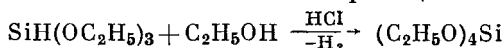


Синтез триэтоксисилана аналогично тетраэтоксисилану можно осуществлять в барботажном эфиризаторе (см. рис. 43, стр. 119) при температуре не выше 60 °С, а ректификацию — на насадочной колонне. При ректификации отбирают две фракции: до 131 °С (непрореагировавший спирт с примесью триэтоксисилана) и 131—135 °С (триэтоксисилан).

При проведении этерификации в указанных условиях за счет выделяющегося хлористого водорода протекает ряд побочных процессов: образующийся триэтоксисилан взаимодействует с хлористым водородом с образованием монохлортриэтоксисилана, который в свою очередь реагирует со спиртом, давая тетраэтоксисилан:



Кроме того, не исключена и такая реакция



так как этиловый спирт в присутствии хлористого водорода реагирует с триэтоксисиланом по Si—H-связи.

Поэтому важным фактором в производстве триэтоксисилана является время контакта продуктов с хлористым водородом. Зависимость степени разложения триэтоксисилана от времени его контакта с растворенным хлористым водородом графически представлена на рис. 45. Видно, что общее содержание хлора в реакционной смеси с течением времени заметно уменьшается (рис. 45, а) из-за выделения хлористого водорода. При этом количество триэтоксисилана также уменьшается (рис. 45, б). Это, по-видимому, объясняется нестабильностью соединений с Si—H-связью в присутствии спирта, насыщенного хлористым водородом.

Для повышения выхода триэтоксисилана необходимо возможно быстрее удалять образующийся хлористый водород из зоны реакции. В периодически действующих барботажных реакторах с малой поверхностью контакта фаз это не представляется возможным. Из-за трудности подведения к реакционной смеси больших количеств тепла, необходимых для десорбции HCl, нельзя осуществлять непрерывный процесс и в колонных насадочных аппаратах. Наиболее пригодным для осуществления этерификации трихлорсилана является аппарат пленочного типа, в котором можно вести и непрерывный процесс.

Основными частями аппарата (рис. 46) являются реакционная 2 и приемная 4 камеры и пленочный десорбер 3 хлористого водорода.

Смеситель 1, вмонтированный в верхний винипластовый фланец реакционной камеры 2, выполнен в виде U-образной трубки с отверстием в основании. У обеих камер имеются обечайки из термостойкого стекла, что позволяет визуально наблюдать за процессом. Фланцы приемной камеры и нижний фланец реакционной камеры изготовлены из стали 1Х18Н9Т и защищены с внутренней стороны фторопластом-4.

Десорбер 3 представляет собой пленочную колонну с рубашкой из обычной стали (Ст. 3). Десорбер уплотняется двумя сальниками; в качестве уплотняющей набивки используют пудру из фторопласта-4. Штуцеры в нижнем фланце приемной камеры 4 служат для ввода азота, слива триэтоксисилана-сырца и отбора проб. В аппаратах пленочного типа время контакта реакционной смеси с хлористым водородом сокращается с 8—12 ч до 40—60 сек и обеспечивается интенсивный подвод тепла к стекающей жидкой пленке.

Триэтоксисилан—бесцветная прозрачная жидкость (т. кип. 131,5 °С) с характерным запахом эфира. В отсутствие влаги стабилен; в воде не растворяется, но медленно гидролизуеться. Хорошо растворяется в органических растворителях.

Технический триэтоксисилан должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
-----------------------	--------------------------------

Содержание, %	
фракции 131—135 °С,	
не менее	98
водорода (активного),	
не менее	0,58
хлора, не более	0,05

Рис. 46. Аппарат пленочного типа для синтеза триэтоксисилана:

1 — смеситель; 2 — реакционная камера; 3 — пленочный десорбер; 4 — приемная камера.

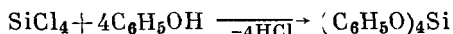
Триэтоксисилан применяется в основном для получения чистого кремния, используемого в технике полупроводников.

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ароматические эфиры ортокремневой кислоты и их производные благодаря высоким температурам кипения представляют большой интерес для промышленности и могут быть использованы как теплоносители. Из таких эфиров наиболее важны тетрафеноксисилан и его производные.

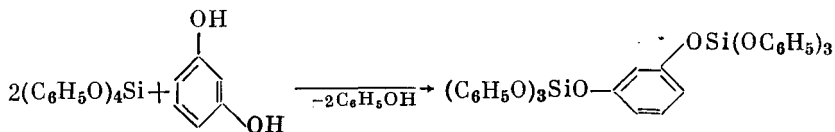
Получение тетрафеноксисилана и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола

Синтез тетрафеноксисилана осуществляется реакцией четыреххлористого кремния с фенолом:



Реакцию целесообразно проводить в среде растворителя — толуола и с небольшим количеством (0,2—0,5 вес. %) катализатора — диметилформамида, что позволяет снизить температуру до 120 °C и сократить время синтеза в 6 раз.

1,3-Бис-(трифеноксисилокси)-бензол можно получить путем переэтерификации тетрафеноксисилана резорцином при 220—300 °C:



Исходное сырье: четыреххлористый кремний (фракция 55—59 °C; не более 0,2% свободного хлора; не более 0,001% Fe), фенол (т. пл. 40,9—41 °C), резорцин (т. пл. 110—111 °C), диметилформамид (фракция 152—154 °C; $d_4^{20} = 0,945 \pm 0,005$) и каменноугольный толуол (фракция 109,5—111 °C; $d_4^{20} = 0,865 \pm 0,003$).

Процесс получения тетрафеноксисилана и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола состоит из двух основных стадий: получения тетрафеноксисилана и переэтерификации тетрафеноксисилана резорцином. На рис. 47 приведена принципиальная технологическая схема производства тетрафеноксисилана и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола.

В эфизатор 3 из мерника-плавителя загружают необходимое количество фенола. Туда же из мерника 2 подают толуол и добавляют через люк диметилформамид (0,2—0,3 вес. % от количества фенола). После этого из мерника 1 под слой раствора фенола в толуоле подают четыреххлористый кремний; температуру в это время поддерживают в пределах 7—10 °C (за счет эндотермичности процесса и скорости ввода четыреххлористого кремния). После ввода

необходимого количества SiCl_4 постепенно (со скоростью 20 град/ч) повышают температуру до 120 °С и выдерживают смесь при этой температуре в течение 2 ч.

Затем реакционную смесь охлаждают в течение 1 ч до 60 °С и сливают в сборник 5, а оттуда в отгонный куб 6. После загрузки смеси подают пар на обогрев куба и воду в холодильник 7 и начинают отгонять толуол в сборник 8. Отгонка ведется до 170 °С. Затем реакционную смесь охлаждают до 60 °С и создают в кубе вакуум

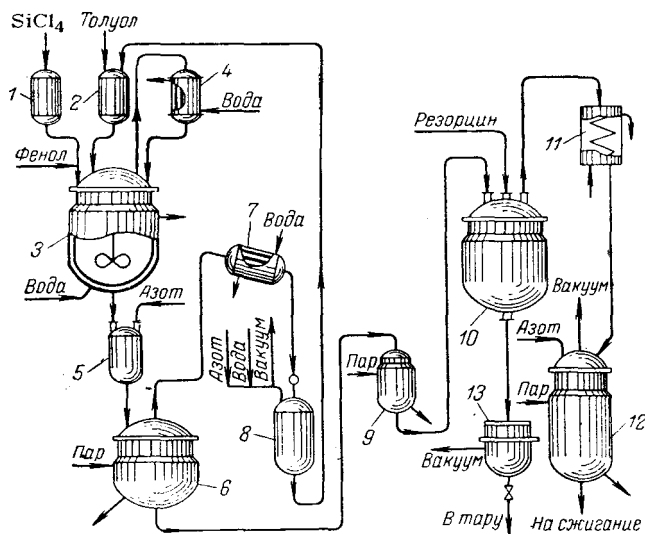


Рис. 47. Схема производства тетрафеноксисилана и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола:

1, 2 — мерники; 3 — эфиризатор; 4, 11 — обратные холодильники; 5, 8, 9 — сборники; 6 — отгонный куб; 7 — прямой холодильник; 10 — аппарат для переэтерификации; 12 — приемник; 13 — нутч-фильтр.

(остаточное давление 40—60 мм рт. ст.) для окончательной отгонки толуола и избытка фенола. Отгонку ведут до 180 °С и затем прекращают подачу воды в холодильник. Отогнанная смесь толуола с фенолом из сборника 8 по мере накопления передается в мерник 2.

Чистый тетрафеноксисилан представляет собой бесцветный кристаллический продукт (т. пл. 47—48 °С; т. кип. 415—420 °С). Хорошо растворяется в органических растворителях.

Кубовый остаток — тетрафеноксисилан — из куба 6 при 60 °С поступает в сборник 9 или, минуя его, в аппарат 10 для переэтерификации; туда же загружают затем расчетное количество резорцина. Реакция протекает при 220—300 °С. Сначала аппарат 10 нагревают в течение 2 ч до 220 °С, а затем со скоростью 20 град/ч повышают температуру до 300 °С и выдерживают реакционную массу при этой

температуре в течение 2 ч. Пары выделяющегося фенола направляют в холодильник 11 и собирают в приемнике 12.

После 2 ч выдерживания при 300 °С реакцию смесь в аппарате 10 охлаждают до 100 °С и создают там вакуум (остаточное давление 10—15 мм рт. ст.) для отгонки остаточного фенола; отгонку ведут до 290—300 °С. Затем реакцию смесь охлаждают до 50 °С и переадавливают на нутч-фильтр 13 для фильтрования полученного продукта — 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола.

1,3-Бис-(трифеноксисилокси)-бензол — жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета.

Технический 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензол должен удовлетворять следующим требованиям:

Плотность при 20 °С, г/см ³	1.195—1.210
Вязкость при 20 °С, сст	70—120
Температура, °С	
кипения	240 (при 10 мм рт. ст.)
вспышки	235
Механические примеси	Отсутствие

1,3-Бис-(трифеноксисилокси)-бензол может применяться в качестве теплоносителя при рабочих температурах до 350 °С. Этот продукт, в отличие от индивидуальных тетрафенокси- или фенил-трифеноксисилана, представляет собой жидкость, что значительно облегчает его применение в качестве теплоносителя.

Аналогично тетрафеноксисилану и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензолу могут быть получены и другие тетраароксисиланы и их производные. Физико-химические свойства некоторых тетраароксисиланов и их производных приведены в табл. 23.

Таблица 23. Физико-химические свойства некоторых тетраароксисиланов и их производных

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С
(C ₆ H ₅ O) ₄ Si	415—420	48—49
(t-CH ₃ C ₆ H ₄ O) ₄ Si	338—342 (при 0,2 мм рт. ст.)	140
(2-CH ₃ C ₆ H ₄ O) ₄ Si	347—351 (при 0,2 мм рт. ст.)	83
C ₆ H ₅ Si(OC ₆ H ₅) ₃	248 (при 13 мм рт. ст.)	40
(C ₆ H ₅) ₂ Si(OC ₆ H ₅) ₂	—	70—71
[(C ₆ H ₅ O) ₃ Si] ₂ C ₆ H ₄	240 (при 10 мм рт. ст.)	—

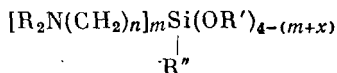
Литература

А н д р и а н о в К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., «Наука», 1968. См. с. 175—201.

Глава 4

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОГРУППУ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАДИКАЛЕ

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты, содержащие аминогруппу в органическом радикале, представляют довольно обширный класс кремнийорганических соединений такого общего строения



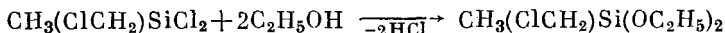
где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ и др.; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ и др.; n — от 1 до 5; m — от 1 до 3; x — 1 или 2.

Алкокси- или ароксизамещенные эфиры ортокремневой кислоты с аминогруппой в органическом радикале находят все возрастающее применение. Эти соединения оказались активными отвердителями органических и кремнийорганических полимеров, стабилизаторами полиолефинов и связующих для стеклотекстолитов, а также модификаторами кремнийорганических лаков.

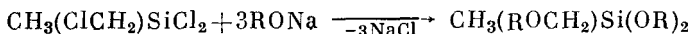
Получение метилфениламинометилдиэтоксисилана

Метилфениламинометилдиэтоксисилан получают этерификацией метилхлорметилдихлорсилана абсолютированным этиловым спиртом и последующим аминированием продукта этерификации анилином.

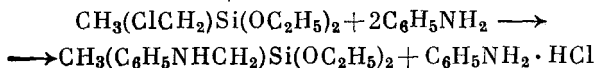
На стадии этерификации метилхлорметилдихлорсилана этиловым спиртом происходит замещение лишь атомов хлора, находящихся непосредственно у атома кремния, и образуется метилхлорметилдиэтоксисилан (хлор в хлорметильном радикале при этом не затрачивается):



Хлор в хлоралкильном радикале можно заместить лишь в том случае, если действовать алкоголями металлов. Тогда замещаются как атомы хлора, находящиеся у кремния, так и атомы хлора в хлоралкильном радикале:



На второй стадии — при взаимодействии метилхлорметилдиэтоксисилана с анилином атомы хлора в хлорметильном радикале замещаются на фениламинную группу и образуется метилфениламинометилдиэтоксисилан:



Исходное сырье: метилхлорметилдихлорсилан (фракция 119—123 °С; 42,5—44% гидролизуемого хлора; $d_4^{20} = 1,280-1,290$), абсолютированный этиловый спирт (не менее 99,8% C_2H_5OH), анилин (т. кип. 181—184 °С; $d_4^{20} = 1,022$; не более 0,5% влаги) и толуол (фракция 109,5—111 °С; $d_4^{20} = 0,865 \pm 0,003$; не более 0,3% влаги).

Процесс производства метилфениламинометилдиэтоксисилана состоит из двух основных стадий: этерификации метилхлорметилдихлорсилана абсолютированным этиловым спиртом и аминирования

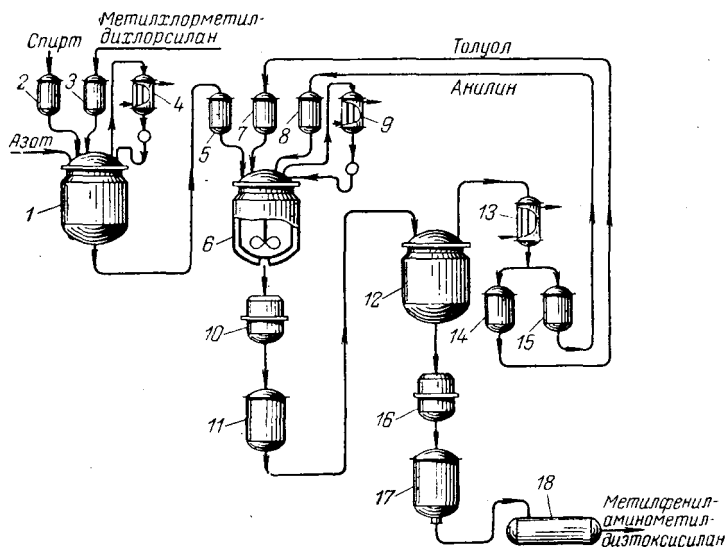


Рис. 48. Схема производства метилфениламинометилдиэтоксисилана:

1 — эфиризатор; 2, 3, 5, 7, 8 — мерники; 4, 9, 13 — холодильники; 6 — реактор; 10, 16 — нутч-фильтры; 11, 17 — сборники-отстойники; 12 — отгонный куб; 14, 15 — приемники; 18 — хранилище.

метилхлорметилдиэтоксисилана анилином. Принципиальная технологическая схема производства метилфениламинометилдиэтоксисилана приведена на рис. 48.

Синтез метилхлорметилдиэтоксисилана осуществляется в эфиризаторе 1, представляющем собой стальной эмалированный аппарат со съемной крышкой, сферическим днищем и рубашкой для обогрева (теплоносителем или паром). В эфиризатор из мерника 2 загружают необходимое количество абсолютированного этилового спирта, после чего дают воду в холодильник 4. В свинцовый барботер эфиризатора подают сухой азот и затем из мерника 3 начинают медленно вводить метилхлорметилдихлорсилан (со скоростью 45—50 л/ч). По окончании ввода необходимого количества метилхлорметилдихлорсилана в рубашку эфиризатора подают теплоноситель и за 2—3 ч нагревают

реакционную смесь до 80—85 °С. При этой температуре смесь выдерживают 6—8 ч при обязательном возврате конденсата через холодильник 4 в эфиризатор.

При вводе метилхлорметилдихлорсилана, а также при нагревании и выдерживании реакционной смеси возможно обильное выделение хлористого водорода и вследствие этого повышение температуры и давления в эфиризаторе. Поэтому необходимо тщательно следить за скоростью ввода метилхлорметилдихлорсилана и температурой в эфиризаторе и постоянно регулировать эти параметры. После 6—8 ч выдерживания эфиризатор охлаждают примерно до 40 °С и отбирают пробу на содержание гидролизуемого хлора. Реакция считается законченной при содержании гидролизуемого хлора не более 3%.

Полученный метилхлорметилдиэтоксисилан перекачивается азотом в мерник 5, откуда он поступает на аминирование. Аминирование осуществляется в реакторе 6, представляющем собой эмалированный цилиндрический аппарат с рубашкой (для обогрева или охлаждения) и якорной мешалкой. Сначала из мерника 5 в реактор загружают необходимое количество метилхлорметилдиэтоксисилана, затем дают воду в холодильник 9, включают мешалку и из мерника 8 начинают вводить анилин со скоростью 65—70 л/ч. В реактор 6 подают избыток анилина, чтобы одновременно с аминированием метилхлорметилдиэтоксисилана происходило связывание выделяющегося хлористого водорода. При вводе анилина необходимо следить за температурой в реакторе, так как процесс идет с выделением тепла. По окончании ввода анилина реакционную массу за 2—3 ч нагревают до 135—140 °С и при этой температуре перемешивают в течение 8—8,5 ч. Затем реактор 6 охлаждают до 80 °С, после чего в него из мерника 7 подают толуол для разбавления реакционной массы и охлаждают реактор до 30 °С.

Продукт аминирования — метилфениламинометилдиэтоксисилан — отделяют от солянокислого анилина на нутч-филтре 10. Перед началом фильтрования фильтрующий материал (несколько слоев ткани и фильтровальной бумаги) тщательно уплотняют на решетке нутч-фильтра. Реакционную массу сливают из реактора 6 на нутч-фильтр, создают вакуум в сборнике-отстойнике 11 и ведут отсос до высыхания слоя солянокислого анилина на фильтре. После этого солянокислый анилин дополнительно промывают толуолом для более полного извлечения из него метилфениламинометилдиэтоксисилана. Часть солянокислого анилина может проходить через фильтрующий материал, поэтому фильтрат в сборнике-отстойнике 11 отстаивают в течение двух суток.

Затем раствор метилфениламинометилдиэтоксисилана в смеси толуола и анилина азотом перекачивают в отгонный куб 12. В кубе создают вакуум (остаточное давление 20—25 мм рт. ст.), дают воду в холодильник 13, включают мешалку куба и начинают мед-

ленно подогревать куб. Отогнанный толуол через смотровой фонарь поступает в приемник 14; отгонку толуола ведут до 100 °С. Из приемника отбирают пробу толуола для определения плотности. При плотности 0,854—0,870 г/см³ отгонку считают законченной. Отогнанный толуол из приемника 14 вакуумом перекачивают в мерник 7 и используют для очередной операции аминирования.

После отгонки толуола приступают к отгонке анилина. Анилин отгоняют до температуры 160—165 °С в кубе (при остаточном давлении 25 мм рт. ст.) и собирают в приемнике 15. Оттуда анилин вакуумом перекачивают в мерник 8 и вновь используют для аминирования. Оставшийся в кубе 12 целевой продукт — метилфениламинометилдиэтоксисилан — охлаждают до 30—50 °С, фильтруют на нутч-филт্রে 16 и собирают в отстойнике 17. После 2—3 суток отстаивания метилфениламинометилдиэтоксисилан из отстойника 17 поступает в хранилище 18.

Метилфениламинометилдиэтоксисилан — прозрачная жидкость, от светло-желтого до светло-коричневого цвета (т. кип. 152—153 °С при 16 мм рт. ст.). Хорошо растворяется в органических растворителях, в присутствии воды гидролизуеться.

Технический метилфениламинометилдиэтоксисилан должен удовлетворять следующим требованиям:

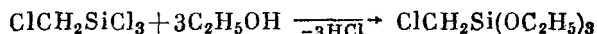
Внешний вид	Прозрачная жидкость со специфическим запахом аминов *
Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более . .	1,035
Вязкость при 20 °С, сст, не более	10
Коэффициент преломления n_D^{20} , не более	1,5100
Фракционный состав при остаточном давлении 12 мм рт. ст., %	
до 115 °С, не более	5
115—130 °С, не менее	70
выше 130 °С, не более	25

* При хранении в течение 1^{го} месяца допускается выпадение осадка $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в количестве до 1 вес. %.

Метилфениламинометилдиэтоксисилан может применяться в качестве модифицирующего агента для некоторых полиметилфенилсилоксановых лаков и полиолефинов, а также при получении связующих для стеклотекстолитов.

Получение диэтиламинометилтриэтоксисилана

Диэтиламинометилтриэтоксисилан можно получить в две стадии. На первой стадии при этерификации хлорметилтрихлорсилана абсолютированным этиловым спиртом образуется хлорметилтриэтоксисилан:



догрева или охлаждения). Сначала в эфиризатор из мерника 2 вакуумом загружают необходимое количество абсолютированного этилового спирта, а из мерника 3 — толуол. Затем дают воду в обратный холодильник 5 и из мерника 4 подают в эфиризатор хлорметилтрихлорсилан с такой скоростью, чтобы температура в аппарате не повышалась сверх 45—50 °С. После введения всего хлорметилтрихлорсилана реакционную массу нагревают до 80 °С. Смесь выдерживают при 80—85 °С в течение 7 ч, причем конденсат возвращают через холодильник 5 в эфиризатор. Затем конденсат перестают возвращать в эфиризатор (холодильник 5 становится прямым), в рубашку эфиризатора подают теплоноситель или пар и отгоняют спирто-толуольную смесь в приемник 6; отгонку ведут до 115 °С. В системе создают вакуум (остаточное давление 40 мм рт. ст.) и начинают медленно нагревать эфиризатор. Вначале в приемник 7 отбирают фракцию до 105 °С (в жидкости) с содержанием гидролизующего хлора не более 1%, а потом в приемник 8 отбирают целевую фракцию — хлорметилтриэтоксисилан (до 130 °С, в жидкости). При отгонке целевой фракции через барботер эфиризатора пропускают сухой азот при избыточном давлении 0,1 ат.

В первых погонах целевой фракции следует определить содержание гидролизующего хлора и коэффициент преломления. Отбор целевой фракции следует начинать при содержании гидролизующего хлора менее 1% и коэффициенте преломления $n_D^{20} = 1,4145$; конец отгонки определяют по резкому уменьшению количества конденсата при повышении температуры.

Аминирование хлорметилтриэтоксисилана осуществляется в стальном эмалированном реакторе 12, снабженном мешалкой и рубашкой (для подогрева или охлаждения). В смесителе 9 готовят смесь хлорметилтриэтоксисилана и толуола, подавая туда хлорметилтриэтоксисилан из мерника 10 и толуол из мерника 11. Затем из мерника 13 в аппарат 12 подают диэтиламин, а из мерника 14 — толуол; дают воду в обратный холодильник 15 и пар в рубашку реактора. Нагревают реакционную массу в аппарате до 35 °С и при включенной мешалке из смесителя 9 начинают вводить эфир-толуольную смесь с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не повышалась сверх 50 °С. При этом в аппарат непрерывно подают сухой азот. После введения всего количества смеси реакционную массу выдерживают при 75—85 °С в течение 15—18 ч.

После выдерживания в реакторе 12 массу охлаждают там же до 30 °С и отфильтровывают на нутч-филт্রে 16 от солянокислого диэтиламина. Фильтрат направляют в куб 17 для последующей разгонки, а осадок на фильтре промывают толуолом для возможно большего и полного извлечения продуктов аминирования. После загрузки фильтрата дают воду в холодильник 18 и включают мешалку куба. Создают в системе вакуум (остаточное давление 30—40 мм рт. ст.) и в рубашку куба подают теплоноситель или пар. Сначала

Таблица 24. Физико-химические свойства замещенных эфиров ортокремневой кислоты, содержащих аминогруппу в органическом радикале

Соединение	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	93 (при 26 мм рт. ст.)	0,9550 (при 25 °C)	1,4080 (при 25 °C)
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	68 (при 3 мм рт. ст.)	0,9506	1,4225
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	123—124 (при 15 мм рт. ст.)	0,9340 (при 25 °C)	1,4222 (при 25 °C)
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	95 (при 20 мм рт. ст.)	0,9560	1,4082
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	196—198	0,9100	1,4167
$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_2]\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$. .	151—154 (при 23 мм рт. ст.)	1,0240	1,5131
$(\text{CH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	65,7 (при 24 мм рт. ст.)	0,9140— 0,9160 (при 25 °C)	1,4120— 1,4126 (при 25 °C)
$\text{CH}_3[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. . .	85—88 (при 8 мм рт. ст.)	0,9162	1,4272
$\text{CH}_3[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. . .	115—116 (при 29 мм рт. ст.)	0,9125 (при 25 °C)	1,4320
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	180—181 (при 757 мм рт. ст.)	0,8870	1,4120
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	152—153 (при 16 мм рт. ст.)	1,0020	1,4975

в приемник 20 отбирают толуол — до 60—65 °C, а после отгонки толуола разгоняют продукты аминирования на фракции. Вначале в приемник 21 отбирают промежуточную фракцию (до 106 °C в жидкости); отгонку контролируют по коэффициенту преломления. При $n_D^{20} = 1,4210—1,4230$ начинают отбирать целевую фракцию — диэтиламинометилтриэтоксисилан — в приемник 19. Его отбирают до температуры 140 °C (в жидкости). Промежуточная фракция из приемника 21 по мере накопления перекачивается в аппарат 12 для повторного аминирования, а готовый продукт — диэтиламинометилтриэтоксисилан — после дополнительного фильтрования (в случае наличия осадка) поступает из приемника 19 в сборник 22.

Диэтиламинометилтриэтоксисилан представляет собой прозрачную бесцветную жидкость (т. кип. 196—198 °C) со специфическим запахом аминов. Хорошо растворяется в органических растворителях. На свету медленно разлагается.

Технический диэтиламинометилтриэтоксисилан должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Прозрачная жидкость, бесцветная или желтоватая, со специфическим запахом аминов; при хранении допускается выпадение хлопьев $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,900—0,918
n_D^{20}	1,4155—1,4180
Содержание, %	
кремния (в пересчете на SiO_2) . .	23,0—25,5
хлора, не более	0,5
азота	4,5—5,7
Растворимость в воде	Продукт должен растворяться в дистиллированной воде в количестве 5%
Стабильность профильтрованных 5%-ных растворов, ч, не менее	24

Диэтиламинометилтриэтоксисилан применяется в качестве отвердителя органических и кремнийорганических полимеров.

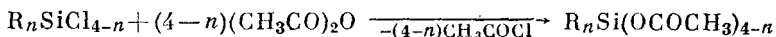
Аналогично метилфениламинометилдиэтоксисилану и диэтиламинометилтриэтоксисилану могут быть получены и другие замещенные эфиры ортокремневой кислоты, содержащие аминогруппу в органическом радикале, например α -аминометилтриалкоксисиланы, γ -аминопропилтриалкоксисиланы, органоаминометилди- и триалкоксисиланы и др.

Физико-химические свойства важнейших замещенных эфиров ортокремневой кислоты, содержащих аминогруппу в органическом радикале, приведены в табл. 24.

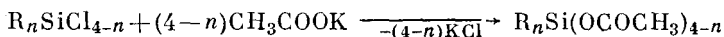
Глава 5

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОАЦЕТОКСИСИЛАНОВ

Тетраацетоксисилан и алкил(арил)ацетоксисиланы общего строения $R_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$, где R — различные органические радикалы, а n — от 0 до 3, получают двумя основными методами: по реакции хлорсиланов с уксусным ангидридом

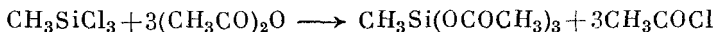


и путем взаимодействия хлорсиланов с ацетатами металлов:



Получение метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида

Синтез метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида осуществляется в одну стадию с одновременной отгонкой побочного продукта — хлористого ацетила. Это тем более легко осуществимо, что хлористый ацетил кипит при 55 °С, в то время как метилтрихлорсилан кипит при 66 °С, уксусный ангидрид — при ~140 °С, а метилтриацетоксисилан — при 84—90 °С (при 10 мм рт. ст.). Синтез протекает по реакции:



На рис. 50 приведена схема установки по получению метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида. Ацетилирование метилтрихлорсилана можно вести в реакторе 6, представляющем собой стальной эмалированный цилиндрический аппарат с мешалкой, паро-водяной рубашкой и ректификационной колонной 3, заполненной кольцами Рашига. В реактор из мерников 1 и 2 загружают необходимые количества метилтрихлорсилана и уксусного ангидрида, включают мешалку и в рубашку реактора дают пар. Процесс ведут до полной отгонки фракции, выкипающей до 58 °С. В реакторе остается метилтриацетоксисилан с примесью непрореагировавшего уксусного ангидрида. Этот продукт собирают в сборнике 7.

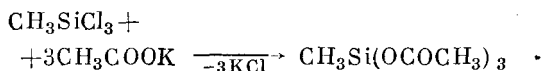
Аналогично метилтриацетоксисилану при ацетилировании органохлорсиланов уксусным ангидридом могут быть получены и другие алкил(арил)ацетоксисиланы.

Тетраацетоксисилан и триметилацетоксисилан получать указанным методом нецелесообразно, так как для этого нужно использовать четыреххлористый кремний и триметилхлорсилан, температуры кипения которых (соответственно 57,7 и 57,3 °C) близки к т. кип. хлористого ацетила (55 °C), и поэтому они образуют с хлористым ацетилом трудноразделимые смеси.

В случае получения тетраацетоксисилана и триметилацетоксисилана, а также для получения чистых алкил(арил)ацетоксисиланов ацетилирование следует осуществлять с помощью ацетатов натрия или калия.

Получение метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия

Синтез метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия происходит по реакции:



Исходное сырье: метилтрихлорсилан (не менее 98% основного вещества), ацетат калия (не менее 85% основного вещества) и толуол — каменноугольный или нефтяной ($d_4^{20} = 0,865 \pm 0,003$; не менее 95 объемн. % фракции 109,5—111 °C).

Процесс производства метилтриацетоксисилана состоит из трех основных стадий: сушки ацетата калия; ацетилирования метилтрихлорсилана; фильтрования метилтриацетоксисилана. Технологическая схема производства метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия приведена на рис. 51.

Ацетат калия представляет собой распадающиеся на воздухе кристаллы, содержащие кристаллогидратную воду. Так как процесс ацетилирования метилтрихлорсилана нужно проводить в безводной среде, ацетат калия высушивают в вакуум-сушильных шкафах 1. Перед осушкой соль дробят на специальных дробилках и затем на противнях загружают в вакуум-сушильные шкафы, где ее выдерживают при 100—120 °C и остаточном давлении 400—500 мм рт. ст. Обогревать сушильные шкафы можно паром (3 ат). Осушка длится не менее 12 ч.

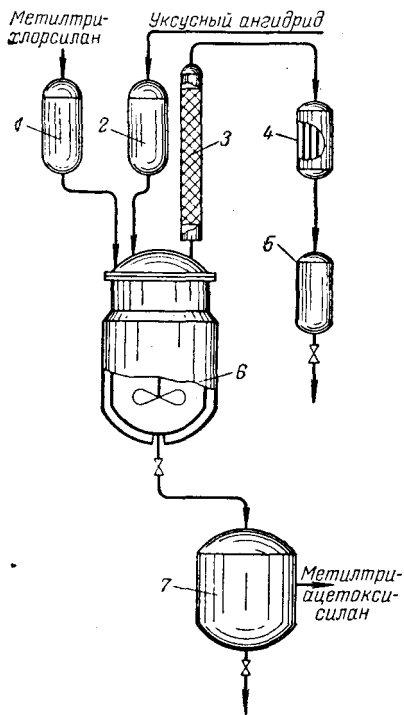


Рис. 50. Схема установки по получению метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида: 1, 2 — мерники; 3 — ректификационная колонна; 4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — реактор; 7 — сборник.

Окончательная осушка ацетата калия осуществляется в реакторе 6 до полного удаления влаги. Для этого в промытый и осушенный реактор из мерника 2 самотеком загружается толуол; сюда же при работающей мешалке через переточную трубу подают предварительно высушенный в вакуум-сушильных шкафах и взвешенный ацетат калия. В рубашку реактора дают пар (3 ат), а в холодильник 5 — воду. Сушка проводится путем отгонки азеотропной смеси толуола и воды при 100—115 °С. Отогнанная смесь поступает в холодильник 5, где конденсируется. Конденсат собирается в сборнике 7. Скорость отгонки азеотропной смеси регулируют подачей пара в рубашку реактора. После отгонки 200—250 л азеотропной смеси возвращают толуол из аппарата 7 в реактор. Отгоняемая вода собирается в нижней части аппарата 7, а отстоявшийся толуол возвращается в реактор.

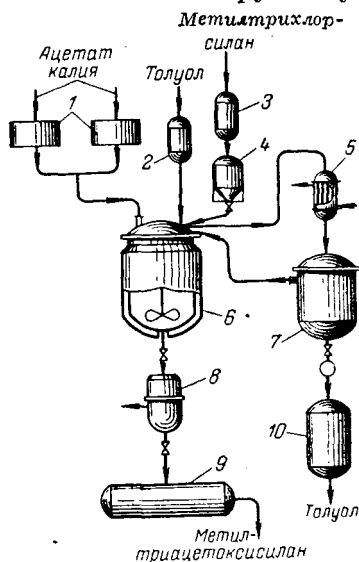
Во время отгонки азеотропной смеси отбирают пробу конденсата (толуола) для определения содержания влаги. При положительном анализе (отсутствие влаги при определении по CuSO_4) дополнительно анализируют пробу газометрическим способом; при содержании влаги в толуоле не более 0,02% процесс осушки ацетата калия считается законченным. Для учета количества осушенного ацетата калия

Рис. 51. Схема производства метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия:

1 — вакуум-сушильные шкафы; 2, 3, 4 — мерники; 5 — холодильник; 6 — реактор; 7, 9, 10 — сборники; 8 — нутч-фильтр.

замеряют количество воды, слитой из сборника 7; по разности масс загруженного в реактор ацетата калия и отогнанной воды определяют точное количество сухой соли. Толуол из аппарата 7 (после тщательного отделения от воды и ее взвешивания) сливают в сборник 10, а оттуда направляют на регенерацию и вновь возвращают в производство.

Ацетилирование метилтрихлорсилана проводится в среде толуола в реакторе 6, представляющем собой эмалированный аппарат с мешалкой и паро-водяной рубашкой. Метилтрихлорсилан из мерника 3 самотеком сливается в мерник 4, где его отвешивают в необходимом количестве, а затем анализируют на содержание хлор-иона. Из мерника 4 метилтрихлорсилан подают в реактор 6 по сифону под слой толуола при работающей мешалке. Температуру при ацетилировании поддерживают не выше 45 °С, регулируя подачу охлаждающей воды в рубашку реактора и скорость ввода метил-



трихлорсилана. После ввода всего метилтрихлорсилана реакционную массу при работающей мешалке выдерживают 2—2,5 ч при 20—45 °С.

В результате реакции ацетилирования кроме метилтриацетоксисилана образуется хлористый калий, который отделяют от целевого продукта путем фильтрования реакционной массы на нутч-филт্রে 8 при избыточном давлении 0,7 ат. Отделенный от хлористого калия раствор метилтриацетоксисилана в толуоле собирается в сборник 9 и далее поступает на вакуумную отгонку толуола; отгонка ведется в обычном отгонном кубе (на схеме не показано).

Метилтриацетоксисилан — бесцветная прозрачная жидкость (т. кип. 84—90 °С при 10 мм рт. ст.). Легко гидролизуется водой, хорошо растворяется в обычных органических растворителях.

Аналогично метилтриацетоксисилану путем ацетилирования хлорсиланов уксуснокислыми солями могут быть получены тетраацетоксисилан и другие алкил(арил)ацетоксисиланы. Физико-химические свойства важнейших ацилоксисиланов приведены в табл. 25. Практическая ценность ацетоксисиланов заключается в том, что при их гидролизе, в отличие от гидролиза хлорсиланов, образуется не хлористый водород, а слабая уксусная кислота. Поэтому ацетоксисиланы можно применять для гидрофобизации различных материалов (тканей, бумаги и т. д.). Алкил(арил)ацетоксисиланы можно применять также для получения некоторых кремнийорганических лаков и как отвердители низкомолекулярных кремнийорганических эластомеров.

Таблица 25. Физико-химические свойства ацил- и органоацилоксисиланов

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_{4}^{20}	n_D^{20}
$\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$	148 (при 5—6 мм рт. ст.)	110	—	—
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	84—90 (при 10 мм рт. ст.)	—	1,1750	1,4083
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	165 (при 750 мм рт. ст.)	—	1,0540	1,4030
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3$	102,5—103 (при 740 мм рт. ст.)	—	1,8914	1,3890
$\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_4$	—	55—56	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	107,5—108,5 (при 8 мм рт. ст.)	—	1,1428	1,4123
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	192—193	—	1,0240	1,4152
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCOCH}_3$	173,4	—	0,8926	1,4190
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	176—178 (при 3 мм рт. ст.)	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCOCH}_3$	—	97	—	—

ТЕХНОЛОГИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время осуществлено промышленное производство кремнийорганических и кремнийэлементоорганических высокомолекулярных соединений трех классов — полиорганосилоксанов, полиорганосилазанов и полиэлементоорганосилоксанов.

Полиорганосилоксаны представляют собой полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода с различными обрамляющими группами или органическими радикалами у атома кремния.

При получении полиорганосилоксанов протекает ряд процессов:

- 1) гидролиз или согидролиз (гидролитическая конденсация) органогалогенсиланов или алкоксиорганосиланов;
- 2) ступенчатая поликонденсация продуктов гидролитической конденсации органогалогенсиланов или алкоксиорганосиланов;
- 3) каталитическая полимеризация или перегруппировка циклических продуктов гидролитической конденсации;
- 4) поликонденсация или полисоконденсация продуктов гидролитической конденсации с различными органическими соединениями.

Общая схема технологического процесса производства полиорганосилоксанов приведена на следующей странице.

Механизм процесса гидролитической конденсации органогалогенсиланов состоит в следующем. При действии воды на алкил- или арилгалогенсиланы происходит гидролитическое замещение атома галогена, находящегося у атома Si, гидроксильной группой и образование лабильных промежуточных продуктов — *гидроксиорганосиланов*.

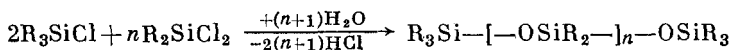
Монофункциональные соединения типа R_3SiCl гидролизуются водой до триорганогидроксисиланов, которые легко конденсируются с образованием гексаорганодисилоксанов:



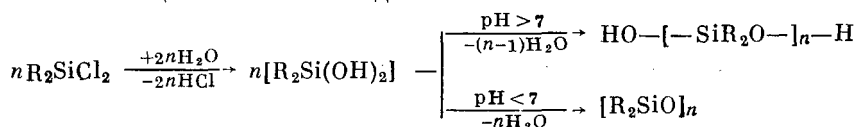
В зависимости от характера органического радикала и от условий реакции равновесие может быть сдвинуто в ту или иную сторону. Сами по себе гексаорганодисилоксаны не представляют большого практического интереса, поэтому и гидролиз монофункциональных триорганохлорсиланов имеет ограниченное значение. Использование



же монофункциональных соединений для осуществления реакций совместного гидролиза и конденсации с ди- и трифункциональными алкил(арил)хлорсиланами позволяет получать полимеры с различной, заранее заданной длиной цепи в зависимости от мольных соотношений взятых компонентов, например:

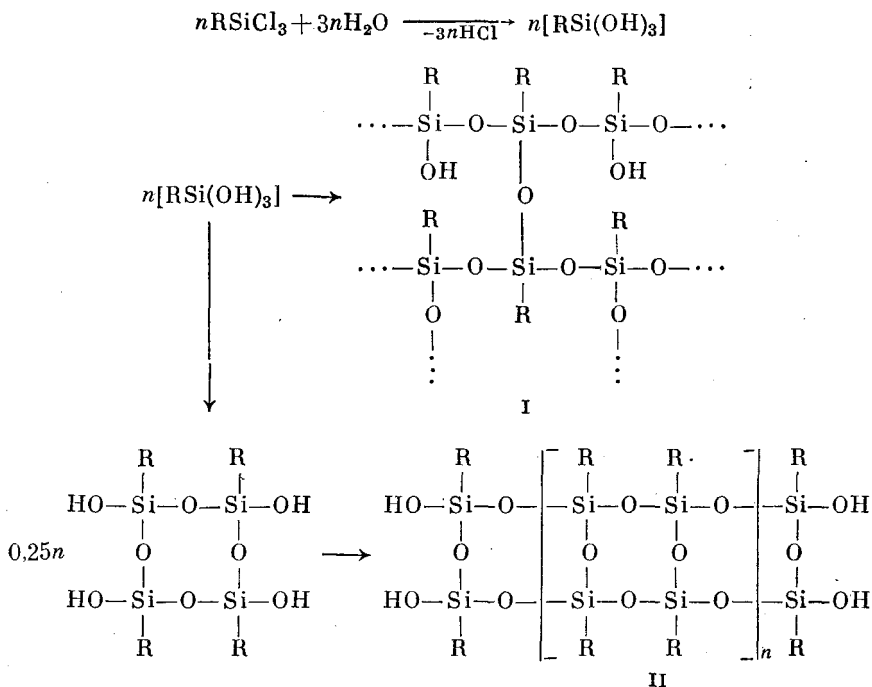


При гидролизе и конденсации дифункциональных органогалогенсиланов типа R_2SiCl_2 в зависимости от pH среды образуются линейные и циклические соединения:



Органический радикал также оказывает значительное влияние на ход процесса.

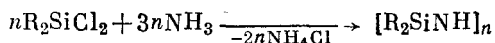
При гидролитической конденсации трифункциональных соединений в зависимости от условий реакции, применяемого растворителя и длины радикала, находящегося у атома Si, структура, состав и свойства полиорганосилоксанов, образующихся в результате гидролиза и поликонденсации, резко меняются, и это приводит к образованию полимеров с разветвленной I, сшитой или лестничной II структурой молекул:



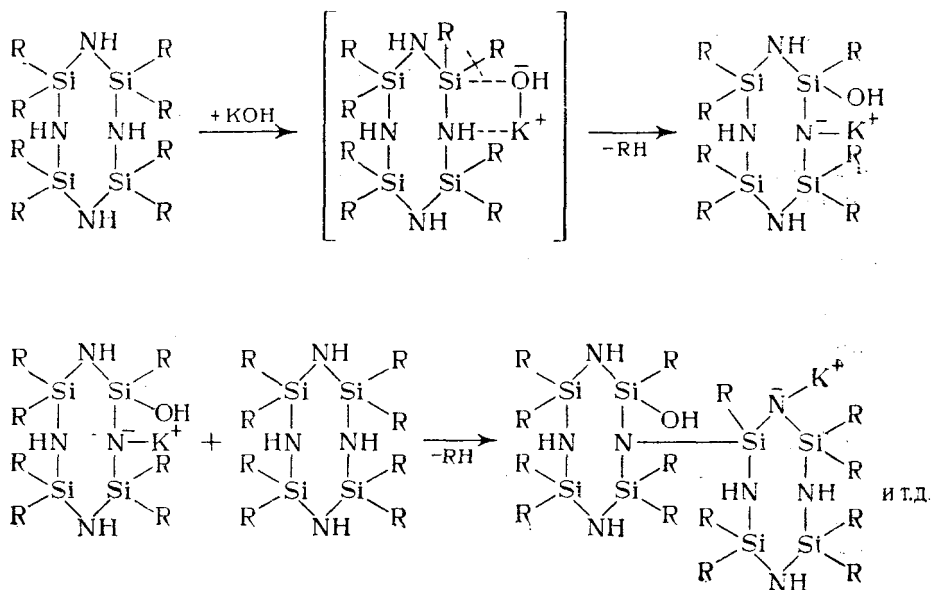
Полиорганосилоксаны в настоящее время выпускаются в виде: 1) олигомеров с линейными или циклическими цепями молекул (кремнийорганические жидкости); 2) полимеров с линейными цепями молекул (кремнийорганические эластомеры); 3) полимеров с циклолинейными, лестничными и разветвленными цепями молекул.

Полиорганосилазаны представляют собой полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и азота с различными обрамляющими группами или органическими радикалами у атома кремния. Для синтеза полиорганосилазанов можно осуществлять реакцию аммонолиза или соаммонолиза органогалогенсиланов с последующей конденсацией или полимеризацией обра-

зующихся при аммонолизе продуктов. Например, аммонолизом диорганодихлорсиланов образуются диорганоциклосилазаны



при анионной полимеризации которых получаются органосилазаны полициклического строения (в отличие от полимеризации органосилоксанов):



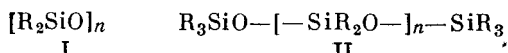
Полиорганосилазаны выпускаются в виде олигомеров циклического или линейного строения и полимеров с разветвленными и циклолинейными цепями молекул.

Полиэлементоорганосилоксаны представляют собой полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния, кислорода и другого элемента (например, алюминия или титана) с различными обрамляющими группами или органическими радикалами у атома кремния. Получение полиэлементоорганосилоксанов может быть осуществлено либо реакцией обменного разложения полиорганосиланолатов щелочных металлов солями металлов, либо путем гетерофункциональной конденсации α,ω-дигидроксидиорганосилоксанов с алкоксипроизводными металлов. Молекулы полиэлементоорганосилоксанов имеют разветвленную, лестничную или циклолинейную структуру.

Глава 6

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ С ЛИНЕЙНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Олигоорганосилоксаны по строению цепей разделяются на олигомеры циклической структуры I и линейной структуры II



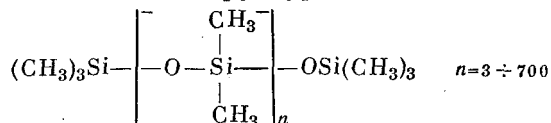
где R — различные органические радикалы, а n — степень полимеризации.

Свойства олигоорганосилоксанов, так же как и свойства полиорганосилоксанов (линейных и разветвленных), во многом зависят от типа и структуры органических радикалов. Так, термоокислительная стабильность олигоорганосилоксанов при наличии алифатического радикала уменьшается с увеличением числа атомов C в радикале, но возрастает при наличии арильных радикалов у атома Si. Например, стойкость к термоокислительной деструкции для олигометилсилоксанов больше, чем для олигоэтилсилоксанов, а для олигометилфенилсилоксанов — выше, чем для олигометил- и олигоэтилсилоксанов. Однако при наличии арильных радикалов у атома Si значительно увеличивается зависимость вязкости олигомеров от температуры и повышается их температура застывания.

Сейчас промышленность выпускает широкий ассортимент олигоорганосилоксанов, однако наибольшее применение в технике нашли олигометилсилоксаны, олигоэтилсилоксаны, олигометилфенилсилоксаны и их сополимеры.

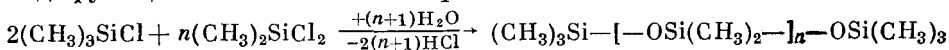
ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Олигометилсилоксаны представляют собой смесь жидких продуктов преимущественно линейной структуры:

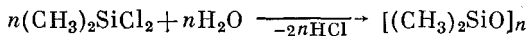


Олигометилсилоксаны различаются вязкостью — она колеблется в широком диапазоне (от 0,65 до $1 \cdot 10^6$ ссм) и зависит от степени полимеризации n .

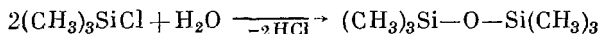
Эти жидкости можно получить совместным гидролизом моно- и дифункциональных метилхлорсиланов



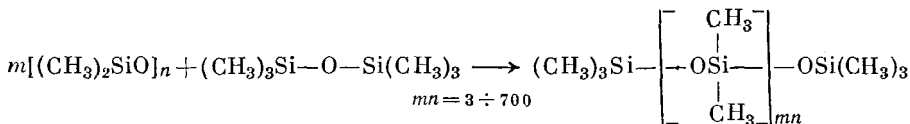
или отдельным гидролизом этих мономеров с последующей каталитической перегруппировкой образующихся продуктов. При получении олигометилсилоксанов по второму методу процесс состоит из трех стадий: гидролиза диметилдихлорсилана водой с получением циклических диметилсилоксанов



гидролиза триметилхлорсилана водой, что приводит к образованию гексаметилдисилоксана



и каталитической перегруппировки или перестройки полученных продуктов, протекающей с разрывом связей Si—O—Si и приводящей к образованию олигомер-гомологов линейной структуры:



В качестве катализатора перегруппировки могут быть использованы сернокислые соли либо активированная глина кил.

Исходное сырье: диметилдихлорсилан (не более 58 вес. % хлора; плотность 1,06—1,07 г/см³), триметилхлорсилан (32,1—33,2 вес. % хлора; плотность 0,856—0,859 г/см³) и глина кил, обработанная серной или соляной кислотой.

Процесс состоит из следующих стадий: гидролиза диметилдихлорсилана; отгонки циклических диметилсилоксанов; гидролиза триметилхлорсилана; каталитической перегруппировки продуктов гидролиза; вакуумной разгонки продуктов перегруппировки. Принципиальная технологическая схема производства олигометилсилоксанов отдельным гидролизом приведена на рис. 52.

Гидролиз диметилдихлорсилана происходит в гидролизере 4 с паро-водяной рубашкой, мешалкой и обратным холодильником 6. В аппарат сначала загружают необходимое количество воды, затем включают мешалку и из мерника 5 начинают подавать диметилдихлорсилан с такой скоростью, чтобы температура при гидролизе не превышала 40 °С. Из гидролизера реакционная масса поступает в сепаратор 11, где происходит непрерывное разделение соляной кислоты и продуктов гидролиза (смеси циклических диметилсилоксанов). Соляная кислота из нижней части сепаратора поступает в специальный сборник (на схеме не показан), а смесь циклических диметилсилоксанов из верхней части сепаратора перекачивается в сборник 10 и оттуда подается в аппарат 7, где ее нейтрализуют содой.

Каталитическую перегруппировку ведут в реакторе 15 — вертикальном цилиндрическом аппарате со сферическим днищем и якорной мешалкой. Туда из мерников 14 и 16 подают гексаметилдисилоксан и циклические диметилсилоксаны в количествах, соответствующих заданной степени полимеризации или вязкости целевых продуктов. После загрузки исходных компонентов включают мешалку и через люк подают в реактор активированную глину кил (7—8% от количества загруженных компонентов). Реактор нагревают паром, подаваемым в рубашку, до 90—95 °С и при этой температуре ведут процесс до установления постоянной вязкости продукта. После этого продукт фильтруют на пресс-фильтре 19.

Если вязкость продукта перегруппировки не отвечает необходимым требованиям, к нему следует добавить соответствующий компонент (циклические диметилсилоксаны или гексаметилдисилоксан) для доведения вязкости до нужной величины.

Из пресс-фильтра продукт перегруппировки поступает в вакуум-отгонный куб 18. Отгонка ведется при остаточном давлении 1—5 мм рт. ст. При этом отгоняются в основном низковязкие олигометилсилоксаны (вязкость 5—55 сст при 25 °С), а высоковязкие жидкости остаются в кубе. После охлаждения куба их собирают в специальный сборник. После разгонки олигометилсилоксаны очищают активированным углем от остатков кислоты в специальном аппарате при 80—90 °С и после фильтрования подают на расфасовку и маркировку.

Олигометилсилоксаны представляют собой бесцветные или слабо-желтые жидкости, не имеющие запаха. Плотность их колеблется от 0,90 до 0,98 г/см³ при 20 °С; температура застывания ниже —60 °С. Все они растворимы в бензоле, толуоле, спиртах и хлорированных углеводородах, а жидкости с вязкостью до 10 сст растворимы также в ацетоне и диоксане. Олигометилсилоксаны инертны и нетоксичны.

Некоторые физико-химические свойства и области применения олигометилсилоксанов (ПМС) приведены в табл. 26. Как видно из таблицы, олигометилсилоксаны ПМС-300 и ПМС-400 могут служить в качестве основы в производстве вазелиновых паст. Наполнителем для технического вазелина может быть аэросил.

Получение вазелина на основе олигометилсилоксанов. Схема получения вазелина приведена на рис. 53. Из эмалированной емкости 2 в реактор-смеситель 3 загружают олигометилсилоксан (ПМС), в рубашку смесителя дают пар (3 ат), и жидкость в течение 2—2,5 ч нагревается до 110 °С. Затем из бункера 1 подают необходимое количество аэросила и перемешивают смесь в течение 15 мин при атмосферном давлении. После этого в смесителе создают вакуум (остаточное давление 300—350 мм рт. ст.) и продолжают перемешивание еще 20 мин. Затем мешалку останавливают, выдерживают реакционную смесь еще 2 ч и берут пробу для определения вязкости.

Таблица 26. Основные физико-химические свойства олигометилсилоксанов и области их применения

Марка	Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость при 20 °С, сСт	Температура, °С		Области применения
			вспышки, не ниже	застывания, не выше	
ПМС-5	—	4,5—5,5	115	—60	Высоко- и низкотемпературные теплоносители для приборов; демпфирующие жидкости
ПМС-6	0,95	5,6—6,6	130	—60	
ПМС-10	0,94	9,0—11,0	170	—60	
ПМС-15	0,95	13,5—16,5	200	—60	Демпфирующая, амортизаторная, гидравлическая и разделительная жидкость в приборах; противопенная присадка в авиаживую ванну в производстве синтетических волокон
ПМС-20	0,96	18,0—22,0	200	—60	Демпфирующие, амортизаторные, гидравлические и разделительные жидкости в приборах; основы консп-стентных смазок
ПМС-25	0,96	22,5—27,5	200	—60	
ПМС-30	—	27,6—33,0	200	—60	
ПМС-40	0,97	36,0—44,0	200	—60	
ПМС-60	—	57,0—63,0	300	—60	
ПМС-70	—	66,5—73,5	300	—60	
ПМС-150	—	142,5—157,5	300	—60	Добавки в полимеры и в другие средства бытовой химии; амортизаторные, гидравлические и демпфирующие жидкости; добавки в косметические кремы
ПМС-50	0,97	45,0—55,0	220	—60	
ПМС-100	0,98	95,0—105,0	300	—60	
ПМС-200	—	190,0—210,0	300	—60	Основы вазелиновых паст; в виде водной эмульсии — противoadгезионные смазки для различных форм; для обработки стеклянной тары; ПМС-400 используется также в глазной хирургии и для стерилизации медицинских инструментов
ПМС-300	0,98	285,0—315,0	300	—60	
ПМС-400	—	380,0—420,0	300	—60	
ПМС-500	—	475,0—525,0	300	—60	Демпфирующие жидкости
ПМС-700	—	665,0—735,0	300	—60	
ПМС-1000	—	950,0—1050,0	300	—60	

Примечания. 1). Показатель преломления n_D^{20} для всех жидкостей колеблется в пределах 1,4000—1,4045.

2). Коэффициент теплопроводности для всех жидкостей составляет 0,082—0,137 ккал/(м·ч·град).

3). Удельная теплоемкость для всех жидкостей в среднем равна 0,30—0,38 ккал/(кг·град).

Вязкость вазелина определяется по пенетрометру. До перемешивания вязкость должна быть 200—280 усл. ед., а после перемешивания и выдерживания в вакууме — повыситься до 300—320 усл. ед. Если вязкость вазелина ниже требуемой, выдерживание в вакууме и перемешивание продолжают. При достижении необходимой вязкости вазелин выгружают из смесителя на противни и оставляют их для стабилизации на 24 ч. После этого определяют диэлектрические показатели вазелина и расфасовывают продукт.

Вазелины на основе олигометилсилоксанов должны удовлетворять следующим техническим требованиям:

Внешний вид	Пастообразный продукт без механических примесей
Вязкость по пенетрометру, усл. ед.	
до перемешивания	200—280
после перемешивания, не более	320
pH водной вытяжки	5,5—7,0
Электрическая прочность при 50 гц и $20 \pm 2^\circ \text{C}$, кв/мм	15
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом · см	
при $20 \pm 2^\circ \text{C}$	$1 \cdot 10^{14}$
при $150 \pm 2^\circ \text{C}$	$1 \cdot 10^{12}$
после 24 ч при $20 \pm 2^\circ \text{C}$ и $95 \pm 2\%$ -ной относительной влажности	$1 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц и $20 \pm 2^\circ \text{C}$	0,006
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц и $20 \pm 2^\circ \text{C}$	2,8

Вазелины на основе олигометилсилоксанов гидрофобны, химически инертны и обладают хорошими диэлектрическими свойствами, сравнительно мало зависящими от температуры. Эти вазелины используются для защиты полупроводниковых приборов, в качестве вспомогательного материала в изоляторах высоковольтных и контактных сетей, в электронном, радиотехническом и электрооборудовании, как демпферы в различных приборах. Их можно применять также в качестве разделяющей смазки в производстве пластических масс.

Как уже указывалось, олигометилсилоксаны можно получить не только раздельным гидролизом исходных метилхлорсиланов, но и совместным гидролизом моно- и дифункциональных

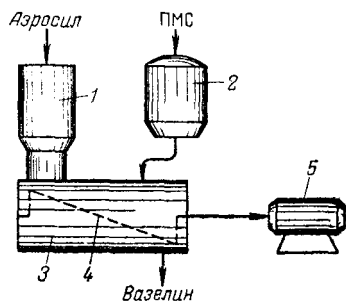


Рис. 53. Схема получения кремнийорганического вазелина:

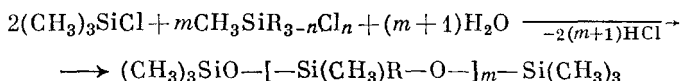
1 — бункер; 2 — емкость; 3 — реактор-смеситель; 4 — мешалка; 5 — электродвигатель.

метилхлорсиланов. Кроме того, для получения высоковязких олигометилсилоксанов в качестве второго компонента можно брать не только диметилдихлорсилан, но и кубовые остатки после разгонки метилхлорсиланов.

Получение олигометилсилоксанов повышенной вязкости

Совместным гидролизом триметилхлорсилана и кубовых остатков после разгонки метилхлорсиланов с последующей частичной конденсацией полученных продуктов можно получить олигометилсилоксаны повышенной вязкости (не менее 1000 *сст*).

Согидролиз и частичная конденсация протекают по схеме:



$\text{R}-\text{CH}_3$, H или фрагмент молекулы частично конденсированного продукта

В этом процессе частичная конденсация продукта происходит и на стадии гидролиза и на стадии отгонки растворителя.

Исходное сырье: кубовые остатки после разгонки метилхлорсиланов (40—55% хлора; не более 3% диметилдихлорсилана), триметилхлорсилан (33—45% хлора) и толуол — нефтяной или коксохимический (не менее 98% фракции 109,5—111 °C).

Процесс производства состоит из двух основных стадий: согидролиза; отгонки растворителя и фильтрования готового продукта. Технологическая схема производства олигометилсилоксанов повышенной вязкости приведена на рис. 54.

Реакционную смесь готовят в смесителе 5 — цилиндрическом аппарате с якорной или рамной мешалкой. Кубовые остатки из мерника 1 самотеком через весовой мерник 4 сливаются в смеситель; туда же заливают триметилхлорсилан (14—16% от количества загруженных кубовых остатков). Во время ввода компонентов мешалка в реакторе включена. Затем из мерника 3 в смеситель загружают толуол (примерно 1 объем на 1 объем метилхлорсиланов). Смесь перемешивают 15—30 мин и передавливают в мерник-дозатор 6.

Согидролиз проводят в эмалированном гидролизере 7 с пароводяной рубашкой и мешалкой. В гидролизер сначала заливают требуемое количество воды, а затем из мерника-дозатора 6 под слой воды по сифону подают реакционную смесь со скоростью 100—120 л/ч. Температура в процессе согидролиза не должна быть выше 50—55 °C. Выделяющийся хлористый водород в основном растворяется в воде, имеющейся в аппарате, а избыток его проходит через обратный холодильник 8 и поступает в колонну 9, где поглощается водой. Пары продуктов реакции и воды, унесенные хлористым водородом и сконденсировавшиеся в обратном холодильнике, возвращаются в гидро-

лизер. После ввода всей реакционной смеси массу перемешивают еще 30 мин.

Образовавшийся в результате согидролиза раствор олигометилсилоксанов в толуоле отстаивают в гидролизере от воды в течение 1,5—2 ч. Нижний, водный слой сливают через смотровой фонарь в сборник 10 и далее через гидравлический затвор в канализацию, а органический слой (раствор олигометилсилоксанов в толуоле) промывают

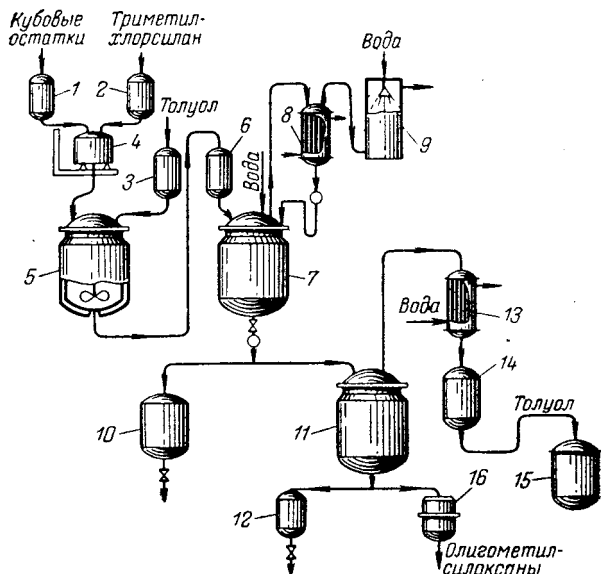


Рис. 54. Схема производства олигометилсилоксанов повышенной вязкости:

1, 2, 3, 4, 6 — мерники;
5 — смеситель; 7 — гидролизер; 8, 13 — холодильники; 9 — поглотительная колонна; 10, 12 — сборники; 11 — вакуум-отгонный куб; 14 — приемник; 15 — отстойник; 16 — нутч-фильтр.

водой до нейтральной реакции. Промывные воды кислотного характера также сливают через смотровой фонарь в сборник 10 и в канализацию.

Нейтральный продукт из гидролизера током азота (или в вакууме) передавливают для отгонки растворителя в вакуум-отгонный куб 11, представляющий собой эмалированный аппарат с мешалкой и пароводяной рубашкой. Перед отгонкой подают пар в рубашку куба и нагревают продукт до 80—100 °С. Его дополнительно отделяют от следов влаги («осветляют») путем отстаивания в течение 2—4 ч; осветленный продукт должен быть прозрачным. Отстоявшуюся в нижней части куба воду с примесями продукта сливают в сборник 12 для длительного отстаивания и отделения воды, а из осветленного продукта затем отгоняют толуол.

Пары толуола поступают в холодильник 13, где конденсируются. Конденсат собирается в приемнике 14. Вначале толуол отгоняют при атмосферном давлении и 110—120 °С, затем в системе постепенно создают вакуум и ведут окончательную отгонку при 110—120 °С и остаточном давлении 160 мм рт. ст. до содержания толуола

в продукте не более 1%. При положительном анализе отгонку толуола прекращают и охлаждают продукт до 50—60 °С, подавая воду в рубашку куба. Отогнанный толуол из приемника 14 самотеком сливается в отстойник 15, где отделяется от воды и механических примесей. Очищенный толуол может быть вновь использован в производстве олигометилсилоксанов.

Охлажденную жидкость из куба 11 через нижний штуцер направляют на нутч-фильтр 16 с бязевым фильтром и после фильтрования разливают в тару.

Олигометилсилоксаны повышенной вязкости представляют собой смесь α, ω -триметилсилоксидиметилсилоксанов, кипящих при атмосферном давлении выше 100 °С. Это прозрачные жидкости (до желто-коричневого цвета) без механических примесей. Они должны удовлетворять следующим требованиям: вязкость при 20° С более 1000 сст; т. всп. не ниже 200 °С; т. заст. не выше —50° С. В табл. 27 приведены основные физико-химические свойства высоковязких олигометилсилоксанов (ПМС) и области их применения.

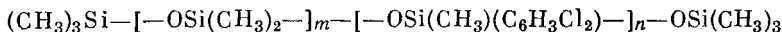
Таблица 27. Основные физико-химические свойства высоковязких олигометилсилоксанов и области их применения

Марка	Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость при 20 °С, сст	Температура, °С		Области применения
			вспышки, не ниже	застывания, не выше	
ПМС-2500	0,98	2 500	200	—60	Противопоенные присадки к невязким минеральным маслам
ПМС-5000	0,98	5 000	200	—50	
ПМС-10000	0,98	10 000	200	—50	Демпфирующие жидкости в контрольно-измерительных приборах, датчиках вибрации и демпферах крутильных колебаний
ПМС-15000	0,98	15 000	200	—50	
ПМС-20000	0,98	20 000	200	—50	
ПМС-30000	0,98	30 000	200	—50	
ПМС-50000	0,98	50 000	200	—50	
ПМС-75000	0,98	75 000	200	—50	
ПМС-100000	0,98	100 000	200	—50	
ПМС-200000	0,98	200 000	200	—50	
ПМС-250000	0,98	250 000	200	—50	

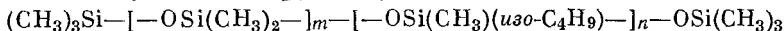
Аналогично описанному методу, путем совместного гидролиза триметилхлорсилана и различных дифункциональных органохлорсиланов с последующей частичной поликонденсацией продуктов со-гидролиза могут быть получены самые разнообразные α, ω -триметилсилоксидиорганосилоксаны.

Например, согидролизом триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилдихлорфенилдихлорсилана с последующей частичной

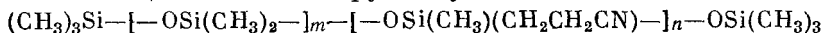
поликонденсацией получают олигометилдихлорфенилсилоксаны такого состава:



Согидролизом триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилизобутилдихлорсилана с последующей частичной поликонденсацией продуктов согидролиза получают олигомеры, содержащие метильные и изобутильные группы у атома Si:



Согидролизом триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метил- β -цианэтилдихлорсилана с последующей частичной поликонденсацией продуктов согидролиза получают олигомеры, содержащие метильные и цианэтильные группы у атома Si:



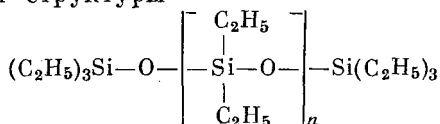
При проведении согидролиза необходимо иметь в виду, что в этой реакции, наряду с продуктом совместного гидролиза, образуются и продукты отдельного гидролиза — низкомолекулярные циклические диорганосилоксаны, олигоорганосилоксаны с концевыми гидроксильными группами и гексаметилдисилоксан. Поэтому для увеличения выхода целевых продуктов целесообразно предусмотреть в технологическом процессе стадию каталитической перегруппировки продуктов гидролитической конденсации, осуществляемую 90—95%-ной серной кислотой или активированной глиной кил. Перегруппировку серной кислотой следует вести при 20 °C в течение 5—7 ч, а глиной кил — при 90 °C в течение 2—4 ч.

Все указанные выше олигомеры — нетоксичные жидкости, кипящие выше 200—300 °C при 1—3 мм рт. ст. Вязкость их составляет от 40 до 300 сст, а температура застывания гораздо ниже, чем у олигометилсилоксанов, и колеблется от —90 до —125 °C.

Применение этих жидкостей самое разнообразное. Так, олигомеры с метилизобутилсилоксизвеньями применяются в качестве пеногасителей и низкотемпературных диэлектриков; олигомеры с метил- β -цианэтилсилоксизвеньями — в качестве пеногасителей в неводных средах, как смазки и масла, стабильные к действию растворителей, как неподвижная фаза в хроматографии, как полирующие средства и добавки к лакам и краскам, а также в качестве диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОЭТИЛСИЛОКСАНОВ

Олигоэтилсилоксаны представляют собой смесь продуктов преимущественно линейной структуры

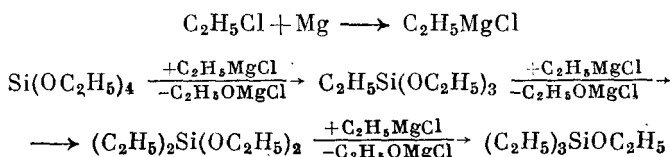


где степень полимеризации $n = 3$ и более, в зависимости от условий конденсации и соотношения исходных реагентов. В составе таких олигомеров не исключены и примеси циклических соединений $[(C_2H_5)_2SiO]_n$, а в высококипящих фракциях могут присутствовать олигомеры разветвленной структуры.

Олигоэтилсилоксаны получают гидролизом этилэтоксисиланов, синтезируемых реакцией Гриньяра, или гидролизом диэтилдихлорсилана с последующей каталитической перегруппировкой продуктов гидролиза.

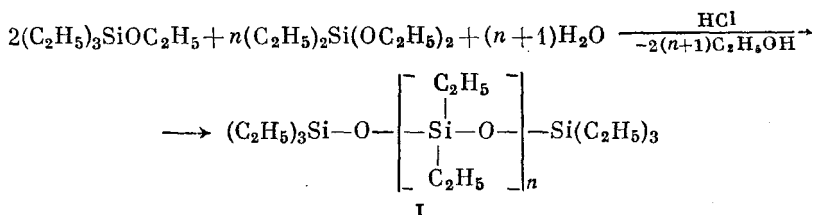
При получении олигоэтилсилоксанов гидролизом этилэтоксисиланов процесс состоит в следующем.

1. Синтез этилэтоксисиланов осуществляется взаимодействием хлористого этила, магния и тетраэтоксисилана в среде толуола:

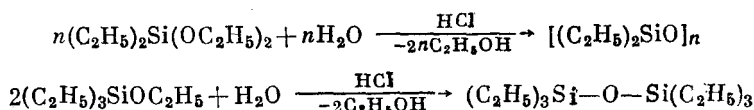


Степень этилирования тетраэтоксисилана определяется соотношением компонентов, следовательно в зависимости от соотношения этилмагнийхлорида и тетраэтоксисилана можно получить смесь этилэтоксисиланов с преимущественным образованием того или иного этилэтоксисилана. Например, при соотношении 2 : 1 реакция идет с преимущественным образованием диэтилдиэтоксисилана.

2. Гидролиз этилэтоксисиланов проводится в избытке воды и в присутствии соляной кислоты, которая служит и катализатором, и реагентом, взаимодействующим с побочным продуктом реакции Гриньяра — этоксимагнийхлоридом — с образованием хлорида магния и этилового спирта. Гидролиз протекает по следующей основной схеме:

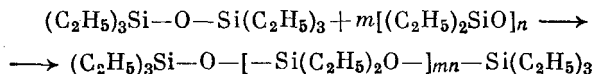


Наряду с основной реакцией наблюдается ряд побочных процессов:



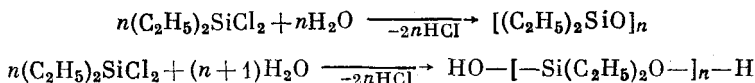
Наличие небольших примесей этилтриэтоксисилана приводит к образованию некоторого количества олигомеров разветвленной структуры.

3. Каталитическая перегруппировка продуктов гидролиза этилэтоксисиланов осуществляется с целью увеличения выхода основного продукта I. Продукты гидролиза для этого обрабатывают активированной глиной кил или серной кислотой. При этом разрываются силоксановые связи в циклических и линейных соединениях и образуются α, ω -триэтилсилоксидиэтилсилоксаны:



При получении олигоэтилсилоксанов гидролизом диэтилдихлорсилана процесс заключается в следующем.

1. Гидролиз диэтилдихлорсилана осуществляется в избытке воды:



2. Каталитическая перегруппировка продуктов гидролиза диэтилдихлорсилана осуществляется так. Продукт гидролиза смешивают с 15—20% этилсилоксановой жидкости (синтезированной гидролизом реакционной массы, полученной из этилмагнийхлорида и тетраэтоксисилана при соотношении 3:1 и содержащей преимущественно гексаэтилдисилоксан) и обрабатывают активированной глиной кил или серной кислотой (схема реакции аналогична вышеописанной).

Исходное сырье: тетраэтоксисилан (фракция 160—180 °C; $d_4^{20} = 0,930-0,940$), хлористый этил (т. кип. 12,5 °C; $d_4^{20} = 0,916-0,920$), толуол (т. кип. 109,5—111 °C; $d_4^{20} = 0,865 \pm 0,003$) и магний.

Процесс производства олигоэтилсилоксанов состоит из трех основных стадий: синтеза этилэтоксисиланов; гидролиза этилэтоксисиланов или диэтилдихлорсилана; каталитической перегруппировки продуктов гидролиза. Принципиальная технологическая схема производства олигоэтилсилоксанов приведена на рис. 55.

В смеситель 15, охлаждаемый рассолом (—15 °C), из мерников 1, 2 и 3 загружают толуол, тетраэтоксисилан и хлористый этил. Содержимое смесителя перемешивают в течение 1 ч и отбирают пробу для анализа. Затем реакционную смесь подают в мерник 5.

Синтез осуществляется в эмалированном реакторе 16 с якорной мешалкой и рубашкой. Сначала в реактор при 30—50 °C через люк загружают стружку магния, затем в холодильник 6 дают рассол (—15 °C) и из мерника 5 вводят небольшую часть реакционной смеси при включенной мешалке — для «вызова» реакции. За счет экзотермичности процесса температура за 5—15 мин самопроизвольно повышается до 90—100 °C, а избыточное давление до 0,15 ат. После

этого в рубашку реактора дают воду, охлаждают смесь до 40—45 °С и из мерника начинают непрерывно вводить остальную смесь с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 55 °С. После ввода всей смеси содержимое реактора за 2—3 ч нагревают до 100 °С и при этой температуре выдерживают 1—2 ч. Периодически отбирают пробы для определения содержания непрореагировавшего

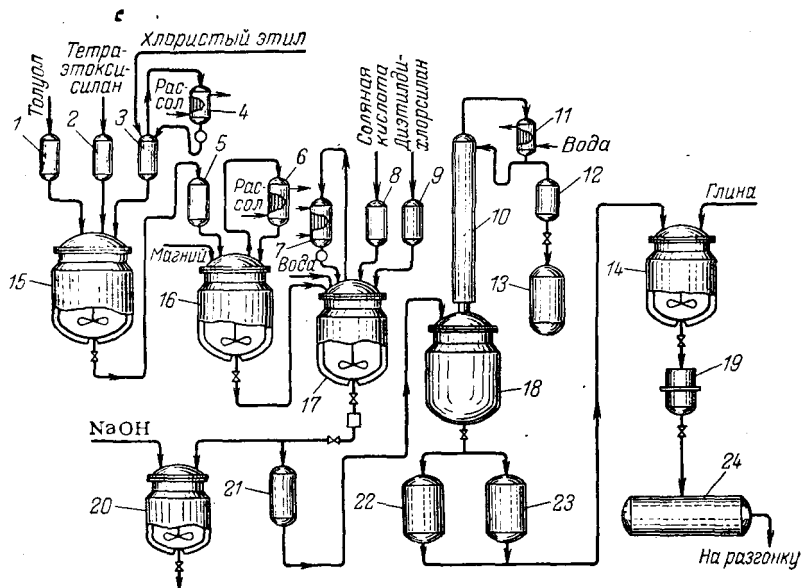


Рис. 55. Схема производства олигоэтилсилоксанов:

1, 2, 3, 5, 8, 9 — мерники; 4, 6, 7, 11 — холодильники; 10 — ректификационная колонна; 12 — приемник; 13, 21, 22, 23 — сборники; 14 — реактор каталитической перегруппировки; 15 — смеситель; 16 — реактор синтеза; 17 — гидролизер; 18 — отгонный куб; 19 — нутч-фильтр; 20 — нейтрализатор; 24 — емкость.

хлористого этила. Готовый продукт синтеза, так называемую *этильную пасту*, охлаждают до 60—70 °С и подают в гидролизер 17.

При получении олигоэтилсилоксанов гидролизом этил-этоксисиланов в гидролизер 17 заливают воду и необходимое количество 30%-ной соляной кислоты из мерника 8. После 15 мин перемешивания в аппарат при работающей мешалке вводят этильную пасту; температура при этом не должна превышать 70 °С. По окончании ввода этильной пасты содержимое гидролизера охлаждают до 40—45 °С. При этой температуре массу перемешивают примерно 4 ч, затем отстаивают. После отстаивания нижний слой (водно-спиртовой раствор хлорида магния) сливают в аппарат 20, где его нейтрализуют щелочью, а верхний слой — раствор продукта гидролиза в толуоле (гидролизат) — дважды промывают горячей водой при

перемешивании. Промытый гидролизат сливают в промежуточный сборник 21, откуда он поступает на отгонку толуола.

При получении олигоэтилсилоксанов гидролизом диэтилдихлорсилана в гидролизер 17 заливают воду, включают мешалку и из мерника-дозатора 9 вводят диэтилдихлорсилан с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 30 °С. После ввода всего диэтилдихлорсилана содержимое гидролизера перемешивают в течение 1 ч и продукт гидролиза отстаивают. Нижний (водный) слой сливают в аппарат 20, где его нейтрализуют щелочью, а верхний слой — продукт гидролиза — разбавляют в гидролизере толуолом и несколько раз промывают горячей водой при перемешивании. Промытый раствор гидролизата поступает в сборник 21, а потом на отгонку толуола (отгонка толуола от продуктов гидролиза этилатоксисиланов и диэтилдихлорсилана проводится отдельно).

Гидролизат из сборника 21 загружают в отгонный куб 18; в холодильник 11 в это время дают воду. Толуол отгоняют при атмосферном давлении до температуры 130° С (в кубе). Затем в системе создают вакуум (остаточное давление 250—160 мм рт. ст.) и продолжают отгонку толуола до 150° С. Толуол собирают в приемник 12, откуда его сливают в сборник 13. После прекращения отгонки в гидролизате, находящемся в кубе, определяют остаточное содержание толуола. При содержании толуола в гидролизате 1,5—2% куб охлаждают до 60—70° С и продукт, полученный гидролизом этилатоксисиланов, выгружают в сборник 22, а гидролизат, полученный на основе диэтилдихлорсилана, — в сборник 23.

Из сборника 22 гидролизат передается в реактор 14 для каталитической перегруппировки. Паром, подаваемым в рубашку, подогревают гидролизат до 100—110 °С и при этой температуре в реактор через люк загружают глину кил (~6% от количества гидролизата). Затем всю массу подогревают до 115—120 °С и выдерживают при этой температуре 4—5 ч. После выдерживания определяют вязкость олигомера (вязкость в зависимости от соотношения исходных компонентов может колебаться от 12 до 30 ссг при 20 °С). Горячий продукт фильтруют на нутч-филтре 19 и направляют в емкость 24. При получении олигоэтилсилоксанов на основе диэтилдихлорсилана в реактор 14 подают 80—85% гидролизата из сборника 23 и 15—20% неразогнанных олигоэтилсилоксанов, полученных гидролизом реакционной массы при соотношении этилмагнийхлорида к тетраэтоксисилану 3:1. Глину кил загружают в реактор 14 в количестве ~8 вес. % от реакционной смеси.

Полученные после перегруппировки неразогнанные олигоэтилсилоксаны представляют собой маслообразные прозрачные жидкости (бесцветные или слабо-желтые), не имеющие запаха. Температура начала кипения не ниже +80 °С (при 1—3 мм рт. ст.); температура застывания ниже —70 °С. Они хорошо растворяются в органических растворителях, но не растворяются в воде. Нетоксичны.

Эти жидкости являются полупродуктами для получения (путем фракционной разгонки) олигоэтилсилоксанов различной вязкости. Олигоэтилсилоксаны очень хорошо совмещаются с органическими маслами и используются для получения теплостойких масел и смазок.

Разгонка и очистка технических олигоэтилсилоксанов. С целью выделения чистых олигоэтилсилоксанов технические продукты, полученные описанными методами, разгоняют на фракции. Принципиальная технологическая схема разгонки и очистки олигоэтилсилоксанов

приведена на рис. 56.

Из емкости 24 (см. предыдущую схему) смесь олигоэтилсилоксанов вакуумом загружают в отгонный куб 1 с электрообогревом, где ее разгоняют на фракции при 1—3 мм рт. ст. Пары конденсируются в холодильнике 2, а конденсат собирается в приемниках 3. При указанном остаточном давлении смесь олигомеров разгоняется на следующие фракции:

Температура, °C
(в парах)

I фракция	..	80—110
II »	..	110—150
III »	..	150—185
IV »	..	185—250
Кубовый остаток		Выше 250

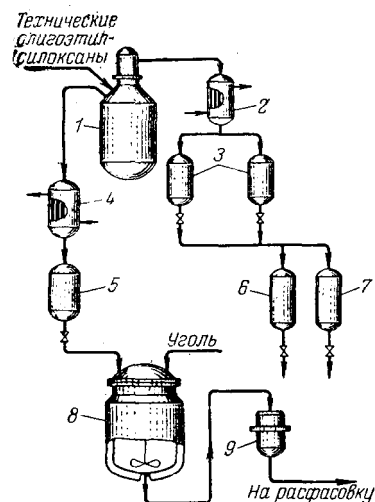


Рис. 56. Схема разгонки и очистки технических олигоэтилсилоксанов:

1 — вакуум-отгонный куб; 2, 4 — холодильник; 3, 5 — приемники; 6, 7 — сборники; 8 — аппарат для очистки; 9 — нутч-фильтр.

Полученные таким образом чистые олигоэтилсилоксаны, различающиеся температурой кипения и вязкостью, подаются либо в сборник 6 и далее

поступают на расфасовку и маркировку, либо (низкокипящие фракции) в сборник 7 и далее в реактор каталитической перегруппировки с целью получения более высококипящих олигомеров. Готовые олигомеры направляют на расфасовку и маркировку или подают на совмещение с нефтяными маслами (с целью приготовления приборных масел или смазок).

Олигомеры, кипящие выше 250 °C при 1—3 мм рт. ст., охлаждают в кубе 1 до 150—160 °C и через холодильник 4 выгружают в приемник 5. Оттуда продукт либо разливают в тару, либо направляют в аппарат 8 для очистки. В этот аппарат при работающей мешалке через люк загружают активированный уголь (~2% от количества загруженной жидкости). Паром, подаваемым в рубашку, нагревают аппарат до 100—120 °C и выдерживают при этой температуре около 2 ч. Затем смесь фильтруют на нутч-фильтре 9 несколько раз — до отсутствия механических примесей. Очищенные

Таблица 28. Основные физико-химические свойства олигоэтиленоксидов и области их применения

Марка	Плотность при 20 °С, $\frac{г}{см^3}$	Вязкость при 20 °С, сст	Температура, °С		n_D^{20}	Средняя теплоемкость при 20 °С, $\frac{кг \cdot град}{ккал}$	Коэффициент теплопро- водности при 20 °С, $\frac{ж \cdot ч \cdot град}{ккал}$	Области применения
			кипения при 1—3 мм рт. ст.	вспышки, не ниже				
ПЭС-1	0,86—0,94	1,5—4,5	80—110	—	1,4360	0,439	0,108	} Охлаждающие жидкости
ПЭС-2	0,93—0,95	6,0—12,0	110—150	110	1,4350	0,431	0,122	
ПЭС-3	0,95—0,97	14,0—17,0	150—185	125	1,4380	0,445	0,126	Рабочая жидкость в гидравлических системах; добавка в полировальные составы
ПЭС-4	0,97—1,18	42,0—48,0	185—250	170	1,4420	0,445	0,126	Приборная жидкость; основа масел ОКБ-122
ПЭС-4П	0,96—0,98	42,0—48,0	190	190	1,4460	0,432	0,137	Компонент рабочих жидкостей в гидравлических системах
ПЭС-5	0,99—1,02	200—500	> 250	260	1,4460	0,392	0,140	Теплоноситель; добавка в полировально-очистительные составы; в виде водной эмульсии используется как разделительная смазка в производстве резин и изделий из пластических масс

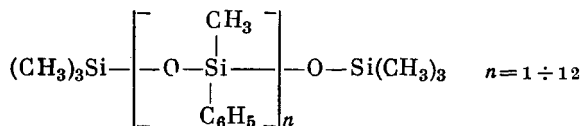
таким образом олигомеры поступают на расфасовку и маркировку.

Олигоэтилсилоксаны — прозрачные, бесцветные, нетоксичные жидкости. Их можно использовать при рабочих температурах от -60 до $+180$ °С. Области применения этих жидкостей чрезвычайно разнообразны. Их применяют как охлаждающие жидкости и теплоносители в гидравлических системах, как жидкости для диффузионных насосов, демпфирующие, амортизаторные жидкости и как диэлектрики; олигоэтилсилоксаны могут служить основой приборных масел и смазок.

Основные физико-химические свойства и области применения некоторых олигоэтилсилоксанов (ПЭС) приведены в табл. 28.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

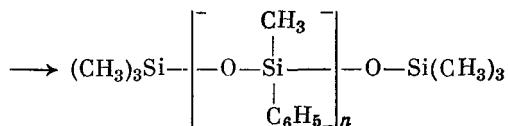
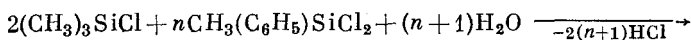
Олигометилфенилсилоксаны представляют собой смесь олигомер-гомологов общей формулы:



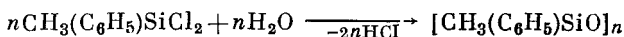
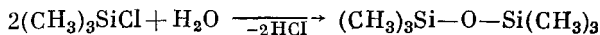
Олигометилфенилсилоксаны, выпускаемые промышленностью, так же как и олигометилсилоксаны, отличаются вязкостью, которая колеблется в довольно широком диапазоне — от 4 до 1000 сст. Подобно олигометилсилоксанам, олигометилфенилсилоксаны получают совместным гидролизом триметилхлорсилана и метилфенилдихлорсилана с последующей каталитической перегруппировкой и частичной конденсацией продуктов согидролиза, а также отдельным гидролизом триметилхлорсилана и метилфенилдихлорсилана с последующей каталитической перегруппировкой продуктов гидролиза.

Синтез олигометилфенилсилоксанов. Получение олигометилфенилсилоксанов совместным гидролизом триметилхлорсилана и метилфенилдихлорсилана состоит из двух стадий: согидролиза и частичной конденсации получаемых продуктов; каталитической перегруппировки образующихся веществ.

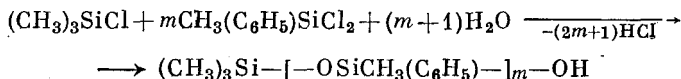
Согидролиз протекает по схеме:



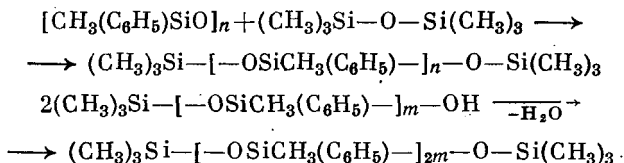
В зависимости от соотношения компонентов получаются жидкости с разными показателями. Согоидролиз сопровождается побочными процессами, например отдельным гидролизом



и образованием гидроксилсодержащих метилфенилсилоксанов:



Каталитической перегруппировкой всех этих побочных продуктов в присутствии кислот (H_2SO_4) или щелочей можно превратить их в желаемые олигомеры:



Исходным сырьем для производства олигометилфенилсилоксанов являются триметилхлорсилан (не менее 93% фракции 56—58 °С; 32,1—33,2% хлора; плотность 0,856—0,859 г/см³), метилфенилдихлорсилан (т. кип. 196—204 °С; 36,9—37,8% хлора) и серная кислота (концентрация до 90%).

Процесс производства состоит из трех основных стадий: согидролиза; каталитической перегруппировки; вакуумной разгонки очищенного продукта перегруппировки. Принципиальная технологическая схема производства олигометилфенилсилоксанов приведена на рис. 57.

Метилфенилдихлорсилан и триметилхлорсилан из мерников 1 и 2 в необходимом количестве поступают в смеситель 3. По окончании загрузки органохлорсиланов включают мешалку и перемешивают смесь в течение 30 мин, после чего перекачивают ее в мерник-дозатор 4. В гидролизер 6 заливают требуемое количество воды и дают пар в рубашку; при этом вода в гидролизере нагревается до 60 °С. При 60—70 °С из мерника-дозатора 4 начинают подавать смесь органохлорсиланов с такой скоростью, чтобы температура в гидролизере не превышала 70 °С. После ввода всей смеси массу в гидролизере перемешивают в течение 1 ч при той же температуре. Затем останавливают мешалку и выдерживают смесь 30 мин.

Отстоявшийся нижний слой (18—20%-ную соляную кислоту) через смотровой фонарь сливают в сборник 7, а верхний слой — продукт согидролиза — перекачивают в отстойник 8. После 2 ч отстаивания в этом аппарате верхний слой (соляную кислоту) отделяют, при работающей мешалке и 20—25 °С через люк постепенно в течение 30 мин загружают расчетное количество сухой кальцинированной соды и перемешивают массу в течение 1—2 ч. Затем

отбирают пробу на определение кислотности среды. При кислой реакции добавляют в аппарат соду (по расчету) и после дополнительного перемешивания в течение 0,5 ч делают повторный анализ. Нейтральный продукт согидролиза отфильтровывают на нутч-филтре 10.

Если нейтральный продукт содержит влагу (если он мутный), перед фильтрованием загружают в аппарат 8 прокаленный хлористый кальций. Смесь перемешивают в течение 4—5 ч и после этого фильтруют.

Осушенный продукт из нутч-филтра поступает для каталитической перегруппировки в реактор 12, куда при включенной мешалке

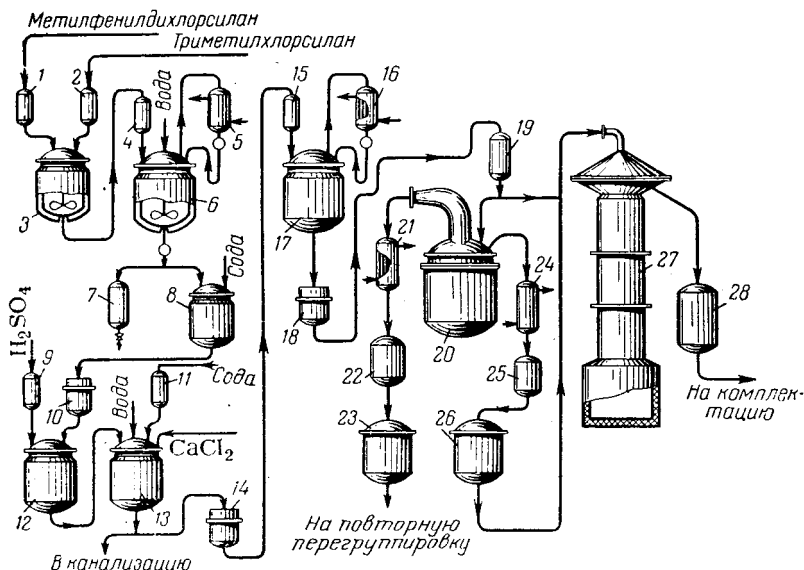


Рис. 57. Схема производства олигометилфенилсилоксанов:

1, 2, 4, 9, 11, 15, 19 — мерники; 3 — смеситель; 5, 16, 21, 24 — холодильники; 6 — гидролизер; 7, 23, 26, 28 — сборники; 8 — отстойник; 10, 14, 18 — нутч-филтры; 12 — реактор; 13 — нейтрализатор; 17 — аппарат для очистки; 20 — отгонный куб; 22, 25 — приемники; 27 — перегонный куб.

из мерника 9 подают 90%-ный раствор серной кислоты (5% от количества загруженного продукта). Массу перемешивают при 20 °С в течение ~6 ч. Продукт перегруппировки из аппарата 12 током азота (или, в вакууме) перекачивают в нейтрализатор 13; туда же дают воду (для промывки). Включают мешалку и после 0,5—1 ч перемешивания из мерника 11 подают в аппарат определенное количество 20%-ного раствора соды. Смесь перемешивают еще 0,5 ч и после 1 ч отстаивания сливают нижний, кислотный слой. В верхний слой, представляющий собой продукт перегруппировки, после определения кислотности загружают кальцинированную соду в количестве, необходимом для нейтрализации. Смесь перемешивают в течение 1—

2 ч и определяют ее кислотность. Процесс нейтрализации заканчивают при pH 5—7.

В аппарат 13 через верхний люк загружают прокаленный хлористый кальций (1% от массы продукта) и перемешивают смесь в течение 4—5 ч. Затем отфильтровывают смесь на нутч-филт্রে 14, откуда фильтрат через мерник 15 поступает в аппарат 17 на очистку активированным углем. При включенной мешалке в аппарат загружают сухой активированный уголь (2% от количества продукта). Затем дают пар в рубашку, нагревают содержимое до 70—80 °C, при этой температуре перемешивают в течение 2 ч, а потом отбирают пробу на определение кислотности. При pH водной вытяжки 6—7 очищенный продукт в горячем состоянии (70—80 °C) фильтруют на нутч-филт্রে 18. Отфильтрованный продукт собирается в мернике 19.

Вакуумная разгонка очищенного продукта перегруппировки. При получении олигометилфенилсилоксанов низкой вязкости (4—15 сст при 50 °C) разгонку ведут в две стадии. Сначала отгоняют летучие фракции в кубе 20 из легированной стали, снабженном секционным электрообогревом, холодильниками 21 и 24 и приемниками 22 и 25 для сбора дистиллята и кубового остатка.

В куб загружают очищенный продукт каталитической перегруппировки из мерника 19, создают в системе вакуум (до остаточного давления 250—160 мм рт. ст.), включают нижнюю секцию обогрева и отгоняют летучие вещества до температуры 120 °C (в парах). Отключают электрообогрев и охлаждают содержимое аппарата до 50 °C при том же остаточном давлении. Затем вакуум-насосом доводят остаточное давление до 2—3 мм рт. ст. и отгоняют летучие продукты до температуры 120 °C (в парах), собирая их в приемник 22. Кубовый остаток после охлаждения до 50—60 °C в холодильнике 24 выгружают в приемник 25, а затем вакуумом переводят его в сборник 26. Летучие продукты поступают из приемника 22 в сборник 23 и направляются на повторную перегруппировку серной кислотой.

Кубовый остаток из сборника 26 поступает на более глубокую вакуумную перегонку в куб 27 с гофрированной латунной насадкой. В крышку куба вмонтирован конденсатор, охлаждаемый водой; обогрев куба осуществляется трехсекционным электронагревателем. Разгонку ведут при остаточном давлении 0,1—0,2 мм рт. ст. По ходу отбора фракции определяют ее вязкость при 50 °C; отбор прекращают при вязкости 16—17 сст.

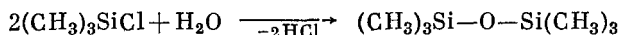
При получении олигометилфенилсилоксанов высокой вязкости (450—1000 сст при 20 °C) разгонку продукта перегруппировки из мерника 19 ведут в одну стадию в кубе 27 при остаточном давлении 0,2 мм рт. ст. до температуры 360 °C (в жидкости). По ходу отбора фракции определяют ее вязкость при 20 °C; отбор прекращают при вязкости кубового остатка 450 сст и направляют продукт на комплектацию.

Олигометилфенилсилоксаны — нетоксичные жидкости (т. кип. выше 200 °С при 1—3 мм рт. ст.), без цвета и без запаха. Обладают высокой термической, термоокислительной и радиационной стойкостью. Они широко используются в различных областях техники, например в качестве термостойких смазок, как рабочие жидкости в диффузионных насосах, теплоносители и диэлектрики.

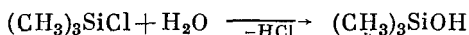
Получение олигометилфенилсилоксанов малой полидисперсности

Процесс синтеза олигометилфенилсилоксанов малой полидисперсности, основанный на реакции раздельного гидролиза триметилхлорсилана и метилфенилдихлорсилана, состоит из трех основных стадий: гидролиза триметилхлорсилана с последующим выделением чистого гексаметилдисилоксана; гидролиза метилфенилдихлорсилана с последующей деполимеризацией образующихся метилфенилциклосилоксанов; каталитической перегруппировки смеси гексаметилдисилоксана и метилфенилциклотрисилоксана.

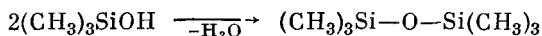
Этот процесс состоит в следующем. При гидролизе триметилхлорсилана избытком воды в качестве основного продукта получается гексаметилдисилоксан



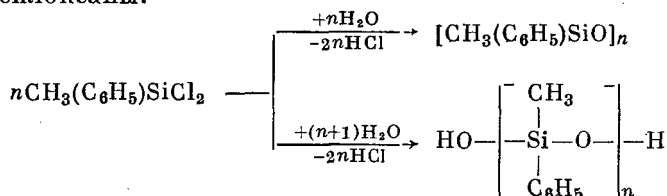
а побочно образуется триметилсиланол



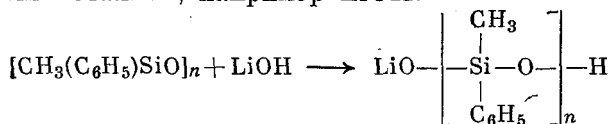
который при обработке серной кислотой конденсируется, тоже давая гексаметилдисилоксан:

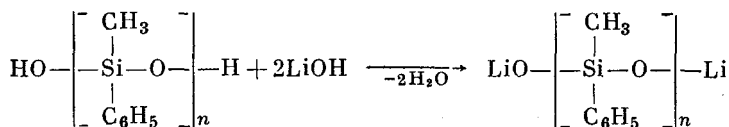


При гидролизе метилфенилдихлорсилана избытком воды образуются как метилфенилциклосилоксаны, так и α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксаны:

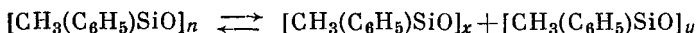


С целью выделения чистого метилфенилциклотрисилоксана продукты гидролиза можно обработать водными растворами гидрооксидов щелочных металлов, например LiOH:





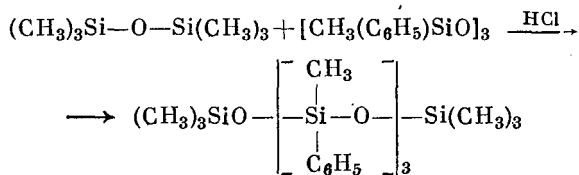
Под действием образующихся силанолатов лития при нагревании метилфенилциклосилоксаны деполимеризуются с образованием равновесной системы



где $n = x + y$; x равен 3, а y равен 4.

При последующем непрерывном отборе метилфенилциклотрисилоксана на ректификационной колонне равновесие целиком сдвигается в сторону образования тримерного цикла.

Перегруппировка смеси гексаметилдисилоксана и метилфенилциклотрисилоксана в присутствии соляной кислоты приводит в конечном счете к образованию целевого продукта — олигометилфенилсилоксана со степенью полимеризации $n = 3$:



Исходное сырье: триметилхлорсилан (32,1—33,2% хлора; $d_4^{20} = 0,856-0,859$), метилфенилдихлорсилан (36,9—37,8% хлора; $d_4^{20} = 1,175-1,182$), серная кислота (концентрация не ниже 94%) и гидроксид лития (10%-ный водный раствор).

Процесс производства олигометилфенилсилоксанов малой полидисперсности состоит из трех основных стадий: гидролиза триметилхлорсилана; гидролиза метилфенилдихлорсилана и деполимеризации продукта гидролиза; перегруппировки смеси гексаметилдисилоксана и метилфенилциклотрисилоксана. Принципиальная технологическая схема производства олигометилфенилсилоксанов малой полидисперсности приведена на рис. 58.

После подготовки сырья и аппаратуры загружают в гидролизер 4 расчетное количество воды. Включают мешалку и из мерника 1 подают под слой воды триметилхлорсилан с такой скоростью, чтобы температура в гидролизере не превышала 30 °С. По окончании загрузки триметилхлорсилана перемешивание продолжают 1 ч и включают мешалку. Смесь затем расслаивается. Нижний слой (соляную кислоту) сливают в сборник 5, а верхний слой — продукт гидролиза — поступает в аппарат 6 (туда же подается серная кислота в количестве 15 вес. %). Смесь перемешивают при комнатной

температуре в течение 1 ч, заливают в аппарат воду для разбавления кислоты и расслаивают смесь. Нижний слой сливают, а продукт, оставшийся в аппарате 6, промывают водой, нейтрализуют, сушат и подают на нутч-фильтр 7. Фильтрат поступает в сборник 8 и оттуда в куб 9 для выделения чистого гексаметилдисилоксана. Целевая фракция — гексаметилдисилоксан — отбирается из колонны 10 в приемник 13 при $\sim 100^\circ\text{C}$, а оттуда поступает в мерник 14.

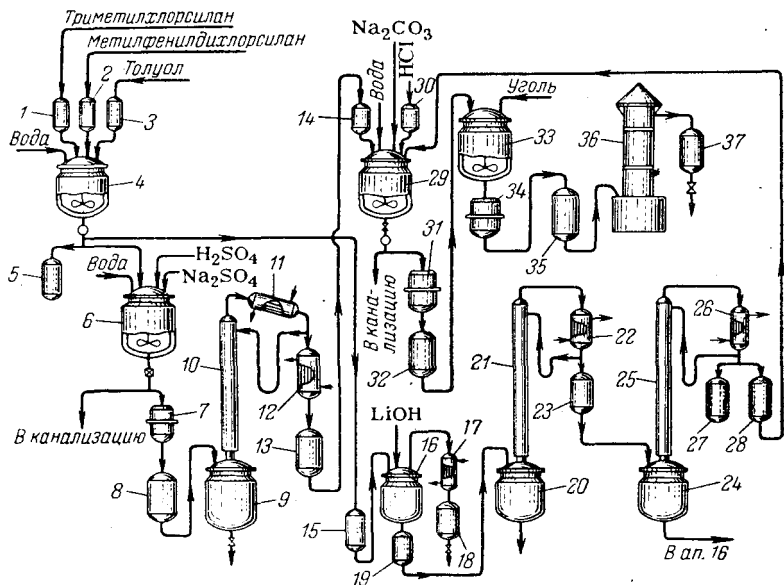


Рис. 58. Схема производства олигометилфенилсилоксанов малой полидисперсности:

1, 2, 3, 14, 30 — мерники; 4 — гидролизер; 5, 8, 15, 19; 32, 35 — сборники; 6 — нейтрализатор; 7, 31, 34 — нутч-фильтры; 9, 16, 20, 24 — отгонные кубы; 10, 21, 25 — ректификационные колонны; 11 — дефлегматор; 12, 17, 22, 26 — холодильники; 13, 18, 23, 27, 28, 37 — приемники; 29 — реактор; 33 — аппарат для очистки; 36 — вакуумный аппарат.

Затем в гидролизер 4 загружают расчетное количество воды, включают мешалку и из мерника 2 под слой воды подают метилфенилди-хлорсилан с такой скоростью, чтобы температура в аппарате не превышала 80°C . По окончании загрузки метилфенилди-хлорсилана реакционную массу перемешивают в течение 1 ч и из мерника 3 заливают в гидролизер толуол для улучшения расслаивания реакционной массы. Смесь перемешивают еще 1 ч, после чего нижний слой (соляную кислоту) сливают в сборник 5, а раствор продуктов гидролиза в толуоле при повышенной температуре ($70\text{--}90^\circ\text{C}$) промывают водой до нейтральной реакции.

Нейтральный раствор сливается в сборник 15, а затем в куб 16. Туда же подают расчетное количество 10%-ного раствора гидроокиси

лития. Включают паровой обогрев и отгоняют толуол — сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Отгонка заканчивается при прекращении поступления дистиллята в приемник 18, что достигается примерно при 180 °C и остаточном давлении 40—60 мм рт. ст. Из приемника толуол перекачивают в мерник 3 для повторного использования. Продукты гидролиза метилфенилдихлорсилана — метилфенилциклосилоксаны — из куба 16 перекачиваются в сборник 19, а затем в куб 20 для деструкции.

После загрузки метилфенилциклосилоксанов в кубе 20 создают остаточное давление 2—10 мм рт. ст. и включают электрообогрев. Деструкция обычно проводится при 300—350 °C. Продукты деструкции (низкомолекулярные циклические вещества) отбирают в приемник 23 со скоростью 6—10 л/ч и далее перекачивают в отгонный куб 24. Создают в кубе остаточное давление 2—10 мм рт. ст., включают обогрев и начинают отгонять легкие фракции при 240—260 °C со скоростью 2—3 л/ч, собирая дистиллят в приемник 27. Отгонку легких фракций можно контролировать по коэффициенту преломления; отгонка заканчивается при $n_D^{20} = 1,5350$ —1,5360.

Затем начинают отбирать целевую фракцию — метилфенилциклотрисилоксан — в приемник 28 со скоростью 5—10 л/ч; отбор заканчивается при $n_D^{20} = 1,5420$. Метилфенилциклотрисилоксан из приемника 28 при температуре не ниже 100 °C сливается в реактор 29. Остаток от разгонки, представляющий собой метилфенилциклотетрасилоксан, выгружают из куба 24 в куб 16 для повторного использования или расфасовывают в тару.

Процесс каталитической перегруппировки гексаметилдисилоксана и метилфенилциклотрисилоксана ведут в реакторе 29. В этот аппарат из мерника 14 загружают гексаметилдисилоксан, а из приемника 28 — метилфенилциклотрисилоксан. Смесь в реакторе перемешивают, нагревают до 50 °C для растворения циклического тримера и из мерника 30 заливают требуемое количество соляной кислоты. Реакция осуществляется при 45—55 °C; процесс контролируют по показателю преломления и хроматографически.

По окончании процесса каталитической перегруппировки реакционная масса расслаивается. Нижний слой — разбавленный раствор соляной кислоты — сливают в канализацию, а продукт перегруппировки промывают раствором поваренной соли, нейтрализуют сухой кальцинированной содой, фильтруют на нутч-филтре 31 и собирают в сборник 32. Оттуда продукты перегруппировки загружают в аппарат 33; в этот же аппарат через люк засыпают сухой активированный уголь. Суспензию в аппарате нагревают до 70 °C и выдерживают при этой температуре несколько часов. При отсутствии кислотности в пробе сливают суспензию на нутч-филтр 34, а филтрат собирают в сборник 35.

Отгонку продуктов перегруппировки ведут в вакуумном аппарате 36 при остаточном давлении 0,1 мм рт. ст., отбирая легкие

фракции со скоростью примерно 0,5 л/ч. После отделения легких фракций скорость отбора следует снизить до 0,2 л/ч; при этой скорости собирают промежуточные фракции. Отгонку контролируют по вязкости, показателю преломления и хроматографически. Целевую фракцию можно отбирать со скоростью 5—8 л/ч; отбор следует заканчивать при резком уменьшении количества поступающего дистиллята.

Олигометилфенилсилоксаны малой полидисперсности — бесцветные нетоксичные жидкости (т. кип. 95—120 °С при 10^{-2} мм рт. ст.; вязкость 17—22 сСт при 20 °С). Хорошо растворяются в органических растворителях и не растворяются в воде. Применяются в качестве рабочих жидкостей в высоковакуумных насосах.

Основные физико-химические свойства и области применения некоторых олигометилфенилсилоксанов приведены в табл. 29.

Таблица 29. Основные физико-химические свойства олигометилфенилсилоксанов и области их применения

Марка	Вязкость при 50 °С, сСт	Температура, °С			Области применения
		кипения	вспышки, не ниже	застывания	
ПФМС-1	3,6—4,6	65—75 (при 10^{-2} мм рт. ст.)	—	—	Рабочие жидкости для высоковакуумных насосов (предельное разрежение $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)
ПФМС-2/5л	8,0—13,0	95—120 (при 10^{-2} мм рт. ст.)	—	—	
ПФМС-3	6,6—9,0	94—112 (при 10^{-2} мм рт. ст.)	—	—	
ПФМС-4	28 (при 100 °С)	≥ 290 (при 1—3 мм рт. ст.)	300	—20	Основа высокотемпературных консистентных смазок; смазка для аппаратов, работающих при высоких температурах
ПФМС-6	150 (при 100 °С)	≥ 330 (при 1—3 мм рт. ст.)	360	+10	Основа масел и смазок

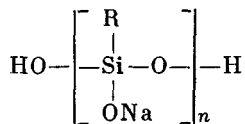
Примечание. Плотность нормируется для ПФМС-4 (1,100 г/см³ при 20 °С) и для ПФМС-6 (1,150 г/см³ при 20 °С).

Глава 7

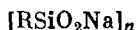
ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ (ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ)

Многие кремнийорганические соединения обладают водоотталкивающими (гидрофобизирующими) свойствами. Обычно для целей гидрофобизации материалов используются кремнийорганические олигомеры с различными реакционноспособными группами, которые вступают в химическое или физическое взаимодействие с обрабатываемой поверхностью. Хорошими гидрофобизаторами являются кремнийорганические олигомеры, содержащие активные группы Si—H, Si—OH или Si—ONa. Они различаются как по химическому составу, так и по способу применения.

Олигомеры, содержащие Si—H-группы, так называемые *олигоорганогидридсилоксаны*, являются водонерастворимыми жидкостями и поэтому применяются в виде водных эмульсий или растворов в органических растворителях. В отличие от них, олигомеры с группами Si—ONa — жидкости, растворимые в воде. Их получают при обработке продукта гидролиза едким натром или содой. При этом, по-видимому, образуются соединения такого типа:

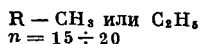
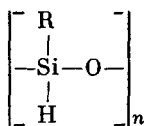


Они именуются *органосиликонатами натрия*. Дегидратацией этих соединений можно получить твердые продукты состава



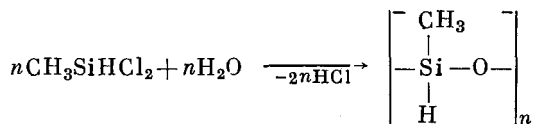
ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГООРГАНОГИДРИДСИЛОКСАНОВ

Олигоорганогидридсилоксаны представляют собой продукты с такой структурой звена цепи:



Производство олигометилгидридсилоксана состоит из трех основных стадий: гидролиза метилдихлорсилана; нейтрализации продукта гидролиза; отстаивания и центрифугирования готового продукта.

Гидролиз метилдихлорсилана осуществляют водой



а нейтрализацию остатков соляной кислоты (после отделения от гидролизата кислотного-водного слоя) — содой.

Исходное сырье: метилдихлорсилан (фракция 40—44° С; 60,5—63% хлора; $d_4^{20} = 1,080\text{—}1,117$), бутиловый спирт (т. кип. 115—118° С; $d_4^{20} = 0,808\text{—}0,812$), этиловый спирт-ректификат и кальцинированная сода. Принципиальная технологическая схема производства олигометилгидридсилоксана приведена на рис. 59.

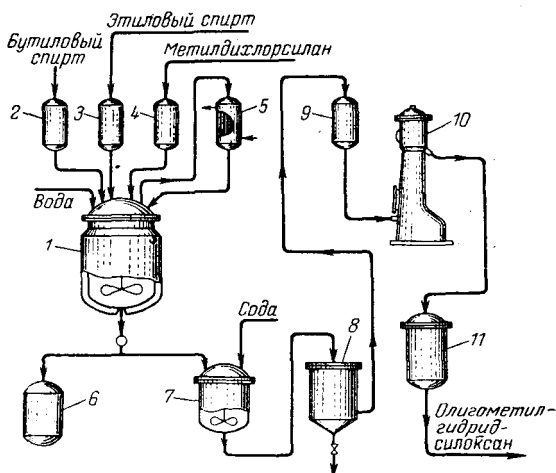


Рис. 59. Схема производства олигометилгидрид-силоксана:

1 — гидролизер; 2, 3, 4 — мерники; 5 — холодильник; 6, 11 — сборники; 7 — нейтрализатор; 8 — отстойник; 9 — напорная емкость; 10 — ультрацентрифуга.

В эмалированный гидролизер 1, снабженный мешалкой и рубашкой, загружают необходимое количество воды, из мерника 2 бутиловый спирт и из мерника 3 — этиловый спирт или гидразит *. Содержимое гидролизера перемешивают 15—20 мин и охлаждают до 0—1° С, подавая в рубашку рассол. При этой температуре в гидролизер из мерника-дозатора 4 вводят метилдихлорсилан. В гидролизере поддерживают температуру +10° С, регулируя скорость подачи метил-

* Гидразит представляет собой водно-толуольный раствор смеси этилового и бутилового спиртов. Он образуется на стадии гидролиза при производстве полидиэтилфенилсилоксановых лаков. Перед употреблением гидразит нейтрализуют раствором щелочи.

дихлорсилана и рассола. После ввода всего метилдихлорсилана содержащее гидролизера перемешивают еще 15 мин, затем останавливают мешалку и отстаивают смесь. Нижний слой, представляющий собой 18—20%-ную соляную кислоту с примесями этилового и бутилового спиртов, сливается через смотровой фонарь в сборник 6, а верхний слой — продукт гидролиза метилдихлорсилана (гидролизат) — поступает в нейтрализатор 7 — эмалированный аппарат, снабженный мешалкой и загрузочным люком.

После подачи гидролизата в нейтрализатор при работающей мешалке и температуре 18—20° С через люк порциями загружают расчетное количество сухой кальцинированной соды. Затем смесь перемешивают 30 мин и отбирают пробу для определения кислотности гидролизата. Конец нейтрализации определяют по рН водной вытяжки. При кислой реакции ($\text{pH} < 6$) добавляют еще 1% кальцинированной соды и после 0,5 ч перемешивания повторно определяют рН.

При рН 6,0—7,0 готовый продукт — олигометилгидридсилоксан — при работающей мешалке сливают в отстойник 8. Обычно по истечении 12 ч основное количество солей оседает на дно отстойника. Из отстойника олигометилгидридсилоксан перекачивается в напорную емкость 9, а оттуда на ультрацентрифугу 10 для полного отделения солей. Жидкость из центрифуги (готовый продукт) сливается в сборник 11, откуда идет на розлив и маркировку.

Производство олигометилгидридсилоксана можно осуществлять и непрерывным методом. В этом случае гидролиз следует проводить в обычных противоточных распылительных колоннах (см. рис. 77, стр. 212), а нейтрализацию продукта гидролиза — в нейтрализаторах секционного типа с мешалками, также работающих по принципу противотока. Схема нейтрализации продукта гидролиза по непрерывному методу приведена на рис. 60. В нижнюю секцию нейтрализатора 3 из мерника-дозатора 1 непрерывно поступает продукт гидролиза, а в верхнюю секцию аппарата 3 из мерника-дозатора 2 — раствор соды. Нейтрализация осуществляется при комнатной температуре. Нейтрализованный продукт из верхней части аппарата через смотровой фонарь поступает в сборник 5, а отработанный содовый раствор из нижней части нейтрализатора поступает в сборник 4.

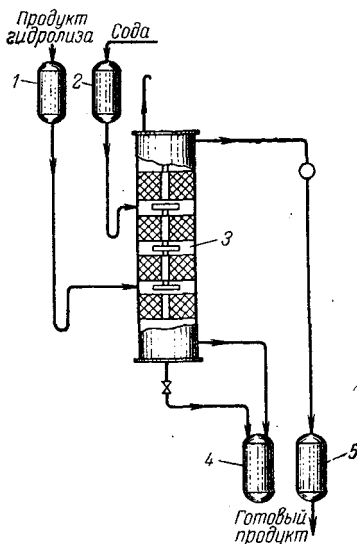


Рис. 60. Схема непрерывной нейтрализации продукта гидролиза метилдихлорсилана:

1, 2 — мерники; 3 — нейтрализатор; 4, 5 — сборники.

Олигометилгидридсилоксан представляет собой бесцветную или слабо-желтую жидкость без механических примесей (вязкость 5—100 *сст* при 20° С; содержание активного водорода 1,5—1,8%; $d_4^{20} = 1,009$ —1,024). Он коррозионно неактивен, не выделяет вредных паров и газов, хорошо растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах и легко превращается в гель при действии аминов, аминспиртов, сильных кислот и щелочей.

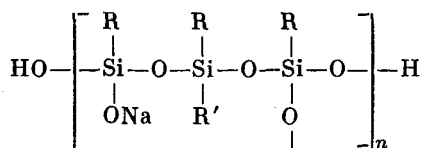
Олигометилгидридсилоксан может применяться в виде разбавленных растворов (0,5—10%-ных) в различных органических растворителях и в виде водной эмульсии (0,5—10%-ной) и используется для придания гидрофобности стеклянным тканям, металлам, строительным и другим материалам.

Аналогично осуществляется и производство **олигоэтилгидридсилоксана** $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})\text{O}]_n$. Он также представляет собой бесцветную или слабо-желтую жидкость (содержание активного водорода 1,3—1,43%; $d_4^{20} = 0,995$ —1,003; вязкость 45—200 *сст* при 20° С), хорошо растворимую в ароматических и хлорированных углеводородах. С водой не смешивается, а образует эмульсию. Коррозионно неактивен, вредных паров или газов не выделяет.

Олигоэтилгидридсилоксан применяют в виде разбавленных растворов в органических растворителях или в виде водной эмульсии и используют для гидрофобизации тканей, бумаги, картона, гипса, бетона, асбоцемента, кирпича, керамики, стекла, металла и других материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОСИЛОНАТОВ НАТРИЯ

Органосилонаты натрия представляют собой жидкую смесь олигомер-гомологов такого общего строения:

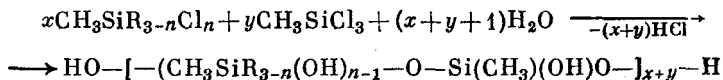


$\text{R} = \text{CH}_3$, или C_2H_5 ; $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , H или OH

Их получают согидролизом смеси кубовых остатков от разгонки алкилхлорсиланов и алкилтрихлорсиланов с последующей обработкой гидролизата щелочью.

Производство метилсилоната натрия состоит из двух основных стадий: гидролиза смеси метилхлорсиланов; обработки гидролизата едким натром.

Реакционная смесь, представляющая собой кубовые остатки от разгонки метилхлорсиланов и метилтрихлорсилана, гидролизуется водой



где $n = 1 \div 3$, а $\text{R}-\text{CH}_3$, H или фрагмент молекулы частично конденсированного продукта.

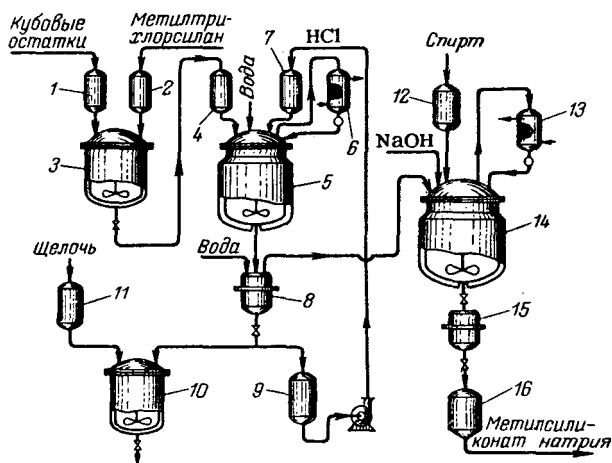
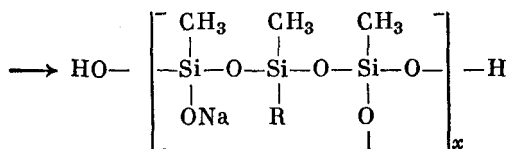
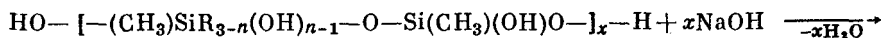


Рис. 61. Схема производства метилсиликоната натрия:

1, 2, 4, 7, 11, 12 — мерники; 3 — смеситель; 5 — гидролизер; 6, 13 — холодильники; 8, 15 — нутч-фильтры; 9 — сборник; 10 — нейтрализатор; 14 — реактор; 16 — отстойник.

Полученный гидролизат затем обрабатывают едким натром:



Принципиальная технологическая схема производства метилсиликоната натрия представлена на рис. 61. В смеситель 3 из мерников 1 и 2 загружают кубовые остатки от разгонки метилхлорсиланов и метилтрихлорсилан (фракция 65—67 °С; $d_4^{20} = 1,252-1,272$). Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч и сливают в мерник-дозатор 4. Затем в гидролизер 5 подают необходимое количество воды, а из мерника 7 10%-ный раствор соляной кислоты. В обратный холодильник 6 дают воду, включают мешалку и из мер-

ника-дозатора 4 начинают равномерно подавать в гидролизер реакционную смесь с такой скоростью, чтобы температура не повышалась сверх 45—50° С. После подачи реакционной смеси дают пар в рубашку для поддержания в аппарате температуры 50 °С и при этой температуре перемешивают реакционную массу в течение 1 ч. После этого подачу пара в рубашку прекращают и дают туда воду для охлаждения реакционной массы до 18—20 °С. Охлажденную массу из гидролизера сливают на нутч-фильтр 8.

Соотношение кубовых остатков и метилтрихлорсилана при приготовлении смеси может колебаться от 1 : 1 до 3 : 1. Метилсиликонат натрия можно получать и на основе только кубовых остатков.

На нутч-фильтре со стеклянной тканью гидролизат отфильтровывается от соляной кислоты. Соляная кислота собирается в сборник 9 и по мере необходимости насосом вновь подается в мерник 7. Оставшуюся на нутч-фильтре твердую гидролизованную массу несколько раз промывают водой до нейтральной реакции промывных вод.

Кислотные промывные воды с нутч-фильтра сливают в нейтрализатор 10, куда предварительно из мерника 11 заливают 40%-ный раствор щелочи; количество раствора щелочи рассчитывают по содержанию кислоты в промывных водах.

Твердый продукт гидролиза выгружают из нутч-фильтра, взвешивают и через люк подают в реактор 14; туда же поступает твердый едкий натр. Затем в обратный холодильник 13 дают воду, включают мешалку и из мерника 12 начинают подавать этиловый спирт (или гидразит) с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 80 °С. По окончании загрузки спирта в рубашку реактора дают пар и перемешивают реакционную массу 1—2 ч при 75—80 °С. Затем массу охлаждают до 20 °С и сливают на нутч-фильтр 15. Фильтрат собирается в отстойнике 16, где готовый продукт отстаивается, а затем поступает на расфасовку и маркировку.

Метилсиликонат натрия представляет собой прозрачную бесцветную жидкость ($d_4^{20} = 1,10—1,25$); имеет щелочную реакцию и смешивается с водой и спиртами практически во всех отношениях. При использовании этой жидкости вредные пары и газы не выделяются. Метилсиликонат натрия можно применять в виде 5%-ного водного раствора для гидрофобизации строительных и других материалов. По описанной методике можно также получать *этилсиликонат натрия*. Он представляет собой бесцветную прозрачную жидкость и может применяться в качестве гидрофобизатора для строительных и других материалов.

Глава 8

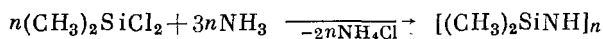
ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛАЗАНОВ

Соединения с Si—N-связью в основной цепи приобретают все большее практическое значение. В частности, представляют интерес циклические *органосилазаны* $[\text{RR}'\text{SiNH}]_n$, где R и R' — метил или этил (может быть также, что R — метил или этил, а R' — атом водорода). Такие органоциклосилазаны используются как гидрофобизаторы для различных материалов и как исходные вещества для получения полимеров.

Хорошими гидрофобизирующими жидкостями являются также *олигоноилсилсесквиазаны* состава $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SiNH}_{1,5}]_n$.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛАЗАНОВ

Синтез диметилциклосилазанов основан на аммонолизе диметилдихлорсилана аммиаком в среде бензола:



Образующийся осадок хлористого аммония разлагают, обрабатывая продукты реакции раствором щелочи.

Принципиальная технологическая схема производства диметилциклосилазанов приведена на рис. 62. Аммонолиз диметилдихлорсилана осуществляется в эмалированном реакторе 5, снабженном мешалкой, паро-водяной рубашкой, обратным холодильником 4 и барботером для ввода аммиака. Перед началом аммонолиза во избежание образования взрывоопасной смеси аммиака с воздухом необходимо продуть всю систему азотом. После этого в аппарат 5 из мерника 1 загружают бензол, а из мерника 2 диметилдихлорсилан (не менее 97% фракции 67—70,3 °C; не более 58% хлора), включают мешалку, в рубашку аппарата дают воду и через барботер начинают пропускать в реакционную смесь аммиак (содержание основного продукта не менее 99,9%) с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 25 °C. Конец подачи аммиака контролируют по прекращению поглощения аммиака реакционной смесью.

Для определения конца аммонолиза следует отобрать пробу из реактора. Пробу отфильтровывают от осадка хлористого аммония и через фильтрат пропускают аммиак. Аммонолиз считается законченным, если при прохождении аммиака не выпадает осадок хлористого аммония. В случае выпадения осадка аммонолиз следует продолжать и через 30 мин повторно отобрать пробу.

По окончании аммонолиза подачу аммиака прекращают, в реактор из мерника 3 вводят 15%-ный раствор щелочи и перемешивают реакцию массу в течение 15 мин. Затем выключают мешалку и отстаивают смесь. Нижний слой (раствор поваренной соли) через смотровой фонарь сливают в сборник 7, а в реакторе остается бензольный раствор продукта аммонолиза. Бензол отгоняют от продукта аммонолиза в том же реакторе 5 при температуре до 100 °С — сначала

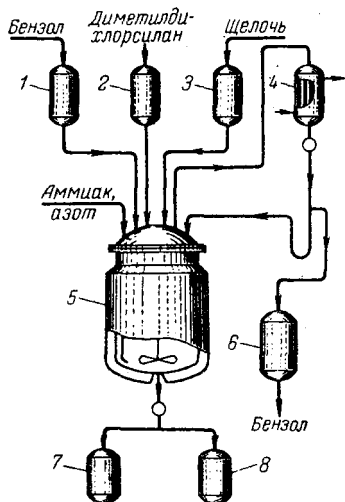


Рис. 62. Схема производства диметилциклосилазанов:

1, 2, 3 — мерники; 4 — холодильник; 5 — реактор; 6, 7, 8 — сборники.

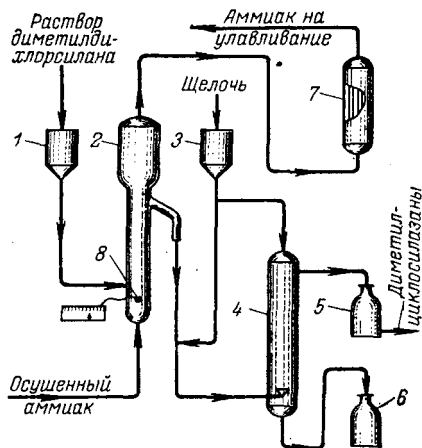


Рис. 63. Схема лабораторной установки для получения диметилциклосилазанов непрерывным способом:

1, 3 — мерники; 2 — барботажная колонна; 4 — промывная колонна; 5, 6 — приемники; 7 — холодильник; 8 — термопара с регистрирующим прибором.

при атмосферном давлении, а затем при остаточном давлении 160 мм рт. ст. Отогранный бензол собирается в сборнике 6.

Верхний слой из реактора 5, представляющий собой продукты аммонолиза — смесь диметилциклосилазанов, — выгружают из реактора в сборник 8. Это — темно-коричневая масса, состоящая из двух фаз: жидкости и кристаллов октаметилциклотетрасилазана; плотность продукта 0,9—0,95 г/см³. Он хорошо растворяется в органических растворителях. В случае необходимости фракционной разгонкой этого продукта можно выделить чистые диметилциклосилазаны.

Аналогично реакцией аммонолиза этилдихлорсилана, диэтилдихлорсилана и других органохлорсиланов аммиаком можно получить самые разные циклические органосилазаны.

Процесс аммонолиза органохлорсиланов можно осуществить и непрерывным способом. Схема лабораторной установки для

Таблица 30. Свойства гидрофобизирующих кремнийорганических олигомеров и условия их применения

Марка	Формула	Показатели	Условия применения	Материалы, рекомендуемые для гидрофобизации
ГКЖ-94	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	1,3—1,42% активного водорода; вязкость 45—200 <i>сст</i> при 20 °С; рН не менее 6	120—150 °С; 15—45 мин; в виде 0,5—10%-ных водных эмульсий или растворов в бензине, толуоле, дихлорэтане, четыреххлористом угле	Бумага, картон, стекло, штапельные и хлопчатобумажные ткани, металлы
ГКЖ-94М	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	1,5—1,8% активного водорода; вязкость 5—100 <i>сст</i> при 20 °С; рН не менее 6	То же	То же
ГКЖ-10	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$	Сухой остаток 15%	120 °С; 1 ч (или 18—20 °С; 24 ч); в виде 5%-ного водного раствора	Бетон, кирпич, цемент, асбоцемент, штукатурка и другие строительные материалы
ГКЖ-11	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$	То же	То же	То же
ГКЖ-8	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—NH—} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	9% азота; 35% летучих; вязкость 1,5—10 <i>сст</i> при 20 °С	18—20 °С; 24 ч; в виде 1—5%-ного раствора в различных органических растворителях	Шерсть, шелк, кожа, металлы, хлопчатобумажные ткани

получения диметилциклосилазанов непрерывным способом приведена на рис. 63. Осушенный аммиак поступает в нижнюю часть барботажной колонны 2. После 20 мин продувки системы, не прекращая подачи аммиака, из мерника-дозатора 1 в колонну 2 подают предварительно приготовленный раствор диметилдихлорсилана в толуоле или бензоле. Температура в колонне при аммонолизе диметилдихлорсилана не должна повышаться сверх 40 °С, что достигается регулированием скорости подачи исходных реагентов. Избыток не вступающего в реакцию аммиака через холодильник 7 поступает на улавливание.

Получаемая в барботажной колонне смесь растворителя, диметилциклосилазанов и хлористого аммония с добавлением 2—3%-ного раствора щелочи из мерника 3 поступает в нижнюю часть промывной колонны 4 (дополнительное количество щелочи нужно для отмывки хлористого аммония от продуктов аммонолиза). Из промывной колонны верхний слой — раствор диметилциклосилазанов в толуоле (или бензоле) — отбирается в приемник 5, а нижний слой (раствор поваренной соли) собирается в приемник 6. Из приемника 5 раствор диметилциклосилазанов поступает на отгонку растворителя и затем на вакуумную разгонку для выделения чистых диметилциклосилазанов.

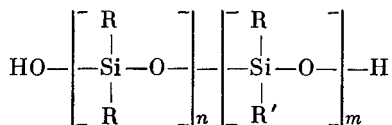
При осуществлении непрерывного процесса аммонолиза органохлорсиланов во избежание забивания барботажной колонны хлористым аммонием необходимо строго выдерживать требуемую скорость подачи реагентов, температуру в аппарате и концентрацию органохлорсилана в растворителе.

Свойства некоторых кремнийорганических олигомеров, используемых для гидрофобизации, приведены в табл. 30.

Глава 9

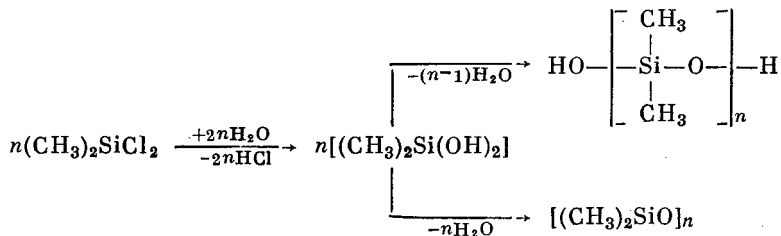
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С ЛИНЕЙНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ (ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ)

Полиорганосилоксаны с линейными цепями молекул



где 1) R и R' — метил; 2) R — метил, а R' — винил; 3) R — метил, а R' — фенил и др., получают реакциями гидролитической поликонденсации или полисоконденсации дифункциональных органохлорсиланов.

Дифункциональные органохлорсиланы при гидролизе проявляют большую склонность к циклизации. Так, например, диметилдихлорсилан гидролизуется водой (в отсутствие растворителя) по конденсационно-полимеризационному механизму с образованием смеси диметилсилоксанов линейного и циклического строения:

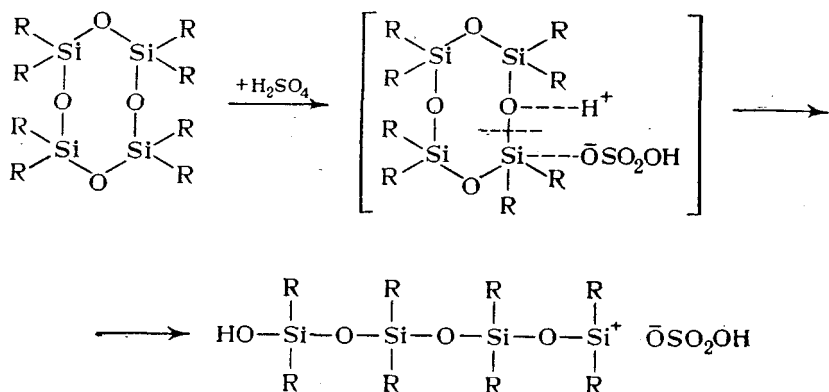


Образование циклических соединений возрастает с величиной органических радикалов, связанных с кремнием. Например, метилфенилдихлорсилан и дифенилдихлорсилан образуют при гидролизе преимущественно циклические продукты. В процессе образования циклов при гидролизе органохлорсиланов важную роль играют условия реакции, в частности pH среды. С увеличением pH, т. е. с уменьшением кислотности среды, можно уменьшить процесс образования циклов, но полностью избежать его невозможно.

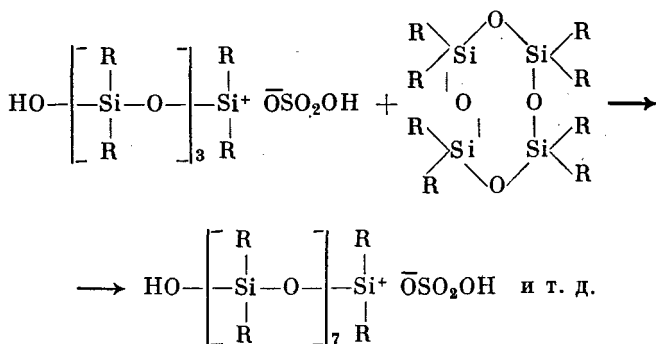
Поэтому при получении полидиорганосилоксанов с линейными цепями молекул важнейшей реакцией является полимеризация циклов, образующихся при гидролитической поликонденсации диорганодихлорсиланов. Для раскрытия молекул органоциклоксиланов и получения линейных полиорганосилоксанов используют реакцию каталитической полимеризации. В качестве инициаторов

полимеризации применяются инициаторы катионного типа (H_2SO_4 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , $\text{HOOC}-\text{COOH}$, BF_3 и др.) и анионного типа, например NaOH , KOH , R_3SiONa , $\text{R}_4\text{N}[\text{OSiR}_2-]_{n-1}-\text{OH}$, R_4NOH и др.

При катионной полимеризации, например, с серной кислотой процесс заключается в следующем: на начальной стадии иницирования при взаимодействии органоциклоксиланов с серной кислотой протон кислоты атакует атом кислорода силоксанового цикла. В результате перераспределения электронной плотности связь $\text{Si}-\text{O}$ разрывается с раскрытием цикла и образованием активного центра на конце цепи:

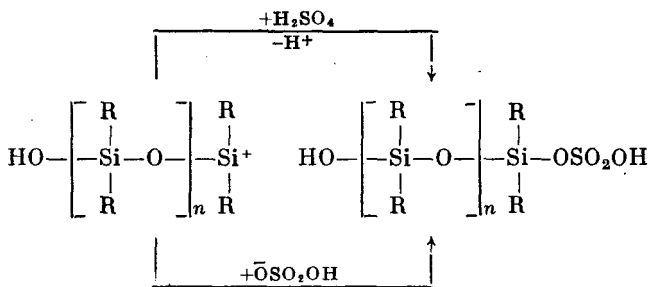


Образовавшийся активный центр ведет дальнейший процесс полимеризации (рост цепи), сопровождающийся размыканием следующих циклов:

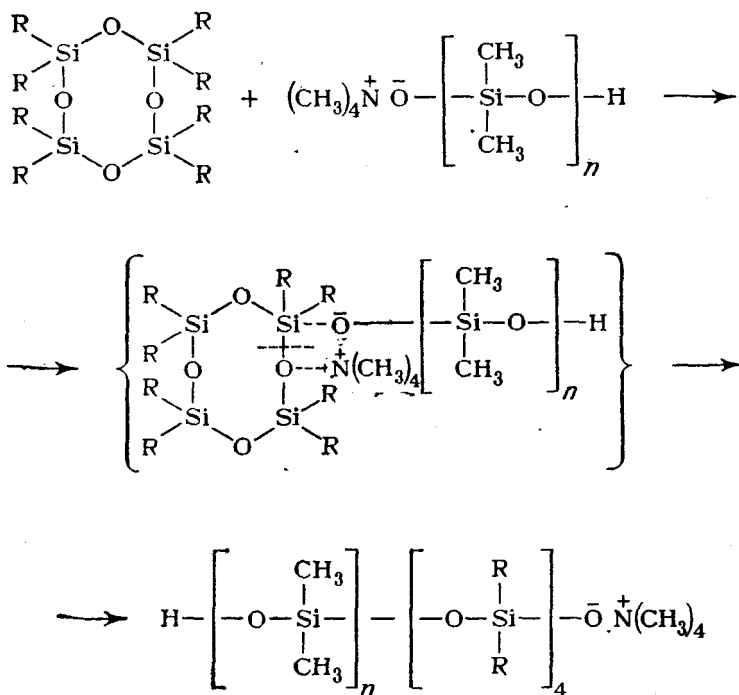


Превращение циклов в линейную полимерную цепь продолжается до достижения равновесия в системе. Обрыв цепи связан с переносом заряда при взаимодействии макрокатиона с молекулами серной

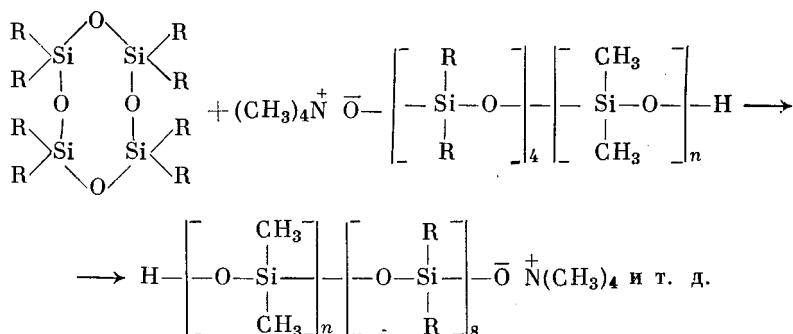
кислоты или с захватом макрокатионом присутствующих в системе анионов:



В случае полимеризации органоциклоксиланов в присутствии анионных инициаторов, например α -окси- ω -тетраметиламмоний-оксидиметилсилоксана, анион взаимодействует с атомом кремния. При этом происходит координационное связывание нуклеофильного реагента с циклом, ослабление кремний-кислородной связи и раскрытие цикла:



Образующийся активный центр взаимодействует далее со следующей циклической молекулой, раскрывая ее:



Превращение циклов в линейную полимерную цепь происходит и в этом случае в результате взаимодействия активного центра со следующими циклическими молекулами и тоже продолжается до достижения равновесия.

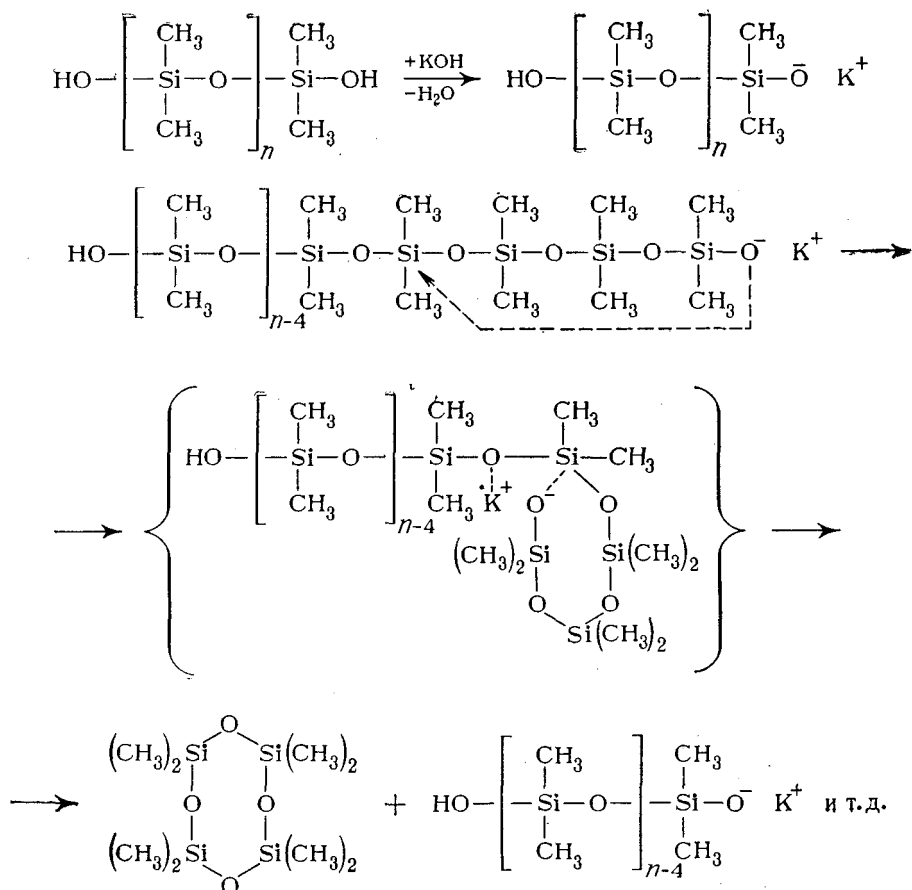
Обрыв цепи в обоих случаях каталитической полимеризации происходит при потере активности, т. е. при потере концевыми группами способности присоединять циклические молекулы. Это может быть следствием отщепления концевых групп — путем омыления сульфатных групп водой (в случае катионной полимеризации) или путем термической деструкции тетраметиламмониевых групп (в случае анионной полимеризации).

Отечественная промышленность выпускает несколько марок органосилоксановых эластомеров: полидиметилсилоксан (СКТ), полидиметилметилвинилсилоксаны (СКТВ и СКТВ-1, различающиеся содержанием метилвинилсилоксизвеньев), полидиметилдиэтилсилоксан (СКТЭ), полидиметилметилфенилсилоксан (СКТФ), низкомолекулярные полидиметилсилоксаны (СКТН и СКТН-1, различающиеся молекулярным весом), полиметилфенилсилоксан (СКТМФ) и др.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

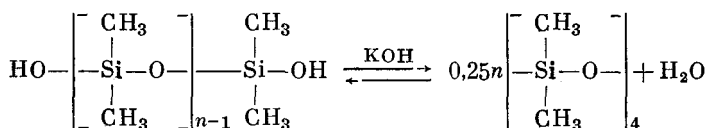
Процесс производства полидиметилсилоксанового эластомера состоит из трех основных стадий: гидролиза диметилдихлорсилана; деполимеризации гидролизата; полимеризации диметилциклосилоксанов.

При гидролизе диметилдихлорсилана водой образуется смесь полидиметилсилоксанов линейного и циклического строения по схеме, приведенной на стр. 181. Для перевода линейных полидиметилсилоксанов в олигомеры циклического строения эту смесь подвергают деполимеризации. Процесс идет в присутствии катализатора (едкого кали) по такой схеме



и прекращается при достижении равновесия в системе.

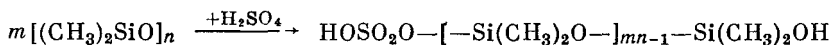
Суммарно процесс деполимеризации линейных полидиметилсилоксанов может быть выражен уравнением:



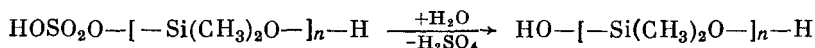
В результате деполимеризации образуется смесь олигомерных диметилциклосилоксанов (60—85% тетрамера, 13—20% пентамера, 0,5% гексамера и до 5% тримера), которая поступает далее на полимеризацию.

Полимеризация диметилциклосилоксанов осуществляется в присутствии катализатора на основе сульфата алюминия и серной

кислоты. Катализатор применяют в виде пасты, получаемой смешением диметилциклосилоксанов, обезвоженного сульфата алюминия и серной кислоты. Реакция полимеризации протекает по схеме:



После промывки эластомера водой в макромолекуле появляются концевые гидроксильные группы:



В производстве полидиметилсилоксанового эластомера очень важна чистота исходного диметилдихлорсилана, так как примеси других мономеров заметно ухудшают свойства получаемого эластомера и резин на его основе. Особенно сильное отрицательное влияние оказывает метилтрихлорсилан — при гидролизе диметилдихлорсилана, содержащего примеси этого мономера, линейный полидиметилсилоксан содержит и разветвленные метилсилсесквиоксанные звенья $[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1,5}]$, что резко снижает эластичность и механические показатели резин. Так, например, если резины на основе полидиметилсилоксана, полученного из диметилдихлорсилана с содержанием хлора $\sim 55\%$, имеют прочность при растяжении до 60 кгс/см^2 , то резины на основе этого же эластомера, но полученного из диметилдихлорсилана с $55,7\%$ хлора (что свидетельствует о наличии примесей метилтрихлорсилана), имеют прочность при растяжении всего около 20 кгс/см^2 . Поэтому технический диметилдихлорсилан, содержащий довольно значительное количество метилтрихлорсилана (до 9%), подвергают дополнительной ректификации. А поскольку температура кипения метилтрихлорсилана отличается от температуры кипения диметилдихлорсилана всего на 4°C , для ректификации этой смеси нужны колонны с большим числом теоретических тарелок.

Отечественная промышленность выпускает диметилдихлорсилан чистотой до $99,9\%$ и с содержанием хлора $54,8\text{—}55\%$. Такой диметилдихлорсилан можно применять в качестве исходного сырья в производстве полидиметилсилоксанового эластомера без дополнительной ректификации.

Диметилдихлорсилан, применяемый в производстве полидиметилсилоксанового эластомера, должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость
Содержание, %	
метилтрихлорсилана, не более	0,1
хлора	54,8—55,0

Диметилдихлорсилан, имеющий такие показатели, поступает далее на гидролиз. Принципиальная технологическая схема гидролиза диметилдихлорсилана приведена на рис. 64.

Диметилдихлорсилан поступает в емкость 1 и насосом 2 через рассольный холодильник 3 подается в гидролизер 4; туда же поступает фильтрованная вода после охлаждения в холодильнике 5.

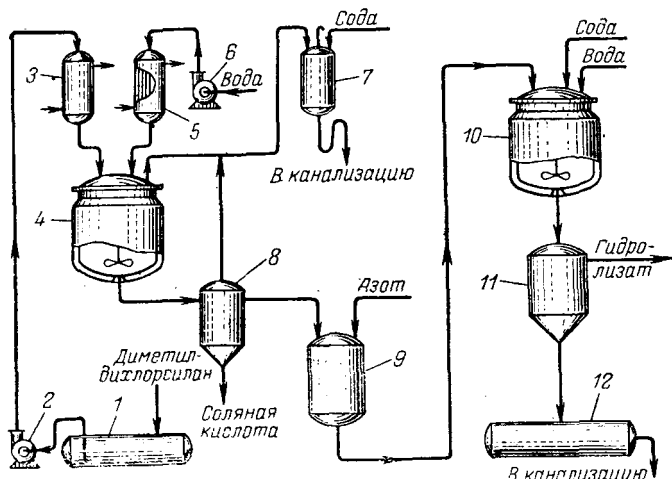


Рис. 64. Схема гидролиза диметилдихлорсилана:

1, 9, 12 — емкости; 2, 6 — насосы; 3, 5 — холодильники; 4 — гидролизер; 7 — гидравлический затвор; 8 — флорентийский сосуд; 10 — нейтрализатор; 11 — отстойник.

Гидролизер представляет собой эмалированный аппарат с мешалкой и рубашкой, в которую подают рассол. Гидролиз ведут при температуре не выше 20°C и в избытке воды — при объемном соотношении вода : диметилдихлорсилан от 1,5 : 1 до 2 : 1.

Процесс гидролиза диметилдихлорсилана эндотермичен (поглощается 7,39 ккал на 1 моль диметилдихлорсилана), но при растворении в воде хлористого водорода, образующегося в результате гидролиза диметилдихлорсилана, выделяется 17,5 ккал на 1 моль HCl . Следовательно, суммарный тепловой эффект процесса положителен, и возникает необходимость отвода тепла. Если своевременно не отводить тепло, в гидролизате образуется больше высокомолекулярных линейных продуктов, что повышает его вязкость (рис. 65), а это затрудняет последующую нейтрализацию гидролизата вследствие образования стабильных эмульсий при его смешении с раствором соды. Поэтому помимо предварительного охлаждения компонентов, поступающих на гидролиз, для съема основного количества тепла в рубашку гидролизера подают рассол.

Если воды, применяемой при гидролизе, недостаточно для растворения всего выделяющегося хлористого водорода, суммарный тепловой эффект

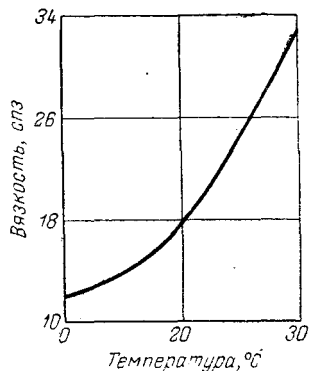


Рис. 65. Зависимость вязкости гидролизата от температуры гидролиза.

снижается, а при объемном отношении вода : диметилдихлорсилан от 0,35 : 1 до 0,5 : 1 становится равным нулю. В этом случае свыше 50% образующегося хлористого водорода приходится отводить из реактора в газообразном виде, что усложняет технологический процесс. Кроме того, гидролизат получается с повышенной кислотностью (рис. 66).

На свойства и состав гидролизата большое влияние оказывает гидродинамический режим процесса. Например, с увеличением скорости вращения мешалки от 300 до 1000 оборотов в минуту содержание диметилциclosилоксанов возрастает с 28 до 43%, а кислотность и вязкость гидролизата заметно снижаются (рис. 67).

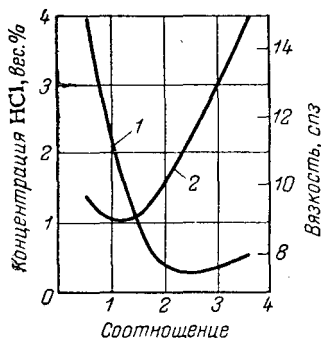


Рис. 66. Зависимость вязкости гидролизата (1) и концентрации HCl в нем (2) от объемного соотношения вода : диметилдихлорсилан.

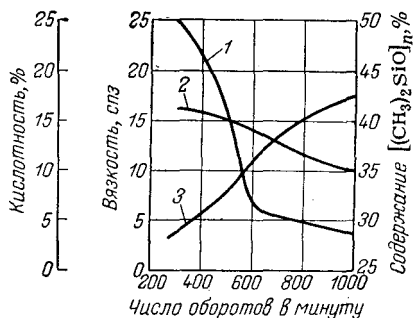


Рис. 67. Зависимость кислотности (1), вязкости (2) и содержания диметилциclosилоксанов (3) в гидролизате от числа оборотов мешалки.

Гидролизат, представляющий собой смесь линейных и циклических диметилсилоксанов и соляной кислоты, непрерывно подается из гидролизера 4 во флорентийский сосуд 8 на разделение. Процесс разделения основан на разности плотностей гидролизата (0,96 кг/л) и соляной кислоты (1,12 кг/л) и на незначительной растворимости гидролизата в соляной кислоте. Гидролизат в аппарате 8 остается в верхнем слое, а соляная кислота опускается вниз. При установившемся режиме гидролиза соляную кислоту сливают в цистерны, а гидролизат, содержащий до 0,4% соляной кислоты, направляют в сборники 9 (на схеме показан один), откуда азотом перекачивают в аппарат 10 для нейтрализации. Сборники 9 работают периодически: пока в один из них принимают гидролизат, из другого аппарата гидролизат выводится на нейтрализацию. Хлористый водород из гидролизера и флорентийского сосуда в гидравлическом затворе 7 нейтрализуется 5%-ным раствором соды.

Нейтрализация гидролизата осуществляется порошкообразной кальцинированной содой. Смесь гидролизата и соды перемешивают в течение 2 ч в нейтрализаторе 10, затем в аппарат подают воду для растворения солей, образовавшихся при нейтрализации, и продолжают перемешивание примерно 1 ч. Количество подаваемой воды в 10—20 раз превышает количество соды. После нейтрализа-

ции смесь сливают в отстойники 11 (на схеме показан один), где она расслаивается. Верхний слой — гидролизат с содержанием кислоты или щелочи не более 0,01% — направляют на последующую стадию производства эластомера — деполимеризацию, а нижний слой (водный раствор солей) после дополнительного отстаивания в емкости 12 сливают в канализацию.

В результате гидролиза диметилдихлорсилана образуется смесь полидиметилсилоксанов с примерно одинаковым количеством линейных и циклических продуктов. С целью повышения выхода диметилциклосилоксанов процесс гидролиза можно вести в трубчатом

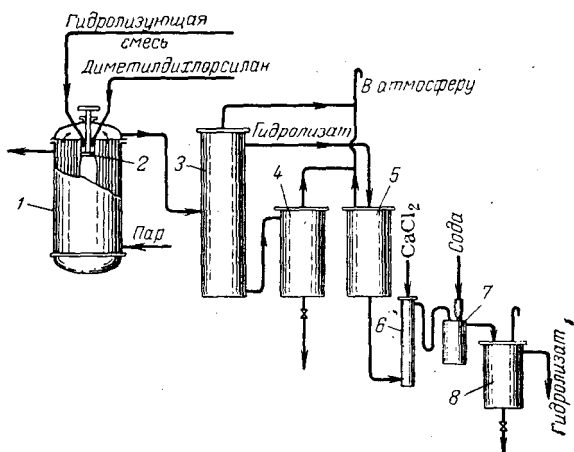


Рис. 68. Схема гидролиза диметилдихлорсилана непрерывным методом:

1 — реактор; 2 — мешалка; 3 — разделительная колонна; 4, 5, 8 — сборники; 6 — осушительная колонна; 7 — нейтрализатор.

аппарате с пропеллерной мешалкой в присутствии растворителя и при объемном соотношении диметилдихлорсилана, воды и растворителя, равном $1 : (1,45 \div 1,55) : (0,85 \div 0,75)$.

Непрерывная схема гидролиза диметилдихлорсилана по указанному способу приведена на рис. 68. В трубчатый реактор 1 непрерывно подается диметилдихлорсилан и гидролизующая смесь (вода с растворителем); компоненты поступают на всасывающую сторону пропеллерной мешалки 2. Реакционная смесь непрерывно отводится с верха реактора в разделительную колонну 3. Гидролизат из верхней части колонны непрерывно отводится в сборник 5. Оттуда он через осушительную колонну 6, заполненную хлористым кальцием, направляется в нейтрализатор 7, куда (постоянно или периодически, в зависимости от производительности установки) загружают нужное количество сухой кальцинированной соды. Нейтрализованный гидролизат поступает далее в сборник 8. Отстоявшаяся в нижней части колонны 3 соляная кислота поступает в сборник 4.

При описанном способе гидролиза диметилдихлорсилана можно повысить выход диметилциклосилоксанов на 8—10%, но полностью устранить побочное образование линейных полидиметилсилоксанов

нельзя. Поэтому продукт гидролиза диметилдихлорсилана поступает на деполимеризацию, осуществляемую в присутствии едкого кали при пониженном давлении. При этом линейные полидиметилсилоксаны полностью превращаются в диметилциклосилоксаны.

Принципиальная технологическая схема деполимеризации гидролизата приведена на рис. 69. Нейтрализованный гидролизат из мерника 1 поступает в деполимеризатор 4 с рубашкой и мешалкой.

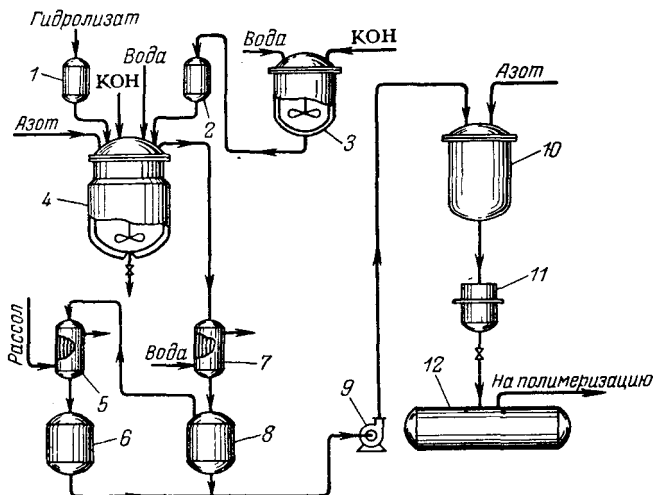


Рис. 69. Схема деполимеризации гидролизата:

1, 2 — мерники; 3 — аппарат для приготовления раствора катализатора; 4 — деполимеризатор; 5, 7 — конденсаторы; 6, 8 — сборники; 9 — насос; 10 — осушитель; 11 — фильтр; 12 — емкость.

Деполимеризация осуществляется при 140—160 °С и остаточном давлении 10—30 мм рт. ст. при перемешивании.

Перед началом реакции в деполимеризатор из мерника 1 загружают гидролизат, заполняя им аппарат на 20—30% объема, и через люк подают твердое едкое кали (2% от количества загруженного гидролизата). Затем включают мешалку, создают вакуум и подают пар в рубашку аппарата. После достижения необходимой температуры и начала процесса деполимеризации, о чем свидетельствует появление паров диметилциклосилоксанов в верхней части аппарата, начинают непрерывную подачу гидролизата из мерника 1 и катализатора (50%-ного раствора едкого кали) из мерника 2. Катализатор предварительно готовят в аппарате 3.

Пары деполимеризата поступают в охлаждаемый водой конденсатор 7; часть их конденсируется и собирается в сборнике 8, а несконденсировавшиеся пары направляются в рассольный конденсатор 5, где конденсируются полностью. Так как один из компонен-

тов деполимеризата — легкокристаллизующийся циклический тример, при конденсации может произойти образование кристаллов, забивающих трубки конденсатора. В случае полного забивания трубок включают в работу резервный аппарат, а отключенный аппарат размораживают паром и сливают жидкий деполимеризат в сборник 6. Процесс деполимеризации идет непрерывно в течение 7—12 суток, после чего в работу включают резервный деполимеризатор.

Если деполимеризат (смесь диметилциклосилоксанов) не удовлетворяет техническим требованиям (в основном по влажности), его из сборников 6 и 8 подают насосом 9 в аппарат 10 для осушки. Осушка проводится в вакууме, причем для интенсификации процесса через деполимеризат барботируют сухой азот. После фильтрования на фильтре 11 высушенный деполимеризат поступает в емкость 12 и отсюда направляется на последующую стадию — полимеризацию.

Продукт деполимеризации представляет собой смесь циклических диметилсилоксанов, содержащую тетрамер $[(CH_3)_2SiO]_4$ (т. кип. $175^\circ C$) с примесью тримера $[(CH_3)_2SiO]_3$ (т. кип. $134^\circ C$) и пентамера $[(CH_3)_2SiO]_5$ (т. кип. $210^\circ C$), и применяется как исходное сырье в производстве полидиметилсилоксанового эластомера СКТ.

Полимеризация смеси диметилциклосилоксанов осуществляется на катализаторе — смеси диметилциклосилоксанов, высушенного сульфата алюминия и серной кислоты в весовом отношении 10 : 5 : (0,2 ÷ 0,15); количество H_2SO_4 зависит от кислотности $Al_2(SO_4)_3$.

Схема приготовления катализатора приведена на рис. 70. Сульфат алюминия (кристаллогидрат) загружают на металлических противнях в печь 1 с электрообогревом, где его сушат и прокаливают. Температуру в печи поднимают плавно, чтобы избежать комкования сульфата алюминия вследствие резкого выделения большого количества влаги. Сульфат алюминия выдерживают 5 ч при $75^\circ C$, 10 ч при $100^\circ C$ и 10 ч при $150^\circ C$ и затем прокаливают не менее 30 мин при $400^\circ C$. После охлаждения в печи до $60^\circ C$ сульфат алюминия высыпают в бидоны, взвешивают и измельчают в конической мельнице 2. Измельченную соль после определения содержания влаги и степени помола подают в смеситель 3. Туда же из мерника-дозатора 4 поступают диметилциклосилоксаны и подается серная

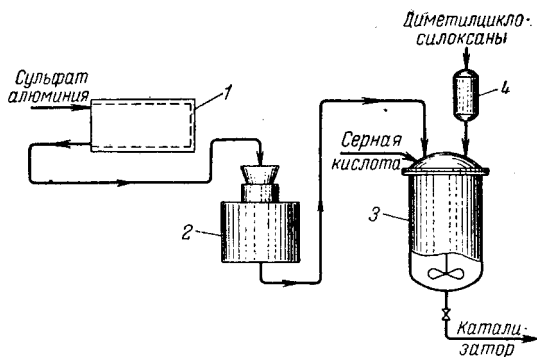


Рис. 70. Схема приготовления катализатора: 1 — печь; 2 — мельница; 3 — смеситель; 4 — мерник.

кислота. Смесь закрывают и перемешивают массу около 2 ч. Приготовленная таким образом паста представляет собой готовый катализатор.

Непрерывный процесс полимеризации смеси диметилциклосилоксанов осуществляется в аппарате шнекового типа (рис. 71), состоящем из трех частей. Нижняя, горизонтальная часть 3 снабжена лопастной мешалкой и рубашкой для поддержания (горячей водой) температуры в реакционной зоне в пределах 80—100 °С. Средняя,

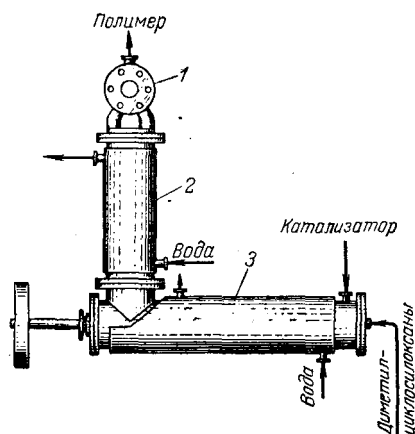


Рис. 71. Шнековый полимеризатор:

1 — верхняя часть; 2 — средняя часть;
3 — нижняя часть.

вертикальная часть 2 — полая и также снабжена рубашкой для обогрева горячей водой. В верхней, горизонтальной части 1 имеются лопастной шнек и две рубашки: в первую по ходу полимера подается горячая вода, а во вторую — холодная, для охлаждения полимера перед выгрузкой. В нижнюю горизонтальную часть 3 непрерывно подают смесь диметилциклосилоксанов и катализатора (6—7,5% от количества диметилциклосилоксанов).

Через верхний штуцер полимер выгружают в емкости и оставляют на 20—40 ч для «дозревания». Процесс «дозревания» считается законченным при достиже-

нии требуемого молекулярного веса полимера, определяемого по вязкости. Затем полимер промывают на вальцах водой, нагретой до 50 °С, для удаления остатков катализатора и высушивают на вальцах, обогреваемых паром, при 80 °С.

Эластомер СКТ должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

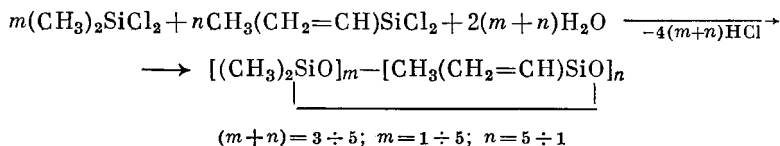
Растворимость в бензоле	Полная
Содержание летучих при 150 °С, %, не более	6
Реакция водной вытяжки	Нейтральная
Молекулярный вес	От 400 000 до 650 000

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛМЕТИЛВИНИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

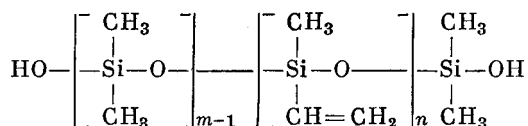
Полидиметилметилвинилсилоксановые эластомеры получают согидролизом диметилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана с последующей сополимеризацией смеси гидролизата и деполимеризата, получаемого в производстве эластомера СКТ. Процесс состоит из двух основных стадий: согидролиза диметилдихлорсилана и метил-

винилдихлорсилана и сополимеризации диметилметилвинилцикло-
силоксанов и диметилциклосилоксанов.

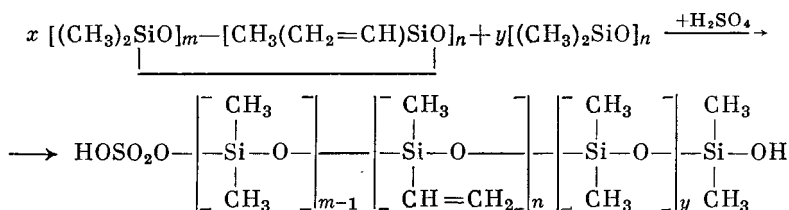
Согидролиз диметилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана
водой протекает в среде деполимеризата с образованием смеси ди-
метилметилвинилциклосилоксанов



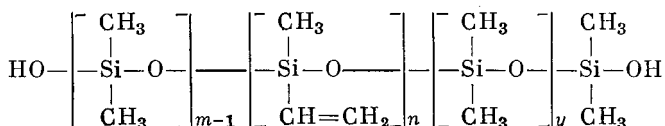
содержащих примеси линейных полимеров такого строения:



Сополимеризация диметилметилвинилциклосилоксанов с диме-
тилциклосилоксанами ведется в присутствии того же катализатора,
как и в производстве эластомера СКТ, по схеме:



После отмывки катализатора водой сульфатные группы пол-
ностью омыляются водой и в результате образуется полидиметил-
метилвинилсилоксан:



Принципиальная технологическая схема согидролиза и приго-
товления реакционной смеси для сополимеризации в производстве
полидиметилметилвинилсилоксановых эластомеров СКТВ приведена
на рис. 72.

В эмалированный смеситель 1, где создан вакуум, из мерников
2 и 3 в определенных весовых соотношениях загружают диметил-
дихлорсилан (т. кип. 70—70,3 °С; 54,8—55% хлора) и метилвинил-
дихлорсилан (т. кип. 92,5—93 °С; 50,1—50,5% хлора); туда же подают
деполимеризат (вязкость не более 4 снз; $d_4^{20} = 0,95—0,96$) с синтеза СКТ.

Смесь перемешивают 30 мин при постоянной температуре и затем подают в гидролизер 4. Предварительно в гидролизер загружают требуемое количество дистиллированной воды. Во время подачи реакционной смеси температуру в гидролизере поддерживают равной 30 °С, подавая в рубашку рассол. После подачи реакционной смеси перемешивание продолжают еще 10—15 мин, затем отключают мешалку и отстаивают смесь 10—20 мин. В результате смесь расслаивается.

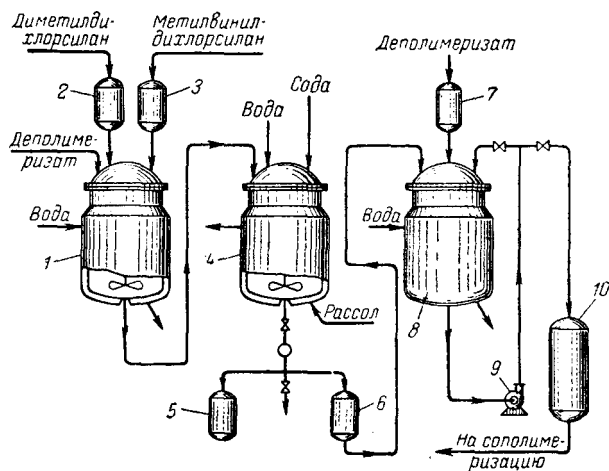


Рис. 72. Схема согидролиза и приготовления реакционной смеси в производстве эластомеров СКТВ:

1, 8 — смесители; 2, 3, 7 — мерники; 4 — гидролизер; 5, 6, 10 — сборники; 9 — насос.

Нижний слой (22—24%-ная соляная кислота) через смотровой фонарь отбирается в сборник 5, а верхний слой — согидролизат — нейтрализуют и промывают там же, в гидролизере. После определения кислотности согидролизата в гидролизер через люк загружают необходимое количество кальцинированной соды для нейтрализации. Смесь перемешивают 2 ч, а затем для растворения образовавшихся при нейтрализации солей добавляют воду в количестве, в 10—20 раз превышающем количество загруженной соды. Смесь перемешивают еще 1 ч, затем нижний слой отделяют отстаиванием и сливают в канализацию. Промывку согидролизата повторяют и заканчивают при нейтральной реакции промывных вод. После этого нейтральный согидролизат сушат в гидролизере (в вакууме при температуре не выше 80 °С). Высушенный согидролизат выгружают в сборник 6 и используют далее в качестве одного из компонентов при сополимеризации.

Согидролизат должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

Содержание, %	
метилвинилсилоксизвеньев	24 ± 2
влаги, не более	0,01
Реакция водной вытяжки	Нейтральная

Согидроллизат из сборника 6 через люк загружают в смеситель 8. Туда же из мерника 7 подают деполимеризат, полученный в производстве эластомера СКТ. В аппарате 8 готовится рабочая смесь для сополимеризации. Для приготовления эластомера СКТВ на 100 кг деполимеризата берут 0,42 кг согидроллизата; для приготовления эластомера СКТВ-1 на 100 кг деполимеризата нужно 2,1 кг согидроллизата. Насосом 9 смесь в аппарате 8 перемешивают путем циркуляции в течение 3 ч и анализируют. При определенном содержании метилвинилсилоксизвеньев рабочую смесь из аппарата 8 насосом 9 подают в сборник 10 и оттуда на сополимеризацию.

Сополимеризация смеси для получения эластомеров СКТВ и СКТВ-1 протекает аналогично производству эластомера СКТ в полимеризаторе шнекового типа (см. рис. 71, стр. 192) и в тех же условиях. Процессы «дозревания», промывки и сушки полимера также аналогичны процессам в производстве СКТ.

Технические эластомеры СКТВ и СКТВ-1 должны удовлетворять тем же требованиям, что и эластомер СКТ. К этим требованиям добавляется и строго определенное содержание метилвинилсилоксизвеньев: для СКТВ оно должно составлять $0,09 \pm 0,02\%$, для СКТВ-1 — $0,5 \pm 0,05\%$.

Технология полидиметилдиэтилсилоксанового эластомера СКТЭ, полидиметилметилфенилсилоксана СКТФ, полидиметилметилфенилметилвинилсилоксана СКТФВ и других аналогична производству эластомеров СКТВ.

Все кремнийорганические эластомеры обладают высокой термостойкостью, при нагревании не выделяют токсичных продуктов и используются в качестве основных ингредиентов для приготовления резиновых смесей и теплостойких резин на их основе.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Развитие технологии кремнийорганических эластомеров дало возможность на заводах синтетического каучука получать резиновые смеси, весьма удобные для практического использования.

Резиновые смеси на основе кремнийорганических эластомеров готовятся на обычном оборудовании (закрытые смесители, вальцы и др.) и состоят из следующих ингредиентов: эластомера, активных наполнителей, вулканизующего агента, пигментирующих добавок и стабилизатора.

Исходное сырье: кремнийорганические эластомеры (СКТ, СКТВ, СКТВ-1, СКТЭ, СКТФ, СКТФВ и др.), удовлетворяющие техническим требованиям; аэросил (чистая SiO_2), модифицированный диметилдихлорсиланом или немодифицированный; окись цинка; двуокись титана ТС; белая сажа У-333 (усилитель резины); окись железа (редоксайд) — теплостойкая добавка, увеличивающая

термическую стабильность резины при высоких температурах; дифенилсиландиол (как стабилизатор при переработке резиновых смесей); метилфенилдиметоксисилан (как стабилизатор при переработке резиновых смесей ИРП); хлорированная перекись бензоила и перекись дикумила (вулканизующие агенты); пигменты (краситель Судан-IV или другие жирорастворимые красители) для придания резинам требуемого цвета.

На рис. 73 приведена схема приготовления резиновых смесей. Их готовят по заданной рецептуре в смесителе 1 и подвергают дальнейшей обработке на смесительно-листовальных вальцах 3. Эластомер определенной марки взвешивают и загружают в смеситель.

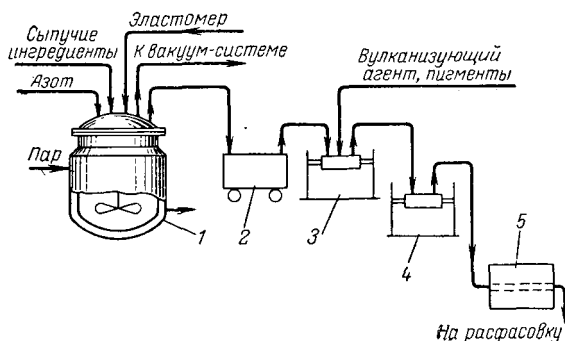


Рис. 73. Схема приготовления резиновых смесей:

1 — смеситель; 2 — тележка;
3 — вальцы; 4 — рифайнер;
5 — шприц-машина.

Туда же подают сыпучие ингредиенты (аэросил или белую сажу, дифенилсиландиол, титановые белила) — определенными порциями, через установленные интервалы времени. В зависимости от марки резиновой смеси вместо дифенилсиландиола можно применять жидкий стабилизатор СМ-2 (метилфенилдиметоксисилан).

Резиновая смесь в смесителе получается при перемешивании компонентов; для продувки аппарата применяют азот. Смесей, полученных с применением дифенилсиландиола, прогревают при 180—185 °С и перемешивают в течение 30 мин. Для обогрева смесителя в рубашку аппарата подают пар. Подогрев ведут в вакууме для отсоса паров летучих веществ. По окончании перемешивания горячую резиновую смесь выгружают на поддоны тележек 2 и подают на вальцы 3. Туда же подают вулканизующий агент (хлорированную перекись бензоила или перекись дикумила) и пигменты (цинковые и титановые белила). Резиновая смесь перемешивается с этими ингредиентами на вальцах при температуре не выше 50 °С. По окончании охлаждения и листования на вальцах смесь для гомогенизации пропускают через рифайнер 4 при тонком зазоре не менее двух раз. Затем смесь подается на шприц-машину 5 на стренирование для удаления посторонних примесей. Стренирование тоже повторяют не менее двух раз.

Приготовленные таким образом резиновые смеси анализируют и упаковывают в полиэтиленовые мешки. Их помещают в металлические барабаны или прорезиненные мешки и отправляют потребителю для производства резин. Срок хранения кремнийорганических резиновых смесей — от 2 до 6 месяцев в зависимости от типа применяемых наполнителя и стабилизатора. Кремнийорганические резиновые смеси можно перерабатывать методами формования, шприцевания и каландрования. Вулканизация смесей в производстве резин осуществляется в две стадии: 1) в прессе или в паровом котле при высоком давлении и 120—150 °C; 2) термостатированием при атмосферном давлении и 200—250 °C.

Основные свойства некоторых резиновых смесей и вулканизованных резин, а также области их применения приведены в табл. 31.

Как видно из этой таблицы, резины на основе кремнийорганических эластомеров предназначены для длительной работы в широком диапазоне температур: от —50 до +250 °C, а некоторые от —70 до +300 °C (кратковременно). Эти резины работоспособны в среде воздуха и озона и в электрическом поле, а резины на основе смесей ИРП-1339 и ИРП-1401 — и при ограниченном доступе воздуха. Они хорошо работают в условиях повышенной влажности, а также при действии окислителей, горячей воды, пара и при низком давлении. Стойки в слабокислых и слабощелочных средах, нетоксичны.

Таблица 32. Основные свойства кремнийорганических резин и условия их применения

Марка	Предел прочности при растяжении, кгс/см ² , не менее	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	Температура хрупкости, °C, не выше	Твердость по ТМ-2	Условия применения
14р-2	22	170	—62	—	От —60 до +250 °C в среде воздуха, озона и в электрическом поле (деформация до 10%)
14р-6	25	200	—65	—	То же, но в интервале от —60 до +200 °C
14р-15	25	170	—60	—	
5р-129	25	200	—65	—	
					То же и в среде масла при 150 °C в течение 100 ч
ИРП-1265	25	250	—65	35—55	От —60 до +250 °C в среде воздуха и озона и в электрическом поле
ИРП-1266	25	100	—65	35—55	
ИРП-1267	25	140	—70	40—60	То же, но в интервале от —70 до +200 °C

Таблица 31. Основные свойства и области применения резиновых смесей и резин на их основе

Марка	Условия вулканизации		Свойства вулканизатов при толщине 2 мм			Температурный интервал применения, °C	Области применения
	I стадия	II стадия	твёрдость по ТИР	предел прочности при растяжении, кгс/см ² , не менее	относительное удлинение при разрыве, %, не менее		
ИРП-1338	150 °C; 20 мин	200 °C; 6 ч	55—70	65	300	От -50 до +250 °C; +300 °C (кратковременно)	Для изготовления формованных и шприцованных изделий (прокладок, колпачков, трубок, шнуров, профилей и др.), работающих в неподвижных соединениях (деформация сжатия не выше 20%) в среде воздуха и озона и в электрическом поле в любых климатических условиях
	То же	То же	60—70	50	200		
ИРП-1340-1 ИРП-1344-1	»	»	60—70	35	140	То же	Для изготовления формованных и шприцованных деталей (прокладок, трубок, шнуров, профилей), работающих в неподвижных соединениях (деформация
	»	»	50—60	60	200		

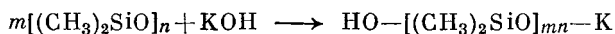
ИРП-1341	»	65—75	65	175	»	То же	ция сжатия не выше 30%) в среде воздуха и озона и в электрическом поле в любых климатических условиях.
ИРП-1354	»	50—65	50	230	От —70 до +250; +300 °C (50 ч)	Для изготовления прокладок, колпачков, трубок, шнуров и других деталей, работающих в неподвижных соединениях (деформация сжатия до 20%) в среде воздуха и озона и при действии солнечных лучей	
ИРП-1400	»	65—75	50	160	От —50 до +250 °C	Для изготовления элементов рукавов и цветных формованных и неформованных изделий, работающих в среде воздуха в любых климатических условиях	
ИРП-1401	»	70—80	70	250	От —50 до +200 °C	Для изготовления формованных и неформованных деталей высокой твердости, работающих в среде воздуха и озона и в электрическом поле	
ИСХ-344	150 °C; 10 мин	Не менее 45	35	120	От —60 до +200 °C на воздухе; до +100 °C в воде	Для изготовления тепло- и морозостойких уплотнителей и прокладок, работающих в среде воздуха и в горячей воде. Применяется также в медицине	
К-8	120 °C; 20 мин	45	60	250	От —50 до +250 °C	Для изготовления теллостойких электроизоляционных трубок методом непрерывной вулканизации	

Изделия из кремнийорганических резин широко применяются в авиационной, автомобильной, судостроительной и электротехнической промышленности, в электронике, фармацевтике, медицине (сердечные клапаны и пр.). Резиновые смеси на основе эластомеров СКТ, СКТВ, СКТВ-1 и СКТЭ можно использовать и без отверждения; их перерабатывают шприцеванием и формованием. Они могут работать в любых климатических условиях. Основные свойства резин, полученных шприцеванием и формованием, представлены в табл. 32.

Кроме высокомолекулярных полиорганосилоксановых эластомеров довольно широкое применение нашли также низкомолекулярные кремнийорганические эластомеры с молекулярным весом от 15 000 до 70 000, прежде всего полидиметилсилоксановые эластомеры СКТН.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Низкомолекулярные полидиметилсилоксановые эластомеры получают полимеризацией смеси диметилциклосилоксанов в присутствии щелочи:



Молекулярный вес эластомера зависит от количества подаваемого катализатора; так как молекулярный вес обратно пропорционален концентрации катализатора, то, увеличивая концентрацию, можно понизить молекулярный вес полимера, и наоборот.

Для получения низкомолекулярных полидиметилсилоксановых эластомеров часто требуется значительное количество щелочи, что связано с последующей дополнительной операцией — нейтрализацией остатков щелочи. Поэтому в некоторых случаях целесообразно использовать специальные вещества, так называемые регуляторы роста цепи, способные участвовать в реакции передачи цепи. В качестве регуляторов можно применять олигометилсилоксаны, не содержащие активных концевых групп.

Ниже приведен расход некоторых регуляторов (в г на 1 м полидиметилсилоксана):

Октаметилтрисилоксан	550—850
Декаметилтетрасилоксан	250—500
Додекаметилпентасилоксан	400—700
Тетрадекаметилгексасилоксан	500—800
Олигометилсилоксан ПМС-50	800—1500

В производстве для получения эластомеров СКТН при полимеризации диметилциклосилоксанов применяют 2N раствор едкого кали (0,005% от количества полимеризуемого вещества), а для регулирования молекулярного веса полимера подают воду (для разбавления щелочи). В качестве исходного сырья для полимеризации может быть использован деполимеризат, полученный на стадии деполимеризации продукта гидролиза диметилдихлорсилана в производстве полидиметилсилоксанового эластомера.

Исходное сырье: деполимеризат — смесь диметилциклосилоксанов (60—85% тетрамера, до 5% тримера, 13—20% пентамера; допустимое содержание трифункциональных примесей и влаги — не более 0,01%), едкое кали (не менее 95% КОН) и аэросил или белая сажа У-333.

На рис. 74 приведена принципиальная технологическая схема полимеризации диметилциклосилоксанов при получении низкомолекулярного полидиметилсилоксанового эластомера СКТН. В производстве этого эластомера очень важна герметичность аппаратуры и коммуникаций. В них азотом (4 ат) создают давление и выдерживают его 1 ч. Затем доводят давление до атмосферного, выпуская азот через воздушник, и только после этого приступают к полимеризации.

Деполимеризат из мерника 1 загружают в полимеризатор 2 с мешалкой и рубашкой, в которой циркулирует теплоноситель. При работающей мешалке в полимеризатор подают требуемое количество катализатора и воды. Реакционную смесь перемешивают при заданной температуре в течение 1 ч и выдавливают азотом в предварительно охлажденный аппарат 3, куда подается заранее приготовленный стабилизатор (смесь эластомера СКТН с аэросилом или белой сажой).

Стабилизация эластомера проводится при перемешивании в течение 1 ч. По окончании перемешивания определяют вязкость полимера, и при соответствии ее заданной величине перекачивают полимер в емкость 4, а оттуда в аппарат 5. В аппарате 5, снабженном рубашкой и мешалкой, при вакууме, создаваемом паро-эжекционной установкой, отгоняют легколетучие вещества и влагу, которые конденсируются в конденсаторах 6 и 7. Конденсат собирают в емкость 8.

Отгонку прекращают при достижении минимально допустимого по техническим условиям содержания летучих веществ в полимере. По окончании отгонки в рубашку аппарата 5 дают воду; охлажденный до 60 °С полимер током азота выгружают в тару.

Аналогично эластомеру СКТН получают низкомолекулярные полидиметилсилоксановые эластомеры СКТН-1, СКТН-16, СКТНФ, СКТНФ-50 и др. Молекулярный вес эластомера СКТН-1 составляет 15 000—40 000, а для остальных равен 50 000—70 000. Основные

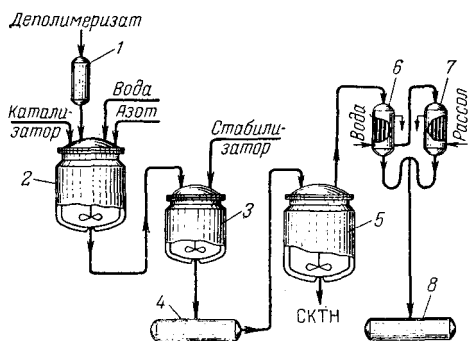


Рис. 74. Схема полимеризации диметилциклосилоксанов в производстве эластомера СКТН:

1 — мерник; 2 — полимеризатор; 3 — аппарат для стабилизации; 4, 8 — емкости; 5 — аппарат для отгонки летучих веществ; 6, 7 — конденсаторы.

Таблица 33. Основные свойства низкомолекулярных эластомеров и области их применения

Марка	Вязкость по ВЗ-1, мин	Содержание летучих %, не более	Вулканизую-мость, ч не более	Области применения
СКТН	10—18	7,0	6	Для изготовления термостойких герметиков и других материалов, имеющих высокие диэлектрические показатели и работающих в интервале от -60 до $+300$ °C в условиях повышенной влажности
СКТН-1	1,5—10,0	2,5	6	Для изготовления монолитных заливочных и обволакивающих компаундов, имеющих высокие диэлектрические показатели и работающих в интервале от -60 до $+250$ °C в условиях повышенной влажности
СКТН-16	0,5—4,0	2,5	—	Для изготовления монолитных заливочных компаундов, имеющих высокие диэлектрические и адгезионные показатели и работающих в интервале от -60 до $+300$ °C
СКТНФ	1,5—10,0	2,5—6,0	—	Для изготовления монолитных заливочных, обволакивающих и губчатых компаундов, имеющих высокие диэлектрические показатели и работающих в интервале от -70 до $+250$ °C в условиях повышенной влажности
СКТНФ-50	—	10,0	—	Для изготовления бензомаслостойких герметиков и монолитных заливочных и обволакивающих компаундов, имеющих высокие диэлектрические показатели и работающих в интервале от -60 до $+250$ °C

свойства низкомолекулярных эластомеров и области их применения приведены в табл. 33.

Низкомолекулярные кремнийорганические эластомеры — вязкие жидкости, не содержащие растворителей и отверждающиеся при комнатной температуре. Специфические свойства, присущие эластомерам СКТН, дают возможность применять их как термо-, влаго- и электроизолирующие заливки для всевозможных миниатюрных и крупногабаритных рабочих узлов машин, механизмов и приборов, а также для термо-, электро- и виброизолирующей герметизации различных устройств. Физиологическая инертность эластомеров позволяет широко использовать их в медицине.

На основе низкомолекулярных кремнийорганических эластомеров изготавливаются различные резиновые композиции, в частности герметики и компаунды.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГЕРМЕТИКОВ И КОМПАУНДОВ

Герметики (герметизирующие материалы) и *компаунды* (заливочные материалы) представляют собой вязко-текучие пасты, отверждающиеся на холоду.

Их готовят, смешивая низкомолекулярные кремнийорганические эластомеры с минеральными ингредиентами. Для герметиков и компаундов применяются специальные катализаторы, позволяющие отверждать их на холоду. Перед применением герметиков или компаундов на поверхность изделия иногда наносят подслои для повышения адгезии.

Исходное сырье: а) для приготовления герметиков — эластомеры СКТН, СКТН-1 или СКТНФ-50, титановые белила ТС (или цинковые белила М-1 или М-2), редоксайд (окись железа) и кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94; б) для приготовления компаундов — эластомер СКТН или СКТН-1, белая сажа У-333, цинковые и титановые белила, краситель. Технологические схемы производства герметиков и компаундов приведены на рис. 75.

В производстве герметика (рис. 75, а) сначала на закрытой сеялке 1 просеивают наполнитель (цинковые или титановые белила) через металлическую сетку (№ 016 или № 018), а через сеялку 3 (№ 016 или № 018) — краситель. Просеянные ингредиенты поступают в бункеры 2 и 4 и оттуда в смеситель 5. В этот аппарат сначала загружают эластомер, затем включают мешалку и перемешивают смесь 5—10 мин. Потом порциями в течение 1—1,5 ч из бункера 2 подают наполнитель. После загрузки наполнителя смесь перемешивают еще 3,5 ч. При этом регулярно замеряют температуру и в случае разогрева массы до 25 °С в рубашку смесителя дают воду. В процессе смешения через каждые 15—20 мин изменяют направление вращения мешалки. Для тех герметиков, в состав которых входят жидкость ГКЖ-94

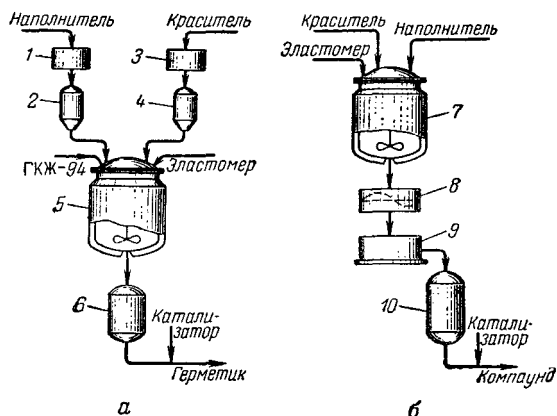


Рис. 75. Схема производства герметиков (а) и компаундов (б):

1, 3 — сеялки; 2, 4 — бункеры; 5, 7 — смесители; 6, 10 — сборники; 8 — краскотерка; 9 — фильтр-пресс.

и краситель, после загрузки эластомера подают эту жидкость в смеситель 5 и перемешивают смесь в течение 1—2 ч.

После введения части наполнителя из бункера 2 подают краситель из бункера 4, а затем остальной наполнитель. По окончании загрузки всех ингредиентов смесь перемешивают в течение 1 ч при охлаждении смесителя. Приготовленную пасту выгружают в сборник 6 и направляют потребителю. Перед употреблением пасту смешивают с катализатором и в таком виде применяют как герметик. Катализатором может служить металлоорганическое соединение в кремнийорганическом растворителе.

Компаунды приготавливают в смесителе 7 (рис. 75, б). В этот аппарат, нагретый до 50—70 °С, порциями загружают эластмер, а после перемешивания и нагревания до 100 °С подают наполнитель и при необходимости краситель (тоже порциями). Затем содержимое аппарата нагревают при перемешивании до 120 °С и выдерживают при этой температуре до получения гомогенного продукта. После этого обогрев выключают, пасту через нижний штуцер выгружают в металлическую тару и направляют прямо на фильтр-пресс 9 или сначала пропускают через краскотерку 8 для лучшей гомогенизации. Из фильтр-пресса готовую пасту выгружают в сборник 10 и направляют потребителю.

Как и в случае герметиков, компаундную пасту перед употреблением смешивают с металлоорганическим или кремнийорганическим катализатором; в результате этого паста уже при комнатной температуре переходит из вязкотекучего в резиноподобное состояние и затвердевает. Компаундную пасту можно приготовить и вместе с катализатором, т. е. в виде однокомпонентной системы. В этом случае особые требования предъявляются к герметизации аппаратуры; особенно герметичной должна быть аппаратура при выгрузке компаунда в тару.

Основные свойства кремнийорганических герметиков и компаундов и области их применения приведены в табл. 34.

Кремнийорганические герметики и компаунды, как и резины, отличаются хорошими диэлектрическими свойствами; эти свойства могут быть проиллюстрированы на примере герметика Вискит У-1-18:

Удельное электрическое сопротивление при 20±2 °С	
объемное, ом·см	1·10 ¹³
поверхностное, ом	1·10 ¹³
Электрическая прочность при 20±2 °С, кВ/мм	15,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ гц, не менее	0,02
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ гц, не более	3,0

Таблица 34. Основные свойства кремнийорганических герметиков и компаундов и области их применения

Марка	Плотность, г/см ³	Твердость по ТИР, усл. ед.	Предел прочности при растяжении, кгс/см ² , не менее	Относительное удлинение при разрыве, % не менее	Жизнеспособность, ч	Области применения
Герметик Висксинт У-1-18	2,193—2,205	50—60	20	160	0,5—6	Для поверхностной герметизации металлических соединений и аппаратуры, работающих на воздухе в интервале от -60 до +300 °С под действием вибрационных, ударных и повторнопеременных нагрузок в различных климатических условиях
Герметик Висксинт У-2-28	2,200	40—50	18	200	3—8	Для поверхностной и внутришовной герметизации клепанных и сварных соединений, конструкций и приборов, работающих в интервале от -60 до +300 °С при поверхностной герметизации и от -60 до +250 °С — при внутришовной
Герметик Висксинт У-4-21	1,350	40—50	15	100	0,5—5	Для поверхностной герметизации конструкций и приборов, длительно работающих на воздухе в интервале от -60 до +300 °С
Герметик ВГО-1	1,750	Не менее 35	13	130	0,5—2	Для герметизации металлических соединений, работающих в среде топлив Т-5, Т-6 и Нафтил, в интервале от -60 до +250 °С (ВГО-1 — для поверхностной герметизации, ВГО-2 — для внутришовной)
Герметик ВГО-2	1,750	35—45	13	130	3—7	
Герметики ВГО-1 и ВГО-2	—	20—40	15	200—600	10—30 мин	Для герметизации радиоэлектронной техники и резбовых соединений; для ремонта изделий, затермизированных другими силиконовыми герметиками. Температурные пределы эксплуатации от -60 до +250 °С
Компаунд Висксинт К-18	1,150	50—60	17	80	0,5—0,6	Для герметизации электро- и радиоприборов, работающих на воздухе и в условиях повышенной влажности в интервале от -60 до +250 °С
Компаунды КЛ *	—	—	1—15	100—180	Не менее 10—15 мин	Для герметизации электроприборов с целью защиты от влаги и атмосферных воздействий. Температурные пределы эксплуатации от -60 до +300 °С

* Выпускаются под девятью шифрами в зависимости от применяемого наполнителя и его дозировки; в каждом шифре по две марки, различающиеся по вязкости.

Как видно из табл. 34, кремнийорганические герметики применяются для герметизации различных конструкций и приборов, работающих в широком диапазоне температур (от -60 до $+250 \div -300$ °С). Создаваемые ими уплотнения стойки к вибрационным, знакопеременным и ударным нагрузкам и к атмосферным воздействиям. Кремнийорганические компаунды предназначаются главным образом для защиты электрических и электронных устройств от влаги, атмосферных воздействий и других факторов.

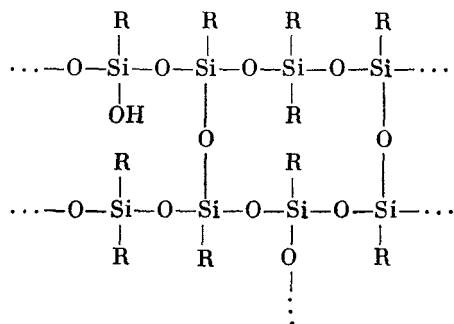
Л и т е р а т у р а

К и р п и ч н и к о в П. А., А в е р к о - А н т о н о в и ч Л. А., А в е р к о - А н т о н о в и ч Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л., «Химия». 1970. См. с. 489—504.

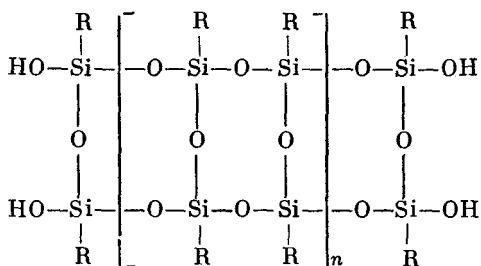
Глава 10

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ, ЛЕСТНИЧНЫМИ И ЦИКЛОЛИНЕЙНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Полиорганосилоксаны разветвленного I и лестничного II строения



I



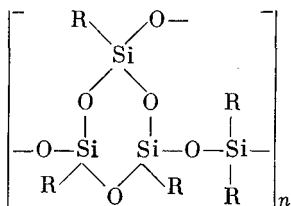
II

получают гидролитической поликонденсацией трифункциональных кремнийорганических соединений (лестничные полимеры) или смеси ди- и трифункциональных соединений (разветвленные полимеры).

Решающее влияние на свойства полиорганосилоксанов разветвленного и лестничного строения оказывают два фактора: функциональность исходных мономеров, определяемая соотношением числа органических групп или радикалов в них к атому кремния ($R : Si$), и степень использования функциональных групп (галогена, алкоксильных, ацилоксильных, гидроксильных и др.) в процессе синтеза полимеров. Когда соотношение $R : Si$ снижается с 2 до 1, полимеры постепенно становятся менее текучими, плавкими и растворимыми — в зависимости от эффективности сшивания. При $R : Si = 1$, т. е. когда в качестве исходного сырья применяются лишь трифункциона-

нальные мономеры (метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан или смесь метил- и фенилтрихлорсиланов), образуются жесткие полимеры, а это значит, что их растворы в органических веществах (лаки) образуют при отверждении трехмерную жесткую структуру. При полном использовании функциональных групп получаются в основном неплавкие и нерастворимые сшитые продукты; однако при том же самом соотношении $R : Si$ специальные методы обработки исходных органотрихлорсиланов могут приводить к лестничным структурам молекул с образованием гибких высокоплавких или неплавких, но растворимых продуктов.

Введение в основную цепь полимера дифункциональных звеньев (диметилсилокси-, диэтилсилокси- или метилфенилсилоксизвеньев) приводит к образованию эластичных полимеров циклолинейной структуры:



Таким образом, с увеличением соотношения $R : Si$ и уменьшением числа сшивок можно получить полимеры от стеклообразных до каучукоподобных. Большинство полимеров циклолинейного и разветвленного строения получается при соотношении $R : Si$ в пределах 1,0—1,6.

Большое влияние на свойства полиорганосилоксанов оказывает и природа органических групп R , обрамляющих атомы кремния. Увеличение длины алкильных радикалов делает полимер более мягким, повышает его растворимость в органических растворителях и гидрофобизирующую способность, но уменьшает стойкость к термоокислительной деструкции и нагреванию; фенильные радикалы повышают термостойкость полимера. Широкое распространение получили полиорганосилоксаны, содержащие фенильные и метильные группы в обрамлении главной цепи молекулы.

Наряду с такими положительными свойствами полиорганосилоксанов, как высокие тепло- и морозостойкость, хорошая гидрофобность и повышенные диэлектрические характеристики, они обладают недостаточно высокими физико-механическими показателями. Для улучшения этих качеств их часто модифицируют различными органическими полимерами (полиэфирными, эпоксидными и др.).

В настоящее время промышленность выпускает большой ассортимент полиорганосилоксанов разветвленного, циклолинейного и лестничного строения, различающихся по типу органических групп или радикалов, стоящих у атома кремния. Процесс производства таких

полиорганосилоксанов основан на реакциях гидролиза или согидролиза органохлорсиланов и последующей поликонденсации продуктов согидролиза.

Основные классы полиорганосилоксанов разветвленного, циклолинейного и лестничного строения такие:

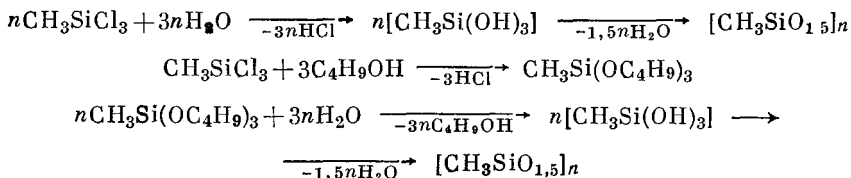
- 1) полиметилсилоксаны;
- 2) полифенилсилоксаны;
- 3) полидиметилфенилсилоксаны и полиметилфенилсилоксаны;
- 4) полидиэтилфенилсилоксаны;
- 5) полиалкилсилоксаны с алкильными радикалами C_4 и более у атома Si.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

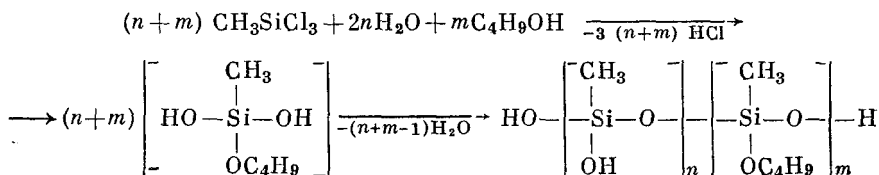
Получаемые в настоящее время полиметилсилоксаны отличаются друг от друга вязкостью и временем желатинизации. В зависимости от степени сшивания эти показатели, естественно, неодинаковы.

Временем желатинизации называется время, за которое полимер из плавкого и жидкотекучего состояния (стадия А) переходит в неплавкое и нетекучее состояние (стадия В). Время желатинизации обычно определяют на полимеризационной плите при определенной температуре (180, 200 или 250 °C).

На свойства полиметилсилоксанов большое влияние оказывают также условия реакции и тип применяемого растворителя. Так, при гидролизе метилтрихлорсилана (основного сырья в производстве полиметилсилоксанов) ледяной водой или водяным паром в присутствии неполярных растворителей образуется неплавкое и нерастворимое аморфное вещество. Если же гидролиз метилтрихлорсилана ведут, приливая его к эмульсии воды и бутилового спирта постепенно (чтобы избежать образования геля), при интенсивном перемешивании и пониженной температуре ($\sim 0^\circ\text{C}$), образуется растворимое в органических растворителях вязкое вещество, которое при непродолжительном нагревании до 150°C теряет плавкость и растворимость. Такое различие в свойствах продуктов, образующихся в результате почти одинаковых химических процессов, можно объяснить тем, что при введении метилтрихлорсилана в водно-спиртовую эмульсию в системе $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ одновременно протекают три конкурирующие реакции:



Эти реакции существенно различаются по скорости: если скорости первых двух реакций соизмеримы, то третья реакция протекает значительно медленнее. В итоге процесс гидролиза метилтрихлорсилана в среде бутилового спирта и последующую конденсацию можно представить следующей суммарной схемой:



Видно, что бутоксильные группы, блокируя часть мест, где могут образоваться гидроксильные группы, затрудняют возможность роста цепи в поперечном направлении, т. е. препятствуют полному сшиванию полимера и образованию геля.

Большое значение здесь имеет, как уже говорилось, тип применяемого растворителя. Процесс конденсации в присутствии неполярных растворителей в водной среде протекает с большой скоростью,

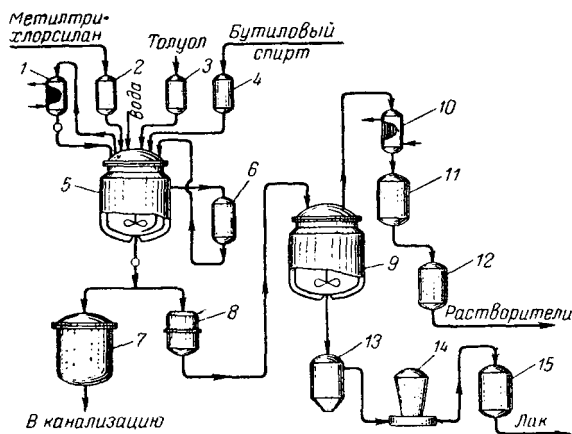


Рис. 76. Схема производства полиметилсилоксановых лаков:

1, 10 — холодильники; 2, 3, 4, 6 — мерники; 5 — гидролизер; 7 — нейтрализатор; 8 — нутч-фильтр; 9 — отгонный куб; 11 — приемник; 12, 15 — сборники; 13 — отстойник; 14 — ультрацентрифуга.

причем образующийся полимер выпадает в осадок. При наличии же полярных растворителей (растворяющих мономер, полимер и воду) конденсация протекает в гомогенной среде, поскольку метилтрихлорсилан хорошо растворяется в спиртах и эфирах. Это исключает возможность выпадания осадка.

На практике при гидролизе метилтрихлорсилана используют смесь полярного органического растворителя (ацетон или спирт) с неполярным (толуолом, бензолом). Лаки на основе полиметилсилоксанов представляют собой толуольно-бутанольные растворы продуктов гидролиза метилтрихлорсилана, частично этерифицированного бутиловым спиртом.

Процесс производства полиметилсилоксановых лаков состоит из трех основных стадий: частичной этерификации метилтрихлорсилана бутиловым спиртом; гидролиза частично этерифицированного метилтрихлорсилана; отгонки растворителя и приготовления лака. Принципиальная технологическая схема производства полиметилсилоксановых лаков приведена на рис. 76.

Этерификацию метилтрихлорсилана проводят в эмалированном гидролизере 5, куда загружают необходимое количество метилтрихлорсилана (фракция 65—67 °С; содержание хлора 69,8—71,2%) и подают толуол (половину от объема метилтрихлорсилана). Смесь в гидролизере перемешивают в течение 30 мин, после чего в ней определяют содержание хлора (должно быть $46,9 \pm 0,5\%$ хлора). Затем в гидролизер подают бутиловый спирт с такой скоростью, чтобы температура в аппарате не повышалась более 30 °С. На 1 моль CH_3SiCl_3 для частичной этерификации необходимо брать немногим больше 1 моль $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

При избытке метилтрихлорсилана на стадии гидролиза продукт может перейти в неплавкое и нерастворимое состояние или образовать структуру с числом поперечных сшивок выше допустимого; при избытке бутилового спирта получающийся полимер, наоборот, будет иметь незначительное число сшивок и соответственно малый молекулярный вес. От стадии частичной этерификации во многом зависят вязкость и время желатинизации получаемого полимера.

Выделяющийся при этерификации хлористый водород можно отводить на эжектор, орошаемый водой, и в виде слабой соляной кислоты сбрасывать в канализацию.

После ввода необходимого количества бутилового спирта массу в гидролизере в течение 2—3 ч подогревают до 60 ± 5 °С и выдерживают при этой температуре еще 3—5 ч. Выдерживание заканчивают при содержании хлора в хлорэфирах кремния (побочно образующихся при частичной этерификации метилтрихлорсилана), равном 15—42% в зависимости от типа лака. Затем массу в гидролизере охлаждают до 20—30 °С, подавая воду в рубашку аппарата. Охлажденные хлорэфиры через сифон в вакууме выгружают в мерник-дозатор 6.

Процесс гидролиза также проводится в гидролизере 5. Для этого туда заливают необходимое количество воды и подают дополнительные количества толуола и бутилового спирта — для смягчения условий гидролиза хлорэфиров. Смесь перемешивают 10—15 мин и после этого подают хлорэфиры из мерника 6 по сифону с такой скоростью, чтобы температура в гидролизере не превышала 20 ± 3 °С. После ввода всего количества хлорэфиров реакционную массу выдерживают при температуре гидролиза в течение 6—8 ч. Образующийся при гидролизе хлористый водород в основном растворяется в воде, а избыток его отводят на эжектор, орошаемый водой (на схеме не показан), и в виде слабой соляной кислоты сливают в канализацию.

По окончании выдерживания смеси мешалку гидролизера выключают и тщательно отделяют органический слой от водного. Водный слой отстаивают и через смотровой фонарь сливают в нейтрализатор 7, откуда его после дополнительного отстаивания через гидравлический затвор сливают в кислотную канализацию. Оставшийся в гидролизере толуольно-бутанольный раствор силанола промывают

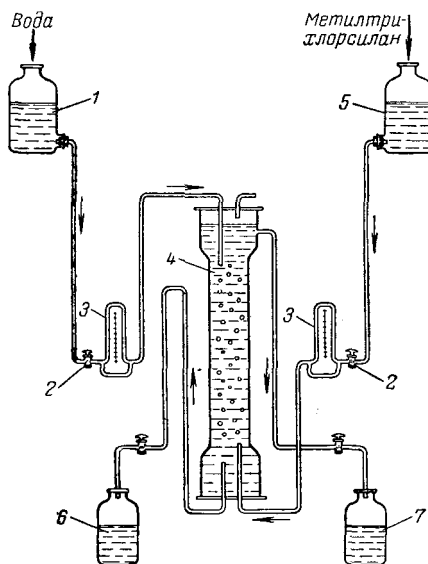


Рис. 77. Схема лабораторной установки по непрерывному гидролизу органохлорсиланов:

1, 5 — напорные сосуды; 2 — краны; 3 — реометры; 4 — противоточная распылительная колонна; 6, 7 — приемные емкости.

очень быстро и в основном заканчивается уже в момент соприкосновения органической фазы с водой, то дальше по высоте колонны практически происходит отмывка соляной кислоты от гидролизата.

Отмытый продукт отстаивают в распылителе, а водный слой и продукт гидролиза непрерывно отводят с низа колонны и собирают соответственно в емкости 6 и 7. Во избежание желатинизации продукта гидролиза метилтрихлорсилан перед гидролизом подвергают частичной этерификации бутиловым спиртом.

Отгонка растворителей проводится в кубе 9 (рис. 76), представляющем собой эмалированный аппарат с паро-водяной рубашкой и мешалкой. Перед отгонкой продукт гидролиза отстаивают при 20—25 °С, отделяя от следов влаги. Отгонку ведут при остаточном давлении 80—60 мм рт. ст. и 45—50 °С до содержания сухого остатка 40—55%. Затем в рубашку куба дают воду и охлаждают

водой до нейтральной реакции промывных вод (число промывок зависит от кислотности промывных вод). В отмытом силаноле определяют сухой остаток, который должен составить 15—24%, и время желатинизации при 200 ± 2 °С (норма 0,5—60 мин). После этого силанол вакуумом через нутч-фильтр 8 переводят в куб 9 для отгонки растворителей.

Гидролиз метилтрихлорсилана можно осуществлять и непрерывно. В этом случае процесс можно проводить в противоточных распылительных колоннах непрерывного действия. Лабораторная установка по непрерывному гидролизу органохлорсиланов, в частности метилтрихлорсилана, приведена на рис. 77.

Исходные реагенты (воду и метилтрихлорсилан) из напорных сосудов 1 и 5 непрерывно подают в колонну 4. Воду вводят в верхнюю часть колонны (ниже распылителя), и она сплошным слоем движется по колонне навстречу диспергированной органической фазе, поступающей в нижнюю часть колонны. Подачу реагентов контролируют реометрами 3 и регулируют кранами 2.

Так как процесс гидролиза протекает

лак до 20—25 °С. В процессе отгонки растворителей происходит частичная конденсация продукта гидролиза с образованием более высокомолекулярного полимера.

Отгоняющиеся растворители (смесь толуола и бутанола) поступают в холодильник 10, где они конденсируются, и собираются в приемник 11, а оттуда сливаются в сборник 12. Готовый лак анализируют, определяя содержание сухого остатка (40—55%), продолжительность высыхания (не более 40 мин при 125 ± 5 °С) и продолжительность отверждения (не более 60 мин), после чего его передавливают из куба в отстойник 13. В отстойнике готовый лак отделяют от механических примесей при температуре окружающей среды, затем его окончательно очищают на ультрацентрифуге 14 и направляют в сборник 15. В процессе центрифугирования через каждые 30 мин отбирают пробу для контроля внешнего вида лака.

Полиметилсилоксановые лаки представляют собой толуольно-бутанольные растворы полимеров от желтого до коричневого цвета. Вязкость их при 20 °С (по вискозиметру ВЗ-4) не должна быть более 60 сек. Время желатинизации может колебаться (в зависимости от способа гидролиза) в довольно широком интервале — от 0,5 до 60 мин, а содержание сухого остатка (нелетучих) — от 40 до 55%. Продолжительность высыхания лаковой пленки при 125 ± 5 °С должна быть не более 40 мин.

Полиметилсилоксановые лаки применяются в основном в композиционных пластических массах для изготовления тепло- и дугостойких деталей, способных работать в условиях повышенной влажности, а также для лакирования узлов и деталей электрических машин и трансформаторов.

Полиметилсилоксаны могут быть получены и согидролизом метилхлорсиланов различной функциональности с последующей соконденсацией продуктов согидролиза. Так, гидролитической полисоконденсацией метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана можно получить термореактивный полиметилсилоксан, который быстро отверждается при относительно низкой температуре (~ 150 °С) без добавления каких-либо катализаторов. Время полимеризации такого полимера при 150 °С не более 10 мин. Его можно применять в качестве связующего в пресскомпозициях. Гидролитической полисоконденсацией метилтрихлорсилана и триметилхлорсилана можно получить полиметилсилоксан, раствор которого в ксилоле может быть применен в качестве присадки для устранения флотации (раслаивания) пигментов в эмалевых пленках.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Полифенилсилоксаны получают на основе фенилалкоксиланов, чистого фенилтрихлорсилана или неразогнанных фенилхлорсиланов. Полифенилсилоксаны в зависимости от способа получения имеют

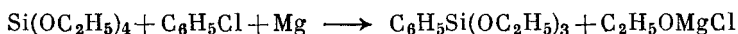
разветвленную или лестничную структуру. Часто для улучшения свойств полифенилсилоксанов их модифицируют различными органическими веществами — механическим смешением или химическим путем.

Получение полифенилсилоксанов на основе фенилалкоксисиланов

Фенилалкоксисиланы, применяемые в качестве исходного сырья для получения полифенилсилоксанов и лаков на их основе, могут быть получены как методом Гриньяра, так и этерификацией фенилтрихлорсилана спиртом.

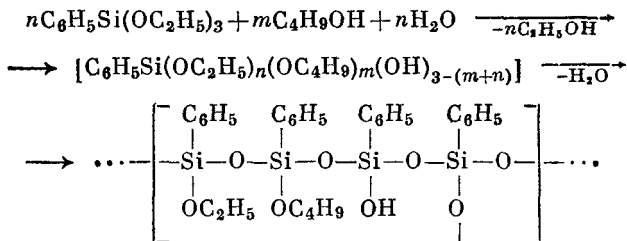
При получении фенилэтоксисиланов методом Гриньяра производство полифенилсилоксанов и лаков на их основе состоит из трех основных стадий: синтеза фенилэтоксисиланов; гидролиза фенилэтоксисиланов; отгонки растворителя и получения лака.

Синтез фенилэтоксисиланов осуществляется по реакции:



Однако процесс фенилирования тетраэтоксисилана не проходит однозначно, и наряду с фенилтриэтоксисиланом образуются дифенилдиэтоксисилан и трифенилэтоксисилан. В составе продуктов фенилирования содержатся также тетраэтоксисилан, не вступивший в реакцию, и дифенил, образующийся в результате побочного взаимодействия хлорбензола с магнием.

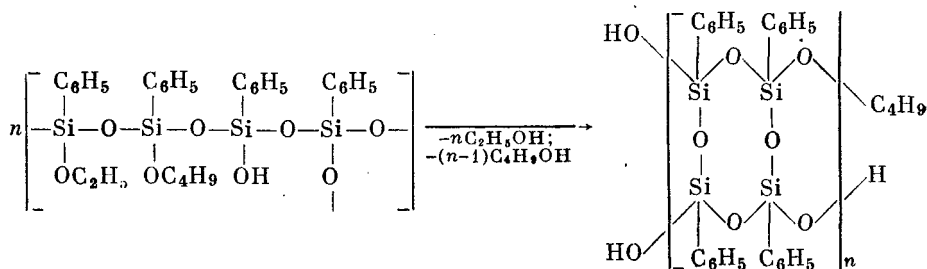
Гидролиз фенилэтоксисиланов ведут в среде бутилового спирта, и поэтому на этой стадии протекает частичная переэтерификация фенилэтоксисиланов бутиловым спиртом и частичная конденсация продуктов переэтерификации. В общем виде процесс может быть выражен следующей схемой:



Поскольку гидролиз ведут в кислой среде (в присутствии соляной кислоты), одновременно происходит и разложение образовавшегося при реакции Гриньяра этоксимagnийхлорида:



При отгонке растворителя идет дальнейшая поликонденсация:



Принципиальная технологическая схема производства полифенилсилоксанов гидролизом фенилэтоксисиланов и лаков на их основе приведена на рис. 78.

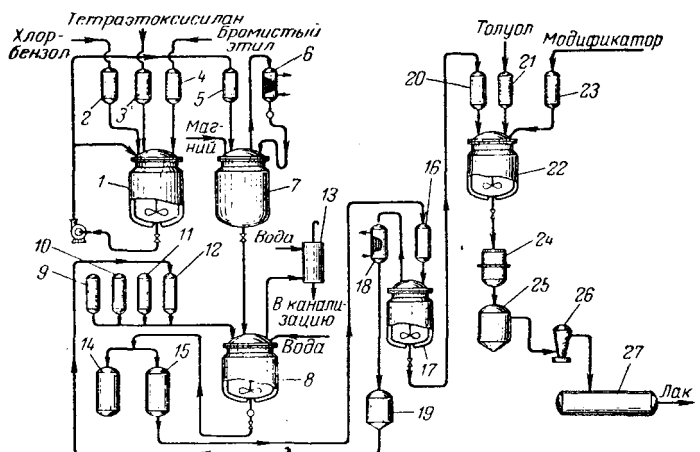


Рис. 78. Схема производства полифенилсилоксановых лаков:

1 — смеситель; 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 16, 20, 21, 23 — мерники; 6, 18 — холодильники; 7 — реактор; 8 — гидролизер; 13 — фагитовая колонна; 14, 15 — сборники; 17 — отгонный куб; 19, 25 — отстойники; 22 — аппарат для приготовления лака; 24 — нутч-фильтр; 26 — ультрацентрифуга; 27 — емкость.

Для приготовления реакционной смеси в смеситель 1 из мерника 2 подают необходимое количество хлорбензола, а из мерника 3 тетраэтоксисилан (фракция 160—180 °С; $d_4^{20} = 0,93\text{—}0,94$). Затем туда же из мерника-дозатора 4 добавляют бромистый этил, являющийся активатором синтеза. Реакционную смесь перемешивают 30—60 мин, отбирают пробу (на соответствие соотношения хлорбензола и тетраэтоксисилана) и насосом перекачивают смесь в мерник-дозатор 5. После этого в реактор 7 при работающей мешалке через люк загружают магниевую стружку, а из мерника-дозатора 5 подают часть реакционной смеси. Содержимое аппарата нагревают

до 120 °С, после чего включают обогрев и из мерника-дозатора 5 подают еще часть смеси — для «вызова» реакции. За счет экзотермичности процесса температура в реакторе может самопроизвольно повыситься до 150—180 °С. Если через 10 мин температура не поднимется до нужной величины, следует дополнительно ввести реакционную смесь для установления необходимой температуры.

После этого начинают равномерно подавать смесь из мерника 5 в реактор; при этом температуру поддерживают в пределах 140—160 °С. По окончании ввода всей смеси массу в реакторе продолжают перемешивать при той же температуре еще 7—8 ч. Затем останавливают мешалку и отбирают пробу на содержание фенилэтоксисиланов в реакционной смеси. Если содержание фенилэтоксисиланов меньше 65% (в пересчете на фенилтриэтоксисилан), смесь выдерживают при перемешивании еще несколько часов — до достижения требуемого количества фенилэтоксисиланов.

После положительного анализа реакционную массу (смесь фенилэтоксисиланов) охлаждают до 60—70 °С и подают в гидролизер 8. Предварительно в него из мерников-дозаторов 9 и 10 подают толуол и бутиловый спирт. Загрузка фенилэтоксисиланов должна идти при работающей мешалке и охлаждении реакционной массы. При 30 °С из мерника-дозатора 11 медленно и равномерно подают 25—30%-ную соляную кислоту. Температуру в гидролизере поддерживают в пределах 30—40 °С. После загрузки соляной кислоты смесь выдерживают 3 ч. Выделяющийся хлористый водород поглощается водой в фаолитовой колонне 13, а реакционную массу разбавляют водой до кислотности водного слоя не менее 40 г HCl/л.

Водный слой после 0,5—1 ч отстаивания сливают в сборник 14, откуда его направляют для получения гидразита, используемого как растворитель в производстве гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей. Оставшуюся в гидролизере массу несколько раз промывают водой до полной нейтрализации. Раствор силанола по окончании промывки перекачивают в промежуточный сборник 15, а оттуда его через мерник 16 загружают в куб 17 и там отгоняют растворитель. Растворитель собирается в отстойнике 19. Продолжительность отгонки контролируют по количеству отогнанного растворителя. Растворитель (смесь толуола, бутилового спирта и хлорбензола с примесью воды) в отстойнике 19 отстаивается от воды. После 12—24 ч отстаивания нижний, водный слой сливают в канализацию, а смесь растворителей загружают в мерник 12 и используют на стадии гидролиза.

После отгонки растворителя кубовый остаток, представляющий собой смесь полифенилсилоксанов, охлаждают в аппарате 17 до 50—60 °С и определяют в нем концентрацию лака. Затем продукт из куба вакуумом перекачивают через весовой мерник 20 в аппарат 22. Туда же из мерника 21 подают расчетное количество толуола (или ксилола) для приготовления 50%-ного раствора лака. Смесь

в аппарате 22 перемешивают, нагревают до 60—70 °С и выдерживают при этой температуре 3 ч.

Приготовленный таким образом полифенилсилоксановый лак через нутч-фильтр 24 поступает в отстойник 25. Иногда его предварительно модифицируют, для чего в аппарат 22 из мерника 23 подают необходимое количество глифталевого полимера или полибутил-метакрилата. В этом случае смесь перемешивают 2 ч и через нутч-фильтр подают в отстойник 25. Лак выдерживают там в течение трех суток, после чего подвергают центрифугированию. Готовый лак собирается в емкости 27.

Полифенилсилоксановые лаки представляют собой жидкости от светло-коричневого до коричневого цвета без видимых механических примесей. Содержание летучих веществ 45—85%; кислотное число 3—15 мг КОН/г.

Эти лаки могут быть применены для изготовления жаростойких полиалюмофенилсилоксановых эмалей, приготавливаемых непосредственно перед употреблением — путем смешения лаков с алюминиевой пудрой (обычно на 100 вес. ч. лака берут 5 вес. ч. пудры). Такую эмаль можно применять для покрытия деталей, работающих при 450—500 °С (автомобильные радиаторы, калориферы, вентиляционные установки и т. д.). Сам полифенилсилоксан после разбавления толуолом может быть применен в качестве гидрофобизатора для пропитки рыболовных сетей и других материалов.

Основные свойства некоторых полифенилсилоксанов и лаков на их основе приведены в табл. 35.

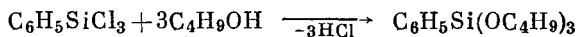
Таблица 35. Основные свойства полифенилсилоксановых лаков КО-85 и КО-815 и полимера Ф-9

Показатели	КО-85	КО-815	Ф-9
Сухой остаток, %	15—17	Не менее 30	55
Вязкость по вискозиметру ВЗ-1 (сопло 2,5 мм) при 20 °С, сек, не менее	20	12	32 ± 6
Кислотное число, мг КОН/г, не более	3	10	15
Привес капроновой нити после обработки полимером Ф-9, вес. %, не менее	—	—	12.5

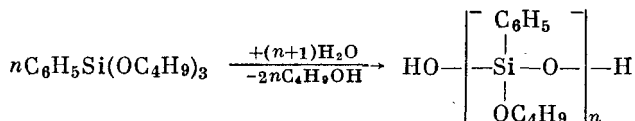
Ниже на примере полифенил-[оксифенил-*n*-(изопропилфенокси)]-силоксана рассмотрим производство полифенилсилоксанов, когда основным сырьем является фенилалкоксисилан (в данном случае — фенилтрибутоксисилан), синтезируемый вторым способом — этерификацией фенилтрихлорсилана. Производство полифенил-[оксифенил-*n*-(изопропилфенокси)]-силоксана состоит из следующих основных стадий: синтеза фенилтрибутоксисилана и его

частичного гидролиза; переэтерификации полифенилбутоксисилоксана дифенилолпропаном.

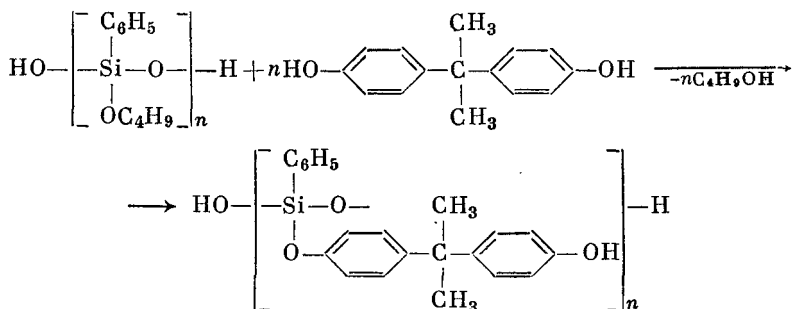
Для синтеза фенилтрибутоксисилана осуществляют этерификацию фенилтрихлорсилана бутиловым спиртом:



Частичный гидролиз полученного фенилтрибутоксисилана водой приводит к образованию полифенилбутоксисилоксанов:



Переэтерификация полифенилбутоксисилоксана дифенилолпропаном протекает по схеме:



Принципиальная технологическая схема производства полифенил-[оксифенил-*n*-(изопропилфенокси)]-силоксана приведена на рис. 79.

Фенилтрибутоксисилан получают при взаимодействии фенилтрихлорсилана и бутилового спирта, взятых в мольном соотношении 1 : 3,3; синтез осуществляют в эмалированном аппарате 1. Фенилтрихлорсилан (фракция 196—202 °С; 49,0—50,5% хлора) из мерника 2 самотеком подается в предварительно осушенный аппарат 1. Включают мешалку и из мерника 3 вводят абсолютированный бутиловый спирт с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не повышалась сверх 30—35 °С. После ввода всего количества спирта реакционную массу постепенно, в течение 7—8 ч, нагревают до 90—100 °С. При этой температуре и работающей мешалке массу выдерживают 7—10 ч и отбирают пробу на содержание хлора, которое не должно превышать 1,5%. Полученный продукт охлаждают до 80—85 °С, подавая воду в рубашку реактора. Образующийся в процессе этерификации хлористый водород направляют на эжектор, орошаемый водой, и в виде слабой соляной кислоты сбрасывают в канализацию.

Процесс частичного гидролиза можно осуществить в том же аппарате 1. Для этого туда за 0,5—1 ч при температуре реакционной среды 80—85 °С подают необходимое количество воды. Затем температуру в реакторе повышают до 95—100 °С и при этой температуре реакционную массу выдерживают (при работающей мешалке) 7—8 ч, а потом охлаждают до 20—25 °С. Охлажденный полифенилбутоксисилоксан в смеси с бутиловым спиртом, образовавшимся в процессе гидролиза, через нутч-фильтр 5 вакуумом загружают в отгонный куб 6. В кубе полифенилбутоксисилоксан «осветляется» при 50—60 °С, после чего его сливают в весовой мерник 7 и затем вакуумом перекачивают в реактор 8.

Процесс переэтерификации осуществляется в аппарате 8 из нержавеющей стали, снабженном паро-водяной рубашкой и мешалкой якорного типа. После загрузки полифенилбутоксисилоксана в этот аппарат через люк подают необходимое количество дифенилолпропана (т. пл. 154—156 °С). Затем температуру в реакторе постепенно (со скоростью 10—15 град/ч) поднимают до 135 °С; при этом интенсивно отгоняется бутиловый спирт. Пары спирта поступают в водяной холодильник 9 и там конденсируются.

Конденсат собирают в приемнике 10 и оттуда сливают в сборник 11. Бутиловый спирт после осушки можно вновь использовать в процессе синтеза.

При достижении температуры 135 °С и прекращении отгонки бутилового спирта дальнейший подъем температуры в реакторе 8 (до 145—160 °С) ведут при остаточном давлении 250—160 мм рт. ст. В этих условиях наряду с переэтерификацией протекает и дальнейшая конденсация полимера. Из аппарата периодически отбирают пробу для проверки степени конденсации полимера по времени желатинизации при 250 °С до стадии В. Если это время не превышает 6 мин, конденсация считается законченной (достигнута заданная степень полимеризации). Немедленно прекращают подачу пара в рубашку и выгружают полимер в горячем состоянии.

Полифенил-[оксифенил-*n*-(изопропилфенокси)]-силоксан представляет собой твердую массу темно-коричневого цвета (содержание летучих не более 7—8%; время полимеризации при 250 °С не более

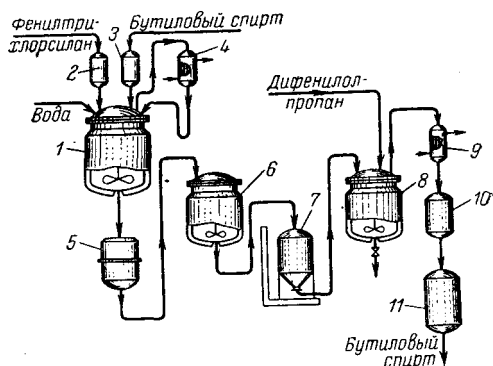


Рис. 79. Схема производства полифенил-[оксифенил-*n*-(изопропилфенокси)]-силоксана:

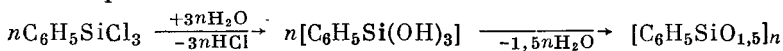
1 — эфиратор-гидролизер; 2, 3, 7 — мерники; 4, 9 — холодильники; 5 — нутч-фильтр; 6 — отгонный куб; 8 — реактор; 10 — приемник; 11 — сборник.

6 мин). Полимер должен хорошо растворяться в смеси толуола и тетраэтоксисилана. Этот продукт можно применять в качестве связующего для слоистых пластиков.

Получение полифенилсилоксана гидролизом фенилтрихлорсилана

В производстве в качестве основного сырья используют фенилтрихлорсилан (т. кип. 196—202 °С; 49—50,5% хлора). Гидролиз осуществляют в среде толуола. Процесс производства полифенилсилоксана и лака на его основе состоит из двух основных стадий: гидролиза фенилтрихлорсилана и поликонденсации продукта гидролиза; отгонки растворителя и получения лака.

Гидролиз фенилтрихлорсилана и поликонденсация продукта гидролиза протекают по схеме:



Принципиальная схема непрерывного производства полифенилсилоксана и лака на его основе приведена на рис. 80. Гидролиз осуществляется в гидролизере 2 с якорной или рамной мешалкой при взаимодействии смеси фенилтрихлорсилана с толуолом, непрерывно вводимой из мерника-дозатора 1, и воды. При вводе компонентов их объемное соотношение должно быть постоянным — 1 : (3 ± 0,2). Гидролиз целесообразно проводить при 50—70 °С. Выделяющийся хлористый водород частично растворяется в воде, а частично его по фаолитовому трубопроводу отводят на эжектор, орошаемый водой, и в виде слабой соляной кислоты сливают в канализацию. Готовым продуктом на стадии гидролиза является раствор силанола с содержанием полимера 15—20%.

Этот продукт из аппарата 2 непрерывно поступает в среднюю часть сепаратора 3, где отделяется от кислой воды. Силанол из верхней части сепаратора непрерывно поступает на промывку в промыватель 4. Кислые воды из сепаратора и промывателя по сифону отводятся в сборник 12. На линии из сепаратора в промыватель установлен эжектор, на который подают воду, нагретую до 50—70 °С, для отмывки силанола. Силанол из верхней части промывателя непрерывно поступает в среднюю часть отстойника-сепаратора 5. Отстоявшуюся там воду периодически сливают в сборник 11. Температура в отстойнике-сепараторе поддерживается в пределах 70—90 °С за счет подачи пара (3 ат) в рубашку или змеевик аппарата. Здесь силанол окончательно отделяется от воды и частично «осветляется». Из отстойника-сепаратора периодически отбирают пробы и определяют кислотность силанола. рН водной вытяжки силанола должен быть в пределах 5—7.

Силанол из верхней части отстойника-сепаратора 5 непрерывно поступает в один из двух кубов-конденсаторов 6 (на схеме показан

один), переключаемых поочередно, по мере заполнения. В этих эмалированных аппаратах, снабженных рамными мешалками и пароводяными рубашками, осуществляется отгонка растворителя и частичная конденсация продукта. Если необходимо получать модифицированные лаки, в аппарат 6 из мерника 7 на этой стадии можно вводить различные органические добавки. По мере заполнения одного из кубов-конденсаторов 6 силанол перед отгонкой растворителя «осветляют» — отделяют от следов влаги путем отстаивания при 80—90 °С. Отстоявшаяся вода сливается в сборник 11. После «осветления» силанол анализируют — определяют сухой остаток и кислотность. Затем начинают отгонку растворителя — при 90—115 °С и остаточном давлении до 200 мм рт. ст. и ведут ее до содержания сухого остатка не менее 30%. В процессе отгонки растворителя происходит частичная конденсация силанол.

При достижении определенного содержания полимера в лаке (примерно 30—35%) отгонку прекращают и в рубашку конденсатора дают воду для охлаждения продукта. Охлажденный до 30—40 °С лак самоотекотом попадает в отстойник 10. После отстаивания и отделения механических примесей лак дополнительно очищают на ультрацентрифуге и направляют в сборник готового продукта.

Для производства полифенилсилоксанового лака указанным методом в качестве исходного сырья вместо фенилтрихлорсилана можно применять и неразогнанный фенильный сырец с такими показателями:

d_{4}^{20}	1,165—1,332
Содержание, %	
фенилтрихлорсилана, не менее	70—75
хлорбензола, не более	2
кубовых остатков, не более	20
фенилдихлорсилана	Остальное

Полифенилсилоксановый лак представляет собой прозрачную жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета; вязкость 10—20 сек по ВЗ-4; кислотное число не более 10 мг КОН/г.

Полифенилсилоксановые лаки можно применять в качестве связующих для получения жаростойких, защитных и декоративных

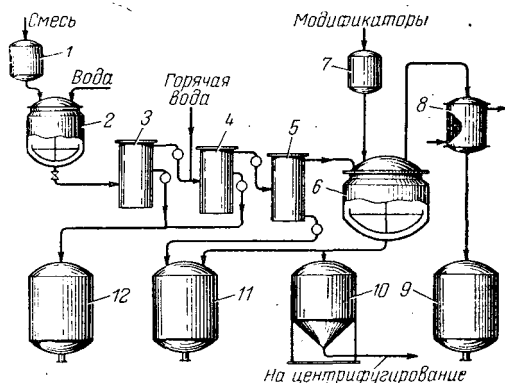


Рис. 80. Схема непрерывного процесса производства полифенилсилоксанового лака:

1, 7 — мерники; 2 — гидролизер; 3 — сепаратор; 4 — промыватель; 5 — отстойник-сепаратор; 6 — отгонный куб-конденсатор; 8 — холодильник; 9, 11, 12 — сборники; 10 — отстойник.

эмалей. Для устранения недостаточной адгезии, присущей кремний-органическим лакам, в эмалях часто используют различные органические модификаторы, пигменты и наполнители из числа веществ, широко применяемых в лакокрасочной промышленности.

На рис. 81 приведена установка для получения кремнийорганических эмалей. Пигменты из емкости 1 поступают в шаровую мельницу 4. Туда же загружают наполнитель (например, аэросил) и из мерника 2 подают кремнийорганический лак. Жидкая смесь пере-

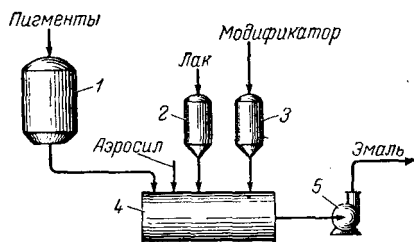


Рис. 81. Установка для получения кремнийорганических эмалей:

1 — емкость; 2, 3 — мерники; 4 — шаровая мельница; 5 — насос.

тируется в мельнице в течение 20—25 ч; затем отбирается проба. Нижний предел перетирки должен соответствовать 50 мк. При положительном анализе в мельницу из мерника 3 вводят органический модификатор (например, инденкумароновую смолу) и смесь перетирается еще 2 ч. Полученная таким образом эмаль центробежным насосом 5 подается на расфасовку.

Эмали выпускаются двух видов: промышленные и бытовые.

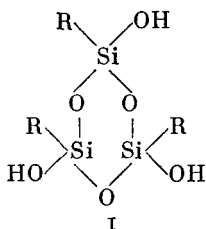
Для промышленных эмалей в качестве растворителей применяют толуол или ксилол, для бытовых эмалей — бензин-растворитель или бутилацетат. Кремнийорганические эмали красивы, прочны, стойки к атмосферным воздействиям, долговечны и отличаются повышенной твердостью. Они должны удовлетворять следующим техническим требованиям:

Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек	20—45
Продолжительность высыхания, ч, не более	
на металлической подложке	2
полного при 20 °С	24
Твердость эмалевой пленки по М-3, не менее	0,25
Сухой остаток, %, не менее	60
Водостойкость	После 24 ч пребывания в воде внешний вид эмалевой пленки не должен изменяться; допускается посветление

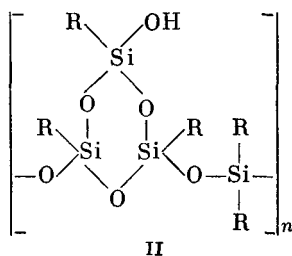
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ И ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Полидиметилфенилсилоксаны получают согидролизом ди- и трифункциональных органохлорсиланов и последующей поликонденсацией полученных продуктов.

При согидролизе ди- и трифункциональных органохлорсиланов в кислой среде создаются благоприятные условия для взаимодействия (по схеме межмолекулярной конденсации) циклических соединений I



образовавшихся в результате внутримолекулярной дегидратации алкил- и арилтригидроксисиланов, с продуктами гидролиза диорганодихлорсиланов, имеющими линейную структуру. В результате при дальнейшей поликонденсации продуктов согидролиза образуются циклолинейные полимеры строения II:

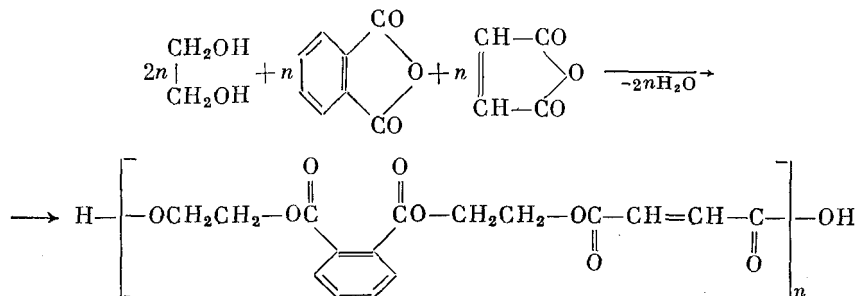


Полимеры подобного строения являются эластичными веществами, а при получении полиметилфенилсилоксанов согидролизом только трифункциональных мономеров (например, метил- и фенилтрихлорсиланов) образуются полимеры с малой эластичностью. Полидиметил- и полиметилфенилсилоксаны можно модифицировать различными органическими полимерами (полиэфирными, эпоксидными) или кремнийорганическими веществами (например, метилфениламинометилдиэтоксисиланом). При модифицировании полидиметил- и полиметилфенилсилоксанов улучшаются многие свойства этих полимеров и лаков на их основе, в частности значительно повышаются адгезия и механическая прочность лаковых пленок.

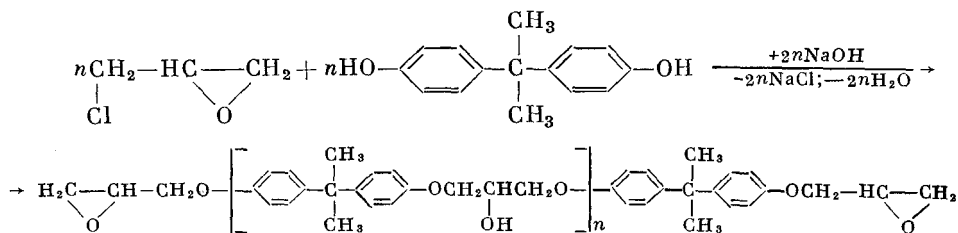
Производство полидиметил- и полиметилфенилсилоксанов и лаков на их основе состоит из двух основных стадий: согидролиза органохлорсиланов; отгонки растворителя и приготовления лака.

Исходное сырье: метилтрихлорсилан (т. кип. 65—67 °С; 69,8—71,2% хлора), диметилдихлорсилан (фракция 67—70,3 °С; не более 56,5% хлора) или метилфенилдихлорсилан (фракция 196—204 °С; 36,9—37,8% хлора), фенилтрихлорсилан (фракция 196—202 °С; 49—50,5% хлора), толуол (т. кип. 109—111 °С; $d_4^{20} = 0,865 \pm 0,003$),

бутиловый спирт (т. кип. 115—118 °С), полиэфир — продукт поликонденсации этиленгликоля с фталевым и малеиновым ангидридами



модифицированный касторовым маслом (вязкость по ВЗ-4 при 20 °С не более 20 сек) или эпоксидный полимер — продукт взаимодействия эпихлоргидрина с дифенилолпропаном



содержащий не более 21% эпоксигрупп, и метилфениламинометилдиэтоксисилан (т. кип. 110—120 °С при 1—2 мм рт. ст.).

Принципиальная технологическая схема периодического процесса производства полидиметилфенилсилоксановых и полиметилфенилсилоксановых лаков приведена на рис. 82. В смеситель 6 из мерников 1, 2, 3 и 4 через весовой мерник 5 загружают соответственно толуол и органохлорсиланы (метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан или метилфенилдихлорсилан и фенилтрихлорсилан) согласно рецептуре лака. По окончании загрузки смесь перемешивают в течение 1—2 ч — до удовлетворительного анализа на содержание хлора. Готовую смесь перекачивают в мерник-дозатор 7 и направляют на согидролиз в эмалированный аппарат 10 с мешалкой и пароводяной рубашкой. Перед началом синтеза проверяют состояние эмали в аппарате и замазывают поврежденные места диабазовой замазкой.

Согидролиз, как правило, проводится в избытке воды. В гидролизер подают воду, а затем вводят соответствующее количество бутилового или этилового спирта (в зависимости от марки лака). После этого из мерника-дозатора 7 по сифону в гидролизер при работающей мешалке вводят реакционную смесь с такой скоростью, чтобы температура в аппарате не повышалась сверх 30—50 °С.

После ввода всей реакционной смеси перемешивают смесь еще 30 мин, затем останавливают мешалку и отстаивают смесь 1—1,5 ч. После отстаивания определяют кислотность нижнего слоя и сливают его в нейтрализатор 11, а верхний слой (раствор продукта согидролиза в толуоле) промывают водой до нейтральной реакции.

В случае недостаточного или замедленного расслаивания смеси вводят в гидрилизер дополнительное количество бутилового спирта или толуола. Если после двукратной промывки вода остается кислой, при последующих промывках подогревают реакционную массу до 60—70 °С.

Готовым продуктом на этой стадии является раствор гидролизата с содержанием смолы 25—30%. Его подают в мерник 12 и затем в вакуум-отгонный куб 13. Продукт там нагревают до 80—90 °С и после отстаивания сливают воду. Промежуточный слой сливают

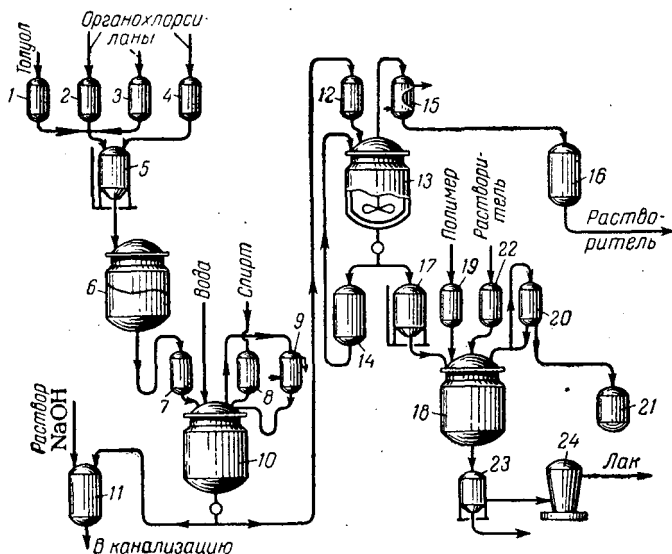


Рис. 82. Схема периодического процесса производства полидиметилфенилсилоксановых и полиметилфенилсилоксановых лаков:

1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 12, 17, 19, 22 — мерники; 6 — смеситель; 9, 15, 20 — холодильники; 10 — гидролизер; 11 — нейтрализатор; 13 — вакуум-отгонный куб; 14, 16, 21 — сборники; 18 — реактор; 23 — отстойник; 24 — ультрацентрифуга.

в сборник 14, откуда он снова поступает в отгонный куб. Затем в кубе создают остаточное давление 150—400 мм рт. ст. и поднимают температуру до 100—120 °С. При этом режиме и отгоняется растворитель.

Растворитель поступает в сборник 16 и оттуда на регенерацию толуола, а гидролизат (концентрация полимера 45—50%) выгружают в весовой мерник 17, откуда он поступает на конденсацию в реактор 18. В случае производства модифицированных лаков

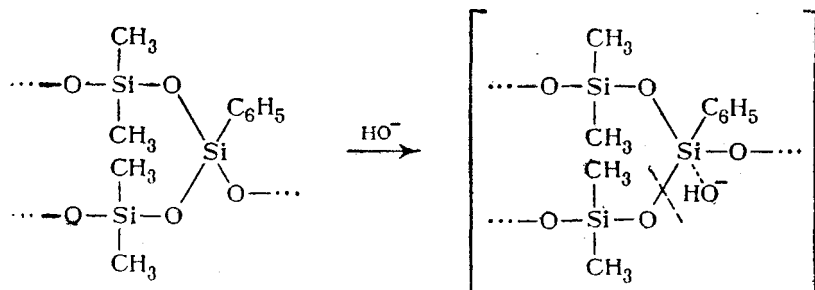
в реактор загружают также полиэфир или эпоксидный полимер из мерника 19. Смесь в реакторе перемешивают 1 ч и после этого начинают отгонять растворитель при остаточном давлении 150—300 мм рт. ст. Растворитель отгоняется со скоростью 40—60 л/ч до достижения температуры 120 °С. При этой температуре отгонку прекращают, прямой холодильник 20 включают как обратный, поднимают температуру до 130—160 °С (при остаточном давлении 200—500 мм рт. ст.) и начинают конденсацию.

В процессе конденсации из реактора 18 отбирают пробу для определения времени желатинизации полимера при 200 или 250 °С (в зависимости от марки лака). Конденсацию считают законченной при времени желатинизации 0,5—7 мин.

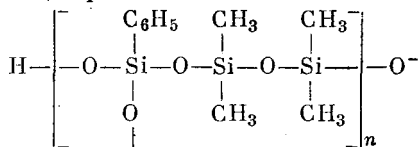
При производстве лака на основе метил- и фенилхлорсиланов контроль целесообразно вести по вязкости получаемого продукта. В этом случае конденсацию следует заканчивать при вязкости 80—90 сек по вискозиметру ВЗ-4.

После завершения процесса конденсации прекращают подачу пара в рубашку реактора 18 и доводят в нем давление до атмосферного. В рубашку аппарата дают воду и из мерника 22 вводят необходимое количество растворителя для приготовления лака (50—65%-ной концентрации). Включают мешалку и перемешивают лак 2—3 ч. После этого продукт анализируют и сливают лак в отстойник 23. Там лак отстаивается при температуре окружающей среды в течение 24 ч (или дольше) и затем самотеком поступает на ультрацентрифугу 24. В процессе центрифугирования через каждые 30 мин отбирают пробу для контроля внешнего вида лака. Готовый лак направляют на расфасовку.

Для некоторых марок полидиметилфенилсилоксановых лаков стадию поликонденсации заменяют полимеризацией. Полимеризация продукта согидролиза в этом случае осуществляется в присутствии раствора едкого кали. При этом идет расщепление связи Si—O циклосилоксановых фрагментов под действием нуклеофильного реагента. Вначале нуклеофильный реагент (гидроксильная группа) координационно связывается с атомом кремния в цепи:



Образующийся комплекс нестабилен, в нем рвется силоксановая связь и образуется активный центр:



Далее идет рост цепи до достижения равновесия, и в итоге образуется полимер разветвленного строения.

Полимеризация продукта согидролиза осуществляется в реакторе, снабженном мешалкой и паро-водяной рубашкой, в присутствии катализатора (10—12%-ного спиртового раствора едкого кали) при 20 °С. Полимеризацию

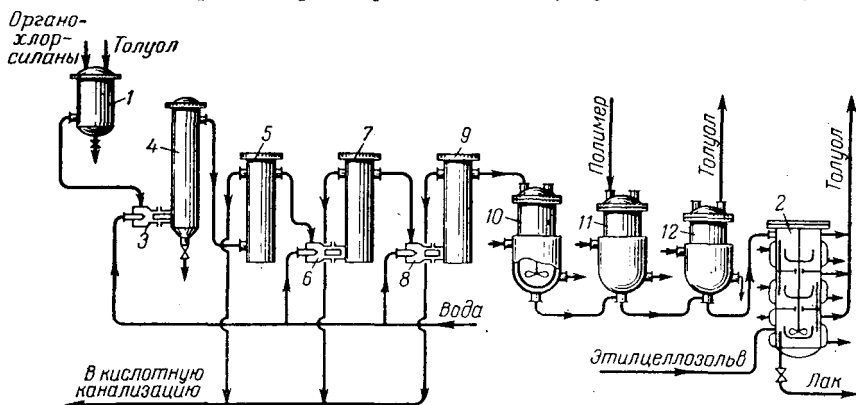


Рис. 83. Схема непрерывного процесса производства полидиметилфенилсилоксановых и полиметилфенилсилоксановых лаков:

1 — мерник; 2 — аппарат для конденсации; 3, 11 — смесители; 4 — колонна; 5, 7, 9 — флорентийские сосуды; 6, 8 — промыватели; 10 — емкость; 12 — отгонный куб.

ведут до достижения определенной вязкости продукта, а по окончании полимеризации в реактор загружают расчетное количество диметилдихлорсилана для обрыва цепи и добавляют толуол для разбавления лака. Обработка полимера диметилдихлорсиланом продолжается 3—5 ч при перемешивании; конец этой стадии контролируют по универсальному индикатору. Затем лак фильтруют с целью удаления механических примесей и хлорида калия и направляют на повторную отгонку толуола, которую ведут до достижения требуемых вязкости лака и содержания полимера в нем.

Описанный периодический способ имеет, однако, существенные недостатки:

- 1) небольшая мощность оборудования (на 1 т вырабатываемых лаков приходится примерно 23 м³ промышленного здания в год);
- 2) низкая производительность труда (примерно 4 т лака в год на одного работающего);
- 3) многостадийность процесса, поэтому приходится многократно перегружать полупродукты и готовый лак из аппарата в аппарат, что зачастую приводит к нарушениям технологического процесса, к браку продукции и загазованности на рабочем месте;

4) затруднена автоматизация процесса;

5) высокая себестоимость полимеров и лаков на их основе.

Этих недостатков лишен непрерывный процесс производства полидиметилфенилсилоксановых и полиметилфенилсилоксановых лаков, принципиальная схема которого приведена на рис. 83.

Раствор смеси органохлорсиланов в толуоле из мерника-дозатора 1 поступает в струйный смеситель 3; сюда же подается в заданном соотношении вода. Расход компонентов контролируется ротаметрами. Реакция согидролиза происходит в камере смешения смесителя 3. Для завершения согидролиза реакционную смесь направляют в колонну 4, из которой массу сливают в флорентийский сосуд 5. В этом сосуде продукты согидролиза и соляная кислота расслаиваются.

Кислоту сливают в канализацию, а гидролизат подвергают двухступенчатой промывке водой в промывателях 6 и 8, по конструкции аналогичных струйному смесителю. Гидролизат промывают до pH 5—6 и отделяют от промывных вод в флорентийских сосудах 7 и 9 и в емкости 10.

Из емкости 10 промытый гидролизат поступает для частичной

Таблица 36. Основные свойства электроизоляционных полидиметилфенилсил

Показатели	К-41	К-43	К-44	К-48	К-54
Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, сек	25	—	30—70	100—180	75—150
Содержание нелетучих, %, не менее	48—56	—	60	70	65
Продолжительность высыхания лаковой пленки на меди при 200 °С, мин, не более	30 (при 110 °С)	—	90	90	90 (на алюминии)
Термоэластичность лаковой пленки на меди при 200 °С, ч, не менее	—	140	75	180	100 (на алюминии)
Электрическая прочность лаковой пленки, кВ/мм, не менее					
при 20 ± 5 °С	—	—	70	50	50
при 200 ± 2 °С	—	50	28	25	25
после 24 ч при 95 ± 3%-ной относительной влажности, не менее	—	—	60	25	30
Удельное объемное электрическое сопротивление лаковой пленки, ом·см, не менее					
при 20 ± 5 °С	—	—	1·10 ¹³	1·10 ¹³	1·10 ¹³
при 200 ± 2 °С	—	—	1·10 ¹²	1·10 ¹¹	1·10 ¹¹
после 24 ч при 95 ± 3%-ной относительной влажности	—	—	1·10 ¹¹	1·10 ¹²	1·10 ¹²

отгонки растворителя в куб 12; в случае получения модифицированных полиметилфенилсилоксановых лаков гидролизат сначала смешивают с полиэфиром или эпоксидным полимером в аппарате 11, а затем направляют в куб. Из куба гидролизат направляется на конденсацию в трехсекционный аппарат 2. В первой секции осуществляется дополнительная отгонка растворителя и частичная конденсация продукта согидролиза, во второй — дальнейшая конденсация при 125—180 °С (в зависимости от марки лака), в третьей — растворение конденсированного полимера для приготовления лака нужной концентрации (растворитель — этилцеллозольв).

Аппарат 2 колонного типа разделен внутренними поперечными перегородками на три секции. Каждая секция имеет якорную мешалку, закрепленную на общем валу, и паровую рубашку. Жидкость из одной секции в другую переливается по внутренним трубкам. Такая конструкция позволяет проводить непрерывный процесс конденсации, не опасаясь внезапного гелеобразования. Все основные аппараты в схеме непрерывного производства лаков расположены каскадом, благодаря чему обеспечивается полный самотек основного продукта по всей технологической нитке.

оксановых и полиметилфенилсилоксановых лаков К

К-57	К-58	КО-08	КО-916	КО-921	КО-922	КО-945
—	≥60	10—20	40—70	18—35	20—30	80—100
50—55	70	30—35	60	50—55	50—55	65
30	—	60*(при 100 °С)	15	180 (при 20 °С)	60	24
100 (при 220 °С)	—	—	90	75	150 (при 220 °С)	70 (на алюминии)
50	≥60	80—120	60	50	50	50
25	≥25	30—50 (при 180 °С)	30	25	25	—
25	≥35	60—80	35	25	25	—
1 · 10 ¹³	≥1 · 10 ¹⁴	4 · 10 ¹⁴	1 · 10 ¹³	1 · 10 ¹³	1 · 10 ¹³	1 · 10 ¹³
1 · 10 ¹¹	≥1 · 10 ¹⁰	—	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹¹	—
1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹²	2 · 10 ¹⁴	—	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹¹

Сравнивая непрерывный процесс производства лаков с периодическим, можно отметить следующие преимущества непрерывного процесса:

1) мощность оборудования возрастает более чем в 10 раз; при получении лаков по непрерывной схеме достигается производительность более 100 кг/ч, что в пересчете на кубатуру здания составляет около 2 м³ на 1 т вырабатываемого лака в год;

2) в 10 раз возрастает производительность труда — технологическую нитку может обслуживать один человек в смену; таким образом, производство лака на одного работающего в этом случае превышает 40 т/год;

3) за счет снижения потерь сырья и полупродуктов значительно уменьшаются расходные коэффициенты;

4) непрерывный процесс легко управляем, поэтому его можно полностью автоматизировать.

Все эти преимущества позволяют в полтора-два раза снизить себестоимость лаков при непрерывном процессе производства.

Полидиметилфенилсилоксановые и полиметилфенилсилоксановые лаки представляют собой прозрачные жидкости от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Они растворимы в толуоле, бензоле, ксилоле и других неполярных органических растворителях, но нерастворимы в воде и спиртах.

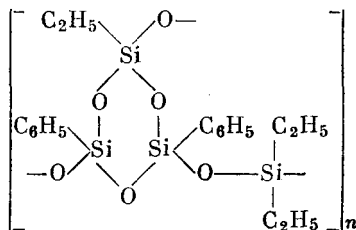
Свойства этих лаков зависят прежде всего от исходных мономеров. Как отмечалось выше, в производстве лаков используются как дифункциональные мономеры (например, диметил- или метилфенилтрихлорсилан), так и трифункциональные (метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан и др.). Увеличение содержания дифункционального мономера в смеси органохлорсиланов обеспечивает большую эластичность лаковой пленки, но при этом снижаются ее твердость и время перехода лака в неплавкое и нерастворимое состояние. Увеличение количества трифункционального мономера (фенилтрихлорсилана) в смеси повышает термостойкость и блеск пленки, но при этом время перехода лака в неплавкое и нерастворимое состояние значительно увеличивается по сравнению с лаками, содержащими метилсилесквioxановые звенья.

Полидиметилфенилсилоксановые и полиметилфенилсилоксановые лаки широко применяются в электротехнической промышленности. Некоторые из них (например, лаки на основе метил- и фенилтрихлорсиланов) в определенных условиях могут быть использованы в качестве связующих для прессматериалов, однако обычно для перевода этих лаков в неплавкое и нерастворимое состояние требуется длительное нагревание, и поэтому для получения слоистых пластиков они практически непригодны.

Основные свойства некоторых электроизоляционных полиметилфенилсилоксановых и полидиметилфенилсилоксановых лаков марки К приведены в табл. 36.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИДИЭТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

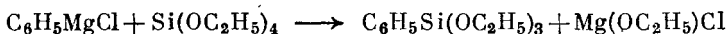
Полидиэтилфенилсилоксаны получают согидролизом фенил- и этил-этоксисиланов, синтезируемых методом Гриньяра. Они являются высокомолекулярными веществами такого строения:



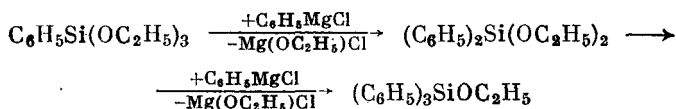
Растворяя полидиэтилфенилсилоксаны в толуоле, бензине или смеси бензина со скипидаром, получают полидиэтилфенилсилоксановые лаки, различающиеся не только по типу применяемого растворителя, но и по соотношению фенилсилокси- и этилсилоксизвеньев в полимере.

Процесс производства полидиэтилфенилсилоксановых лаков состоит из трех основных стадий: синтеза фенилэтоксисиланов и этилэтоксисиланов; согидролиза фенил- и этилэтоксисиланов; отгонки растворителя и приготовления лака.

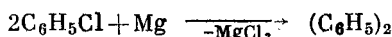
Синтез фенилэтоксисиланов осуществляется реакцией Гриньяра при мольном соотношении $Mg : (C_2H_5O)_4Si$, равном 1 : 1. Сначала хлорбензол взаимодействует с металлическим магнием с образованием фенилмагнийхлорида. Затем происходит фенилирование тетраэтоксисилана:



Однако реакция между фенилмагниихлоридом и тетраэтоксисиланом не проходит однозначно, и наряду с фенилтриэтоксисиланом образуются также дифенилдиэтоксисилан и трифенилэтоксисилан:

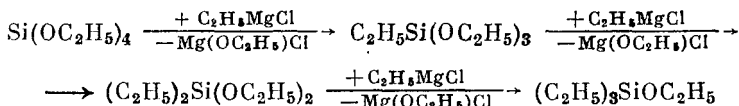


Кроме фенилэтоксисиланов при реакции Гриньяра может образоваться и дифенил:

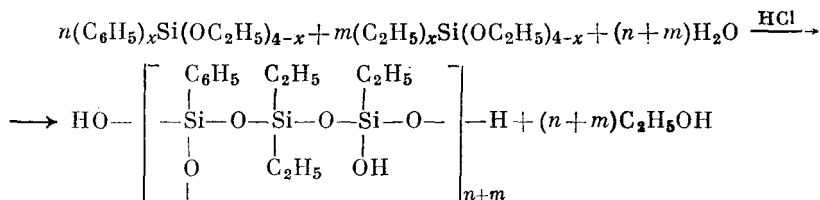


Синтез этилэтоксисиланов также осуществляется реакцией Гриньяра, но при мольном соотношении магния к тетраэтоксисилану от 1,7 : 1 до 2 : 1. Сначала хлористый этил взаимодействует с магнием.

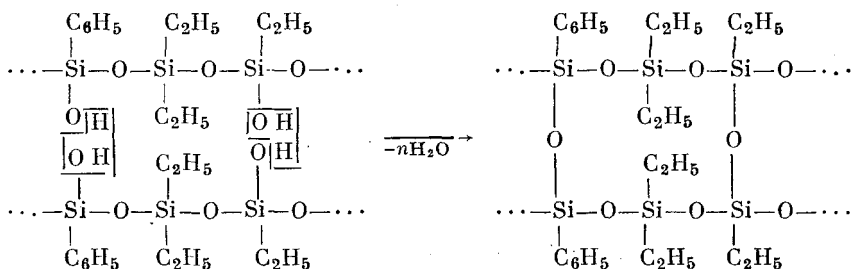
Затем при реакции образовавшегося этилмагнийхлорида с тетраэтоксисиланом получается смесь этилтриэтокси-, диэтилдиэтокси- и триэтилэтоксисиланов:



Согидролиз фенил- и этилэтоксисиланов проводится в кислой среде и приводит к образованию полигидроксисилоксана



а этоксимагнийхлорид под действием соляной кислоты разлагается. Образовавшийся силанол подвергают конденсации. Процесс проводится при 180—200 °С и идет с образованием высокомолекулярного полидиэтилфенилсилоксана. При этом происходит как межмолекулярная конденсация за счет гидроксильных групп



так и окислительная конденсация, протекающая с отрывом этильных групп и приводящая к образованию высокомолекулярного разветвленного полимера, включающего фрагменты лестничной структуры.

Принципиальная технологическая схема производства полидиэтилфенилсилоксанового лака приведена на рис. 84.

Реакционные смеси для синтеза фенил- и этилэтоксисиланов готовят соответственно в смесителях 29 и 12. В смеситель 29 из мерников-дозаторов 19, 20, 21 и 22 подают соответственно хлорбензол, тетраэтоксисилан, бромистый этил и диэтиловый эфир. Бромистый этил является активатором реакции Гриньяра (его берут в количестве 3% от реакционной смеси), а диэтиловый эфир — катализатором (его расход 0,5% от количества реакционной смеси). Смесь перемешивают в течение 1—1,5 ч, после чего определяют

содержание в ней компонентов. Готовую смесь насосом подают в мерник-дозатор 23. В смеситель 12 из мерников-дозаторов 1, 2 и 3 поступают соответственно толуол, хлористый этил и тетраэтоксисилан. Смесь охлаждают рассолом, перемешивают в течение 1—1,5 ч и определяют содержание компонентов. Эту смесь насосом подают в мерник-дозатор 4.

Синтез фенилэтоксисиланов ведут в реакторе 30, куда загружают магниевую стружку, а через мерник-дозатор 23 подают небольшое

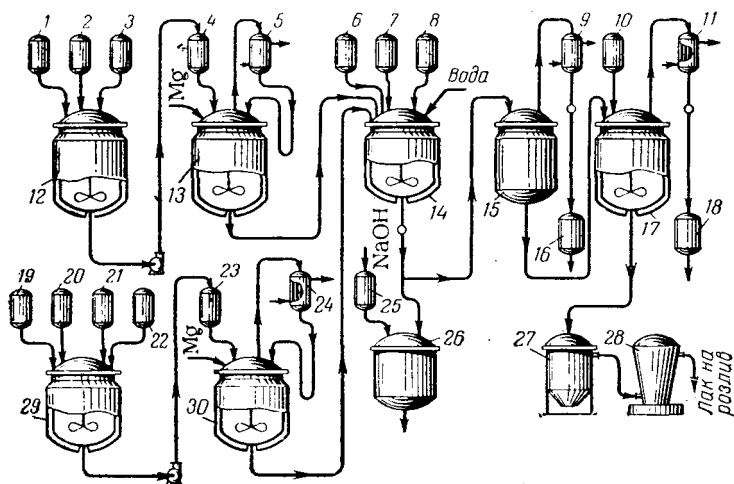


Рис. 84. Схема производства полидиэтилфенилсилоксанового лака:

1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 19, 20, 21, 22, 23, 25 — мерники; 5, 9, 11, 24 — холодильники; 12, 29 — смесители; 13, 30 — реакторы; 14 — гидролизер; 15 — отгонный куб; 16, 18 — приемники; 17 — аппарат для конденсации; 26 — нейтрализатор; 27 — отстойник; 28 — уль-трацентрифуга.

количество реакционной смеси. Реактор нагревают до 130 °С, подавая в рубашку пар; затем подачу пара прекращают и из мерника 23 подают еще немного реакционной смеси для «вызова» реакции. За счет экзотермичности процесса температура в аппарате самопроизвольно повышается до 150—180 °С (начало реакции). Если реакция не начинается, подают дополнительное количество реакционной смеси. После этого в реактор при 140 °С начинают равномерно подавать смесь из мерника-дозатора 23 с такой скоростью, чтобы в аппарате сохранялась температура 140—160 °С.

По окончании загрузки реакционной смеси массу в реакторе выдерживают при 150—160 °С в течение 6—8 ч и определяют содержание фенилэтоксисиланов. Содержание фенилэтоксисиланов (в пересчете на фенилтриэтоксисилан) должно быть не менее 65%. По окончании синтеза реакционную смесь охлаждают до 40—60 °С,

подавая воду в рубашку аппарата. Охлажденная смесь фенилэтоксисиланов, так называемая *фенильная паста*, направляется в гидролизер 14 на согидролиз.

Синтез этилэтоксисиланов осуществляется в реакторе 13. В него загружают магний в виде стружки и, подавая пар в рубашку, нагревают аппарат до 40—50 °С. Из мерника-дозатора 4 в реактор подают немного реакционной смеси для «вызова» реакции. За счет экзотермичности процесса температура в аппарате самопроизвольно повышается до 90—110 °С, что указывает на начало реакции. После этого реакционную массу охлаждают до 45—50 °С и при этой температуре равномерно вводят остальное количество смеси с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не превышала 50 °С.

После ввода всей смеси в реакционной массе определяют содержание непрореагировавшего хлористого этила, которого не должно быть более 4%. Если содержание хлористого этила превышает 4%, реакционную массу выдерживают при 45—50 °С еще 1,5—2 ч и повторно анализируют. При положительном анализе нагревают содержимое реактора в течение 3 ч до 100 °С и при этой температуре выдерживают массу 1,5—2 ч. Образовавшуюся смесь этилэтоксисиланов, так называемую *этильную пасту*, охлаждают до 60 °С и подают в гидролизер 14 на согидролиз.

В гидролизер сначала из мерников 6 и 7 подают соответственно толуол и бутиловый спирт, а затем из аппаратов 30 и 13 — фенильную и этильную пасту. После этого массу в гидролизере перемешивают в течение 30 мин. Температура во время ввода фенил- и этилэтоксисиланов и при перемешивании не должна превышать 40 °С. Далее из мерника 8 равномерно подают 25—30%-ную соляную кислоту при 40 °С. Реакционную массу подогревают до 60—70 °С и при этой температуре в гидролизер дают воду. После подачи необходимого количества воды массу в гидролизере отстаивают в течение 0,5—1 ч и определяют кислотность водного слоя. Кислотность не должна быть меньше 20 г HCl/л; если кислотность ниже этой величины, добавляют кислоту из мерника 8.

Для получения полидиэтилфенилсилоксановых лаков вместо этильной пасты можно подавать в гидролизер смесь диэтилдихлорсилана и этилтрихлорсилана. В этом случае нет необходимости подавать соляную кислоту в реакционную массу, так как при согидролизе фенильной пасты с этилхлорсиланами образуется хлористый водород, который растворяется в воде.

При отстаивании реакционной массы смесь расслаивается. Нижний, водно-кислотный слой через смотровой фонарь сливают в нейтрализатор 26, куда из мерника 25 предварительно заливают 40%-ный раствор едкого натра.

Нейтрализованный водно-толуольный раствор, содержащий этиловый и бутиловый спирты (гидразит), может быть использован в качестве растворителя в производстве кремнийорганических гидрофобизирующих жидкостей — полиорганогидридсилоксанов и органосилоксанатов натрия.

Верхний слой — раствор продукта согидролиза в толуоле — несколько раз промывают в гидролизере теплой водой (50—60 °С) до pH 6—7. Нейтральный раствор силанола поступает в отгонный куб 15, где его подогревают паром до 60—80 °С и дополнительно отстаивают в течение 2 ч для отделения остатков воды. После этого температуру в кубе повышают до 130 °С и отгоняют растворитель. Пары его конденсируются в холодильнике 9 и собираются в приемнике 16 (растворитель — смесь бутилового спирта с толуолом — может быть снова использован на стадии гидролиза вместо толуола).

Растворитель отгоняют до достижения $85 \pm 5\%$ -ной концентрации силанола. Затем продукт охлаждают до 50—60 °С и подают из куба в аппарат 17 для конденсации.

После подачи силанола включают обогрев аппарата и ведут дальнейшую отгонку растворителя при подаче воздуха через барботер со скоростью 3 м³/ч при 150 °С. Пары растворителя конденсируются в холодильнике 11 и поступают в приемник 18. Одновременно с отгонкой растворителя протекает и конденсация силанола. По мере отгонки растворителя температуру в аппарате 17 постепенно

Таблица 37. Основные свойства электронизоляционных полидиэтилфенилсилоксановых лаков ЭФ

Показатели	ЭФ-1	ЭФ-3БСУ	ЭФ-5Б	ЭФ-5Т
Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, сек	15—70	15—70	15—70	15—70
Содержание нелетучих, %, не менее	40	40	40	40
Продолжительность высыхания лаковой пленки на меди при 200 °С, ч, не более	1	2	2	2
Термоэластичность лаковой пленки на меди при 200 °С, ч, не менее	—	40	20	20
Электрическая прочность лаковой пленки после запечки * при 200 °С, кВ/мм, не менее				
при 20 ± 5 °С	65	65	65	65
при 200 ± 2 °С	25	25	25	25
после 24 ч при 95 ± 3%-ной относительной влажности	25	25	25	25
Удельное объемное электрическое сопротивление лаковой пленки после запечки * при 200 °С, ом·см, не менее				
при 20 ± 5 °С	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴
при 200 ± 2 °С	1·10 ¹²	1·10 ¹²	1·10 ¹²	1·10 ¹²
после 24 ч при 95 ± 3%-ной относительной влажности	1·10 ¹²	1·10 ¹²	1·10 ¹²	1·10 ¹²

* Для лака ЭФ-1 после 1 ч, для лаков ЭФ-3БСУ, ЭФ-5Б и ЭФ-5Т после 6 ч.

повышают до 170—200 °С, а скорость подачи воздуха увеличивают до 30 м³/ч. Периодически отбирают пробы для определения вязкости и времени полимеризации полимера. По окончании конденсации подачу воздуха прекращают, из мерника 10 подают необходимое количество растворителя и затем массу охлаждают до 60 °С. Раствор (лак) перемешивают и определяют содержание полимера в лаке, которое должно быть равно 50—70%. Из аппарата 17 лак поступает в отстойник 27, где отделяется от механических примесей, и затем на ультрацентрифугу 28. Очищенный и осветленный лак направляют на розлив и маркировку.

Полидиэтилфенилсилоксановые лаки представляют собой растворы диэтилфенилсилоксанового полимера в бензине, толуоле или смеси бензина со скипидаром. Это — жидкости от желтого до коричневого цвета. Лаки теплостойки, и их можно применять для изготовления электроизоляционных материалов, работающих при температурах до 180 °С и повышенной влажности. Теплостойкая изоляция на основе полидиэтилфенилсилоксановых лаков находит большое применение в электродвигателях, в роторах турбогенераторов и т. д.

Основные свойства некоторых электроизоляционных полидиэтилфенилсилоксановых лаков марки ЭФ приведены в таблице 37.

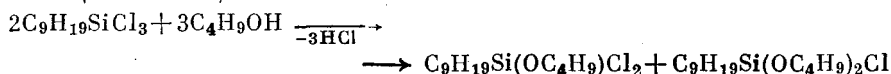
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЛКИЛСИЛОКСАНОВ С ВЫСШИМИ АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ У АТОМА КРЕМНИЯ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Полналкилсилоксаны с высшими алкильными радикалами (C₄ и выше) эффективно устраняют образование пор и пузырьков при пропитке обмоток электрических машин полиорганосилоксановыми лаками. В частности, хорошими добавками к полиорганосилоксановым лакам являются политексил-, полигептил- и полинонилсилоксановые лаки.

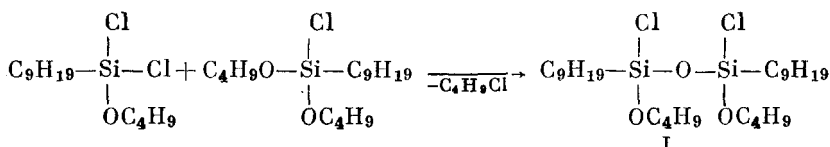
Для получения таких полиалкилсилоксанов осуществляют взаимодействие алкилтрихлорсиланов со спиртами и последующую гидролитическую поликонденсацию полученных продуктов.

Например, для синтеза полинонилсилоксана проводят гидролиз частично этерифицированного нонилтрихлорсилана и последующую поликонденсацию продукта гидролиза. Процесс производства состоит из двух основных стадий: частичной этерификации нонилтрихлорсилана и гидролиза полученного продукта; отгонки растворителя и приготовления лака.

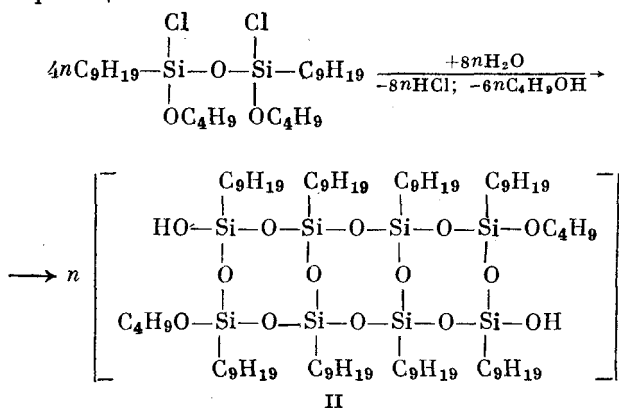
Частичная этерификация нонилтрихлорсилана бутиловым спиртом осуществляется при 75—80 °С и мольном соотношении исходных веществ 1 : 1,5:



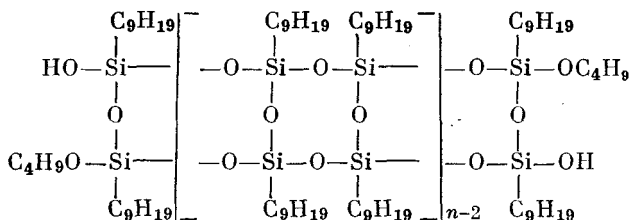
Образующиеся частично этерифицированные продукты при температуре синтеза, по-видимому, частично конденсируются с образованием бис-(нонилбутоксихлор)-дисилоксана I:



Гидролиз частично этерифицированного продукта I водой протекает по реакции:



Затем гидролизованный продукт II при термической поликонденсации превращается в полинонилсилоксан лестничного строения:



Принципиальная технологическая схема производства полинонилсилоксанового лака приведена на рис. 85. Основным узлом схемы является колонна 3 распылительного типа, состоящая из пяти царг (секций) диаметром до 150 мм и двух царг диаметром 250—300 мм, снабженных смотровыми фонарями. Царги изнутри футерованы фторопластом. Обогрев колонны можно осуществлять, подавая горячую воду или пар в рубашки царг. В колонне протекают и этерификация ноилтрихлорсилана, и гидролиз этерифицированного продукта.

Для проведения процесса этерификации сначала готовят смесь нонилтрихлорсилана с толуолом в смесителе 9 в весовом отношении 1 : 1,8. Для этого из мерника 7 в смеситель подают толуол, часть которого сливается в колонну 3 для заполнения ее на 2/3 высоты. Потом из мерника 8 в смеситель загружают нонилтрихлорсилан, включают мешалку и перемешивают смесь 15—20 мин. В мерник 1 из емкости 4 перекачивают бутиловый спирт. В рубашки царг

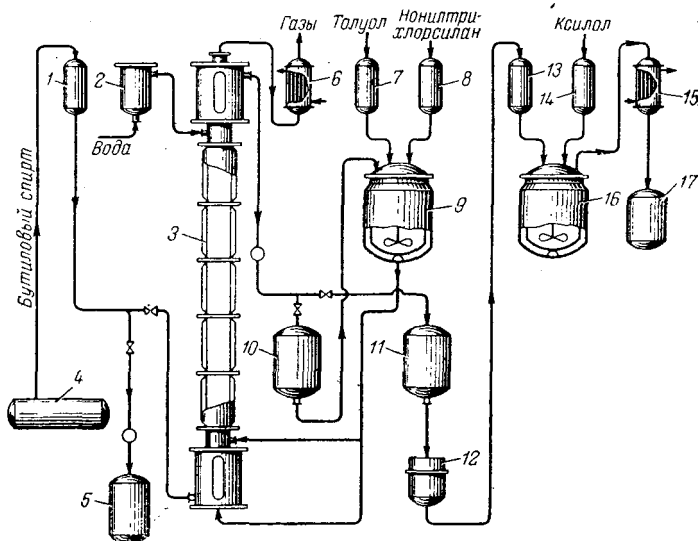


Рис. 85. Схема производства полинонилсилоксанового лака:

1, 7, 8, 13, 14 — мерники; 2 — бойлер-смеситель; 3 — секционная колонна; 4 — емкость; 5, 10, 11 — сборники; 6, 15 — холодильники; 9 — смеситель; 12 — нутч-фильтр; 16 — реактор; 17 — приемник.

колонны 3 дают пар и по достижении температуры в колонне 75—80 °C начинают подавать раствор нонилтрихлорсилана в толуоле из смесителя 9 и бутиловый спирт из мерника 1 через фторопластовые форсунки, расположенные внизу колонны 3. Раствор нонилтрихлорсилана подают со скоростью 10—15 л/ч, а бутиловый спирт со скоростью 1,9—2,8 л/ч (в зависимости от диаметра и высоты колонны), что соответствует мольному соотношению 1 : 1,5. Продукт частичной этерификации непрерывно отводится с верха колонны через смотровой фонарь в сборник 10.

В ходе процесса этерификации определяют содержание бутоксильных групп в реакционной смеси. Если содержание бутоксильных групп меньше 40%, скорость подачи бутилового спирта увеличивают до 2,4—3,3 л/ч, что соответствует мольному соотношению 1 : 2.

Гидролиз осуществляется в той же колонне 3. Этерифицированный продукт из сборника 10 азотом (0,7 ат) перекачивается в смеситель 9. Перед началом гидролиза колонну заполняют на 2/3 вы-

соты этерифицированным продуктом из смесителя, а в рубашки царг дают пар с таким расчетом, чтобы во время гидролиза температура в колонне сохранялась на уровне 75—80 °С. По достижении этой температуры начинают непрерывную подачу этерифицированного продукта, который вводят в нижнюю часть первой царги, и горячей воды, подаваемой из бойлера-смесителя 2 в верхнюю часть колонны. Продукт гидролиза непрерывно отводится с верха колонны через смотровой фонарь в сборник 11, а образовавшаяся при гидролизе вода с низа колонны уходит через смотровой фонарь в сборник 5.

Скорость подачи воды в колонну 3 равна 55—110 л/ч, а этерифицированного продукта — от 5,5 до 10,5 л/ч (в зависимости от диаметра и высоты колонны), что соответствует весовому соотношению 1 : 10. В ходе гидролиза определяют содержание хлора, бутоксильных и гидроксильных групп в реакционной массе и pH промывной воды. В готовом продукте содержание хлора не должно быть более 2%, бутоксильных групп не более 15%, гидроксильных групп не более 3%. Если содержание хлора выше нормы, продукт подвергают повторному гидролизу.

При положительных анализах продукт из сборника 11 фильтруют на нутч-филт্রে 12 и направляют в мерник 13. Отгонка растворителя и поликонденсация продукта гидролиза осуществляются в реакторе 16, представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат с рубашкой, мешалкой и прямым холодильником 15. В реактор из мерника 13 самотеком сливается раствор продукта гидролиза в толуоле; включают мешалку, нагревают массу в реакторе до 120—130 °С и отгоняют смесь толуола с бутиловым спиртом, собирая растворитель в приемник 17. По окончании отгонки температуру в реакторе за 1,5—2 ч повышают до 250 °С и при 250—260 °С и непрерывном перемешивании проводят реакцию поликонденсации. Отгоняемые в процессе поликонденсации бутиловый спирт, вода и частично толуол конденсируются в холодильнике 15 и собираются в приемнике 17. После 3—4 ч поликонденсации содержимое реактора охлаждают до 60 °С и анализируют.

Готовым продуктом является полинонилсилоксан, содержащий не более 1% гидроксильных групп и не менее 2,5% бутоксильных групп; хлора быть не должно. В случае присутствия хлора и при содержании гидроксильных групп более 1% процесс поликонденсации следует продолжать еще 1,5—2 ч при 250—260 °С. Общее количество отогнанного растворителя и летучих веществ в процессах отгонки и поликонденсации составляет 60—70%.

Лак готовят в том же реакторе 16. При работающей мешалке из мерника 14 в реактор самотеком сливается ксилол до получения 50%-ного раствора лака. Раствор перемешивают в течение 1,5—2 ч при температуре около 100 °С для получения однородной массы.

Полинонилсилоксановый лак представляет собой однородную прозрачную жидкость от светло-желтого до коричневого цвета; лак должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

Содержание, %

бутоксильных групп, не менее	2,5
гидроксильных групп, не более	1,0
хлора	Отсутствие
сухого остатка	50 ± 1
Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек	10—12
Наличие механических примесей . .	Отсутствие

Полинонилсилоксан используется в качестве модифицирующей добавки для кремнийорганических лаков.

Аналогично полинонилсилоксановому лаку могут быть получены полигексил-, полигептил- и другие полиалкилсилоксановые лаки с высшими радикалами у атома кремния.

Л и т е р а т у р а

А н д р и а н о в К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М. Изд. АН СССР, 1962. См. с. 106—184, 202—236.

Глава 11

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

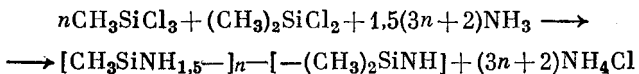
Полиорганосилазаны находят в последнее время все возрастающее применение. До последнего времени из-за малой гидролитической стабильности (в кислой и нейтральной средах) соединений, содержащих связь кремний—азот, возможность их практического применения вызывала сомнения. Однако именно легкая гидролизуемость и химическая активность связи Si—N в полиорганосилазанах и предопределили затем их применение в промышленности. Оказалось, что полиорганосилазаны при выдерживании на воздухе даже при комнатной температуре подвергаются гидролизу с заменой 80—85% силазановых связей (Si—N—Si) силоксановыми (Si—O—Si). Вероятно, вследствие высокой газопроницаемости силоксановой пленки выделяющийся при гидролизе аммиак удаляется из системы без нарушения целостности пленки даже при значительной ее толщине (1—2 мм). Образующиеся при гидролизе полиорганосилазанов *полиорганосилазоксаны*, т. е. полимеры, содержащие наряду со связями Si—N и связи Si—O, стабильны и обладают высокими физико-механическими показателями и хорошей адгезией к различным материалам.

В настоящее время полиорганосилазаны нашли применение для пропитки стеклянных тканей и получения пластиков; они могут быть применены также в качестве отвердителей эпоксидных и эпоксикремнийорганических полимеров.

Полиорганосилазаны получают аммонолизом или соаммонолизом различных органохлорсиланов и последующей поликонденсацией продуктов аммонолиза.

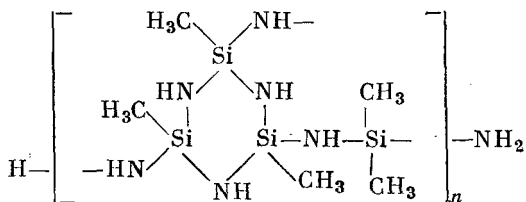
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛДИМЕТИЛСИЛАЗАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Синтез полиметилдиметилсилазанов основан на реакции соаммонолиза смеси метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, взятых в мольном отношении 3 : 1, газообразным аммиаком в растворе толуола:



После проведения соаммонолиза для получения лака нужной концентрации (50—80%-ный лак, в зависимости от требуемой марки)

нужно отогнать толуол от образующегося продукта. Отгонка толуола сопровождается поликонденсацией продукта соаммонолиза с образованием полиметилдиметилсилазана такого строения:



Процесс производства состоит из двух основных стадий: соаммонолиза метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана и получения лака нужной концентрации. Принципиальная технологическая схема производства полиметилдиметилсилазановых лаков приведена на рис. 86.

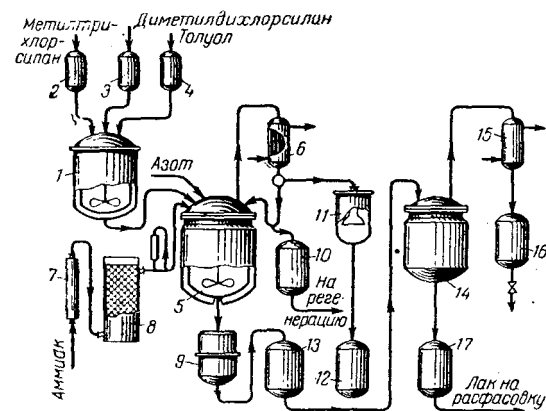


Рис. 86. Схема производства полиметилдиметилсилазановых лаков:

1 — смеситель; 2, 3, 4 — мерники; 5 — реактор; 6, 15 — холодильники; 7 — испаритель; 8 — осушительная колонна; 9 — нутч-фильтр; 10, 12, 13, 17 — сборники; 11 — ловушка; 14 — отгонный куб; 16 — приемник.

взрывоопасной смеси аммиака с воздухом всю систему продувают азотом. В обратный холодильник дают рассол, из смесителя в реактор перекачивают реакционную смесь, в рубашку аппарата дают воду. Включают мешалку и через барботер начинают подавать в реактор газообразный аммиак с такой скоростью, чтобы температура в аппарате не поднималась выше 25° С. Для получения газообразного аммиака жидкий аммиак дросселируют до избыточного давления 0,7 ат и нагревают в испарителе 7, обогреваемом горячей водой. После испарителя

В смеситель 1 подают в нужном соотношении метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан и толуол. Смесь перемешивают 30 мин и перекачивают азотом (0,7 ат) в реактор 5. Реактор представляет собой эмалированный аппарат с мешалкой, обратным холодильником 6, паро-водяной рубашкой и барботером для подачи аммиака. Перед началом синтеза во избежание обра-

газообразный аммиак проходит осушительную колонну 8, заполненную твердой щелочью, и через ротаметр подается в реактор на соаммонолиз. Через 15—20 ч подачу аммиака прекращают и отбирают пробу из реактора.

Пробу отбирают в специальные, герметично закрытые металлические пробоотборники, отфильтровывают ее от хлорида аммония и через фильтрат пропускают газообразный аммиак. Реакция считается законченной, если при пропускании аммиака не выпадает осадок хлористого аммония. В случае выпадения осадка аммонолиз продолжают и через 1—2 ч вновь отбирают пробу.

На этом процесс соаммонолиза заканчивают. Не вступивший в реакцию аммиак с примесью толуола поступает в обратный холодильник 6; там пары толуола конденсируются и собираются в сборнике 10. Толуол может быть вновь использован в производстве. Аммиак из холодильника 6 поступает в водяную ловушку 11, откуда аммиачная вода сливается в сборник 12, а из него азотом (0,7 ат) передавливается в отделение очистки сточных вод.

По окончании процесса соаммонолиза продукт фильтруют через нутч-фильтр 9 с фильтровальной бумагой, бязью и стеклянной тканью. При избыточном давлении до 2 ат раствор отфильтровывается от осадка хлористого аммония и поступает в сборник 13, откуда он передавливается в отгонный куб 14.

Осадок хлористого аммония может быть отделен не только фильтрованием но и обработкой реакционной смеси водным раствором щелочи в самом реакторе 5 при перемешивании. В этом случае хлористый аммоний взаимодействует с раствором едкого натра, а образовавшийся раствор поваренной соли легко отделяется от продукта реакции путем отстаивания смеси.

При таком способе отделения осадка повышается выход полимера, увеличивается его молекулярный вес и снижается содержание активного водорода в нем. Это, по-видимому, объясняется тем, что при обработке продукта соаммонолиза щелочью гидролизуются в основном аминогруппы, находящиеся на концах полимерной цепи, а силазановые связи практически не затрагиваются. Кроме того, при описанном способе отделения осадка необходимость в стадии фильтрования продукта соаммонолиза, естественно, отпадает.

Отгонка толуола от продукта соаммонолиза проводится в эмалированном кубе 14, снабженном паро-водяной рубашкой, холодильником 15 и приемником 16. Отгонку ведут при 110—115 °C до содержания сухого остатка 50—80% (в зависимости от марки лака). Готовый продукт — полиметилдиметилсилазановый лак — при 20—30 °C выгружают из куба в сборник 17.

Полиметилдиметилсилазановый лак образует на различных подложках блестящую пленку. При выдерживании пленки на воздухе за счет влаги воздуха большая часть силазановых связей заменяется силоксановыми связями, что повышает стабильность продукта.

Технический полиметилдиметилсилазановый лак должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид лака	Жидкость, бесцветная или до темно-желтого цвета. Допускается наличие белого кристаллического осадка
Сухой остаток, %	50—80
Внешний вид лаковой пленки	Прозрачная, бесцветная, блестящая, без оспин и подтеков
Продолжительность высыхания пленки при $20 \pm 5^\circ\text{C}$, ч, не более	5
Твердость пленки при $200 \pm 5^\circ\text{C}$, ч, не менее	0,6
Теплостойкость пленки при $200 \pm 5^\circ\text{C}$, ч, не менее	10

Ниже приведены диэлектрические показатели полиметилдиметилсилазановой пленки, высушенной в течение 24 ч при комнатной температуре (измерения при 20 и 200°C):

	При 20°C	При 200°C
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц	0,0028	0,0042
Диэлектрическая проницаемость	3,9	4,1
То же, после действия 98%-ной относительной влажности	3,7	—
Электрическая прочность, кВ/мм	121,0	104,0
То же, после действия 98%-ной относительной влажности	76,0	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	$1,8 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{11}$
То же, после действия 98%-ной относительной влажности	$2,5 \cdot 10^{12}$	—

Полиметилдиметилсилазановый лак может применяться в качестве пропиточного материала для стеклянной ткани и стеклопластиков с целью придания им гидрофобных и диэлектрических свойств, в качестве отвердителя эпоксидных полимеров и эпоксидно-кремнийорганических полимерных композиций, а также как влагостойкое защитное покрытие для упрочненного силикатного стекла.

Аналогично, соаммонолизом смеси диметилдихлорсилана и винилтрихлорсилана может быть получен полидиметилвинилсилазановый лак, обладающий сравнительно высокой адгезией к металлам, стеклу и резине на основе кремнийорганических эластомеров; этот лак может быть использован также для создания клеевых композиций. Соаммонолизом смеси диметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана получают полидиметилфенилсилазановый лак, который может быть использован как отвердитель эпоксидных полимеров.

Глава 12

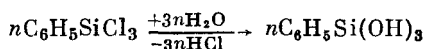
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ И ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Полиэлементоорганосилоксаны были впервые получены в СССР в 1947 г. (К. А. Андрианов). Было установлено, что введение других элементов (например, алюминия, титана, бора) в силоксановую цепь оказывает существенное влияние на свойства полимеров.

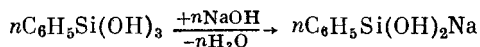
В настоящее время осуществлен промышленный синтез полиалюмоорганосилоксанов и полтитанорганосилоксанов. Эти полимеры нашли применение в качестве связующих для получения теплостойких пластических масс и слоистых пластиков и отвердителей органических и кремнийорганических полимеров, а также как модификаторы различных полимеров. Интересны они и как пленкообразователи, используемые для точного литья металлов. Исследования в области синтеза и изучения свойств полиэлементоорганосилоксанов, несомненно, приведут к дальнейшему расширению промышленного производства этих полимеров.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЛЮМОФЕНИЛСИЛОКСАНА И ЛАКА НА ЕГО ОСНОВЕ

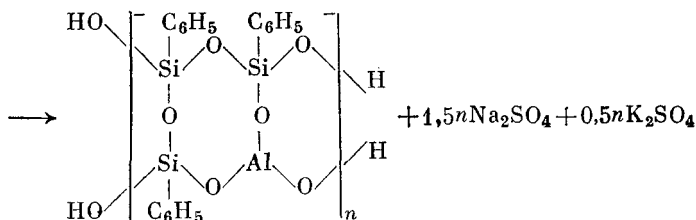
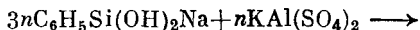
Синтез полиалюмофенилсилоксана заключается в гидролизе фенилтрихлорсилана



взаимодействии продукта гидролиза со щелочью с целью получения фенилдитгидроксисиланолата натрия



и реакции обменного разложения фенилдитгидроксисиланолата натрия алюмокалиевыми квасцами:



Вместо алюмокалиевых квасцов может быть использован сульфат алюминия.

Производство полиалюмофенилсилоксана и лака на его основе состоит из трех основных стадий: гидролиза фенилтрихлорсилана; обработки продуктов гидролиза щелочью и получения полиалюмофенилсилоксанового лака. Принципиальная технологическая схема производства полиалюмофенилсилоксанового лака приведена на рис. 87.

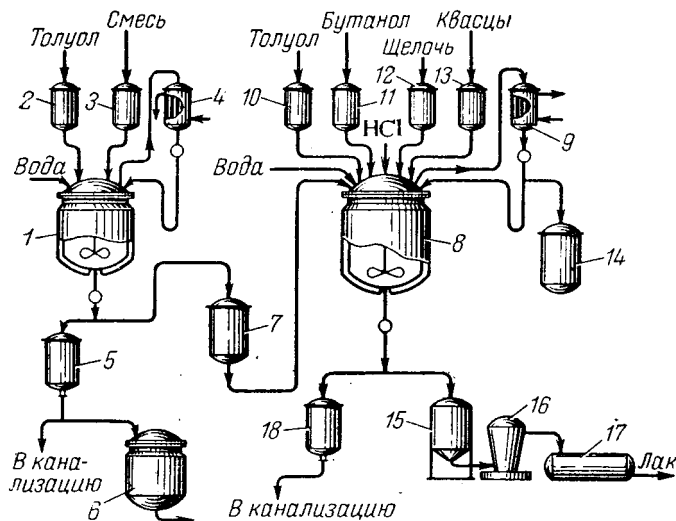


Рис. 87. Схема производства полиалюмофенилсилоксанового лака:

1 — гидролизер; 2, 3, 7, 10, 11, 12, 13 — мерники; 4, 9 — холодильники; 5, 14, 18 — сборники; 6 — отстойный куб; 8 — реактор; 15 — отстойник; 16 — ультрацентрифуга; 17 — емкость.

Гидролиз толуольного раствора фенилтрихлорсилана осуществляется в гидролизере 1, представляющем собой эмалированный аппарат с паро-водяной рубашкой и мешалкой. Сначала в гидролизер подают воду и толуол из мерника 2. В рубашку аппарата и холодильник 4 тоже дают воду, затем включают мешалку и из мерника-дозатора 3 по барботеру под слой жидкости вводят заранее приготовленную смесь фенилтрихлорсилана и толуола с такой скоростью, чтобы температура в гидролизере не поднималась выше 40 °С. Температуру при гидролизе регулируют скоростью ввода реакционной смеси и подачей охлаждающей воды в рубашку. После ввода всей смеси содержимое гидролизера перемешивают еще 30—40 мин. Затем продукт гидролиза — раствор силанола в толуоле — отстаивают от воды в течение 1,5—2 ч. Нижний, водный слой через смотровой фонарь сливается в сборник 5, а продукт гидролиза промывают в гидролизере теплой водой (~40 °С) до нейтральной реак-

ции. Образующиеся при промывках воды также сливаются в сборник 5. Жидкость в сборнике 5 отстаивают, а затем вакуумом загружают в отгонный куб 6 и вновь используют в производстве. Полученный нейтральный раствор продукта гидролиза подогревают паром, подаваемым в рубашку гидролизера, и при 60—80 °С отстаивают от неотделившейся влаги в течение 2—3 ч. Осветленный продукт анализируют (содержание сухого остатка должно быть 20—26%) и через весовой мерник 7 направляют в реактор 8.

Реактор представляет собой эмалированный аппарат с пароводяной рубашкой и мешалкой. Процесс производства фенилдигидроксисилолята натрия ведут в бутанольно-толуольной среде при 25—30 °С. По количеству загруженного продукта гидролиза рассчитывают расход остальных компонентов. После загрузки продукта гидролиза в реактор из мерников 10 и 11 самотеком заливаются толуол и бутанол. Соотношение этих растворителей должно быть 1 : 1,4, чтобы в дальнейшем получить 10%-ный раствор силанола. При расчете учитывается количество толуола, находящееся в продукте гидролиза. Загруженную смесь перемешивают в реакторе в течение 30 мин, после чего туда при работающей мешалке из мерника 12 вводят 20%-ный раствор щелочи со скоростью 60 ± 10 л/ч. В процессе реакции образуются фенилдигидроксисилоляты натрия и вода.

Фенилдигидроксисилоляты натрия подогревают до 73—75 °С, подавая пар в рубашку аппарата, и при этой температуре из мерника 13 вводят заранее приготовленный 8—10%-ный раствор алюмокалиевых квасцов со скоростью 50 ± 10 л/ч. После ввода квасцов реакционную массу перемешивают при 73—75 °С еще примерно 2 ч; холодильник 9 при этом работает как обратный. Затем массу охлаждают до 40 °С и отстаивают в течение 1,5—2 ч. Водный слой через смотровой фонарь сливается в сборник 18 и оттуда в канализацию. В полученном полиалюмофенилсилоксане определяют свободную щелочь и нейтрализуют ее 2%-ной соляной кислотой.

Количество 2%-ного раствора соляной кислоты X (в г), необходимое для нейтрализации свободной щелочи в лаке, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{36,46 \cdot A \cdot B!}{40 \cdot 2}$$

где 36,46 — молекулярный вес соляной кислоты;

A — содержание свободной щелочи в лаке, %;

B — количество лака, г;

40 — молекулярный вес NaOH;

2 — концентрация соляной кислоты, %.

В реактор при работающей мешалке порциями вводят рассчитанное количество соляной кислоты и проверяют реакцию среды; она должна быть нейтральной (рН 5,5—7). Нейтральный раствор лака далее отмывают водой при 60 °С от ионов SO_4^{2-} до получения отрицательного анализа с хлористым барием.

Если при водных промывках органический слой плохо отделяется от водного, следует добавлять бутанол. При отмывке ионов SO_4^{2-} нужно иметь в виду, что вода, загружаемая в аппарат 8, может содержать эти ионы. Поэтому конец отмывки следует определять по помутнению водной вытяжки лака в присутствии BaCl_2 (в сравнении с контрольной пробой).

Отгонка растворителя из полиалюмофенилсилоксана осуществляется в том же аппарате 8. Перед отгонкой продукт «осветляют» при 45–50 °С. Отстоявшуюся воду сливают в сборник 18, а из осветленного продукта, после перевода обратного холодильника 9 на прямой, отгоняют смесь толуола с бутанолом при остаточном давлении 600 ± 50 мм рт. ст. Температура отгонки постепенно повышается до 90 °С. Отгонка считается законченной при концентрации смолы в лаке 40–65%. Пары отогнанного растворителя поступают в холодильник 9, охлаждаемый водой, где конденсируются, и собираются в сборнике 14.

По окончании процесса отгонки лак охлаждают, подавая воду в рубашку реактора. Готовый лак анализируют на содержание сухого остатка и щелочи и время желатинизации и, при соответствии этих показателей требованиям технических условий, перекачивают в отстойник 15. После отстаивания лак центрифугируют для окончательного отделения механических примесей и направляют в емкость 17.

Полиалюмофенилсилоксановый лак представляет собой раствор полиалюмофенилсилоксана в смеси толуола с бутанолом. Горючесть, токсичность, температуры кипения и воспламенения, а также пределы взрываемости паров лака в смеси с воздухом зависят в основном от свойств применяемых растворителей.

Лак должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

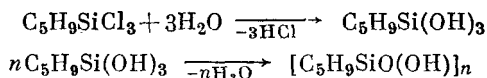
Сухой остаток, %	40–65
Время желатинизации при 200 ± 5 °С, мин, не более	5
Соотношение атомов Si:Al в полимере	От 3:1 до 6:1

Полиалюмофенилсилоксановый лак может применяться в качестве компонента связующего в производстве теплостойких пластических масс и стеклотекстолитов и как отвердитель органических и кремний-органических полимеров.

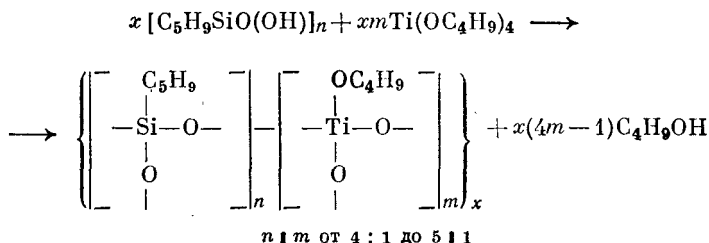
Аналогично полиалюмофенилсилоксановому лаку могут быть получены и другие полиалюмоалкил(арил)силоксановые лаки.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИТИТАНПЕНТЕНИЛСИЛОКСАНА

Синтез полититанпентенилсилоксана идет в две стадии. Первая стадия включает гидролиз пентенилтрихлорсилана и частичную поликонденсацию продукта гидролиза:



На второй стадии проводится реакция гетерофункциональной поликонденсации образующегося на первой стадии полипентенил-гидроксисилоксана и тетрабутоксититана:



Исходное сырье: пентенилтрихлорсилан (т. кип. 158—168 °С; содержание хлора 51,8—52,8%), тетрабутоксититан (т. кип. 179—186 °С при 10 мм рт. ст.; содержание титана 13,8—17,0%), толуол (т. кип. 109,5—111 °С; $d_4^{20}=0,865 \pm 0,003$) и ацетон (т. кип. 56,2 °С; $d_4^{20}=0,7908$).

Производство полититанпентенилсилоксана состоит из двух основных стадий: гидролиза пентенилтрихлорсилана и гетерофункциональной поликонденсации полипентенилгидроксисилоксана и тетрабутоксититана. Принципиальная технологическая схема производства полититанпентенилсилоксана приведена на рис. 88. Гидролиз пентенилтрихлорсилана осуществляется в эмалированном аппарате 5, снабженном мешалкой и паро-водяной рубашкой. В гидролизер загружают расчетное количество воды, из мерника 1 толуол и из мерника 2 ацетон. Включают мешалку и из мерника-дозатора 3 подают заранее приготовленную реакционную смесь пентенилтрихлорсилана и толуола с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 35 °С. После введения всего раствора пентенилтрихлорсилана смесь при 20—30 °С перемешивают еще 1 ч. Затем смесь отстаивают при выключенной мешалке и расслаивают. Нижний, водный слой отделяют и через смотровой фонарь сливают в сборник 6, а верхний (раствор продукта гидролиза) промывают теплой водой (~40 °С) до нейтральной

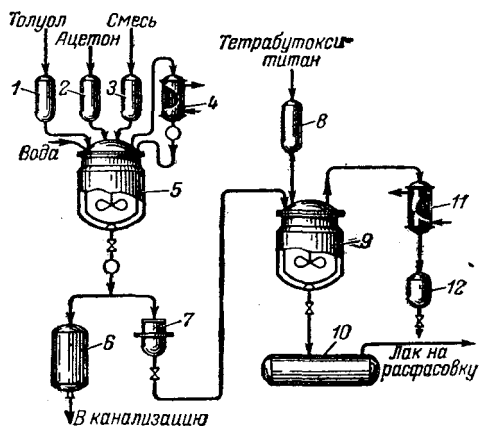


Рис. 88. Схема производства полититанпентенилсилоксана:

1, 2, 3, 8 — мерники; 4, 11 — холодильники; 5 — гидролизер; 6, 12 — сборники; 7 — нутч-фильтр; 9 — вакуум-отгонный куб; 10 — емкость.

реакции (рН 6—7). Нейтральный продукт гидролиза через смотровой фонарь поступает далее на нутч-фильтр 7.

Отфильтрованный раствор из нутч-фильтра поступает в вакуум-отгонный куб 9. В кубе создают остаточное давление 10—20 мм рт. ст. и при температуре не выше 50 °С отгоняют растворитель (смесь толуола с ацетоном). Отгонку ведут до 85—90%-ной концентрации полимера и контролируют по сухому остатку. Одновременно с отгонкой растворителя происходит и частичная конденсация продукта гидролиза с образованием полипентенилгидроксисилоксана. В конце отгонки определяют содержание гидроксильных групп в полипентенилгидроксисилоксане; оно не должно быть менее 7%. Отгоняемая смесь толуола с ацетоном конденсируется в холодильнике 11 и стекает в весовой сборник 12.

Гетерофункциональную поликонденсацию полипентенилгидроксисилоксана с тетрабутоксититаном ведут в том же отгонном кубе 9, в котором содержится полученный полипентенилгидроксисилоксан. Из мерника 8 при перемешивании туда подают необходимое количество тетрабутоксититана.

Количество тетрабутоксититана рассчитывают по количеству полипентенилгидроксисилоксана и содержанию гидроксильных групп в нем.

Например, имеется 150 кг полипентенилгидроксисилоксана с содержанием гидроксильных групп 7,5%, т. е. количество гидроксильных групп в полипентенилгидроксисилоксане равно

$$0,075 \cdot 150 = 11,25 \text{ кг}$$

Тогда

$$X = \frac{11,25 \cdot 73,12}{17,01} = 48,36 \text{ кг}$$

где X — количество тетрабутоксититана, кг;
73,12 — молекулярный вес бутоксиальной группы;
17,01 — молекулярный вес гидроксильной группы.

После введения всего тетрабутоксититана в кубе создают небольшой вакуум (остаточное давление 650—670 мм рт. ст.) и при постоянном перемешивании ведут процесс поликонденсации, постепенно повышая температуру до 140—150 °С. Процесс контролируют по относительной вязкости 10%-ного раствора полимера в толуоле. При относительной вязкости 1,25—1,35 процесс прекращают и готовый продукт — полититанпентенилсилоксан — при 100 °С выгружают из аппарата 9 в емкость 10.

Полититанпентенилсилоксан представляет собой растворимый в обычных органических растворителях продукт от светло-коричневого до коричневого цвета. Полититанпентенилсилоксан должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

Относительная вязкость 10%-ного раствора	
в толуоле	1,25—1,35
Соотношение атомов Si:Ti в полимере	От 4:1
	до 5:1

Полититанпентенилсилоксан может применяться как модификатор различных органических и кремнийорганических полимеров.

Аналогично полититанпентенилсилоксану могут быть получены и другие полититанорганосилоксаны.

Л и т е р а т у р а

А н д р я н о в К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М. Изд. АН СССР, 1962. См. с. 245—287.

Глава 13

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ, ПРОТИВОПОЖАРНАЯ ТЕХНИКА И ПРОМЫШЛЕННАЯ САНИТАРИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Техника безопасности, противопожарная техника и промышленная санитария имеют чрезвычайно большое значение в химической промышленности, и в частности в производстве кремнийорганических соединений.

Основными направлениями в области техники безопасности и противопожарной техники являются:

- 1) организация производственного процесса, основанная на знании токсичности и опасности применяемых веществ;
- 2) разработка профилактических мероприятий, обеспечивающих личную безопасность и профессиональную гигиену работников;
- 3) воспитание сознательного и ответственного отношения работников к режиму личной и коллективной безопасности, к правилам промышленной санитарии и гигиены труда.

На заводах, производящих кремнийорганические соединения, как и на других предприятиях химической промышленности, техника безопасности и противопожарная техника неотделимы от производственного процесса. Наряду с инструкциями по производственным процессам, столь же обязательны инструкции по технике безопасности и противопожарной технике. По существующим положениям, технологический регламент на тот или иной продукт составляется руководителями предприятия на основе экспериментальных данных, тщательно отработанных и проверенных в лабораторных условиях или на опытной установке. Кроме подробного описания свойств сырья, полупродуктов и готового продукта, характеристики основных и побочных химических процессов, описания аппаратуры для производства и т. д., в регламент должен быть включен специальный раздел, в котором изложены безопасные способы ведения процесса, методы контроля качества сырья и материалов, а также важнейшие технологические параметры, связанные с промышленной санитарией, техникой безопасности и противопожарной техникой.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В производстве кремнийорганических соединений используют вещества, оказывающие вредное влияние на организм, и осуществляют технологические процессы при высоких температурах и давлениях, поэтому вопросы техники безопасности приобретают здесь особенно важное значение.

Основными опасностями, могущими привести к несчастным случаям, являются:

- 1) отравление промышленными ядами (вредными газами и парами);
- 2) химические ожоги (кислотами, жидким аммиаком, щелочами, хлорсиланами и другими агрессивными химическими веществами) и термические ожоги (кипящими растворами, горячей водой, паром, воспламенившимися газами, раскаленным кремне-медным сплавом);
- 3) обморожения (жидким аммиаком, твердой двуокисью углерода и другими хладоагентами);
- 4) механические травмы (порезы, ссадины, ушибы, вывихи, переломы) при нарушении правил техники безопасности для обслуживания движущихся механизмов, станков, подъемных приспособлений и др.;
- 5) поражение электрическим током (при обслуживании электрооборудования и при соприкосновении с оголенными участками кабелей и проводов);
- 6) опасность попадания под железнодорожный, автомобильный или другой транспорт на территории завода.

Отравление промышленными ядами

Отравления промышленными ядами делятся на острые и хронические. Острые отравления возникают внезапно, в результате действия относительно больших количеств токсичного вещества, и сопровождаются резким и быстрым расстройством деятельности организма. Хронические отравления возможны вследствие действия на организм небольших количеств токсичного вещества, но в течение довольно продолжительного времени.

Хронические и особенно острые отравления могут быть вызваны только нарушением правил техники безопасности (превышение предельно допустимых концентраций вредных веществ или несоблюдение правил личной гигиены). Промышленных ядов, с которыми приходится иметь дело в производстве кремнийорганических соединений, довольно много, причем эти вещества действуют на организм человека очень разнообразно.

В табл. 38 приведены сведения о токсичности основных кремнийорганических соединений и веществ, применяемых в производстве этих соединений, предельно допустимые концентрации газов и паров в атмосфере производственных помещений, их влияние на организм, а также защитные средства.

Для предупреждения отравлений и профессиональных или хронических заболеваний необходимо проводить все стадии технологического процесса в условиях, исключающих непосредственный контакт работников с токсичными веществами. С этой целью особое внимание следует уделить широкому внедрению автоматического

Таблица 38. Токсичность кремнийорганических соединений и веществ, используемых в производстве, и их влияние на организм

ПВзр — пределы взрываемости, ПДК — предельно допустимая концентрация

Вещества и их характеристика	Действие на организм	Защитные средства
Хлористый метил — бесцветный газ с очень слабым запахом. ПВзр. 7,6—19,0 объемн. %. ПДК 5 мг/м ³	Сильный яд. Действует на нервную систему. При попадании на кожу вызывает раздражение	Специальный противогаз, резиновые перчатки. При высоких концентрациях — изолирующий противогаз
Хлористый этил — бесцветная жидкость. Т. исп. от 2—43 °С до —50 °С. ПВзр. 3,8—15,4 объемн. %. ПДК 50 мг/м ³	Действует наркотически. Вызывает головную боль, усталость, сонливость, расстройство координации движений. При острых отравлениях возможны тяжелые поражения дыхательных путей (вплоть до отека легких), перерождение печени и почек, поражение нервной системы	Специальный противогаз, резиновые перчатки, очки
Хлорбензол — бесцветная или слегка желтоватая жидкость. Т. исп. +29 °С. ПВзр. 1,3—7,0 объемн. %. Т. самовоспл. 593 °С. ПДК 50 мг/м ³	Действует наркотически. При попадании на кожу вызывает экзему. Действует сходно с бензолом (см. ниже), но гораздо слабее	Специальный противогаз, резиновые перчатки
Метиловый спирт — бесцветная, прозрачная, легкоподвижная жидкость. Т. исп. +9 °С. ПВзр. 6,0—34,7 объемн. %. Т. самовоспл. 464 °С. ПДК 5 мг/м ³	Сильный яд. Проникает в организм через дыхательные пути и через кожу. Действует на центральную нервную систему. Вызывает тяжелое отравление, приводящее к слепоте	То же
Этиловый спирт — прозрачная бесцветная жидкость. Т. исп. 13 °С. ПВзр. 3,6—19 объемн. %. Т. самовоспл. 404 °С. ПДК 1000 мг/м ³	Действует наркотически. Возбуждает нервную систему. При длительном воздействии может вызвать тяжелые хронические заболевания нервной системы	»
n-Бутиловый спирт — бесцветная прозрачная жидкость. Т. исп. 34 °С. ПВзр. 1,7—12,0 объемн. %. Т. самовоспл. 345 °С. ПДК 10 мг/м ³	Действует наркотически. Вызывает воспаление слизистых оболочек глаз. При хроническом отравлении вызывает слабость	»

Вещества и их характеристика	Действие на организм	Защитные средства
<p>Кремне-медный сплав — твердое вещество серого цвета (свежеприготовленный) и черного цвета (отработанный). Присутствие углерода способствует легкой воспламеняемости на воздухе. ПДК 4 мг/м³ (для свежего сплава)</p>	<p>При длительном вдыхании пыли раздражаются дыхательные пути. При хроническом воздействии развивается заболевание легких — силикоз</p>	<p>Респиратор</p>
<p>Хлор — зеленовато-желтый газ с резким удушливым запахом. ПВзр. 5—87 объемн. %. ПДК 0,1 мг/м³</p>	<p>Раздражает верхние и глубокие дыхательные пути, а также слизистые оболочки глаз. Может вызывать отек легких</p>	<p>Специальный противогаз, резиновые перчатки</p>
<p>Аммиак — бесцветный газ с острым запахом. ПВзр. 16—28 объемн. %. ПДК 20 мг/м³</p>	<p>Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей. Вызывает удушья, кашель, слезотечение, спазмы дыхания. В больших концентрациях вызывает паралич дыхательных путей и поражает глаза</p>	<p>Специальный противогаз, резиновые перчатки, очки</p>
<p>Аммиак (30%-ный водный раствор) — бесцветная жидкость с резким запахом. Т. всп. —2 °С (для 27%-ного раствора). ПДК 20 мг/м³</p>	<p>Сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. При попадании на кожу вызывает ожоги. При попадании в глаза вызывает тяжелое поражение глаз, что может привести к потере зрения</p>	<p>То же</p>
<p>Метан — бесцветный газ. ПВзр. 5,0—15,0 объемн. %</p>	<p>Нетоксичен, опасность представляет лишь возможность недостатка кислорода для дыхания</p>	<p>Шланговый или кислородный изолирующий противогаз</p>
<p>Едкий натр и едкое кали — белые кристаллические вещества</p>	<p>Вызывают ожоги кожи. Попадание в глаза может привести к тяжелому их заболеванию, вплоть до потери зрения</p>	<p>Очки, фартук, перчатки, резиновые сапоги, личная гигиена</p>

Вещества и их характеристика	Действие на организм	Защитные средства
<p>Бензол — бесцветная прозрачная жидкость. Т. исп. -11°C. ПВзр. 1,4—7,1 объемн. %. Т. самовоспл. 562°C. ПДК 5 мг/м³</p>	<p>Сильный яд. Проникает в организм через верхние дыхательные пути и через кожу. Действует на центральную нервную систему. Вызывает изменения состава крови, болезнь печени и сердечное расстройство. Действует на кожу (зуд, краснота, сыпь). При очень высоких концентрациях — почти мгновенная потеря сознания, что может привести к летальному исходу</p>	<p>Специальный противогаз, резиновые перчатки</p>
<p>Толуол — бесцветная прозрачная жидкость. Т. исп. $+4^{\circ}\text{C}$. Т. самовоспл. 536°C. ПВзр. 1,3—6,7 объемн. %. ПДК 50 мг/м³</p>	<p>При высоких концентрациях действует наркотически. Изменяет состав крови</p>	<p>То же</p>
<p>Ксилол (смесь изомеров) — бесцветная жидкость с характерным ароматическим запахом. Т. исп. $+29^{\circ}\text{C}$. Т. самовоспл. 590°C. ПДК 50 мг/м³</p>	<p>При хроническом отравлении вызывает изменения в органах кровообращения. При остром отравлении — опьянение, рвота, в тяжелых случаях — потеря сознания</p>	<p>»</p>
<p>Ацетон — бесцветная жидкость с эфирным запахом. Т. исп. -18°C. ПВзр. 2,2—13,0 объемн. %. ПДК 200 мг/м³</p>	<p>При 3—5-минутном действии концентрации 1—2 мг/л вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Отравление, как правило, приводит к раздражению верхних дыхательных путей. Наркотик</p>	<p>Специальный противогаз</p>
<p>Пипридин — прозрачная бесцветная жидкость с неприятным запахом. Т. исп. $+20^{\circ}\text{C}$. ПВзр. 1,8—12,4 объемн. %. ПДК 5 мг/м³</p>	<p>Пары оказывают сильное раздражающее действие. При высоких концентрациях поражают центральную нервную систему. При хронических отравлениях вызывает изменения в печени и почках</p>	<p>Специальный противогаз, резиновые перчатки</p>

Вещества и их характеристика	Действие на организм	Защитные средства
Соляная кислота — прозрачная жидкость желтоватого цвета; дымит на воздухе. ПДК 5 мг/м ³	При вдыхании раздражает верхние дыхательные пути — вызывает кашель, першение в горле, хрипоту. При хронических отравлениях развиваются катар дыхательных путей, кашель с мокротой и сердечная слабость; возможен отек легких. При попадании на кожу вызывает ожоги	Специальный противогаз, резиновые перчатки, фартук, очки
Серная кислота — маслянистая бесцветная жидкость. ПДК 1 мг/м ³	Раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей. При высоких концентрациях появляется рвота и кровавая мокрота, а вслед за этим воспалительные процессы бронхов и легких. При попадании на кожу вызывает сильные ожоги	Специальный противогаз, резиновые перчатки
Гидразит (водно-толуольный раствор этилового и бутилового спиртов) — прозрачная бесцветная жидкость	Хроническое отравление выражается в катаре дыхательных путей, изменении печени, гипертрофии сердца и в психических заболеваниях	То же
Хлористый водород — бесцветный газ с резким запахом. На воздухе образует белый дым соляной кислоты. ПДК 5 мг/м ³	Раздражает верхние дыхательные пути, вызывает кашель, першение в горле и хрипоту. При хронических отравлениях развивается катар дыхательных путей и появляется сердечная слабость. В тяжелых случаях — отек легких. При попадании на кожу вызывает ожоги	»
Смесь отработанных газов (углеводороды, водород, хлористый метил и др.). Взрывается при наличии источников огня при концентрации в воздухе от 3,5 до 7 объемн. %. ПДК (по хлористому метилу) 5 мг/м ³	—	Специальный противогаз

Вещества и их характеристика	Действие на организм	Защитные средства
<p>Четыреххлористый кремний — бесцветная или слегка желтоватая жидкость. Легко гидролизуется с образованием хлористого водорода. ПДК 1 мг/м^3</p>	<p>Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании на кожу вызывает ожоги</p>	<p>Специальный противогаз, резиновые перчатки, очки</p>
<p>Метилхлорсиланы (метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, метилдихлорсилан, триметилхлорсилан или их смесь) — бесцветные или слегка желтоватые жидкости. Легко гидролизуются с выделением хлористого водорода. ПВзр. 1,2—91,0 объемн. %. ПДК 1 мг/м^3</p>	<p>Раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Поражают нервную систему. При попадании на кожу вызывают ожоги</p>	<p>То же</p>
<p>Этилхлорсиланы (этилтрихлорсилан, диэтилдихлорсилан, триэтилхлорсилан и др. или их смесь) — бесцветные или слегка желтоватые жидкости. Легко гидролизуются с выделением хлористого водорода. ПДК 1 мг/м^3</p>	<p>То же</p>	<p>»</p>
<p>Фенилхлорсиланы (фенилтрихлорсилан, фенилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан и др.) — прозрачные слегка желтоватые, легкоподвижные жидкости. Легко гидролизуются на воздухе с образованием хлористого водорода. ПВзр. 0,8—77,5 объемн. %. ПДК $0,001 \text{ мг/м}^3$</p>	<p>»</p>	<p>»</p>

Продолжение табл. 38

Вещества и их характеристика	Действие на организм	Защитные средства
Органоаминосиланы (метилфениламинотриэтоксисилан, диэтиламинометилтриэтоксисилан и др.) — легкоподвижные жидкости, слабо-желтого или темно-вишневого цвета. В присутствии воды постепенно гидролизуются. В обычных условиях из-за малой летучести взрывоопасных смесей не создают	Оказывают наркотическое раздражающее действие	Специальный противогаз, резиновые перчатки
Кремнийорганические лаки (растворитель — толуол, ацетон, бутиловый спирт и др.)	Действие на организм определяется содержанием растворителей	Специальный противогаз

и дистанционного управления производством, полной герметизации аппаратуры и трубопроводов, механизации транспортирования и загрузки вредных веществ (в частности, при использовании пневматического транспорта для загрузки кремне-медного сплава при синтезе органохлорсиланов полностью исключается непосредственный контакт людей с ядовитой пылью); поглощению выделяющихся вредных газов и пыли в специальных устройствах (ловушках, колоннах, скрубберах и т. д.).

Важное значение имеют дополнительные средства обеспечения безопасности — вентиляционные устройства, средства индивидуальной защиты, спецодежда и т. д.

Производительность вентиляционных устройств определяется кратностью воздухообмена *. Необходимая кратность воздухообмена в каждом случае устанавливается в зависимости от количества вредных веществ, проникающих в воздух, и от степени их токсичности. Для производства кремнийорганических мономеров и полимеров

* Кратность воздухообмена K — отношение объема воздуха V_1 (в м^3), удаленного из помещения за 1 ч, к общему объему помещения V_2 (в м^3):

$$K = \frac{V_1}{V_2}$$

кратность воздухообмена в цехах не должна быть менее 3; для особо вредных цехов кратность воздухообмена должна достигать 20.

Если на отдельных производственных участках в силу конструктивных особенностей оборудования или по другим причинам не представляется возможным исключить непосредственный контакт работников с вредными веществами, решающую роль играют дополнительные средства обеспечения безопасности.

При появлении первых признаков отравления необходимо немедленно удалить пострадавшего из загазованной зоны и перенести его на свежий воздух или в теплое, хорошо вентилируемое помещение. Нужно расстегнуть у него воротник и пояс, укрыть его и обеспечить покой до прихода врача. При попадании органохлорсиланов или других ядовитых веществ на кожу следует досуха вытереть пораженное место и промыть сильной струей воды.

Химические и термические ожоги

Ожоги бывают химические и термические. Химические ожоги вызываются действием концентрированных кислот, щелочей, жидкого аммиака, хлорсиланов и других агрессивных веществ. Наиболее сильные ожоги возникают при действии кислот. При ожогах щелочами происходит омыление жирового слоя кожи и растворение белковых веществ. Эти ожоги характеризуются разной глубиной: твердые щелочи обжигают только те участки тела, которые непосредственно соприкасаются с ними, а жидкости и газы могут проникать через одежду и способны сразу поразить большую поверхность. Особенно опасно действие щелочей на глаза. Так, например, жидкий аммиак, вызывающий слабые ожоги кожи, при попадании в глаза может вызвать слепоту. Термические ожоги вызываются кипящими растворами, горячей водой, паром, воспламенившимися газами, раскаленным кремне-медным сплавом и другими веществами. Наиболее тяжелые ожоги бывают от горячих щелочей и кислот.

Меры по предупреждению и предохранению от ожогов сводятся в основном к строгому соблюдению всех установленных технологических режимов и порядка эксплуатации оборудования. Все операции, связанные с транспортированием обжигающих веществ, их взвешиванием и загрузкой в аппараты, должны быть механизированы. Кислоты и растворы щелочей надо подавать в цеха и в отдельные аппараты не в таре, а по трубопроводам. Для изготовления трубопроводов следует применять материалы, стойкие к кислотам и щелочам, и использовать соответствующие арматуру и прокладки. Твердые щелочи надо выплавлять из барабанов паром, а не разбивать их на куски вручную перед загрузкой в аппарат.

С особой тщательностью нужно наблюдать за состоянием аппаратуры и трубопроводов, в которых находятся едкие вещества, и немедленно удалять их из аппаратов и трубопроводов при появлении даже незначительной течи. Под соединительными деталями

(фланцами, кранами, сальниками, штуцерами) надо устраивать приямки или поддоны для стекания едких жидкостей. Категорически запрещается открывать крышки люков до полного спуска давления из аппаратов. Ремонтные работы следует проводить только после полного и тщательного освобождения аппаратов и коммуникаций. Аппаратуру, трубопроводы и другое оборудование, предназначенное для работы с едкими и вредными жидкостями и газами, перед пуском необходимо испытывать на герметичность.

Пользование необходимыми защитными средствами является обязательным. При ожогах наиболее уязвимы органы зрения, поэтому нужно пользоваться защитными очками. Все, кто работает с кислотами и щелочами, должны пользоваться соответствующей спецодеждой, резиновыми сапогами, перчатками и т. п.

Различают три степени ожога. Первая степень характеризуется покраснением кожи; при ожогах второй степени появляются пузыри и возможно последующее заболевание кожи; третья степень (самые глубокие повреждения) характеризуется обугливанием пораженного участка и омертвением (некрозом) кожи.

Пострадавшему от ожога первая медицинская помощь должна быть оказана немедленно. При ожогах первой степени покрасневшие участки необходимо смазать каким-либо маслом (например, вазелином) или 4—5%-ным раствором марганцевокислого калия (можно использовать и раствор этилового спирта) и наложить стерильную повязку. При ожогах второй степени покрасневшие участки следует обрабатывать так же, как при ожогах первой степени, остерегаясь прорыва пузырей (прокалывать пузыри ни в коем случае нельзя). При ожогах третьей степени необходимо срочно вызвать медицинского работника, а до его прихода пострадавшего надо согреть, обеспечить обильным питьем и укутать в сухую одежду; при первой возможности его нужно отвезти в лечебное учреждение.

При ожогах кислотами и щелочами следует немедленно промыть пораженный участок кожи сильной струей воды, а потом 2—3%-ным раствором соды (при ожогах кислотами) или 2—3%-ным раствором уксусной кислоты (при ожогах щелочами). Нужно помнить, что степень ожога можно значительно снизить при правильной и своевременной обработке пораженных участков. При попадании едких брызг в глаза их необходимо промыть 3%-ным раствором борной кислоты.

Механические травмы

Механические травмы (ушибы, вывихи, переломы, порезы и т. п.), как правило, являются следствием нарушения правил техники безопасности при обслуживании движущихся механизмов, подъемных приспособлений и станков или при работе с неисправными инструментами; они могут быть вызваны также авариями аппаратуры и трубопроводов.

Во избежание несчастных случаев все аппараты, работающие под давлением (реакторы, цистерны), необходимо в установленные сроки сдавать технической инспекции Гостехнадзора для осмотра и испытания. Включать их в работу можно лишь после получения соответствующего разрешения. Следует также следить за исправностью манометров и предохранительных клапанов на аппаратах, работающих под давлением.

Все движущиеся детали и механизмы (валы, шкивы, шестерни, приводные ремни, маховики, штоки) должны быть снабжены надежными ограждениями. Ни в коем случае нельзя исправлять и чистить движущиеся механизмы до их полной остановки. При осмотре и чистке аппаратов с мешалками разрешается влезать в аппарат лишь после снятия приводного ремня со шкива или выключения электродвигателя.

Признаками ушибов являются припухлости, кровоподтеки и боль. Пострадавшему от ушиба следует оказать первую доврачебную помощь — наложить на ушибленное место холодную примочку и давящую повязку (для уменьшения внутреннего кровотечения).

При вывихах главное — создать самое удобное и спокойное положение для поврежденной конечности. При любых вывихах после оказания первой помощи пострадавшего нужно срочно доставить в медпункт, так как вывихи легче вправить в первые часы после повреждения. При переломе необходимо обеспечить пострадавшему покой и неподвижность. Если нельзя отыскать такого положения, когда пострадавший ощущает наименьшую боль, на поврежденную конечность следует наложить шину. При открытых переломах перед этим необходимо наложить стерильную повязку.

При порезах и других ранах на поверхности кожи всегда имеются микробы, внесенные в момент ранения или вскоре после него; поэтому в первую очередь следует смазать кожу вокруг раны йодом и наложить стерильную повязку. Нельзя промывать рану каким-либо другим раствором, так как инфекция может попасть в глубь раны. При оказании первой доврачебной помощи следует пользоваться средствами цеховой аптечки.

Поражение электрическим током

Действие электрического тока может быть общим или местным, т. е. ток, проходя через тело, поражает либо весь организм, либо вызывает ожог отдельных его частей; общее поражение организма, называемое электрическим ударом, представляет наибольшую опасность.

Последствия поражения электрическим током зависят от силы и частоты тока, продолжительности его воздействия и от индивидуальных особенностей организма. Переменный ток (50 гц) оказывает более сильное действие, чем постоянный. Безопасной для человека считается сила переменного тока 10 ма и сила постоянного тока

50 ма; безопасным напряжением считается 12 в при сопротивлении кожи 1000 ом. При силе переменного тока более 10 ма руку трудно оторвать от источника тока; при 20—25 ма наступает паралич рук и затрудняется дыхание; при 50—80 ма дыхание парализуется; при силе тока 100 ма и более наступает паралич сердца, потеря сознания и смерть.

Во избежание поражений электрическим током электрооборудование следует эксплуатировать в строгом соответствии с существующими правилами безопасности для электроустановок промышленных предприятий. Все корпуса электродвигателей, пусковые приспособления, ручные электроинструменты и электроарматура должны иметь надежное и исправное заземление. При пуске и остановке электродвигателей и другой силовой аппаратуры необходимо надевать резиновые перчатки и вставать на резиновый коврик. При ремонте электрооборудования нужно отключить фидер, снять предохранители и на пусковом приспособлении повесить табличку с надписью: «Не включать — работают люди!». При ремонте или внутреннем осмотре аппаратуры можно пользоваться только переносными лампами (напряжение не более 12 в) во взрывобезопасном исполнении. При появлении искр или пламени на электропроводке необходимо немедленно отключить ток на этой линии. Если искрение или горение продолжается, провод следует тушить песком, асбестовым полотном или огнетушителями ОУ-5 или ОУ-8.

При электросварке запрещается работать без очков. Рабочее место электросварщика в цехе должно быть ограждено щитами, а вся электропроводка должна быть изолирована. Запрещается прикасаться к оборванным и к токоведущим частям оборудования. Все рубильники и другие металлические детали электрооборудования должны быть ограждены кожухами. Обнаженные концы электрических проводов должны быть изолированы.

Весь обслуживающий персонал должен знать правила и уметь оказать первую помощь пострадавшему от электрического тока. При поражении электрическим током надо прежде всего немедленно выключить ток с помощью рубильника, а если это невозможно, — перерезать провода ножницами или ножом с изолированными ручками. Затем необходимо немедленно сделать пострадавшему искусственное дыхание.

ПРОТИВОПОЖАРНАЯ ТЕХНИКА

Горением называется быстро протекающее окисление горючего вещества под действием кислорода воздуха, сопровождающееся выделением значительных количеств тепла и излучением. В зависимости от скорости процесса могут происходить собственно горение (пожар), взрыв и детонация. Пожары и взрывы приводят подчас к тяжелым последствиям — ожогам и удушью людей, разрушению

зданий, порче ценных материалов. На заводах, производящих кремнийорганические мономеры и полимеры, вероятность пожаров и взрывов очень велика, так как многие виды сырья, промежуточные и готовые продукты горючи и взрывоопасны. Поэтому производство кремнийорганических продуктов по степени пожароопасности относится к категории А — как производство, связанное с применением горючего сырья (т. всп. менее $+28^{\circ}\text{C}$).

Огне- и взрывоопасные вещества

Многие вещества в сухом состоянии способны гореть в присутствии кислорода воздуха. Однако огнеопасными считаются только те, при обращении с которыми необходимо принимать особые меры предосторожности.

Показателями, определяющими огнеопасность химических веществ, являются следующие:

1) температура вспышки — наименьшая температура, при которой пары вещества образуют смесь с воздухом, вспыхивающую при соприкосновении с пламенем;

2) температура воспламенения — при которой нагретое вещество загорается (воспламеняется) при соприкосновении с пламенем; тепловыми импульсами воспламенения могут быть открытое пламя, электрическая искра или дуга, повышение температуры горючей смеси вследствие экзотермичности процесса или нарушения технологии и т. п.;

3) температура самовоспламенения (самовозгорания) — минимальная температура, при которой возникает горение вещества в присутствии кислорода воздуха, без поднесения источника пламени; она определяется химической природой горючих веществ и условиями выделения тепла в окружающую среду;

4) пределы воспламенения (или взрываемости). Горючие газы и пары горючих жидкостей при содержании их в воздухе в определенных концентрациях образуют взрывоопасные смеси. Наименьшая концентрация газов и паров в воздухе, при которой уже возможен взрыв, называется нижним пределом взрываемости; наибольшая концентрация газов и паров в воздухе, при которой еще возможен взрыв, называется верхним пределом взрываемости. Чем больше промежуток между нижним и верхним пределом взрыва, тем более опасно вещество в пожарном отношении.

Ниже перечислены наиболее огне- и взрывоопасные вещества из числа тех, что применяются в производстве кремнийорганических соединений.

Газообразные вещества. Одним из наиболее горючих и взрывоопасных газов является водород, выделяющийся в производстве органохлорсиланов. Водород образует с кислородом воздуха гремучий газ с очень широкими пределами взрываемости (4,15—

75 объемн. %). Взрывы гремучего газа на производстве происходят редко, так как водород гораздо легче воздуха и быстро улетучивается, но они все же не исключены, когда водород образуется в замкнутом пространстве, например внутри автоклава при производстве метилфенилдихлорсилана. Причиной взрыва может быть искра, образовавшаяся при ударе стального предмета, случайно попавшего в автоклав, о стальные детали или стенки. Взрывоопасны также метан, образующийся при прямом синтезе метилхлорсиланов, и аммиак.

Жидкие вещества. К пожароопасным, так называемым легко воспламеняющимся, жидкостям относятся органические растворители, широко применяемые в производстве кремнийорганических соединений, — бензол, толуол, ксилол (смесь изомеров), хлорбензол, метиловый, этиловый и *n*-бутиловый спирты. Характеристика этих жидкостей приведена в табл. 38.

В пожарном отношении очень опасны низкокипящие кремнийорганические мономеры (например, метилдихлорсилан) и исходное сырье для получения различных кремнийорганических мономеров (например, трихлорсилан), так как эти жидкости имеют очень низкие температуры вспышки и самовоспламенения и широкие пределы взрываемости:

	Т. всп., °C	Т. само- воспл., °C	Пределы взрываемости, объемн. %
Метилдихлорсилан	< -70	175	0,2—91,0
Трихлорсилан	< -50	175	1,2—90,5

Метилдихлорсилан в чистом виде не воспламеняется от удара, но при соприкосновении с суриком, двуокисью свинца, с окислами меди и серебра он тотчас воспламеняется.

Чистый трихлорсилан, если исключить возможность образования искры за счет возникновения электростатического заряда, на воздухе не самовоспламеняется; он не воспламеняется и от удара. Но так как технический трихлорсилан почти всегда содержит дихлорсилан SiH_2Cl_2 (т. кип. 8,3 °C), способный самовозгораться при ударе, то и трихлорсилан часто воспламеняется от удара. Поэтому, если в техническом трихлорсилане содержание дихлорсилана превышает 0,2%, следует избегать ударов и толчков при контакте его с воздухом.

Твердые вещества. Из таких веществ горючим является отработанный кремне-медный сплав; он может и самовоспламениться.

Методы предупреждения пожаров и взрывов

Для выяснения степени опасности горючих веществ и осуществления мер пожарной безопасности при работе с ними в каждом отдельном случае необходимо знать их физико-химические свойства и условия

их переработки, хранения и транспортирования. Для предупреждения пожаров и взрывов необходимо строго соблюдать технологический регламент и правила техники безопасности и противопожарной техники. Нельзя допускать образования взрывоопасных смесей газов и паров в воздухе. Аппаратура должна быть герметичной, а вентиляция — достаточно эффективной для быстрого удаления огнеопасных газов и паров из помещения. При транспортировании и загрузке в аппараты легковоспламеняющихся и горючих жидкостей надо по возможности пользоваться трубопроводами. С огнеопасными продуктами нужно работать очень аккуратно — не разливать и не рассыпать их, а розлитые или рассыпанные продукты необходимо тут же смыть водой или собрать.

Не допускается слишком бурное течение химической реакции, например при гидролизе или аммонолизе органохлорсиланов или при проведении реакции Гриньяра в случае синтеза алкил(арил)-алкоксисиланов. Легковоспламеняющиеся жидкости не должны соприкасаться с кислородом; запрещается передавливать их из аппарата в аппарат сжатым воздухом. Для этих целей следует пользоваться сжатым инертным газом, например азотом. Для перекачивания легковоспламеняющихся жидкостей следует пользоваться герметичными бессальниковыми насосами. Для предотвращения образования искр при ударах нужно пользоваться неискрящим инструментом. Необходимо следить, чтобы легковоспламеняющиеся жидкости не находились вблизи горячих стенок аппаратов и трубопроводов, а также около сильных окислителей, например концентрированной серной кислоты. Вблизи производственных цехов и в самих цехах нельзя зажигать спички и курить.

Для предотвращения распространения огня в жидкостных трубопроводах, где возможно неполное перекрытие сечения трубы или где может периодически отсутствовать жидкость, необходимо установить на трубопроводе обратные клапаны, сетчатые фильтры (огнепреградители) и гидравлические затворы. На газопроводах следует устанавливать гидравлические затворы, огнепреградители и разрывные мембраны. К устройствам, предотвращающим распространение огня, относятся также резервуары для аварийного слива жидкостей, оборудованные дыхательными трубами, сетками, гидравлическими затворами на спускной линии и другими устройствами.

Средства пожаротушения и оповещения

При тушении пожаров применяют следующие средства: передвижные углекислотные установки и углекислотные огнетушители (ОУ-5, ОУ-8), пенные огнетушители ОП-3 и ОП-5, воду, сухие порошки (песок, соду), асбестовые кошмы, противопожарный инвентарь.

Углекислотные установки и углекислотные огнетушители применяются для гашения легковоспламеняющихся жидкостей. При

содержании в воздухе 12—15% CO_2 горение прекращается. Пенные огнетушители применяются для гашения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей — бензина, бензола, спиртов и т. п. Воду применяют для тушения здания, оборудования и веществ с плотностью больше 1 г/см^3 . Для веществ с плотностью меньше 1 г/см^3 вода неприменима, так как такие вещества всплывают на поверхность воды и пламя распространяется еще больше. Вода неприменима и для тушения хлорсиланов, ибо они тотчас гидролизуются с образованием едкого дыма — хлористого водорода. Сухие порошки (песок, соду) используют для тушения веществ (кремне-медный сплав и др.), которые нельзя гасить водой и пеной. Для органохлорсиланов, не имеющих связей Si-H , очень эффективен тетрафтордиформатан.

Средства пожаротушения нужно хранить в специально отведенных местах и содержать в исправном состоянии. Для оповещения пожарной команды в цехах и других производственных помещениях должны быть установлены извещатели. Кроме того, во всех производственных помещениях необходимы телефоны.

ПРОМЫШЛЕННАЯ САНИТАРИЯ

Производственные и бытовые помещения цехов должны быть оборудованы вентиляцией, отоплением, освещением, водоснабжением и канализацией в соответствии с инструкцией по санитарному содержанию промышленных предприятий. Вентиляционные установки цехов должны работать непрерывно или по мере необходимости для данного рабочего места или помещения. Все санитарно-бытовые помещения следует ежедневно убирать и регулярно проветривать. Гардеробные, душевые и санузлы необходимо ежедневно подвергать дезинфекции. Все производственные помещения должны быть обеспечены питьевой водой, удовлетворяющей требованиям санитарных норм; температура питьевой воды не должна быть выше $+20$ и ниже $+8^\circ\text{C}$. Во всех цехах в специально оборудованных стенных шкафчиках следует иметь аптечки с необходимым набором медикаментов и перевязочных материалов. Рабочие и инженерно-технические работники обязаны проходить периодический медицинский осмотр в соответствии с графиком медсанчасти завода.

ТЕХНОЛОГИЯ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

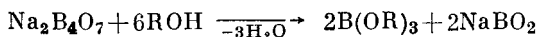
За последние годы благодаря все возрастающему практическому значению элементоорганических соединений наблюдается быстрое развитие их химии и технологии. Элементоорганические соединения нашли применение в различных областях техники и народного хозяйства. Так, простейшие алюминийорганические соединения — алюминийтриалкилы — используются в качестве одного из компонентов комплексных катализаторов для получения ценных изотактических полиолефинов. Фосфорорганические и оловоорганические соединения оказались очень эффективными препаратами в борьбе с вредителями сельского хозяйства. Тетраэтилсвинец широко применяется как антидетонатор топлив и т. д. Этот далеко не полный перечень областей использования элементоорганических соединений достаточно убедительно объясняет причины быстрого развития их промышленного производства за последнее время.

Глава 14

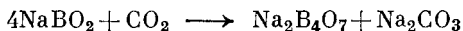
БОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Одними из ценных в практическом отношении борорганических соединений являются эфиры борной кислоты — триалкил(арил)бораты. Существует несколько способов получения этих эфиров.

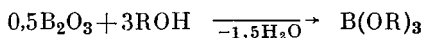
1) Взаимодействие бору со спиртами:



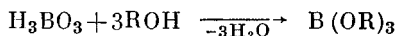
Образующийся в ходе реакции метаборат натрия действием двуокиси углерода можно вновь превратить в бору:



2) Взаимодействие борного ангидрида со спиртами:



3) Взаимодействие борной кислоты со спиртами

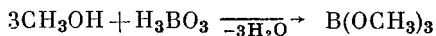


когда выделяющуюся воду непрерывно выводят из сферы реакции в виде азеотропной смеси со спиртом (его для этого берут в избытке).

С практической точки зрения интерес представляют два последних способа получения триалкилборатов. Однако следует учесть, что при промышленном осуществлении реакции борного ангидрида со спиртами встречается ряд трудностей. В частности, при введении порошкообразного борного ангидрида в спирт необходимо устранять комкование борного ангидрида, так как это приводит к затуханию реакции. Если же борный ангидрид применяют в виде кусков, реакцию приходится проводить при повышенном давлении. Спирт необходимо предварительно абсолютировать. Поэтому наиболее технологичным является последний способ получения триалкил(арил)боратов — взаимодействие борной кислоты со спиртами.

Получение триметилбората

Синтез триметилбората основан на реакции метилового спирта с борной кислотой:



Триметилборат с избытком метилового спирта образует азеотропную смесь, кипящую при $\sim 55^\circ\text{C}$. Для разделения этой смеси и выделения чистого триметилбората имеется ряд методов: отмывка метилового спирта серной кислотой; отделение метилового спирта при помощи хлористого кальция, хлористого лития или других растворимых в спирте солей; отгонка метилового спирта (в виде азеотропной смеси с триметилборатом, кипящей при более низкой температуре, чем оба компонента), с последующей экстракцией триметилбората минеральным маслом и др.

Довольно простым и удобным для разделения метилового спирта и триметилбората является метод экстракции. Поскольку триметилборат обладает высокой реакционной способностью, для экстракции следует применять хорошо очищенные масла, например медицинский вазелин. Вазелин очень удобный агент, так как метиловый спирт в нем практически нерастворим, а в присутствии триметилбората растворимость метилового спирта возрастает пропорционально содержанию триметилбората, что хорошо видно из фазовой диаграммы для системы триметилборат — метиловый спирт — вазелин (рис. 89).

Исходное сырье: борная кислота (бесцветные кристаллы; т. пл. 169°C), метиловый спирт (т. кип. $64,5^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,7868$) и медицинский вазелин.

Процесс получения триметилбората состоит из двух основных стадий: синтеза триметилбората и его экстракции; отгонки и ректификации триметилбората. Принципиальная технологическая схема производства триметилбората приведена на рис. 90.

Перед началом синтеза в куб колонны 10 из емкости 15 загружают метиловый спирт и нагревают куб до температуры кипения спирта

(~65 °C). Затем в среднюю часть колонны из мерника 3 со скоростью 16—18 л/ч начинают подавать 19—20%-ный раствор борной кислоты в метиловом спирте. Этот раствор предварительно готовят в аппарате 8 и фильтруют на фильтре 2.

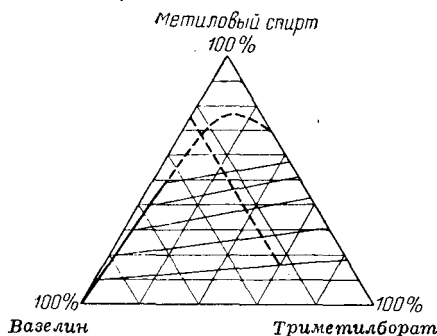


Рис. 89. Диаграмма расслаивания в системе триметилборат — метиловый спирт — вазелин.

В куб колонны стекает 70%-ный водный раствор метилового спирта, откуда его перегружают в сборник 9 и потом подают на

Колонна синтеза работает при атмосферном давлении; верхняя ее часть заполнена насадкой из нержавеющей проволоки. Вначале колонна работает с возвратом флегмы, до установления сверху постоянной температуры 54 °C. После этого со скоростью, соответствующей скорости подачи раствора борной кислоты, с верха колонны в сборник 11 начинают отбирать азеотропную смесь, содержащую примерно 75% триметилбората.

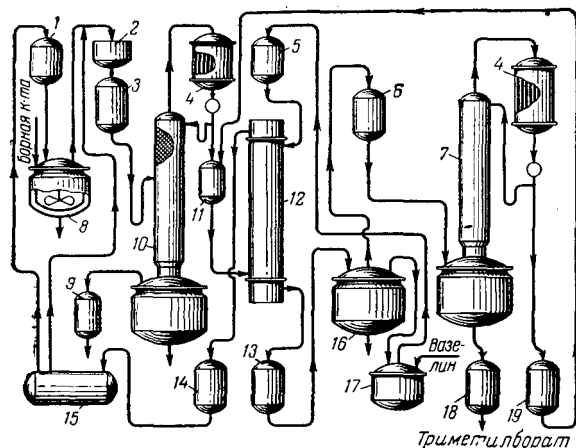


Рис. 90. Схема производства триметилбората: 1, 3, 5 — мерники; 2 — фильтр; 4 — конденсаторы; 6, 9, 11, 13, 14, 18, 19 — сборники; 7 — ректификационная колонна; 8 — аппарат для приготовления раствора; 10 — колонна синтеза; 12 — экстракционная колонна; 15, 17 — емкости; 16 — отгонный куб.

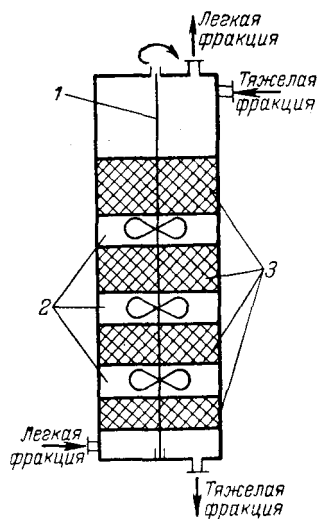


Рис. 91. Вертикальная экстракционная колонна:

1 — вал; 2 — смесительные секции с мешалками; 3 — отстойные секции с насадкой.

отгонку метилового спирта, который возвращают в цикл. Экстракция триметилбората вазелином осуществляется в вертикальной колонне 12,

разделенной на ряд чередующихся зон перемешивания и отстаивания. Зоны отстаивания заполнены кольцами Рашига, а в зонах перемешивания установлены лопастные мешалки. Схема экстракционной колонны приведена на рис. 91.

В качестве экстракторов могут быть использованы не только вертикальные, но и наклонные и горизонтальные аппараты.

Наклонный смесительно-отстойный экстрактор Ван-Дийка (рис. 92) представляет собой цилиндрический аппарат, в котором перемешивающие устройства

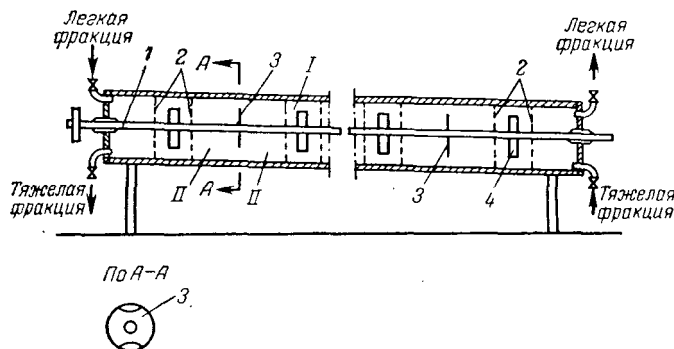


Рис. 92. Наклонный смесительно-отстойный экстрактор Ван-Дийка:

1 — вал; 2 — перфорированные перегородки; 3 — перегородки отстойных камер; 4 — перемешивающее устройство; I — смесительные камеры; II — отстойные камеры.

4 расположены на общем валу 1. Перфорированные перегородки 2 отделяют смесительные камеры I от отстойных камер II. Последние разделены перегородками 3, имеющими сверху и снизу переточные отверстия. Движение жидкостей в аппарате происходит исключительно под действием силы тяжести; скорость движения зависит от угла наклона аппарата и разности удельных весов.

Горизонтальный многосекционный трубчатый экстрактор (рис. 93) представляет собой цилиндрический аппарат, по оси которого проходит вал 2 с радиальными мешалками 3. В корпусе I последовательно расположены смесительные I и отстойные камеры II, причем первые ограничены перегородками 4 с симметричными срезами, а вторые — перегородками 5 с несимметричными срезами. Тяжелая фракция вводится в аппарат через штуцер в нижней части левой торцевой крышки и выводится через штуцер в нижней части правой торцевой крышки; легкая фракция движется противотоком. Легкая и тяжелая фракции, пройдя концевые отстойные секции, через систему перегородок поступают на ступени экстракции. При выходе из смесительной зоны смесь фракций проходит через каналы между перегородками 4 и 5.

Перегородки расположены таким образом, что по ходу перемещения легкой фракции маленький зазор находится сверху, а по ходу тяжелой фракции маленький зазор находится снизу. Такое расположение перегородок обеспечивает прохождение основного потока фракции справа от смесительной зоны вниз, а слева от нее — вверх. Из каналов между перегородками укрупненные капли, обойдя перегородки 5, поступают в зону отстаивания. Скорость движения жидкостей в аппарате зависит лишь от скорости их подачи. Это позволяет регулировать время пребывания обеих фракций в зонах интенсивного массообмена.

Вазелин в колонну 12 (рис. 90) подается сверху — из мерника 5, а азеотропная смесь триметилбората и метилового спирта снизу — из сборника 11. Соответственно вазелиновый раствор триметилбората отбирается из нижней части колонны и собирается в сборнике 13, а метиловый спирт отбирается с верха колонны в сборник 14. Вазелиновый раствор содержит 36—40% триметилбората и 5—6% метилового спирта. Из сборника 14 спирт, содержащий 15—25%

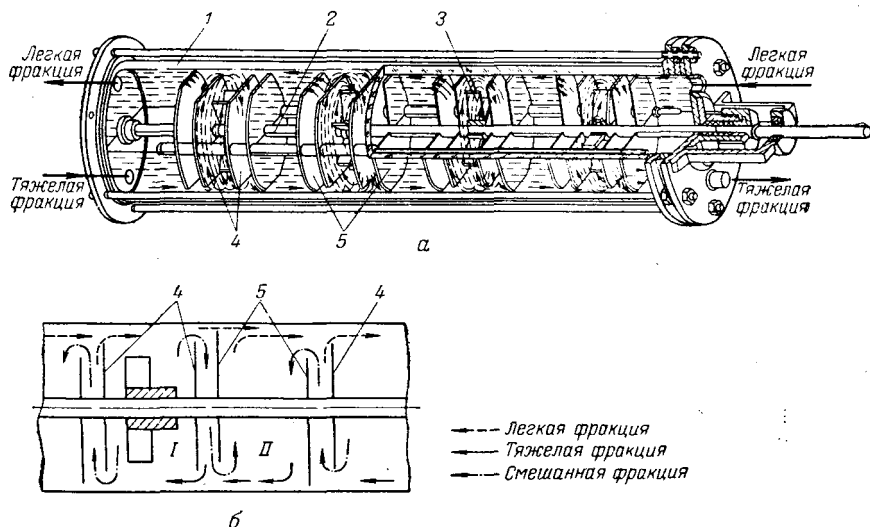


Рис. 93. Горизонтальный многосекционный трубчатый экстрактор:

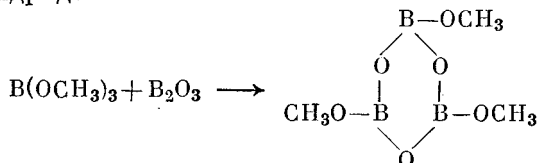
а — общий вид; б — схема потоков; 1 — корпус; 2 — ват; 3 — мешалка; 4 — перегородки с симметричными срезами; 5 — перегородки с несимметричными срезами; I — смешительная камера; II — отстойная камера.

триметилбората, подается в емкость 15 и оттуда в аппарат 8 для приготовления раствора борной кислоты. Степень извлечения триметилбората в этих условиях составляет 90—94%.

Из сборника 13 раствор триметилбората в вазелине поступает в куб 16, где при 200 °С отгоняют триметилборат. Отгон, содержащий 88—90% триметилбората, собирают в сборнике 6 и оттуда направляют в куб ректификационной колонны 7, а вазелин из куба 16 через емкость 17 вновь подают в мерник 5. При ректификации весь метиловый спирт отделяется в виде азеотропной смеси с триметилборатом и собирается в сборнике 19, а триметилборат остается в кубе колонны. Азеотропная смесь через сборник 11 поступает на повторную экстракцию в колонну 12, а готовый продукт — 98,5—99,5%-ный триметилборат — из куба колонны 7 направляют в сборник 18.

Триметилборат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, кипящую при 68,7 °С. Он нашел применение в качестве газообразного флюса при сварке металлов и как исходное вещество для получения некоторых производных бора — боргидридов натрия

и калия, триметоксибороксола и др. Так, триметоксибороксол довольно легко образуется при взаимодействии триметилбората с борным ангидридом:



Триметоксибороксол — бесцветная вязкая жидкость, застывающая при температуре $\sim 10^\circ\text{C}$. Большой интерес представляет использование триметоксибороксола для тушения горящих металлов (натрия, лития, калия, магния, циркония, титана). При горении этих веществ развивается очень высокая температура, и возникающее пламя трудно погасить обычными средствами. Употребление воды, хлорированных углеводородов и двуокиси углерода в этих случаях недопустимо, так как при температуре пламени они взаимодействуют с металлом, образуя легко воспламеняющиеся или токсичные газообразные продукты. Применение триметоксибороксола эффективно потому, что при разбрызгивании в пламени он сгорает с образованием окиси бора, которая стекловидной пленкой покрывает металл, препятствуя доступу воздуха, и горение прекращается.

Аналогично триметилборату, реакцией соответствующего спирта с борной кислотой или борным ангидридом получают и другие триалкилбораты — триэтил-, три-*n*-пропил-, три-*n*-бутил-, три-*втор*-бутил-, три-*трет*-бутил-, три-*n*-амил-, триизоамил-, три-*n*-гексилбораты и др. Некоторые физико-химические свойства важнейших триалкилборатов приведены в табл. 39.

Таблица 39. Физико-химические свойства триалкилборатов

Соединение	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	68,7	0,9200	1,3543
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	117—118	0,8590 (при 26°C)	1,3723 (при $28-29,5^\circ\text{C}$)
$\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}n)_3$	177	0,8560	1,3933
$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_3$	228—229	0,8470	1,4078
$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_3$	195,4—195,8	0,8264 (при 25°C)	1,3960
$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет})_3$	88—89 (при 53 мм рт. ст.)	0,8530	1,3879
$\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$	274—276	0,8522 (при 27°C)	1,4183
$\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$	310—311	0,8470 (при 28°C)	1,4248
$\text{B}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$	185—186 (при 2 мм рт. ст.)	0,8398	1,4280
$\text{B}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$	200 (при 2 мм рт. ст.)	0,8430	1,4359

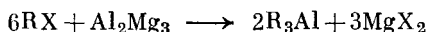
Глава 15

АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

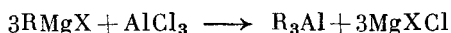
Алюминийорганические соединения широко применяются в производстве полиолефинов и стереорегулярных эластомеров (в качестве компонентов каталитических комплексов), как исходное сырье в процессе получения высших спиртов и карбоновых кислот нормального строения, в качестве добавок к реактивным топливам и т. д.

Из алюминийорганических соединений наибольший практический интерес представляют триалкилпроизводные алюминия. Для получения этих соединений имеются несколько методов.

- 1) Действие алкилгалогенидов на алюмомagneзиевый сплав:

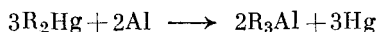


- 2) Магнийорганический синтез через реактивы Гриньяра:

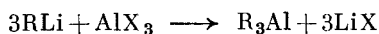


Эту реакцию необходимо проводить в среде углеводорода, а не эфира, так как в эфирной среде образуются эфиры триалкил(арил)-алюминия.

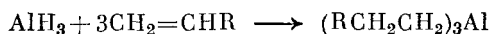
- 3) При помощи ртутиорганических соединений:



- 4) С использованием литийорганических соединений:



- 5) Присоединение алюминийгидрида к олефинам:



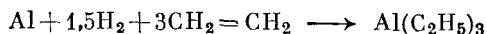
- 6) Прямой синтез из алюминия, водорода и олефинов:



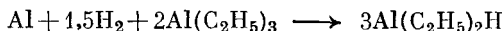
Из перечисленных способов наибольший интерес представляет прямой синтез — он является удобным и выгодным в экономическом отношении методом промышленного производства триалкилпроизводных алюминия.

Получение триэтилалюминия

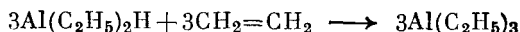
Получение триэтилалюминия основано на реакции прямого синтеза:



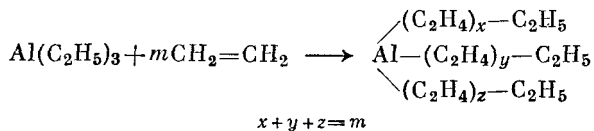
Процесс можно проводить в одну и в две стадии. Синтез триэтилалюминия в две стадии осуществляется так: сначала алюминий реагирует с водородом и триэтилалюминием, образуя диэтилалюминийгидрид



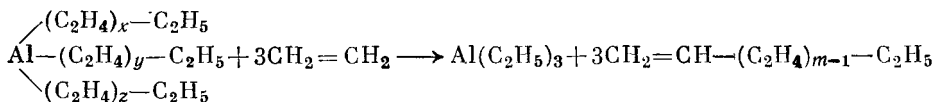
а затем, на второй стадии, диэтилалюминийгидрид взаимодействует с этиленом, образуя триэтилалюминий:



Разделение процесса на две стадии объясняется тем, что, поскольку реакция протекает при температуре выше 100 °С, образующийся триэтилалюминий реагирует с этиленом с образованием высших алюминийалкилов, которые в свою очередь претерпевают превращения, т. е. в этом случае наблюдается много побочных реакций, в частности образование высших алюминийалкилов



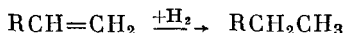
образование высших олефинов



гидрирование триэтилалюминия



гидрирование высших олефинов:



Таким образом, условия образования побочных продуктов близки к условиям протекания основного процесса, что и затрудняет одностадийный синтез. Но производство триэтилалюминия одностадийным методом более удобно благодаря простоте технологической

схемы. Однако при одностадийном получении триэтилалюминия необходимо, чтобы скорость основной реакции была значительно выше скорости побочных реакций. Наиболее приемлемым является проведение одностадийного синтеза при 135°C , 50 ат и мольном соотношении алюминия к триэтилалюминию $0,71 : 1$, а этилена к водороду $1 : 1$.

Вначале порошок алюминия подвергают активированию для удаления окисной пленки, препятствующей контакту алюминия

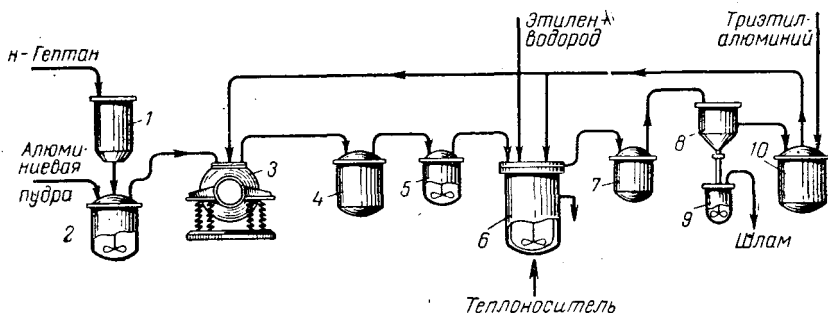


Рис. 94. Схема опытной установки для одностадийного синтеза триэтилалюминия:

1, 5 — мерники; 2 — смеситель; 3 — вибрационная мельница; 4, 10 — сборники; 6 — автоклав; 7, 9 — приемники; 8 — центрифуга.

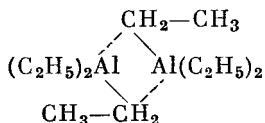
с водородом и триэтилалюминием. Активирование порошкообразного алюминия осуществляют химическим методом (при воздействии различных реагентов) или механическим методом (путем тонкого измельчения в кавитационной, шаровой или вибрационной мельнице).

Активирование алюминия химическими реагентами. В реактор загружают суспензию алюминия в бензине и активирующую добавку (триэтилалюминий или его смесь с хлористым алюминием). Массу при перемешивании в атмосфере водорода нагревают до $160\text{--}200^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 10 ч. По окончании активирования охлаждают реактор, выводят избыточный водород из зоны реакции и приступают к процессу синтеза.

Активирование алюминия в кавитационной, шаровой или вибрационной мельнице. Активирование алюминия этим методом целесообразно проводить в атмосфере азота и в среде 5%-ного раствора триэтилалюминия в *n*-гептане, так как при этом суспензия алюминия легко транспортируется по трубопроводам, а активированный алюминий предохраняется от окисления кислородом воздуха при транспортировании и при хранении. Кроме того, мокрый помол менее взрывоопасен, чем сухой. Активирование алюминиевого порошка (или пудры) в мельнице следует вести в течение 20—30 ч. Наибольшей активностью обладает алюминий, измельченный в вибрационной мельнице.

Принципиальная технологическая схема производства триэтилалюминия одностадийным методом приведена на рис. 94. В автоклав 6, снабженный рубашкой и мешалкой с экранированным электроприводом, из мерника 5 загружают суспензию алюминиевой пудры (предварительно измельченной и активированной в вибрационной мельнице 3) в *n*-гептане, а из сборника 10 — необходимое количество триэтилалюминия. Содержимое реактора нагревают до 135 °С и затем подают в аппарат смесь этилена и водорода в соотношении 1 : 1. После этого реакционную массу выдерживают 10 ч при 50 ат. По окончании синтеза массу охлаждают, сбрасывают избыточные газы и отбирают пробу из реактора. Если в продуктах реакции обнаружен диэтилалюминийгидрид, проводят дополнительное этилирование, пропуская этилен в реакционную массу при 75 °С и 5—10 ат в течение 1,5 ч. Масса из реактора поступает в приемник 7 и на центрифугу 8. Продукт собирается в сборнике 10. В полученной таким образом реакционной массе алюминийалкилов содержится до 90% триэтилалюминия.

Триэтилалюминий — бесцветная легкоподвижная прозрачная жидкость (т. кип. 128—130 °С при 50 мм рт. ст.), растворимая в углеводородах, чувствительная к влаге и кислороду. Триэтилалюминий имеет димерное строение:

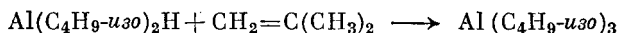
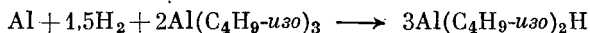


Эта молекула устойчива даже в парообразном состоянии и диссоциирует лишь при температурах выше 100 °С. В разбавленных растворах алюминийтриалкилы со временем диссоциируют, например триэтилалюминий, растворенный в бензоле, диссоциирует до мономера за 6—8 ч.

Аналогично триэтилалюминию, прямым синтезом могут быть получены и другие триалкилпроизводные алюминия, в частности триизобутилалюминий.

Получение триизобутилалюминия

Прямой синтез триизобутилалюминия протекает по следующей схеме:



Процесс можно осуществлять и в одну стадию



так как изобутилен в условиях реакции практически не взаимодействует с триизобутилалюминием.

Принципиальная технологическая схема производства триизобутилалюминия приведена на рис. 95. В автоклав 3, снабженный мешалкой с экранированным электроприводом и рубашкой, загружают мелкодисперсный активный алюминий, измельченный в вибрационной мельнице 1 и растворенный в бензине, триизобутилалюминий, растворенный в бензине, и изобутилен. После загрузки

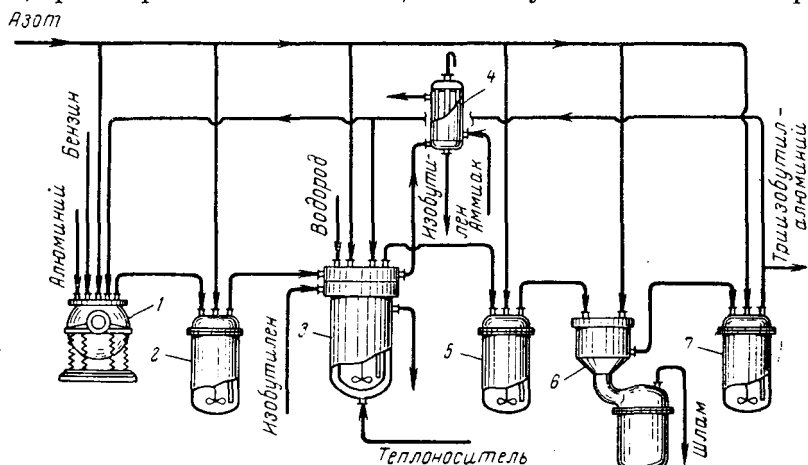


Рис. 95. Схема производства триизобутилалюминия:

1 — вибрационная мельница; 2, 5, 7 — емкости; 3 — реактор-автоклав; 4 — холодильник; 6 — центрифуга.

компонентов в автоклаве водородом создают давление 40—60 ат, нагревают реакцию до 140—150 °С и перемешивают до прекращения поглощения водорода. Избыточные водород и изобутилен выпускают из автоклава через аммиачный холодильник 4, в котором изобутилен конденсируется. Реакционную массу при комнатной температуре выгружают из автоклава в емкость 5 и направляют на центрифугу 6, где жидкий триизобутилалюминий отделяется от шлама. При этом методе триизобутилалюминий образуется с высоким выходом; степень конверсии алюминия 82%.

Триизобутилалюминий, используемый как один из компонентов катализаторов, применяемых в процессах полимеризации олефинов, должен содержать не более 0,01% тонкодисперсных твердых частиц. Получаемый же прямым синтезом продукт содержит до 5% твердых примесей, преимущественно частиц алюминия размером 0,1—1 мк. При очистке такого продукта центрифугированием даже с последующим отстаиванием (в течение суток и более) нельзя снизить концентрацию твердых частиц до требуемой, поэтому вместо центрифугирования для этого целесообразно осуществлять фильтрование с использованием кизельгура или перлита.

Триизобутилалюминий — прозрачная бесцветная жидкость (т. кип. 138°C при 5 мм рт. ст.), хорошо растворимая в углеводородах. При нагревании до $140\text{--}160^{\circ}\text{C}$ в вакууме (остаточное давление ~ 25 мм рт. ст.) триизобутилалюминий разлагается на изобутилен и диизобутилалюминийгидрид. В отличие от низших триалкилпроизводных алюминия с прямой углеводородной цепью (например,

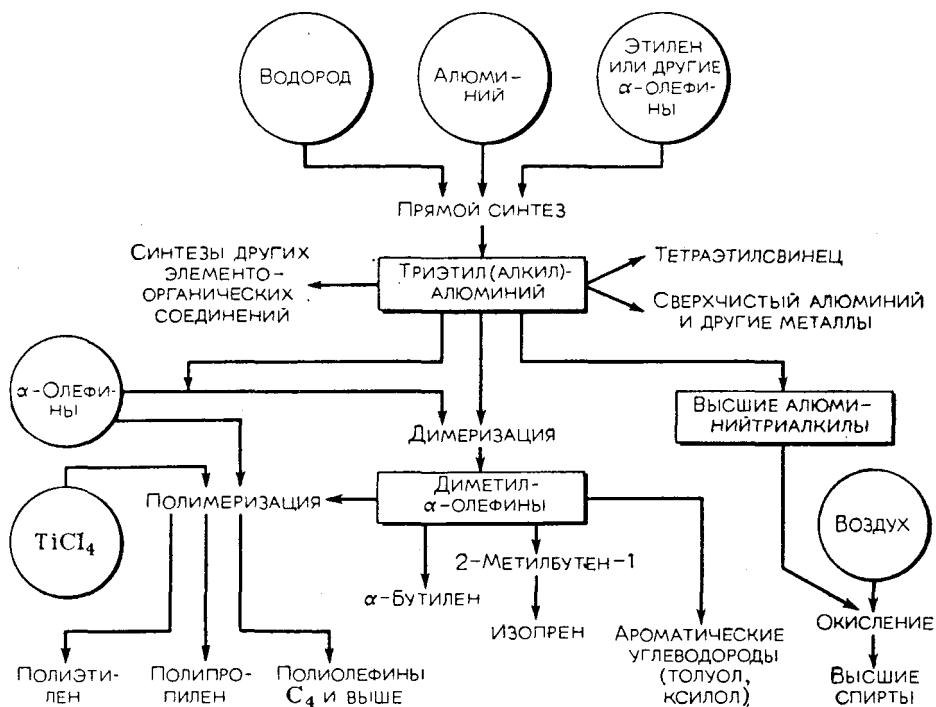


Рис. 96. Схема некоторых синтезов на основе алюминийтриалкилов.

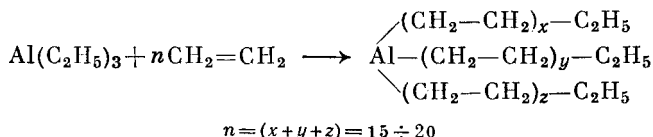
триэтилалюминия), алюминийтриалкилы с разветвленной цепью, каковым является и триизобутилалюминий, мономерны.

Триалкилпроизводные алюминия, в частности триэтил-, трипропил- и триизобутилалюминий, нашли большое практическое применение в основном благодаря их исключительно важным каталитическим свойствам. Они применяются в качестве одного из компонентов в каталитической системе Циглера — Натта ($\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ и др.) при полимеризации и сополимеризации олефинов. Кроме того, высокая реакционная способность этих соединений позволяет использовать их для многочисленных интересных синтезов. На рис. 96 представлена схема некоторых синтезов на основе алюминийтриалкилов.

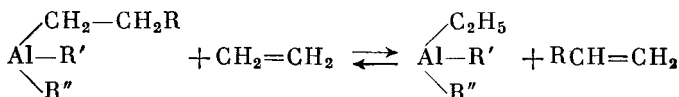
Большое значение имеют и высшие алюминийтриалкилы — как исходное сырье для получения первичных высших спиртов.

Получение высших алюминийтриалкилов

Синтез высших алюминийтриалкилов осуществляется за счет полимеризации этилена с помощью триэтилалюминия. При 90—120 °С и 45—120 ат происходит ступенчатое присоединение этилена к триэтилалюминию с образованием сложной смеси алюминийтриалкилов:



Незначительные примеси тяжелых металлов (например, никеля) в реакционной среде или материале аппаратуры могут вызвать побочную реакцию вытеснения с образованием высших олефинов:



Образующиеся высшие олефины попадают в конечные продукты, что в дальнейшем создает большие трудности при очистке высших

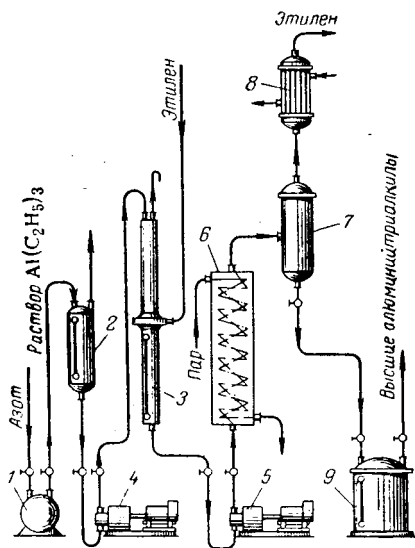


Рис. 97. Схема пилотной установки для синтеза высших алюминийтриалкилов:

1 — емкость; 2 — мерник; 3 — абсорбер; 4, 5 — насосы; 6 — полимеризатор; 7 — сепаратор; 8 — холодильник; 9 — сборник.

спиртов. Кроме того, высшие олефины способны при некоторых условиях взаимодействовать с триалкилалюминием, поэтому аппаратура, в которой осуществляется синтез высших алюминийтриалкилов, должна быть изготовлена из стали Ст. 0 или меди. Следует уделять серьезное внимание осушке исходного сырья, в частности

этилена, так как малейшие следы влаги вызывают образование парафинов.

Исходное сырье: этилен (0,8—1,5 объемн. % этана; не более 0,5 объемн. % ацетилена; не более 0,5 объемн. % метана) и триэтилалюминий (9,4—10,3 вес. % активного алюминия; 4,1—4,5 вес. % оксисоединения; расчетное содержание триэтилалюминия 39,6—43,5 вес. %, остальное — диэтилалюминийгидрид). Схема пилотной установки для непрерывного получения высших алюминийтриалкилов изображена на рис. 97.

Из мерника 2 10—12%-ный раствор триэтилалюминия в изоктане или бензине дозирочным насосом 4 подается в верхнюю часть абсорбера 3. В середину абсорбера под давлением 30—40 ат поступает этилен, предварительно прошедший осушку и очистку в системе последовательных колонок с активной окисью алюминия и активным углем. В абсорбере происходит предварительное насыщение раствора триэтилалюминия этиленом, что необходимо для обеспечения точной работы дозирочных устройств.

Мольное соотношение триэтилалюминий: этилен можно брать от 1 : 9 до 1 : 25 в зависимости от того, какое распределение алкильных групп в алюминийтриалкилах желательно получить. Из рис. 98 видно, что, изменяя соотношение от 1 : 14 до 1 : 20, можно получать смеси, обогащенные алкилами C_8 , C_{10} или C_{12} .

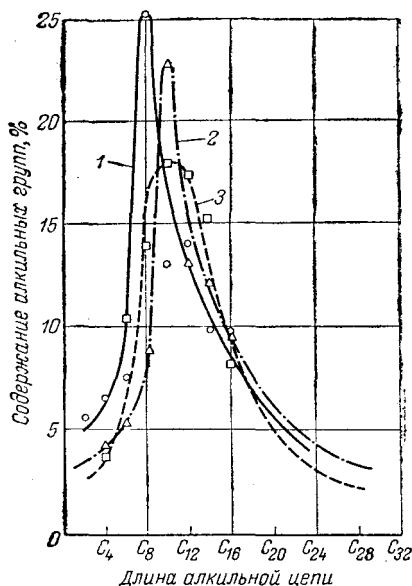


Рис. 98. Зависимость распределения алкильных групп в продуктах реакции от мольного соотношения триэтилалюминий : этилен:

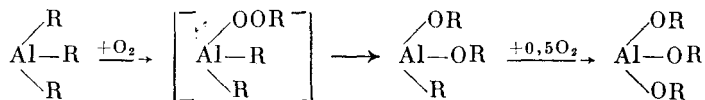
1 — при 1 : 14; 2 — при 1 : 17; 3 — при 1 : 20.

Насыщенный этиленом раствор триэтилалюминия из абсорбера насосом 5 передается в полимеризатор 6. Оптимальный режим полимеризации таков: 105—110 °С, 100—120 ат, время реакции 6—8 ч. Необходимо иметь в виду, что при повышении температуры до 125 °С, а давления до 125 ат в результате значительного ускорения реакции и выделения большого количества тепла (~22 ккал/моль) может произойти взрыв. Смесь из полимеризатора направляется в сепаратор 7, где жидкие продукты отделяются от непрореагировавшего этилена. Этилен выводится через обратный холодильник 8, в котором конденсируются пары растворителя, а раствор высших алюминийтриалкилов поступает в сборник 9. При описанном про-

изводстве степень конверсии этилена составляет 83—85%, а выход высших алюминийтриалкилов достигает 75—77%.

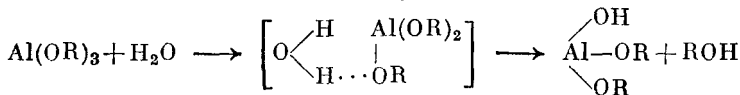
Высшие алюминийтриалкилы применяются для получения первичных высших жирных спиртов. Для этого осуществляют окисление алюминийтриалкилов и гидролиз образовавшихся алкоколятов алюминия.

При соответствующих условиях алюминийтриалкилы окисляются сравнительно легко с образованием алкоколятов алюминия и небольших количеств парафинов и олефинов в качестве побочных продуктов. При окислении сначала, по-видимому, образуется алюминийалкилперекись, которая мгновенно реагирует с другими молекулами алюминийтриалкила или в результате внутримолекулярной перегруппировки превращается в алкоксид; последний окисляется в алкоколят алюминия:



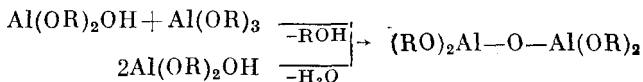
Благодаря высокой реакционной способности алюминийтриалкилов окисление двух алкильных групп идет очень легко и быстро — при действии кислорода воздуха и температуре 0—60 °С. Однако третья алкильная группа окисляется значительно труднее, и поэтому процесс на этой стадии необходимо проводить при повышенных температуре и давлении или использовать чистый кислород. Кислородсодержащий газ должен быть максимально сухим, в противном случае вследствие взаимодействия паров воды с триалкилалюминием образуются парафины и гидроокись алюминия, что снижает выход алкоколятов алюминия и загрязняет их парафинами.

Гидролиз алкоколятов алюминия, по-видимому, протекает вначале так:



Последующее взаимодействие образовавшегося оксидоалкоколята с водой происходит аналогично: отщепляется спирт и образуются сначала диоксидоалкоколят $\text{Al(OH)}_2\text{OR}$ и далее — гидроокись алюминия Al(OH)_3 .

При гидролизе алкоколятов алюминия может протекать побочное образование окиси алкоколята:



Принципиальная схема установки для получения высших жирных спиртов алюминийорганическим синтезом приведена на рис. 99. Раствор высших алюминийтриалкилов в бензине или изооктане из сборника 1 непрерывно подают в два последовательных реактора 3; в нижнюю часть реакторов поступает осушенный воздух. Выходящие из реакторов газы через обратные холодильники 2 выбрасываются в атмосферу. Окисление алюминийтриалкилов целесообразно проводить по каскадной схеме, так как реакционная способность связей $\text{Al}-\text{C}$

в этих соединениях неодинакова: по двум связям, как уже говорилось, окисление идет значительно быстрее, чем по третьей. Поэтому для ускорения процесса необходимо после окисления 75% алюминийтриалкилов повысить температуру.

Оптимальными параметрами окисления в первом реакторе являются температура 20 °С и объемная скорость подачи воздуха 50 ч⁻¹. В этих условиях окисление протекает очень энергично, и для поддержания постоянной температуры смесь приходится охлаждать. Поглощение кислорода в указанных условиях происходит чрезвычайно интенсивно, так что отходящие газы представляют собой практически чистый азот. За 1,5—2 ч алюминийтриалкилы окисляются на 75—80%. Во втором реакторе нагревают реакцию массу

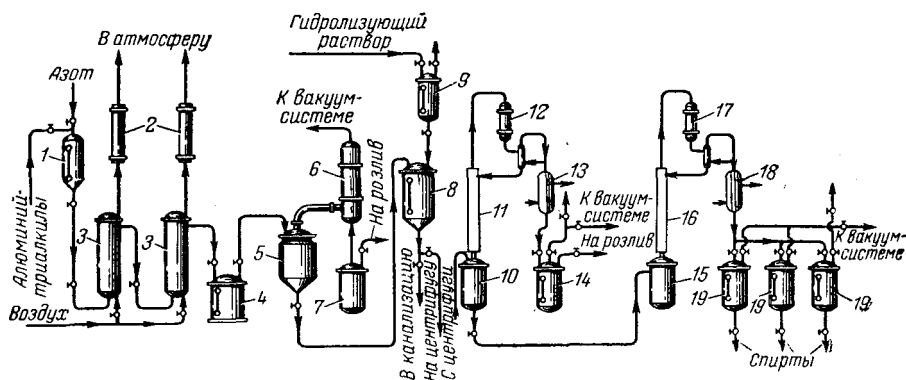


Рис. 99. Схема производства высших жирных спиртов алюминийорганическим синтезом:

1, 4, 7, 14, 19 — сборники; 2 — обратные холодильники; 3 — реакторы; 5 — вакуум-дистилляционный аппарат; 6 — конденсатор; 8 — гидролизер; 9 — мерник; 10, 15 — кубы; 11, 16 — ректификационные колонны; 12, 17 — дефлегматоры; 13, 18 — холодильники.

до 60 °С и увеличивают скорость подачи воздуха до 75 ч⁻¹, но окисление третьего радикала, тем не менее, идет вяло и для завершения процесса требуется 4—4,5 ч.

Образовавшиеся алкоголяты из реактора 3 поступают в сборник 4. Оттуда продукты реакции, содержащие помимо алкоголятов и растворителя примеси α-олефинов и парафинов, направляются в вакуум-дистилляционный аппарат 5 периодического действия. При 250 °С и остаточном давлении 30—50 мм рт. ст. растворитель и α-олефины до С₂₂ отгоняются. Отделение примесей происходит более эффективно при одновременной подаче в аппарат 5 инертного газа. После отгонки растворителя и α-олефинов продукт окисления — алкоголят алюминия — имеет консистенцию вязкого масла, поэтому для облегчения транспортирования его разбавляют небольшим количеством растворителя (например, бутиловым спиртом) и направляют на гидролиз в аппарат 8.

Гидролиз осуществляется при температуре около 90 °С водой или водными растворами спиртов, подаваемыми из мерника 9. После гидролиза реакция смесь, состоящая из высших жирных спиртов, гидроокиси алюминия и растворителя, направляется на центрифугу для отделения гидроокиси алюминия. Гидроокись алюминия после промывки бутиловым спиртом и водой может быть использована для приготовления катализаторов, адсорбентов и т. п. От высших жирных спиртов на ректификационной колонне 11 отгоняют этиловый и бутиловый спирты и воду, а высшие спирты направляют на разделение в куб 15 ректификационной колонны 16. Разделяемые спирты собираются в сборниках 19.

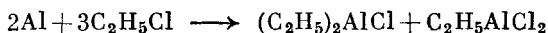
О составе продуктов алюминийорганического синтеза можно судить по данным, полученным в результате синтеза высших алюминийтриалкилов при 110 °С, 100 ат и 25%-ной концентрации триэтилалюминия в растворителе:

	Мольное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{C}_2\text{H}_6$			
	1 : 9	1 : 12	1 : 18	1 : 25
Время реакции, ч	3,0	3,0	6,0	8,0
Степень превращения этилена, %	77,0	70,0	84,0	87,0
Содержание спиртов в продуктах реакции, вес. %				
C_2	7,8	3,4	2,1	1,5
C_4	18,7	9,1	3,5	2,4
C_6	25,5	21,2	11,0	4,4
C_8	22,0	23,6	17,5	10,5
C_{10}	10,9	15,2	20,1	14,7
C_{12}	1,2	8,0	17,0	16,2
C_{14}	0,2	3,6	9,0	16,0
C_{16}	0,1	1,5	3,5	11,0
C_{18} и выше	4,7	3,0	10,8	17,1
Содержание углеводов, вес. %	2,8	2,4	2,7	6,1

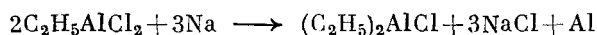
Из алюминийорганических соединений практический интерес представляют также алкилалюминийгалогениды, прежде всего этил-, пропи- и изобутилалюминийхлориды.

Получение этилалюминийхлоридов

Этилалюминийхлориды можно получить так называемым сесквихлоридным методом — реакцией между алюминием и хлористым этилом. При этом образуется эквимольная смесь этилалюминийхлоридов — сесквихлорид триэтилалюминия:



Для получения чистого диэтилалюминийхлорида смесь этилалюминийхлоридов подвергают «симметризации» в присутствии натрия



но при этом может побочно протекать взаимодействие этилалюминийдихлорида и хлористого натрия с образованием комплексного соединения:

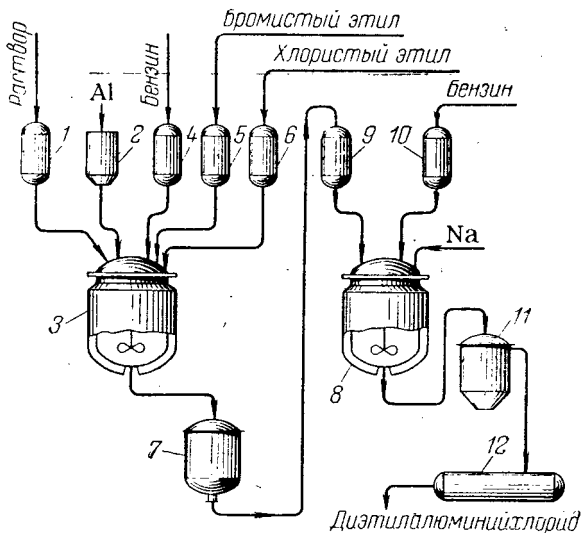


Протекание побочной реакции во многом зависит от соотношения металлического натрия и сесквихлорида триэтилалюминия; при соотношении натрия к сесквихлориду, равном 0,125, процесс идет наименее интенсивно.

Получение чистого диэтилалюминийхлорида состоит из двух основных стадий: синтеза сесквихлорида триэтилалюминия и его «симметризации»; отстаивания диэтилалюминийхлорида. Принципиальная схема производства диэтилалюминийхлорида приведена на рис. 100.

Рис. 100. Схема производства диэтилалюминийхлорида:

1, 4, 5, 6, 9, 10 — мерники;
2 — бункер; 3, 8 — реакторы;
7 — сборник; 11 — отстойник;
12 — емкость.



В предварительно осушенный азотом реактор 3, снабженный мешалкой с экранированным электроприводом, загружают необходимое количество алюминиевого порошка, бензин и 50—60%-ный раствор сесквихлорида триэтилалюминия в бензине. Включают мешалку, нагревают реакцию смесь до 50—60 °С и проводят

Таблица 40. Синтез диэтилалюминийхлорида при различных соотношениях натрия : сесквихлорид и различных способах их смешения

Соотношение натрия : сесквихлорид	Состав продуктов реакции, вес. %		Выход диэтилалюминийхлорида, %	Соотношение натрия : сесквихлорид	Состав продуктов реакции, вес. %		Выход диэтилалюминийхлорида, %
	диэтилалюминийхлорид	триэтилалюминий			диэтилалюминийхлорид	триэтилалюминий	
Смешение по схеме «натрий в сесквихлорид»							
0,042	82,0	0,0 *	52,5	0,060	99,0	1,0	52,0
0,063	95,0	5,0	53,0	0,090	97,0	3,0	49,0
0,071	86,0	14,0	42,6	0,125	98,0	2,0	74,0
0,093	70,0	30,0	27,0	0,140	96,0	4,0	67,5
0,125	92,0	8,0	45,5				
0,140	76,5	23,5	22,2				
Смешение по схеме «сесквихлорид в натрий»							

* Осталось 18 вес. % непрореагировавшего этилалюминийхлорида.

активирование алюминия, постепенно приливая к нему бромистый этил при постоянной температуре. Затем в нагретый реактор начинают подавать хлористый этил с такой скоростью, чтобы сохранялась заданная температура. После подачи

всего хлористого этила смесь выдерживают при температуре реакции в течение 1—2 ч для завершения синтеза. Полученный продукт охлаждают и выгружают в сборник 7.

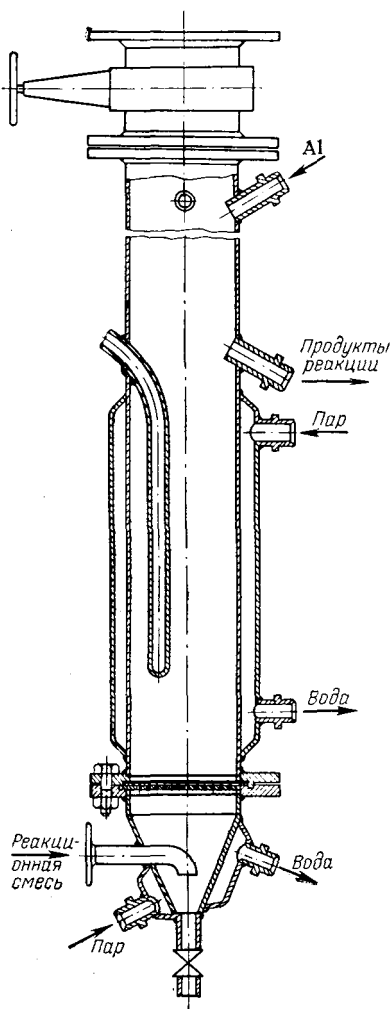


Рис. 101. Стальной пустотелый реактор для синтеза этилалюминийхлоридов.

шивают при температуре опыта в течение 2—3 ч для завершения реакции и после этого охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор диэтилалюминийхлорида отстаивают в течение 2—3 ч от шлама; очищенный продукт поступает в емкость 12.

Для осуществления непрерывного синтеза эквимольной смеси этилалюминийхлоридов процесс следует вести не в реакторе с мешалкой, а во взвешенном слое в стальной пустотелой колонне (рис. 101). Газообразную смесь хлористого этила и бромистого этила (2—3% от количества хлористого этила) подают в нижнюю часть реактора; а порошкообразный алюминий через загрузочное устройство поступает сверху.

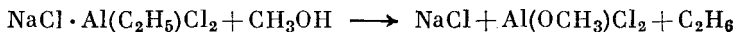
«Симметризацию» эквимольной смеси этилалюминийхлоридов или сесквихлорида триэтилалюминия осуществляют при помощи металлического натрия. Смешивать натрий с сесквихлоридом можно по схеме «натрий в сесквихлорид» и, наоборот, — по схеме «сесквихлорид в натрий». Данные, приведенные в табл. 40, показывают, что лучшие результаты получают при смешении реагентов по схеме «сесквихлорид в натрий» и соотношении натрий : сесквихлорид = 0,12.

«Симметризация» сесквихлорида триэтилалюминия протекает в реакторе 8. Суспензию натрия в бензине там и готовят, а сесквихлорид поступает в реактор из сборника 7 через мерник 9 при 125—135 °С и работающей мешалке. По окончании смешения реакцию смесь переме-

Для извлечения остатков диэтилалюминийхлорида шлам промывают бензином и далее направляют на сжигание или гашение. При соотношении натрий : сесквихлорид = 0,125—1,140 шлам содержит в основном хлористый натрий и поваренную соль. Он легко суспендируется в углеводородах и без затруднений транспортируется по трубопроводам.

Получение диэтилалюминийхлорида по описанному методу не вызывает трудностей. Однако перед реакцией образования сесквихлорида триэтилалюминия алюминиевый порошок необходимо активировать, иначе процесс долгое время не начинается, а начавшись, идет аутокаталитически с выделением большого количества тепла, что приводит к резкому повышению давления в реакторе и даже взрыву. Стадия образования диэтилалюминийхлорида протекает более мягко, однако при этом требуется строго контролировать процесс, так как реакция протекает с выделением тепла, и подавать один из компонентов постепенно.

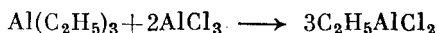
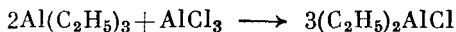
Значительные трудности в этом процессе возникают при отделении твердых примесей (шлама) от раствора диэтилалюминийхлорида. Примеси, как правило, состоят из мелкодисперсных частичек хлористого натрия и легковоспалающегося алюминия, которые оседают из реакционной массы очень медленно. Для ускорения осаждения примесей можно проводить грануляцию. Шлам, состоящий из алюминия и комплекса $\text{NaCl} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, после стадии грануляции легко осаждается и транспортируется по трубопроводам. Для гашения шлам обрабатывают метиловым спиртом:



Для такого метода гашения шлама не требуется специального оборудования.

Диэтилалюминийхлорид — бесцветная прозрачная жидкость (т. кип. 65—66 °C при 12 мм рт. ст.), хорошо растворимая в органических растворителях. Энергично реагирует с гидридами щелочных металлов — при этом хлор замещается на водород и образуется диэтилалюминийгидрид, являющийся сильным восстановителем. Диэтилалюминийхлорид «симметризуется» под действием амальгамы натрия, причем выход образующегося при этом триэтилалюминия почти теоретический. Поэтому получение триэтилалюминия через сесквихлорид триэтилалюминия также является удобным промышленным методом.

Алкилалюминийхлориды могут быть получены и реакцией хлористого алюминия с соответствующими триалкилпроизводными алюминия. Так, взаимодействием триэтилалюминия с хлористым алюминием можно получить и диэтилалюминийхлорид и этилалюминийдихлорид:



Для этих реакций используют безводный хлористый алюминий и 50—80%-ный раствор триэтилалюминия в бензине. Процесс ведут

в цилиндрическом стальном аппарате, снабженном пропеллерной мешалкой с экранированным электроприводом. Синтез протекает при температуре не выше 60 °С за 2—3 ч. Продукты реакции далее подвергают фильтрованию или дистилляции.

Алкилалюминийхлориды широко применяются как катализаторы в производстве полиэтилена и полипропилена низкого давления, а также при полимеризации диенов и α -олефинов. Алюминийорганические соединения, как правило, высокореакционноспособные вещества.

Некоторые физико-химические свойства важнейших алюминийтриалкилов и алюминийалкилгалогенидов приведены в табл. 41.

Таблица 41. Физико-химические свойства алюминийтриалкилов и алкилалюминийгалогенидов

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	125—126 (при 755 мм рт. ст.)	0,7520	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	48—49 (1)	0,8370	1,4800 (при 6,5 °С)
$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-}n)_3$	65 (0,1)	—	—
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n)_3$	149—150 (3)	—	—
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}изо)_3$	86 (10)	0,7859	1,4494
$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}n)_3$	105 (10-3)	—	—
$[\text{CH}_3\text{AlCl}_2]_2$	94,5—95 (100) т. пл. 72,7 °С	—	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$	119—121	1,0000	—
$[\text{CH}_3\text{AlBr}_2]_2$	124—139 (т. пл. 79 °С)	—	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}]_2$	54 (17)	—	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	125—126 (50)	1,0059 (d_{20}^{20})	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	84,2—85 (3)	—	—
$\text{Al}(изо\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	152 (10) (т. пл. 39,5 °С)	0,9088	1,4506
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	60—62 (0,5) (т. пл. 30—32 °С)	—	—

Техника безопасности в производстве алюминийорганических соединений

Учитывая специфические свойства алюминийорганических соединений, а также использование в их производстве водорода, этилена, изобутилена, хлористого этила, натрия, алюминия (мелкодисперсного и активного, который может самовоспламеняться на воздухе), следует считать производство алюминийорганических соединений одним из наиболее пожаро- и взрывоопасных в химической промышленности, и поэтому техника безопасности и противопожарная техника при получении этих веществ играют особую роль.

При работе с алюминийорганическими соединениями необходимо:

а) не допускать их утечки и контакта с другими реакционно-способными веществами;

б) предусмотреть защиту обслуживающего персонала от возможного контакта с алюминийорганическими соединениями;

в) проводить работы в среде инертного газа, сухого и очищенного от кислорода (содержание кислорода не более 0,01 объемн. %, содержание влаги не выше 0,1 мг/л).

Аппараты и приборы перед работой необходимо продувать азотом до полного отсутствия кислорода. На конце каждой линии для вывода продувочных газов должны быть специальные запорные клапаны или гидравлические затворы со слоем масла высотой 250 мм, чтобы предотвратить подсос воздуха в систему. Кроме того, для быстрого сброса давления должна быть предусмотрена аварийная линия большого диаметра. Герметичность аппаратуры достигается в первую очередь за счет применения реакторов с экранированным электроприводом мешалки (рис. 102), погружных насосов, соответствующей запорной арматуры и фланцевых соединений с уплотнением. Перед началом работы проводится тщательная опрессовка аппаратов и коммуникаций.

Трубопроводы для чистых алюминийтриалкилов должны быть короткими и устанавливаться таким образом, чтобы обеспечить свободный и полный сток продукта (отсутствие «карманов» в трубопроводах, коммуникации наклонены в сторону хранилища). Трубопроводы для алюминийорганических соединений следует прокладывать вдали от трубопроводов для воды, пара и других реакционноспособных веществ. В производстве алюминийорганических соединений необходимо использовать аппараты без нижних сливов, а передавать продукт из одного аппарата в другой в этом случае можно с помощью азота через погружные трубы.

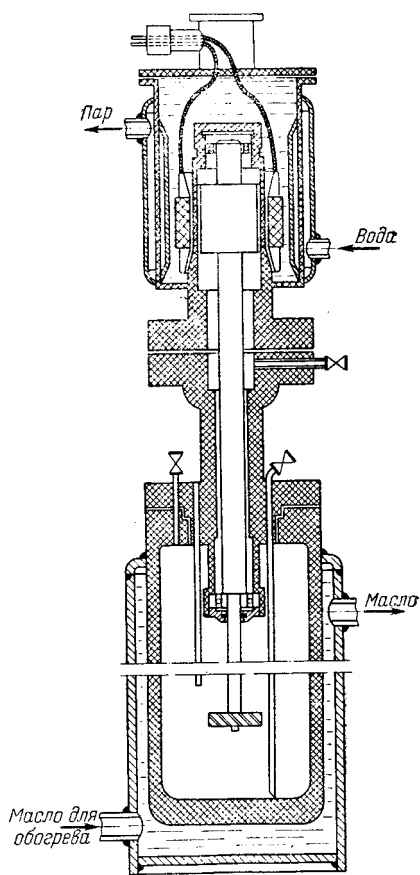


Рис. 102. Реактор, снабженный мешалкой с экранированным электроприводом.

Для предотвращения обратного течения продукта необходимо применять обратные клапаны. В цехах, где имеются алюминийорганические соединения, не допускается подводка коммуникаций с водой и паром. В качестве теплоносителей можно использовать только инертные углеводороды (пентан, минеральное масло и др.). Под баками и реакторами должны быть стоки. Для отделения шлама целесообразно применять высокопроизводительные, полностью герметизированные центрифуги.

В промышленности алюминийорганические соединения чаще всего используются в виде растворов, поэтому важным этапом является смешение их с органическими растворителями (бензол,

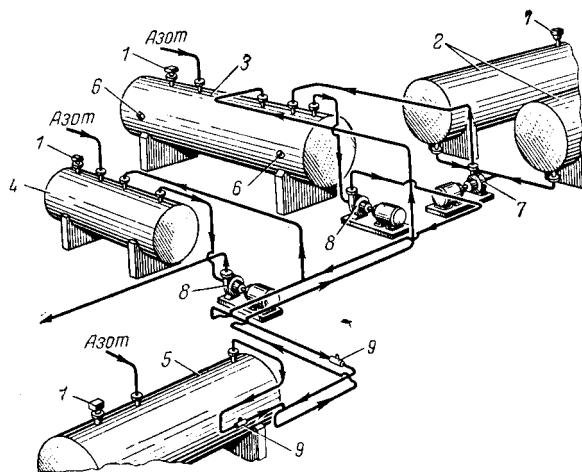


Рис. 103. Схема смешения алюминийорганического соединения с растворителем в отдельной емкости:

1 — индикаторы уровня; 2, 3, 4, 5 — емкости; 6 — эжекторы; 7, 8 — насосы; 9 — турбинные счетчики.

гексан, гептан). Хлорированные углеводороды в качестве растворителей не применяются, так как они бурно реагируют с алюминийорганическими соединениями. Смешение алюминийорганических соединений с растворителем можно осуществлять в отдельной емкости или в самом трубопроводе.

Схема для смешения в отдельной емкости приведена на рис. 103. Растворитель подают в смесительную емкость 3 из емкостей 2, а алюминийорганическое соединение — из емкости 5. Смесительная емкость снабжена эжекторами 6. Для осушки растворителя можно применять молекулярные сита; содержание воды после осушки не должно быть более 0,001%. В смесительной емкости следует оставлять небольшую порцию раствора от предыдущей партии, что позволит остаткам воды в свежем растворителе прореагировать с алюминийорганическим соединением. Растворитель из емкости 3 подают затем в емкость 5. После добавки алюминийорганического соединения смесь вновь пропускают через эжекторы 6, что позволяет значительно уменьшить время смешения. В смеси определяют

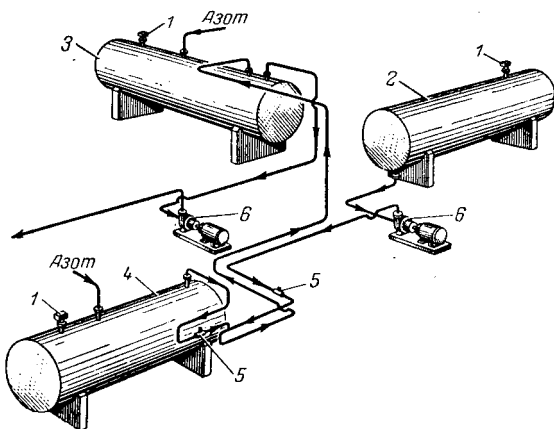
фактическое содержание алюминийорганического соединения, и при необходимости состав смеси корректируют. Готовую смесь подают в рабочую емкость 4.

Схема смешения алюминийорганических соединений с растворителем в трубопроводе приведена на рис. 104. При таком способе смешения скорость ввода алюминийорганического соединения в растворитель регулируют таким образом, чтобы получить требуемую концентрацию раствора.

Преимуществом смешения в отдельной емкости является простота и большая безопасность этой операции, но при смешении в трубопроводе значительно сокращается число емкостей для хранения полученного раствора алюминийорганического соединения.

Рис. 104. Схема смешения алюминийорганического соединения с растворителем в трубопроводе:

1 — индикаторы уровня; 2 — емкость для растворителя; 3 — емкость для смеси; 4 — емкость для алюминийорганического соединения; 5 — турбинные счетчики; 6 — насосы.



В производстве алюминийорганических соединений для изготовления аппаратов, трубопроводов и арматуры пригодны все основные марки стали. Свинец и алюминий по отношению к алюминийорганическим соединениям нестойки. Из прокладочных материалов наиболее приемлемыми оказались медь и тефлон; при низких температурах устойчив к алюминийтриалкилам паронит. Хлопчатобумажные, шерстяные и капроновые ткани не выдерживают действия алюминийорганических соединений даже в среде инертного газа, в то время как керамические материалы по отношению к ним инертны.

Емкости для алюминийорганических соединений перед заполнением нужно тщательно осушить, очистить от посторонних примесей, продуть и опрессовать инертным газом. Хранить алюминийорганические соединения следует при температуре не выше 30°C и при избыточном давлении $0,3\text{--}0,5\text{ ат}$; не допускается попадание на емкости прямых солнечных лучей или тепла из других источников.

Чистые алюминийорганические соединения пирофорны (способны самовозгораться) при таких температурах: до -68°C для триэтилалюминия, до -40°C для триизобутилалюминия и до -64°C для

диэтилалюминийхлорида. При разбавлении алюминийорганических соединений растворителями температура самовоспламенения растворов повышается, достигая $+20^{\circ}\text{C}$ при 50—70%-ной концентрации. При большем разбавлении алюминийорганические соединения непирофорны.

Ниже приведены предельные концентрации (в %) некоторых алюминийорганических соединений в бензоле, при которых смеси непирофорны:

Триэтилалюминий	15
Диэтилалюминийхлорид	16
Этилалюминийдихлорид	30
Сесквихлорид триэтилалюминия	20

Пролитые растворы алюминийалкилов представляют большую опасность из-за ускоренного испарения растворителя за счет тепла, выделяющегося при взаимодействии алюминийалкилов с кислородом воздуха. Кроме того, при повышении температуры алюминийорганические соединения разлагаются с выделением олефинов; с увеличением температуры скорость разложения резко повышается.

В связи с большой пожароопасностью алюминийорганических соединений особое внимание следует уделить средствам пожаротушения. В случае возгорания большого количества алюминийорганических соединений двуокись углерода неэффективна. Неприменим и четыреххлористый углерод, ибо он реагирует с алюминийорганическими соединениями с образованием ядовитых паров и не гасит пламени. Трудность борьбы с пожарами, вызванными алюминийорганическими соединениями, заключается также в том, что после гашения пламени продукт может повторно воспламениться при контакте с воздухом. Хорошими средствами пожаротушения являются песок, диатомитовая земля и цемент в сухом состоянии, однако их нужно применять в больших количествах, чтобы они могли поглотить жидкость и создать над ней защитный слой толщиной 100—150 мм; при этом доступ воздуха к горящему продукту прекращается. Эффективным средством тушения пожаров является пористый вермикулит — слюдоподобный материал (кажущаяся плотность 112 кг/м^3), который всплывает на поверхность алюминийорганических соединений и гасит пламя. Для указанных целей можно также применять хлористый натрий, обработанный 0,05%-ным фуксином. Растворы алюминийалкилов при концентрации менее 10% можно тушить также струей тонкораспыленной воды или воздушно-механической пеной.

Отходы алюминийорганических соединений также представляют опасность, так как они содержат активный алюминий, органические растворители и остатки алюминийорганических соединений. Для уничтожения отходов их замасливают и сжигают в специальных печах.

Алюминийорганические соединения при попадании на кожу вызывают долго не заживающие ожоги. Сильные ожоги наблюдаются при действии 40%-ных растворов этих веществ; 5—10%-ные растворы ожогов не вызывают. При попадании алюминийорганического соединения на кожу рекомендуется промыть кожу бензином или керосином (но не водой!) в первые 5—8 сек после поражения; более поздняя обработка малоэффективна. Пораженное место протирают спиртом и накладывают на него повязку.

Кроме местного действия алюминийорганические соединения оказывают общее действие на организм человека. При горении или взаимодействии этих веществ с влагой воздуха выделяется дым, содержащий тонкодисперсную окись алюминия, вдыхание которой может вызвать заболевание, напоминающее по симптомам грипп. Обычно плохое самочувствие продолжается не более 36 ч, затем состояние быстро улучшается. При горении или взаимодействии алюминийтриалкилов с кислородом и влагой воздуха образуются кроме окиси алюминия и другие соединения, оказывающие вредное действие на организм.

Ниже приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) некоторых продуктов распада триэтил- и триизобутилалюминия и их хлоридов:

	ПДК, мг/м ³		ПДК, мг/м ³
Алюминий металлический (аэрозоль)	2	Этилен	300
Окись алюминия	2	Изобутилен	100
Хлористый водород	5	Этиловый спирт	1000
Этан	300	Изобутиловый спирт	200
Изобутан	300	Гептан (растворитель)	300
		Бензин (растворитель)	300

Наиболее опасными являются аэрозоль и окислы алюминия, затем спирты и углеводороды. Очень токсичен хлористый водород, адсорбированный на частицах аэрозоля. Кроме того, на частицах аэрозоля могут быть небольшие количества неразложившегося алюминийорганического соединения, которые, попадая в дыхательные пути и легкие, вызывают ожог слизистых оболочек. Алюминийорганические соединения обладают раздражающим действием.

Для защиты от паров алюминийорганических соединений необходима тщательная вентиляция всех закрытых помещений. В случае аварий следует надевать респиратор. Для защиты от паров триизобутилалюминия рекомендуются противогазы общего назначения, а от паров алкилалюминийхлоридов — противокислотный противогаз (из-за образования хлористого водорода при их разложении). Все, кто работает с алюминийорганическими соединениями, должны проходить диспансеризацию для своевременного обнаружения возможного поражения легких и бронхов.

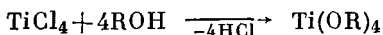
Л и т е р а т у р а

1. Локтев С. М., Клименко В. Л. и др. Высшие жирные спирты. М., «Химия», 1970. См. с. 208—237.
 2. Прохорова А. А., Корнеев Н. Н., Попов А. Ф. Сопоставительные обзоры по отдельным производствам химической промышленности, вып. 7. М., Изд. НИИТЭхим, 1969. См. с. 19—38.
-
-

Глава 16

ТИТАНОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

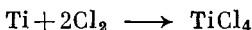
Среди титанорганических соединений практическое применение нашли тетраалкоксититаны, получаемые этерификацией четыреххлористого титана спиртами:



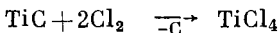
Ниже способы получения четыреххлористого титана рассмотрены подробно.

Получение четыреххлористого титана

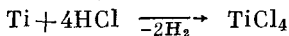
Четыреххлористый титан впервые был получен в 1825 г. действием хлора при высокой температуре на титан:



После этого был разработан еще ряд способов получения четыреххлористого титана: хлорированием карбида титана



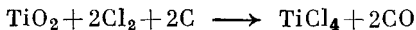
и действием хлористого водорода на металлический титан при температуре выше 300 °С:



Однако наиболее распространенным способом является хлорирование двуокиси титана хлором или хлорсодержащими веществами (четыреххлористым углеродом, хлороформом, хлористым сульфуром, хлорокисью фосфора, четыреххлористым кремнием). Эти реакции идут с хорошими выходами при высоких температурах (800 °С и более), причем хлорирование свободным хлором происходит с заметной скоростью только в присутствии восстановителей (например, угля); при недостатке угля реакция идет с образованием двуокиси углерода



а при избытке угля — с образованием окиси углерода:



В промышленности четыреххлористый титан может быть получен как из двуокиси титана по указанному выше методу, так и из титан- и железосодержащих руд: рутила (TiO_2), в котором содержится около 60% титана и до 10% железа, ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ с содержанием титана 25—35%) или титаномagnetитов (механическая смесь ильменита и магнетита или магнитного железняка).

Наиболее распространенными минералами являются ильменит и рутил. Основные месторождения рутила находятся в Мексике, Австралии, Индии и США, а ильменита — в Индии, Австралии, Индонезии, Африке, Южной

Америке и США. Крупные месторождения ильменита и титаномagnetита имеются в СССР. Наиболее удобным сырьем для получения четыреххлористого титана является рутил с 91—99% TiO_2 . Однако объем добычи рутила у нас в стране ограничен и стоимость его относительно высока, поэтому в настоящее время в отечественной промышленности используется ильменитовая руда.

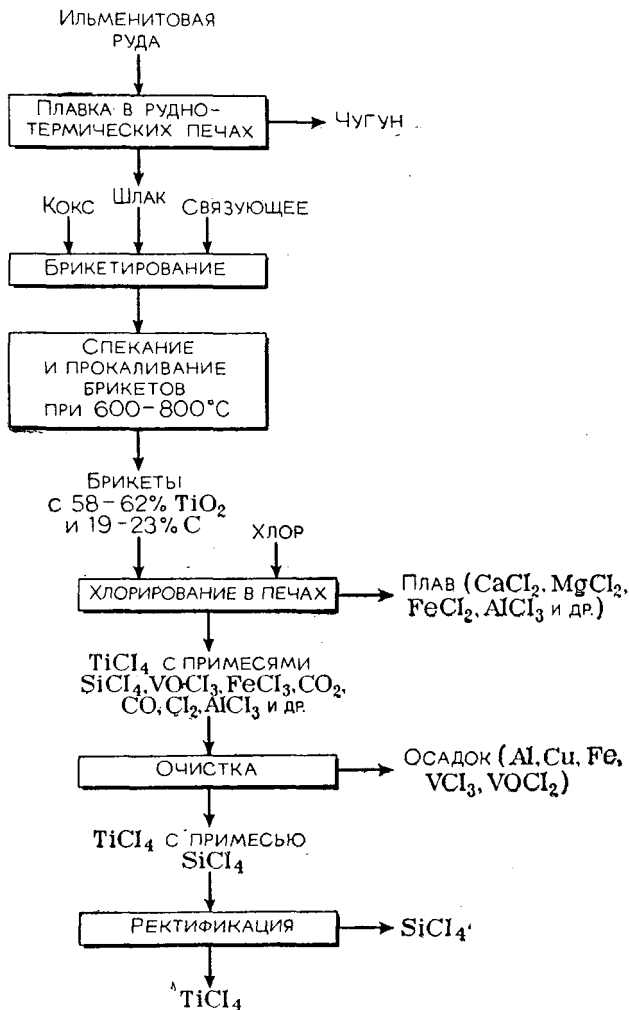


Рис. 105. Схема получения четыреххлористого титана.

Связующее — смесь каменноугольного пека и сульфатных пеллонов.

Исходное сырье: ильменитовая руда (~50% TiO_2 ; ~40% FeO ; ~5% SiO_2 ; 0,5—1% V_2O_5 ; 4—4,5% других примесей) и испаренный хлор (не менее 99,6% хлора; не более 0,02% влаги).

Руду вначале подвергают восстановительной плавке в электродуговых или рудно-термических печах при температуре около 1600 °C. В процессе плавки в зависимости от температуры образуются промежуточные окислы Ti_2O_3 и Ti_3O_5 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$), которые способны растворять закись железа и ильменит, а также образовывать твердые продукты с окисью и закисью титана. Конечными

продуктами восстановительной плавки являются чугуны и титановый шлак. Получающиеся сложные соединения кристаллизуются при охлаждении шлаков. В зависимости от условий плавки состав шлака колеблется в следующих пределах (в %):

TiO_2	85—90	MgO	1.7—3.0
FeO	2.5—6.5	Al_2O_3	1.0—3.5
SiO_2	2.5—5.5	MnO	1.0—1.5
CaO	0.8—4.0		

Общая схема получения четыреххлористого титана приведена на рис. 105. Процесс производства четыреххлористого титана состоит из четырех основных стадий: подготовки сырья; хлорирования сырья; конденсации продуктов хлорирования; очистки технического четыреххлористого титана.

В зависимости от выбранного способа производства стадия подготовки сырья заключается либо в приготовлении брикетов из титаносодержащего сырья и кокса, либо в измельчении этих компонентов и составлении шихты. Хлорирование осуществляется испаренным или разбавленным хлором (например, хлор-газом, получаемым в производстве электролитического магния) в шахтных электрических печах, в печах для хлорирования в расплаве солей или в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

Хлорирование в шахтных электрических печах. Шахтная печь (рис. 106) представляет собой стальной аппарат, изнутри покрытый диатомом на жидком стекле и футерованный специальным низкопористым шамотным кирпичом 3. В нижней части печи размещены два ряда угольных электродов 6 (по три в каждом ряду). Нижняя часть печи до уровня, на 400—700 мм превышающего верхние электроды, заполнена угольной насадкой 7. По разогретой насадке стекают расплавленные хлориды металлов, которые собираются в нижней зоне печи. Оттуда расплав периодически выгружают в изложницы. Над нижним рядом электродов расположены несколько фурм 8, через которые в печь поступает хлор.

Расход электроэнергии определяется количеством тепла, необходимого для подогрева хлора до 750—800 °С, для поддержания хлоридов в расплавленном состоянии и для компенсации тепловых потерь в окружающую среду. Для измерения температуры по высоте печи установлено несколько термомпар. В крышке печи имеется футерованный патрубок для вывода реакционных газов, а также отверстие для шихтования шихты и люк со взрывной мембраной. В центре крышки укреп-

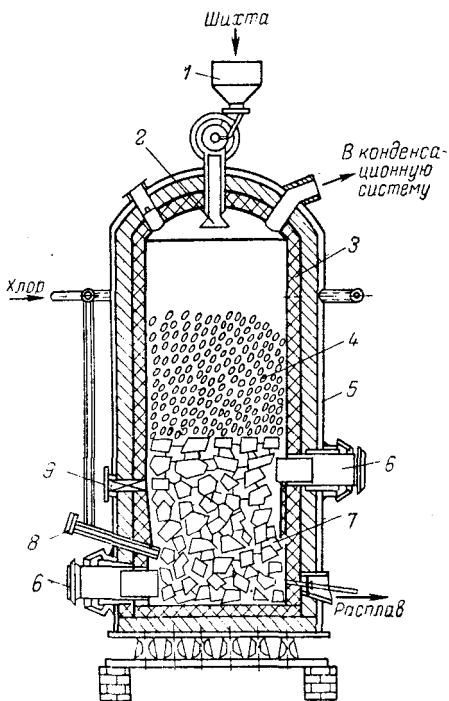


Рис. 106. Шахтная электрическая печь для хлорирования титаносодержащего сырья:

1 — питатель; 2 — распределительный конус; 3 — футеровка; 4 — брикеты; 5 — стальной кожух; 6 — электроды; 7 — угольная насадка; 8 — фурма; 9 — лаз.

лено загрузочное приспособление, состоящее из герметичного приемного бункера, питателя 1 с золотниковым затвором и распределительного конуса 2. Такое устройство позволяет загружать предварительно прокаленные брикеты непрерывно, без прекращения подачи хлора.

Важное значение для процесса хлорирования имеет поддержание оптимального температурного режима по высоте печи: в нижней зоне — от дна до фурм 8, где собираются расплавленные хлориды, — температура должна быть 600—700 °С, а между фурмами 8 и верхним уровнем насадки 700—800 °С. В эту верхнюю зону поступают расплавленные хлориды из реакционного пространства; здесь же происходит предварительное нагревание хлора. Температура в реакционном пространстве колеблется от 800 до 1150 °С.

При хлорировании в шахтных печах достигается довольно полное извлечение титана (97—98%) из шихты. Степень извлечения других окислов зависит от температуры хлорирования и свойств извлекаемого компонента. Например, если двуокись кремния находится в шихте в виде кварца, степень ее хлорирования составляет 10—20%; если же двуокись кремния входит в состав силиката, она хлорируется на 80% и более. Окись алюминия в виде корунда хлорируется незначительно, а алюмосиликаты — почти полностью.

Очень важно, чтобы хлорирование компонентов шихты протекало возможно полнее, ибо при накоплении непрохлорированного остатка заметно увеличивается сопротивление в печи вследствие пропитки непрореагировавшего остатка расплавом, ухудшается распределение хлора по сечению печи и возникают другие весьма серьезные затруднения. В случае применения титановой руды с повышенным содержанием кальция хлорирование становится невозможным из-за спекания шихты хлоридом кальция.

Режим работы печи весьма чувствителен и к высоте слоя шихты. При повышенном слое шихты высокоплавкие хлориды после возгонки осаждаются на брикетах верхних слоев шихты и увеличивают сопротивление печи. При заниженном уровне шихты непрореагировавший хлор взаимодействует с окисью углерода, образуя фосген, который затем конденсируется вместе с четыреххлористым углеродом. Кроме того, при низком уровне шихты в печи увеличивается унос пыли и возрастает температура газов на выходе из печи. От температурного режима и высоты слоя шихты зависит и содержание окиси углерода в отходящих газах, обуславливающей взрывоопасность газов при смешении их с проникающим в печь воздухом. Вследствие этого хлоратор и аппараты конденсационной системы должны работать при небольшом избыточном давлении.

Продолжительность пребывания брикетов в шахтных электрических печах колеблется от 8 до 12 ч. Производительность печи подобной конструкции определяется ее внутренним диаметром и высотой слоя шихты. Съем четыреххлористого титана с 1 м² сечения печи составляет 2—2,5 т/сутки.

Хлорирование в расплаве солей. При хлорировании в среде расплавленных солей особенно важно использовать титановое сырье, содержащее значительное количество таких примесей (окислы кальция, магния, марганца и др.), которые при хлорировании образуют легкоплавкие хлориды. В качестве среды в этом случае применяется расплав хлоридов калия и натрия (эвтектическая смесь этих солей плавится при 660 °С).

В производстве четыреххлористого титана используют отработанный расплав из магниевых ванн, имеющий примерно такой состав (в %):

KCl	75—80	MgCl ₂	5—7
CaCl ₂	8—10	FeCl ₂ + MnCl ₂	1—3
NaCl	5—10		

Хлоратор представляет собой прямоугольную шахтную печь, выложенную шамотным кирпичом (шахты бывают одно- и многокамерными). В нижней части хлоратора имеются фурмы для подачи хлора в газораспределительные устройства; в боковые стенки аппарата вмонтированы графитовые токопроводящие электроды для сохранения электролита в расплавленном состоянии в пусковой

период или при временной остановке хлоратора. Для слива расплава имеются летки. В верхней крышке хлоратора размещены штуцеры для загрузки шихты и для добавления расплава, а также патрубок для отвода реакционных газов. Шихту (титановый шлак и нефтяной кокс) загружают на слой расплава.

Для проведения хлорирования в расплаве большое значение имеет степень помола восстановителя (кокса). Оптимальный размер зерен нефтяного кокса 0,1 мм — при более крупном помоле не обеспечивается достаточное извлечение титана, а при более тонком наблюдается заметный унос кокса реакционными газами. Кислород из окислов, содержащихся в титановой шихте, в условиях хлорирования в расплаве взаимодействует с коксом преимущественно с образованием двуокиси, а не окиси углерода, как это происходит в шахтных печах. В результате повышается концентрация четыреххлористого титана в реакционных газах и соответственно улучшаются условия конденсации. Кроме того, уменьшение содержания окиси углерода в газах увеличивает безопасность процесса и снижает вероятность образования фосгена.

Хлорирование титансодержащей шихты протекает экзотермично, и температура в печи самопроизвольно возрастает, поэтому в хлораторе предусмотрены теплоотводящие элементы. Они представляют собой охлаждаемые водой графитовые блоки, внутри которых проходят стальные штанги. Избыточное тепло можно также отводить путем опрыскивания расплава частью получаемого жидкого четыреххлористого титана; тепло в этом случае расходуется на нагревание, испарение и перегрев паров $TiCl_4$ до температуры отходящей паро-газовой смеси.

В ходе хлорирования расплав постепенно обогащается хлоридами кальция, магния и других металлов, в результате чего повышается его вязкость и ухудшаются условия реакции. В связи с этим расплав необходимо периодически обновлять. При сливе части расплава попутно выводится непрохлорированный остаток, что является важным преимуществом этого процесса по сравнению с хлорированием в шахтных печах. При выгрузке расплава нужно обеспечить непрерывный процесс хлорирования титансодержащей шихты. Производительность одного аппарата достигает 50 т четыреххлористого титана в сутки.

Таким образом, хлорирование титансодержащего сырья в расплаве солей позволяет создать высокопроизводительные аппараты, отказаться от трудоемких операций приготовления и прокаливания брикетов, частично улучшить условия дальнейшей конденсации паро-газовой смеси, резко снизить концентрацию окиси углерода в отходящих газах и выводить непрохлорированный остаток из зоны реакции непрерывно. К недостаткам способа хлорирования в расплаве солей относятся, в первую очередь, увеличение потерь титана с отработанным расплавом (из-за уноса мелких частиц шихты с реакционными газами) и возрастание количества твердых хлоридов.

Хлорирование в псевдооживленном слое. Использование псевдооживленного слоя при хлорировании титансодержащего сырья является одной из возможностей интенсификации производства четыреххлористого титана.

Аппарат для хлорирования титансодержащего сырья в псевдооживленном слое представляет собой цилиндрическую шахту (рис. 107), футерованную плотным динасовым кирпичом. Для лучшего использования хлора и более полного извлечения титана в аппарате имеется несколько расположенных друг над другом полок с газораспределительными решетками 3. Исходная шихта из бункера 1 поступает на верхнюю полку, где частично хлорируется поступающим снизу непрореагировавшим хлором, и через трубу 4 пересыпается на следующую полку. Наиболее интенсивное хлорирование протекает на нижней полке.

При повышенном содержании в сырье окислов Ca, Mg, Mn и других примесей возможно образование хлоридов этих металлов, что приводит к слипанию частиц и нарушению режима псевдооживленного слоя. В результате резко изменяются условия массо- и теплообмена и требуется остановить процесс. Поэтому хлорирование шихты, содержащей значительные количества окислов кальция и магния, следует проводить при температуре не выше 600 °C, т. е. при температуре, не превышающей температуру образования наиболее легко-

плавкой эвтектической смеси получающихся хлоридов. Естественно, что скорость процесса в таких условиях заметно уменьшается.

При хлорировании рутиловых руд, почти не содержащих тех примесей, которые образуют низкоплавкие хлориды, температуру процесса можно повысить до 900—1000 °С и тем самым увеличить его скорость.

Эффективным сырьем для хлорирования в аппаратах с псевдооживленным слоем является и карбид титана. Порошкообразный карбид титана — тугоплавкий неспекающийся материал (т. пл. 3140 °С). Применение такого сырья имеет и то преимущество, что его можно хлорировать без восстановителя (т. е. отпадает необходимость в составлении шихты); хлорирование можно вести с достаточной скоростью при температурах 300—400 °С.

В аппаратах с псевдооживленным слоем достигаются эффективный массо- и теплообмен, быстрое выравнивание температуры по всему слою и высокая скорость процесса даже при сравнительно низких температурах. Так же, как при хлорировании в расплаве, в случае ведения процесса в псевдооживленном слое отпадает необходимость брикетирования шихты и создается возможность непрерывного процесса. Производительность аппаратов с псевдооживленным слоем в зависимости от температуры хлорирования составляет 5—10 т четыреххлористого титана на 1 м² сечения аппарата в сутки.

Выбор метода хлорирования и аппаратное оформление процесса во многом зависят от состава хлорируемого сырья. В шахтных печах и в аппаратах с псевдооживленным слоем целесообразно хлорировать титансодержащее сырье со сравнительно небольшим количеством окислов кальция, магния, марганца и других металлов, при хлорировании образующих низкоплавкие хлориды. При хлорировании в расплаве солей перечисленные окислы, наоборот, не оказывают существенного влияния на процесс.

Заслуживает внимания метод хлорирования, разработанный в Иллинойском Технологическом институте* (США) и принципиально отличающийся от обычного высокотемпературного хлорирования титансодержащего сырья. Он

основан на использовании бедных ильменитовых руд (содержащих менее 40% TiO_2) и позволяет проводить процесс при низких температурах. В качестве хлорирующего агента применяется хлористый водород.

Ильменитовую руду обрабатывают серной кислотой и отделяют осадок сульфата железа на фильтре. Раствор охлаждают до 0 °С, насыщают хлористым водородом и добавляют к нему твердый хлористый калий. При этом выпадает нерастворимый в воде хлортитанат калия K_2TiCl_6 . Эту соль отделяют (тоже на фильтре) и подают во вращающуюся печь, где она нагревается до 300—500 °С и разлагается. При разложении выделяются пары четыреххлористого титана, направляемые на конденсацию; осадок хлористого калия возвращают в цикл.

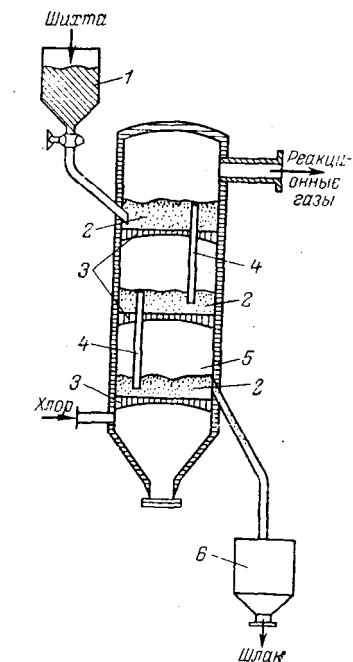


Рис. 107. Трехполочный хлоратор с псевдооживленным слоем:

1 — бункер; 2 — псевдооживленный слой шихты; 3 — распределительные решетки; 4 — переточные трубы; 5 — шахта; 6 — сборник непрохлорированного остатка и нелетучих хлоридов.

* Chem. Eng. Progr., 53, № 7, 94 (1957); Chem. Week, 80, № 29, 768 (1957); Chem. Eng. News, 42, № 12, 47 (1964).

Получаемый этим методом четыреххлористый титан отличается высокой чистотой, так как значительная часть примесей остается в маточном растворе.

В результате хлорирования титансодержащего сырья образуется сложная смесь продуктов, в которой наряду с TiCl_4 присутствуют другие твердые и газообразные вещества — SiCl_4 , CCl_4 , VOCl_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , MnCl_2 , CO , CO_2 , HCl , N_2 , COCl_2 и др. Выделение четыреххлористого титана из такой многокомпонентной смеси — одна из самых трудных стадий процесса. Это осложняется тем, что многие из перечисленных соединений склонны взаимодействовать между собой с образованием твердых и жидких продуктов. Кроме

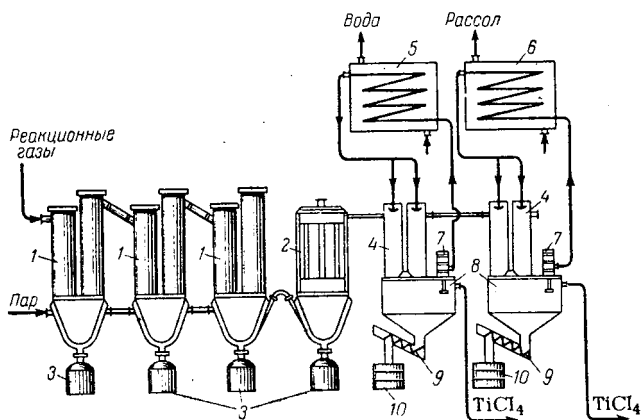


Рис. 108. Схема конденсации и разделения хлоридов:

1 — сухие конденсаторы; 2 — рукавный фильтр; 3 — контейнеры; 4 — оросительные конденсаторы; 5, 6 — холодильники; 7 — погружные насосы; 8 — струстители; 9 — шнеки; 10 — фильтры.

того, все хлориды, находящиеся в смеси, гигроскопичны и в присутствии влаги гидролизуются. Поэтому неременным условием нормальной работы конденсационной системы является герметичность аппаратов и коммуникаций.

Принципиальная технологическая схема конденсации и разделения хлоридов приведена на рис. 108. Это так называемая комбинированная схема, включающая сухие конденсаторы (пылевые камеры) 1, рукавные фильтры 2 (на схеме показан один) для отделения основной массы твердых хлоридов и оросительные конденсаторы 4, где улавливаются твердые хлориды, уносимые только после сухих конденсаторов. Для уменьшения высоты сухих конденсаторов их делают двухходовыми с внутренними перегородками. В каждом из них поддерживается определенная температура: на входе в первый конденсатор температура парогазовой смеси 500—600 °С, на выходе из последнего 140—180 °С.

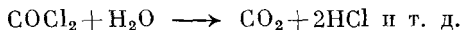
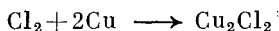
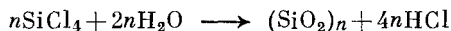
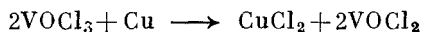
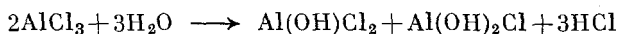
Слой твердых хлоридов, отлагающийся на стенках и нижних конусах сухих конденсаторов, периодически счищают скребками, закрепленными на вращающемся валу. К горловине нижних конусов сухих конденсаторов 1 присоединены шнеки для непрерывной выгрузки твердых хлоридов в контейнеры 3. Для окончательной очистки парогазовой смеси от твердых частиц после сухих конденсаторов установлены рукавные фильтры 2 из стеклянного волокна. Очень важно поддерживать в фильтрах постоянную температуру 140—150 °С: более высокая температура вызывает разрушение фильтрующей ткани и способствует проскоку паров хлористого алюминия, а при более низкой температуре происходит конденсация четыреххлористого титана, и стеклянная ткань покрывается вязкой массой, что увеличивает давление в системе. Обычно в сухих

конденсаторах улавливается 50—60% всех твердых частиц, а в фильтрах — остальные 40—50%. После фильтров количество твердых частиц в реакционных газах составляет 1,5—2 г/м³.

Паро-газовая смесь из рукавных фильтров поступает в конденсаторы 4, состоящие из двух труб, соединенных внизу общим конусом, и орошаемые охлажденным четыреххлористым титаном. В верхней части каждой трубы установлены форсунки для разбрызгивания четыреххлористого титана. Полноту конденсации и улавливания твердых хлоридов определяют по интенсивности орошения и температуре газов на выходе из последнего оросительного конденсатора (она обычно не превышает 70 °С). Освобожденный от твердых частиц газовый поток направляется далее в холодильники для конденсации оставшегося четыреххлористого титана (10—20%).

Первые по ходу газа холодильники охлаждаются водой, последний — рас-солом. Образовавшаяся в оросительных конденсаторах пульпа стекает в промежуточные баки, из которых часть четыреххлористого титана погружными насосами 7 подается через холодильники 5 и 6 на орошение конденсаторов 4; остальная пульпа направляется в сгустители 8 для отделения четыреххлористого титана от твердых хлоридов. Осветленный четыреххлористый титан из сгустителей направляется в сборники технического продукта, а твердые хлориды (шлам) из нижней части сгустителей шнеками 9 передаются на фильтры 10.

Газы после конденсационной системы содержат в основном CO и CO₂ и немного примесей (Cl₂, TiCl₄, SiCl₄, AlCl₃, HCl, SOCl₂, COCl₂, VOCl₃ и др.). Перед выбросом в атмосферу эти газы подвергают санитарной очистке в скрубберах, орошаемых водой или известковым молоком; туда же подают медь для улавливания хлора. В скрубберах происходят следующие реакции:



При повышенном содержании четыреххлористого кремния в отходящих газах становится выгодной его утилизация. Для этой цели перед скрубберами для санитарной очистки устанавливают абсорберы, орошаемые холодным четыреххлористым титаном. Полученную в абсорберах смесь TiCl₄ и SiCl₄ направляют далее на ректификацию.

Технический четыреххлористый титан содержит растворенные и взвешенные примеси. К первым относятся газы (N₂, Cl₂, COCl₂), хлориды некоторых металлов (AlCl₃, FeCl₃, SiCl₄, SnCl₄), оксихлориды (VOCl₃, TiOCl₂, SOCl₂) и органические соединения (CCl₄ и др.), а в виде тонкодисперсной взвеси присутствуют хлориды железа, алюминия, кальция и магния. Состав и количество примесей зависят от качества исходного сырья и от условий процесса. Фактическое содержание примесей в техническом четыреххлористом титане таково (в %):

Si	0,01—0,3	TiOCl ₂	0,04—0,5
Al	0,01—0,1	COCl ₂	0,005—0,15
Fe	0,01—0,02	Cl ₂	0,03—0,08
V	0,01—0,1	S	0—0,03

Четыреххлористый титан очищают от взвешенных частиц фильтрованием или центрифугированием, а от растворенных примесей — фракционной перегонкой.

В последние годы предложены методы более глубокой очистки TiCl₄ от примесей. Например, обрабатывают четыреххлористый титан различными веще-

ствами (животными или растительными жирами, органическими кислотами, спиртами и др.) и нагревают смесь до обугливания. Примеси адсорбируются продуктами обугливания и удаляются при фильтровании. Этим методом получают четыреххлористый титан высокой чистоты.

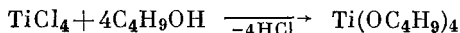
Очистку четыреххлористого титана от примесей можно осуществить и непрерывным способом. Установка для непрерывной очистки состоит из нескольких вертикальных трубчатых холодильников. Жидкие продукты реакции подают в первичный холодильник, расположенный несколько выше остальных, где эту смесь вначале охлаждают при перемешивании до минус 3 — минус 5 °С. Затем смесь резко охлаждают до минус 20 — минус 23,5 °С; при этом из раствора выпадают кристаллы Si_2Cl_6 и VOCl_3 . Выпавшие кристаллы остаются в первичном холодильнике, а раствор самотеком поступает во вторичные холодильники, где он постепенно охлаждается от —23 до —27° С, и здесь четыреххлористый титан выпадает в виде белого осадка. Четыреххлористый титан собирают из вторичных холодильников и промывают водой. Чистота TiCl_4 , очищенного указанным способом, достигает 99,92%.

Четыреххлористый титан — бесцветная прозрачная жидкость (т. кип. 136 °С), легко разлагающаяся водой с образованием хлористого водорода и двуокиси титана. Соединяясь с влагой воздуха, он образует белый удушливый дым, представляющий собой капельки соляной кислоты.

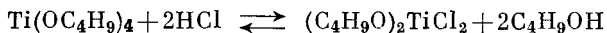
Четыреххлористый титан применяется в качестве исходного сырья в производстве тетраалкокси(арокси)титанов и для приготовления губчатого титана, получаемого восстановлением четыреххлористого титана магнием. Кроме того, четыреххлористый титан используется для производства чистой двуокиси титана.

Получение тетрабутоксититана

Тетрабутоксититан получают этерификацией четыреххлористого титана бутиловым спиртом:



Выделяющийся при этом хлористый водород необходимо нейтрализовать во избежание протекания обратимой реакции образования хлорэфиров титана:



Для нейтрализации хлористого водорода в реакционную массу вводится газообразный аммиак.

Исходное сырье: четыреххлористый титан (не менее 99% TiCl_4), бутиловый спирт (т. кип. 116,5—118,5 °С; $d_4^{20} = 0,809\text{—}0,810$; $n_D^{20} = 1,3993\text{—}1,3995$) и газообразный аммиак.

Процесс производства тетрабутоксититана состоит из трех основных стадий: этерификации четыреххлористого титана бутиловым спиртом; нейтрализации хлористого водорода аммиаком; упаривания избытка бутилового спирта и фильтрования готового продукта. Принципиальная технологическая схема производства тетрабутоксититана приведена на рис. 109.

Всю аппаратуру перед началом процесса тщательно промывают бутиловым спиртом. Этерификацию ведут в реакторе 6, снабженном рубашкой и мешалкой. Сначала в реактор загружают бутиловый спирт, затем включают мешалку, в рубашку аппарата дают охла-

ждающий рассол и начинают медленно подавать четыреххлористый титан. Во время подачи четыреххлористого титана температура в реакторе не должна повышаться сверх 30°C и не должно подниматься давление паров. При температуре выше 30°C и давлении паров выше атмосферного нужно замедлить подачу четыреххлористого титана или прекратить ее совсем и возобновить лишь после снижения температуры реакционной массы до 20°C . После подачи всего четыреххлористого титана реакционную массу перемешивают еще 1,5—2 ч при непрерывном охлаждении реактора рассолом.

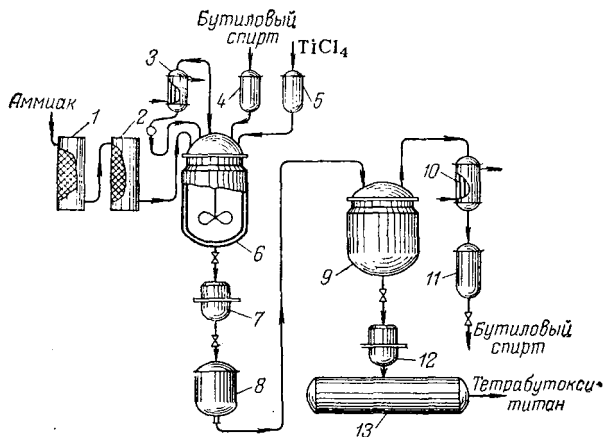


Рис. 109. Схема производства тетрабутоксититана:

1 — колонна с натронной известью; 2 — колонна с едким натром; 3, 10 — холодильники; 4, 5 — мерники; 6 — реактор; 7, 12 — нутч-фильтры; 8 — сборник; 9 — вакуум-отгонный куб; 11 — приемник; 13 — емкость.

Обычно для этерификации четыреххлористого титана берут большой избыток бутилового спирта (10—12 моль $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ на 1 моль TiCl_4), так как в противном случае возможно образование промежуточных продуктов замещения — хлорафиров титана, т. е. реакция замещения может не пойти до конца. При взаимодействии четыреххлористого титана и бутилового спирта выделяется хлористый водород, для нейтрализации которого в реакционную массу при непрерывном перемешивании пропускают сухой аммиак. Для обезвреживания и осушки аммиак предварительно пропускают через колонну 1 с натронной известью и колонну 2 с едким натром. При нейтрализации температура реакционной смеси не должна превышать 30°C , а давление паров должно быть равным 1 ат. При повышении температуры и давления необходимо уменьшить подачу аммиака; если температура и давление все же повышаются, следует прекратить подачу аммиака до восстановления заданных параметров.

Процесс нейтрализации считается в основном законченным, если температура реакционной массы при пропускании аммиака

начинает снижаться. После этого реакционную массу перемешивают еще 2 ч, пропуская через нее аммиак. По окончании нейтрализации массу сливают на нутч-фильтр 7 и фильтруют при избыточном давлении не выше 0,7 ат. Хлористый аммоний промывают бутиловым спиртом, подаваемым из мерника 4 через реактор. Фильтрат (раствор тетрабутоксититана в бутиловом спирте) собирается в промежуточный сборник 8 и оттуда поступает в вакуум-отгонный куб 9.

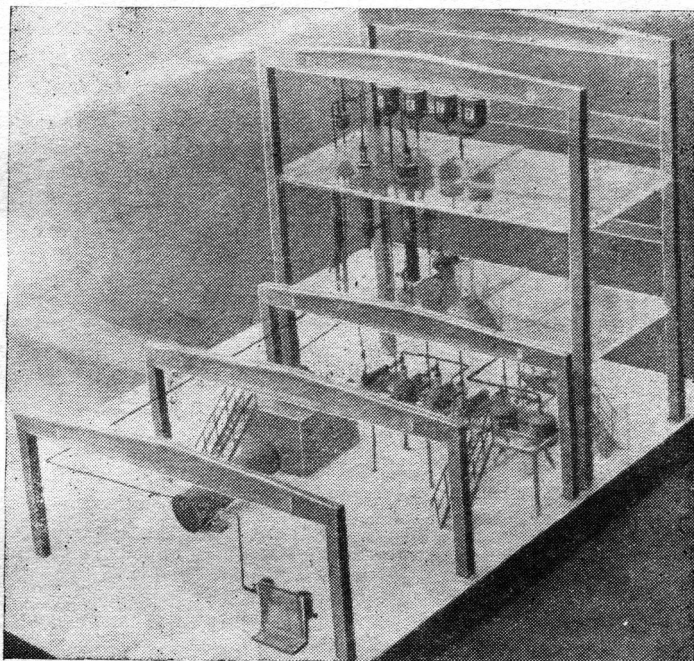


Рис. 110. Макет установки по производству тетрабутоксититана непрерывным методом.

В этом аппарате при 80—90 °С и остаточном давлении 260—160 мм рт. ст. отгоняется весь бутиловый спирт. Он конденсируется в холодильнике 10 и собирается в приемнике 11, откуда его возвращают в производство. Конец отгонки определяют по коэффициенту преломления; у готового продукта — тетрабутоксититана — коэффициент преломления должен быть 1,4800—1,5050.

Тетрабутоксититан из вакуум-отгонного куба поступает на нутч-фильтр 12, где отфильтровывается от остатка хлористого аммония и механических примесей. Отфильтрованный продукт из нутч-фильтра собирается в емкости 13.

Производство тетрабутоксититана можно осуществить и непрерывным способом. Макет установки по непрерывному способу полу-

чения тетрабутоксититана приведен на рис. 110, а технологическая схема производства тетрабутоксититана непрерывным методом — на рис. 111. Получение тетрабутоксититана непрерывным способом осуществляется в две стадии с применением аммиака в качестве акцептора хлористого водорода.

В колонну 3 для частичной этерификации подают четыреххлористый титан из мерника 2. После заполнения колонны примерно на $\frac{1}{5}$, не прекращая подачи четыреххлористого титана, вводят бутиловый спирт из мерника 1 с такой скоростью, чтобы температура

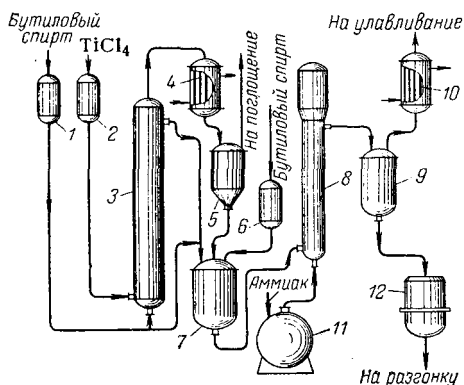


Рис. 111. Схема производства тетрабутоксититана непрерывным методом:

1, 2, 6 — мерники; 3 — колонна частичной этерификации; 4, 10 — холодильники; 5 — ловушка; 7, 9 — сборники; 8 — барботажная колонна; 11 — емкость для аммиака; 12 — нутч-фильтр.

в колонне не поднималась выше 70°C . Выделяющийся в ходе реакции хлористый водород через холодильник 4 и ловушку 5, заполненную бутиловым спиртом, идет на поглощение. Частично этерифицированный продукт — дибуксидихлортитан — из колонны поступает в промежуточную емкость 7; туда же из мерника 6 подают бутиловый спирт. Из емкости 7 смесь поступает в барботажную колонну 8 для завершения этерификации; реакция идет в присутствии аммиака как акцептора хлористого водорода.

Температуру в колонне 8 поддерживают на уровне 50°C . Получаемая в колонне смесь

поступает в приемник 9, а избыток непрореагировавшего аммиака через приемник 9 и холодильник 10 отводится на улавливание. Далее продукты реакции поступают на фильтрование или центрифугирование для отделения хлористого аммония, а затем (в случае необходимости) на разгонку для выделения чистого тетрабутоксититана.

Тетрабутоксититан — прозрачная светло-желтая жидкость (т. кип. $179\text{--}186^{\circ}\text{C}$ при 10 мм рт. ст. ; т. всп. 40°C). Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

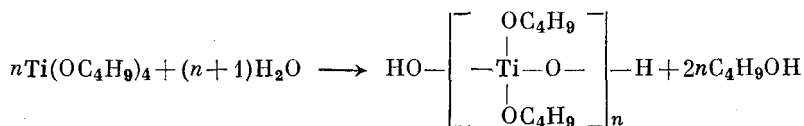
Технический тетрабутоксититан должен удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Прозрачная вязкая желто-коричневая жидкость
Содержание, %	
титана	13,8—17,0
хлора, не более	0,3
железа, не более	0,01
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,4800—1,5050

Тетрабутоксититан может применяться при изготовлении лаков для электротехнической промышленности и в производстве полибутилтитаната, а также как отвердитель полимерных композиций.

Получение полибутилтитаната

Полибутилтитанат получают частичным гидролизом тетрабутоксититана:



Производство можно осуществить на установке, используемой для получения тетрабутоксититана (см. рис. 109, стр. 304). После получения тетрабутоксититана в реактор 6 из мерника 4 подают необходимое для гидролиза количество смеси воды и бутилового спирта. При приливании этой смеси температура реакционной массы должна быть в пределах 25—30 °С. Полученную массу перемешивают еще 1,5—2 ч при непрерывном охлаждении реактора рассолом. После фильтрования и промывки продукт из сборника 8 подают в вакуум-отгонный куб 9, где при 90—100 °С и остаточном давлении 260—160 мм рт. ст. отгоняется бутиловый спирт. Конец отгонки, как и в случае тетрабутоксититана, определяют по коэффициенту преломления, который у готового продукта должен быть равным 1,5150—1,5170.

По окончании отгонки бутилового спирта в куб вводят необходимое количество толуола или ксилола для приготовления 50—55%-ного раствора полибутилтитаната. После введения растворителя всю массу в кубе перемешивают примерно 15 мин и после этого подают на нутч-фильтр 12. Оттуда готовый продукт, отфильтрованный от механических примесей, поступает в емкость 13.

Полибутилтитанат представляет собой прозрачную вязкую жидкость от желтого до светло-коричневого цвета ($d_{20}^4 = 1,0183$ — $1,0680$).

Полибутилтитанат может применяться в качестве связующего для теплостойких покрытий и как специальная добавка к лакокрасочным материалам.

Л и т е р а т у р а

Ф и л д Р., Коу в П. Органическая химия титана. М., «Мир», 1969.

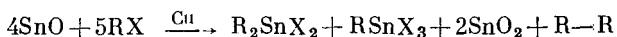
Глава 17

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди оловоорганических соединений наибольшее практическое применение нашли различные органические соли диалкилолова — ди-каприлаты диэтил- и ди-*n*-бутилолова, дилаурат ди-*n*-бутилолова, дистеарат ди-*n*-бутилолова и др. Эти соединения, как правило, получают через алкилгалогениды олова.

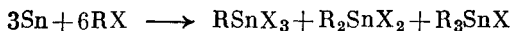
Алкилгалогениды олова можно получить несколькими методами, важнейшими из которых являются прямой синтез и магнийорганический синтез.

Прямой синтез основан на взаимодействии алкилгалогенида с окисью олова:



Этот метод представляет практический интерес в основном для синтеза метилгалогенидов олова, ибо для получения высших алкилгалогенидов со сколь-либо значительными выходами по этой реакции пока не удалось подобрать соответствующих условий.

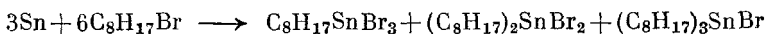
В качестве исходного сырья для прямого синтеза можно использовать не только окись олова, но и металлическое олово:



Реакция протекает довольно легко как в присутствии катализатора — кристаллического иода (химический метод), так и под действием ионизирующего γ -излучения (радиационно-химический метод). При использовании металлического олова можно получать и высшие алкилгалогениды олова.

Получение октилбромидов олова химическим методом

Синтез октилбромидов олова осуществляется методом прямого синтеза — взаимодействием металлического олова и бромистого октила в присутствии кристаллического иода и триэтиламина:



Исходное сырье: металлическое олово (серый порошок с 99,5% основного вещества), бромистый октил (т. кип. 201—204 °C), кристаллический иод (т. пл. 112,5—114 °C) и триэтиламин (т. кип. 89—90 °C).

Производство октилбромидов олова состоит из трех основных стадий: синтеза октилбромидов олова и фильтрования реакционной

массы для отделения непрореагировавшего олова; отгонки избытка бромистого октила; фильтрования смеси октилбромидов олова и ее разгонки. Принципиальная технологическая схема получения октилбромидов олова приведена на рис. 112.

В реактор 4, представляющий собой цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой, мешалкой с экранированным электроприводом и обратным холодильником 3, из мерника 1 подают заданное количество бромистого октила. Через люк из переносного бункера 2 загружают в реактор порошкообразное олово и подают триэтиламин (3—4% от количества реакционной смеси) и иод (0,3—0,4%). Люки закрывают и включают мешалку. Содержимое реактора нагревают до 170—180 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4—5 ч. Затем охлаждают реакционную массу до 20 °С и направляют ее на фильтр 5 для отделения непрореагировавшего олова. Фильтрат азотом перекачивают в куб 7 для отгонки избытка бромистого октила. Твердый остаток — непрореагировавшее олово — на фильтре дважды промывают ацетоном. Ацетон после промывки перекачивают в сборник 6, а промытое олово снова используют в производстве. Отгонку бромистого октила в кубе 7 ведут при 60—80 °С и остаточном давлении 4—5 мм рт. ст. Бромистый октил собирают в сборнике 10 и потом снова используют в синтезе октилбромидов олова. После отгонки бромистого октила смесь октилбромидов олова и твердого остатка — комплексной соли триэтиламина, выпадающей в осадок во время отгонки, охлаждают в кубе до 20—30 °С и направляют на фильтр 8 для отделения твердого осадка. Осадок (комплексную соль) растворяют в ацетоне и собирают в сборник 6, а фильтрат — смесь октилбромидов олова — в случае необходимости направляют на разгонку для выделения индивидуальных соединений.

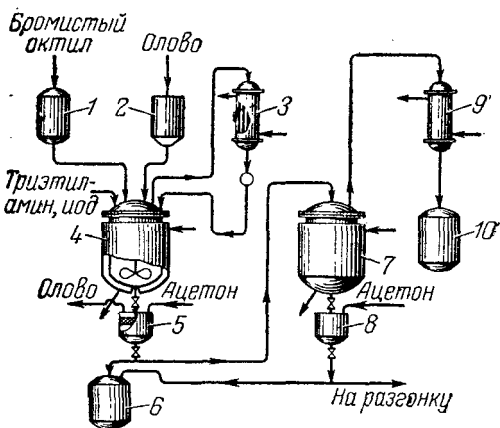


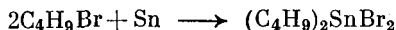
Рис. 112. Схема производства октилбромидов олова:

1 — мерник; 2 — бункер; 3, 9 — холодильники; 4 — реактор; 5, 8 — фильтры; 6, 10 — сборники; 7 — отгонный куб.

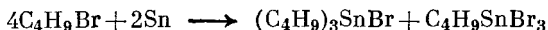
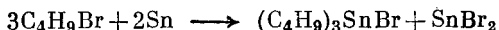
Смесь октилбромидов олова представляет собой жидкость от желтого до коричневого цвета, в которой содержится 70—80% диоктиловодобромидов, 15—25% октилоловотрибромидов и 5—10% триоктилоловобромидов. Содержание олова в смеси 22,5—23,5%; плотность $d_{4}^{20} = 1,360—1,390$; т. заст. от 0 до —6 °С.

Получение дибутилоловодибромида радиационно-химическим методом

Процесс получения дибутилоловодибромида основан на реакции бромистого бутила с металлическим оловом при 85—90 °С в присутствии активирующих добавок (бутилового спирта или воды) и под действием ионизирующего γ -излучения:



Наряду с основной реакцией протекают и побочные процессы:



Исходное сырье: олово (порошок с частицами 10—40 мк, содержащий 99,5% основного вещества) и бромистый бутил марки «ч». Радиационно-химический процесс синтеза дибутилоловодибромида

очень чувствителен к наличию примесей в исходных реагентах, поэтому необходима их тщательная очистка. Так, порошок олова перед подачей в реактор отмывают от органических примесей ацетоном, обрабатывают разбавленной соляной кислотой для удаления окисной пленки, промывают дистиллированной водой и высушивают.

Радиационно-химический реактор (рис. 113), снабженный мешалкой (~200 оборотов в минуту), размещен в рабочей камере. Внутри реактора имеется полость для введения источников γ -излучения. В качестве источников излучения используют ^{60}Co , помещенный в герметичные ампулы из нержавеющей стали; активность излучения равна примерно 3000 г-экв Ра. Степень использования энергии излучения при размещении источников в полости аппарата,

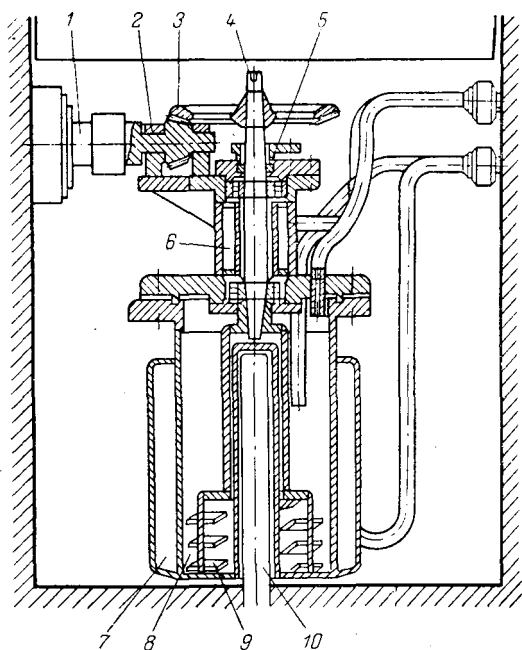


Рис. 113. Радиационно-химический реактор для синтеза алкилгалогенидов олова: 1 — приводной вал; 2 — подшипник; 3 — конические шестерни; 4 — вал мешалки; 5 — сальниковое уплотнение; 6 — рубашка для охлаждения; 7 — рубашка для обогрева; 8 — реакционный сосуд; 9 — мешалка; 10 — полость для ввода источников γ -излучения.

или к. п. д. реактора по излучению, колеблется от 17 до 19%. Все оборудование установки заключено в специальный бокс из нержавеющей стали и органического стекла; в боксе предусмотрена интенсивная вентиляция.

В реактор под тягой загружают соответствующие количества бромистого бутила, олова и бутилового спирта. Затем реактор закрывают крышкой, в которой вмонтирована мешалка, переносят в рабочую камеру и подсоединяют к нему все коммуникации. После этого в рубашку реактора дают теплоноситель (90—95 °C), нагревают содержимое аппарата при работающей мешалке до 85—90 °C, закрывают рабочую камеру защитной пробкой и вводят в камеру источники γ -излучения. Через определенные промежутки времени специальным пробоотборником отбирают пробы смеси из реактора. Спустя 8—10 ч после начала облучения реакцию заканчивают и источники излучения выводят из камеры. Реакционную массу выгружают и готовят аппарат к следующей операции.

Процесс производства дибутилоловодибромидов этим методом можно проводить и в так называемом псевдонепрерывном режиме. В этом случае, после того как реакция разовьется и концентрация целевого продукта в смеси достигнет 60—70%, периодически останавливают мешалку на короткий срок, чтобы олово осело; затем часть реакционной массы отсасывают и загружают в аппарат дополнительное количество реагентов.

По окончании операции реакционную массу фильтруют в вакууме для очистки от частиц олова и сливают в приемник. Реакционная смесь после отделения твердых частиц имеет следующий состав: 65—80% дибутилоловодибромидов, 1—2% бутилоловотрибромидов и 4—7% трибутилоловобромидов, остальное — непрореагировавший бромистый бутил и бутиловый спирт.

Максимальный выход дибутилоловодибромидов 80—85% достигается при использовании активатора — бутилового спирта в количестве 3% от реакционной смеси; довольно хорошим активатором является также вода. Увеличение выхода и скорости образования дибутилоловодибромидов в присутствии этих гидроксилсодержащих соединений объясняется, по-видимому, тем, что они являются хорошими сольватирующими агентами, ослабляющими связь углерод—галоген и повышающими тем самым реакционную способность алкилгалогенида, в частности бромистого бутила. Кстати говоря, действие излучения, вероятно, также сводится к ослаблению связи углерод—галоген в молекулах алкилгалогенида.

Существенное влияние на скорость накопления и выход целевого продукта оказывает соотношение исходных реагентов. Оптимальным соотношением $\text{Sn} : \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ является 1 : 1,2. При осуществлении псевдонепрерывного процесса получения дибутилоловодибромидов продолжительность синтеза увеличивается от 8—10 до 40—50 ч (при дальнейшем увеличении производительность процесса падает).

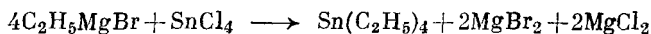
Радиационно-химический метод производства алкилгалогенидов олова в настоящее время представляется мало перспективным из-за экономических соображений (требуется специальная аппаратура) и требований техники безопасности (необходимы дополнительные меры предосторожности от действия излучения).

Практический интерес для производства алкилгалогенидов олова представляет магнийорганический синтез, основанный на взаимодействии алкилмагнийгалогенидов с четыреххлористым оловом. Так могут быть получены и тетраалкилпроизводные олова. Поскольку эти соединения являются полупродуктами в производстве органических солей диалкилолова, получение их магнийорганическим синтезом рассмотрено при описании производства дикаприлата диэтилолова.

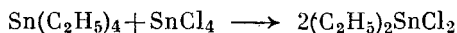
Получение дикаприлата диэтилолова

Производство дикаприлата диэтилолова состоит из четырех основных стадий: получения тетраэтилолова и его ректификации; получения диэтилоловодихлорида; получения окиси диэтилолова; получения дикаприлата диэтилолова.

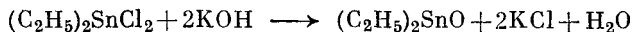
Синтез тетраэтилолова методом Гриньяра осуществляют в две стадии. Сначала взаимодействием металлического магния с бромистым этилом в среде диэтилового эфира получают реактив Гриньяра — этилмагнийбромид, а при последующем взаимодействии этилмагнийбромид с четыреххлористым оловом образуется тетраэтилово:



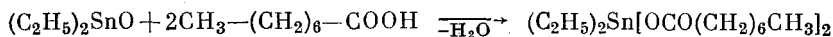
Синтез диэтилоловодихлорида основан на реакции тетраэтилолова с четыреххлористым оловом:



Для синтеза окиси диэтилолова осуществляют взаимодействие диэтилоловодихлорида с едким кали:



Окись диэтилолова вступает затем в реакцию с каприловой кислотой с образованием дикаприлата диэтилолова:



Исходное сырье: магниевая стружка, бромистый этил (температура начала кипения не менее 35 °C; $d_4^{20} = 1,420-1,445$), диэтиловый эфир ($d_4^{20} = 0,714-0,715$), бензол (плотность 0,8770—0,8791 г/см³), четыреххлористое олово (безводное; т. кип. 114—115 °C), каприловая кислота (т. кип. 239—240 °C; $d_4^{20} = 0,9089$) и едкое кали (технический продукт). Бромистый этил, диэтиловый эфир и бензол перед применением осушают хлористым кальцием.

Принципиальная технологическая схема производства дикаприлата диэтилолова приведена на рис. 114. Перед началом синтеза всю систему промывают бензолом, сушат и опрессовывают азотом (избыточное давление 0,5 ат). После этого в реактор 1 через люк загружают магний и несколько граммов кристаллического иода (инициатор реакции), включают мешалку и дают воду в обратный

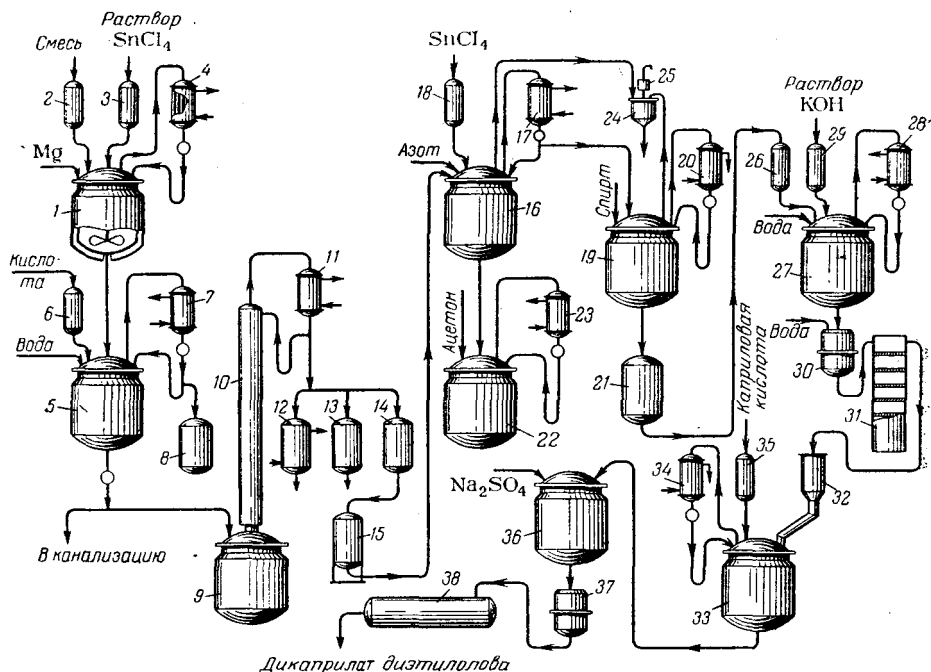


Рис. 114. Схема производства дикаприлата диэтилолова:

1, 5, 16, 27, 33 — реакторы; 2, 3, 6, 15, 18, 26, 29, 32, 35 — мерники; 4, 7, 11, 17, 20, 23, 28, 34 — холодильники; 8, 21 — сборники; 9 — отгонный куб; 10 — ректификационная колонна; 12 — вымораживатель; 13, 14 — приемники; 19, 22 — аппараты с мешалками; 24 — масляный затвор; 25 — огнепреградитель; 30, 37 — нутч-фильтры; 31 — полочная сушилка; 36 — осушитель; 38 — емкость.

холодильник 4. Затем в реактор при комнатной температуре из мерника 2 для «вызова» реакции подают часть реакционной смеси (бромистый этил, диэтиловый эфир и бензол).

После «вызова» реакции, о чем свидетельствует повышение температуры до 40–60 °С, начинают подавать остальное количество смеси с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 70 °С. По окончании подачи смеси реактор выдерживают при 65–75 °С еще 1,5–2 ч, затем в рубашку аппарата дают воду и охлаждают содержимое до 15–20 °С.

Синтез тетраэтилолова осуществляется в том же реакторе 1. Для этого из мерника 3 в реактор, в котором теперь имеется этилмагнийбромид, при работающей мешалке и включенном обратном

холодильнике 4 подают раствор четыреххлористого олова в бензоле (соотношение 1 : 1) с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не превышала 75—80 °С. По окончании подачи раствора четыреххлористого олова содержимое реактора выдерживают 3 ч при этой температуре, а затем охлаждают до 15—20 °С. Реакционную массу через нижний штуцер перегружают в эмалированный реактор 5 для разложения непрореагировавшего этилмагнийбромида раствором соляной кислоты.

В рубашку реактора 5 дают холодную воду, включают мешалку и обратный холодильник 7 и после достижения температуры 10—15 °С в аппарат подают необходимое количество воды с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 40 °С. Затем из мерника 6 в реактор 5 подают раствор соляной кислоты тоже постепенно, чтобы не превысить 40 °С. Перемешивание продолжают еще 5—10 мин, затем останавливают мешалку и отстаивают массу в течение 15—20 мин. Отстоявшийся нижний слой — водный раствор солей магния — через нижний штуцер сливают в канализацию, а верхний слой — раствор тетраэтилолова в бензоле — остается в реакторе 5 для отгонки бензола.

Перед отгонкой обратный холодильник 7 переключают на прямой — пары бензола поступают в холодильник 7, где конденсируются, и собираются в сборнике 8. Отгонку ведут до температуры 100—120 °С в аппарате 5 (в зависимости от давления пара, подаваемого в рубашку). Отогранный бензол после осушки хлористым кальцием может быть вновь использован для приготовления исходной смеси в магнийорганическом синтезе, а сконцентрированный раствор тетраэтилолова в бензоле из аппарата 5 подают в отгонный куб 9.

Ректификацию тетраэтилолова осуществляют в вакууме. Перед началом ректификации всю систему опрессовывают азотом (избыточное давление 1 ат), в холодильник 11 дают воду, а в вымораживатель 12 — рассол, после чего в сухой куб подают из реактора 5 раствор тетраэтилолова. Включают вакуум-насос и, когда остаточное давление в системе достигнет 40—50 мм рт. ст., начинают отгонку бензола, собирая его в вымораживателе. После прекращения отгонки в рубашку куба дают пар. До установления постоянной температуры в парах колонна работает без отбора флегмы. После установления постоянной температуры начинают отбирать первую фракцию в приемник 13. Эту фракцию (смесь этилбромидов олова) отбирают до 54 °С (при остаточном давлении 40—50 мм рт. ст.), а целевую фракцию — тетраэтилолово — отбирают при температуре выше 54 °С в приемник 14.

Техническое *тетраэтилолово* — жидкость, кипящая при 174—178 °С; плотность 1,19—1,20 г/см³; допустимое содержание хлора не более 1%.

Тетраэтилолово из приемника 14 передавливают в весовой мерник 15, откуда его загружают в реактор 16. Включают мешалку,

в обратный холодильник 17 дают воду и из мерника 18 начинают подавать четыреххлористое олово с такой скоростью, чтобы температура в реакторе постепенно, за 20—30 мин, поднялась до 190—200 °С. После загрузки всего количества SnCl_4 включают обогрев реактора и выдерживают его ~1,5 ч при 200—210 °С. Затем из реакционной массы отгоняют чистый диэтилоловодихлорид, для чего сначала обратный холодильник 17 переключают на прямой. Отгонку диэтилоловодихлорида ведут в токе азота до 235 °С. Пары конденсируются в холодильнике 17, в котором поддерживается температура 100 °С, так как диэтилоловодихлорид плавится при 84—85 °С. Конденсат поступает в аппарат 19, куда предварительно заливают этиловый спирт. Отбор конденсата ведут при включенном обратном холодильнике 20 и работающей мешалке с такой скоростью; чтобы температура в аппарате 19 не превышала 40 °С.

После завершения отгонки кубовый остаток из реактора 16 при 200 °С в токе азота сливают в аппарат 22, куда предварительно залили ацетон. Слив проводят при работающей мешалке и включенном обратном холодильнике 23. Все аппараты на этой стадии должны работать в токе азота; они соединяются с атмосферой через масляный затвор 24 и огнепреградитель 25. Из аппарата 19 спиртовой раствор диэтилоловодихлорида поступает в реактор 27. Включают мешалку и обратный холодильник 28 и из мерника 29 подают 30%-ный раствор едкого кали с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не превышала 60 °С (щелочь подают из расчета 10%-ного избытка от стехиометрического количества). По окончании загрузки едкого кали перемешивают реакционную смесь еще 20—30 мин при 60—70 °С. Полученную взвесь окиси диэтилолова сливают на нутч-фильтр 30, а реактор промывают водой, которую также сливают на фильтр. Продукт на фильтре отжимают и тоже промывают до нейтральной реакции промывных вод. Промытый продукт из фильтра перегружают на металлические противни для сушки в полочной сушилке 31 до постоянной массы при 60—80 °С. Высушенный продукт поступает в мерник-дозатор 32 со шнековым дозером.

Из мерника 35 в реактор 33 загружают каприловую кислоту и нагревают реактор до 65—75 °С при включенных мешалке и обратном холодильнике 34. Затем из мерника 32 при этой же температуре в реактор подают окись диэтилолова. По окончании ее подачи перемешивают содержимое реактора еще 4—5 ч при той же температуре, после чего охлаждают аппарат до 20—25 °С. Полученный технический дикаприлат диэтилолова сливают в аппарат 36, где его сушат безводным сульфатом натрия. Сушка длится 20—30 ч, после чего сухой дикаприлат диэтилолова фильтруют на нутч-фильтре 37 и собирают в емкости 38.

Дикаприлат диэтилолова представляет собой высококипящую жидкость желтого цвета ($d_4^{20} = 1,14—1,15$; допустимое содержание хлора не более 0,2%).

Дикаприлат диэтилолова может применяться в качестве стабилизатора полимеров или как катализатор в процессе их получения. Кроме того, раствор дикаприлата диэтилолова в тетраэтоксисилане можно использовать в качестве вулканизирующего агента для эластомеров и для изготовления кремнийорганических компаундов и герметиков.

Аналогично дикаприлату диэтилолова могут быть получены дикаприлат, дикапринат и дистеарат ди-*n*-бутилолова, дилаураты диэтил- и ди-*n*-бутилолова и другие органические соли диалкилолова.

Физико-химические свойства некоторых органических солей диалкилолова приведены в табл. 42.

Таблица 42. Физико-химические свойства органических солей диалкилолова

Продукт	Формула	Т. кип. при 3—4 мм рт. ст., °C	n_D^{20}
Дикаприлат диэтилолова	$(C_2H_5)_2Sn(OCOC_7H_{15})_2$	176—182	—
Дикаприлат ди- <i>n</i> -бутилолова	$(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_7H_{15})_2$	215—220	1,4653— 1,4681
Дикапринат ди- <i>n</i> -бутилолова	$(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_9H_{19})_2$	Неперегоняющаяся жидкость	1,4675— 1,4701
Дилаурат ди- <i>n</i> -бутилолова	$(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$	22—24(т. пл.)	—
Дистеарат ди- <i>n</i> -бутилолова	$(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_{17}H_{35})_2$	48—50(т. пл.)	—
Дималеат ди- <i>n</i> -бутилолова	$(n-C_4H_9)_2Sn \begin{matrix} \nearrow OCOCH \\ \parallel \\ \searrow OCOCH \end{matrix}$	103—105 (т. пл.)	—
Диолеат ди- <i>n</i> -бутилолова	$(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_{17}H_{33})_2$	Неперегоняющаяся жидкость	1,4812— 1,4816

Литература

Ингам Р., Розенберг С., Гильман Г., Рикенс Ф. Оловоорганические и германийорганические соединения. М., Издательство, 1962.

СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

За последнее время свинецорганические соединения получили довольно большое практическое применение. Их применяют в сельском хозяйстве (в качестве ядохимикатов), в медицине, а также в различных химических процессах как катализаторы: для полимеризации виниловых мономеров, при хлорировании углеводородов и т. д. Особенно важны тетраалкилпроизводные свинца из-за их высоких антидетонационных свойств.

Для синтеза тетраалкилпроизводных свинца возможны несколько методов.

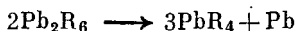
1. Реакция хлористого или бромистого алкила со свинцово-натриевым сплавом:



2. Через магнийорганический синтез — взаимодействием алкил-магнийгалогенида с хлористым свинцом:

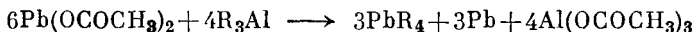


Выход тетраалкилсвинца зависит от условий реакции. Так, при температуре ниже 20 °С до 40% увеличивается выход гексаалкилдисвинца Pb_2R_6 ; наоборот, при температуре выше 20 °С гексаалкилдисвинец разлагается

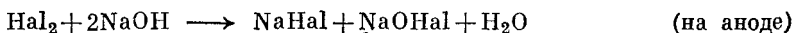


и соответственно выход тетраалкилсвинца увеличивается.

3. Алкилирование безводного диацетата свинца триалкилалюминием:



4. Электролиз водно-спиртового раствора бромистого или иодистого алкила и едкого натра (катодная жидкость). В качестве материала для катода можно применить губчатый свинец, для анода — графит. Механизм процесса, вероятно, таков:



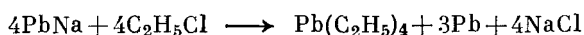
Образовавшийся тетраалкилсвинец отделяют при перегонке с водяным паром.

Важное практическое значение имеет и электролиз комплексных металлоорганических соединений на свинцовом аноде. Так, Циглером был предложен промышленный метод получения тетраалкилпроизводных свинца через легкодоступные комплексные соединения алюминия.

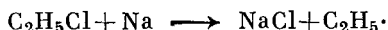
Получение тетраэтилсвинца

Производство тетраэтилсвинца может быть осуществлено как химическим, так и электрохимическим методом.

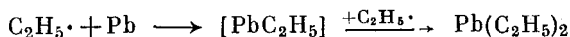
Один из химических методов получения тетраэтилсвинца основан на взаимодействии свинцово-натриевого сплава с хлористым этилом:



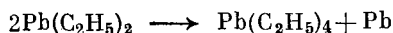
Однако эта суммарная реакция не раскрывает всех стадий процесса, так как кроме указанных соединений образуются также гексаэтилдисвинец, этилен, этан и бутан, что свидетельствует о протекании побочных реакций. В частности, хлористый этил на первом этапе реакции, по-видимому, взаимодействует с металлическим натрием, образуя свободный этильный радикал



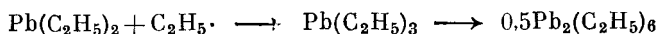
т. е. реакция протекает по радикальному механизму, и этильный радикал является ответственным за дальнейший ход синтеза:



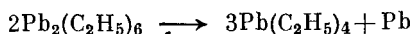
Диэтилсвинец нестабилен и при температуре синтеза (30—50 °C) разлагается; при этом получают тетраэтилсвинец и металлический свинец:



Наряду с основным процессом протекают и побочные реакции. Например, образуется триэтилсвинец, который легко превращается в димер — гексаэтилдисвинец:

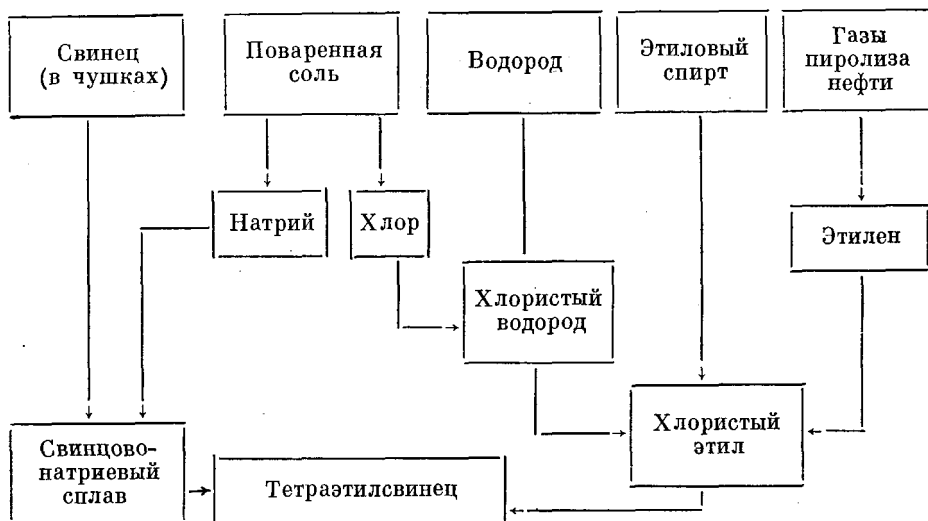


Этот димер при температуре выше 20 °C разлагается с образованием тетраэтилсвинца:



Кроме того, наблюдается взаимодействие этильных радикалов друг с другом с образованием этилена, этана и бутана.

Общую схему производства тетраэтилсвинца по химическому методу можно изобразить так:



Для осуществления синтеза используют сплав свинца и натрия в соотношении 9 : 1 или этот сплав с добавкой 0,3—1,2% калия. Процесс получения сплава основан на смешении расплавленных металлов — свинца, натрия и калия (металлический калий получают путем взаимодействия хлористого калия с металлическим натрием). После сплавления трех металлов при 400—550 °С сплав гранулируют.

Для получения сплава используют следующие реагенты: свинец (99,98% Pb; в виде примесей содержатся Sb, Sn, Bi, As и Fe), натрий (не менее 98,5% активного натрия), хлористый калий (не менее 90% KCl в пересчете на сухое вещество; не более 0,5% влаги) и минеральное масло (вязкость 10—23 *сст* при 50 °С).

Схема сплавления металлов и гранулирования сплава приведена на рис. 115. Сплав готовят в электрической печи 8, представляющей собой стальной аппарат с конусообразным днищем и плоской съемной крышкой. В крышке имеются люк для загрузки сырья, штуцер для термомпары и сальниковая муфта для вала лопастной мешалки. Конусообразное днище заканчивается фланцем, к которому крепится спускная труба с краном для выгрузки; труба опущена в гранулятор 9. Печь выложена фасонным огнеупорным кирпичом и изолирована от стальной оболочки асбестом. Кран и труба для спуска сплава также снабжены электрообогревом. В процессе плавки в печи поддерживают температуру 400—550 °С.

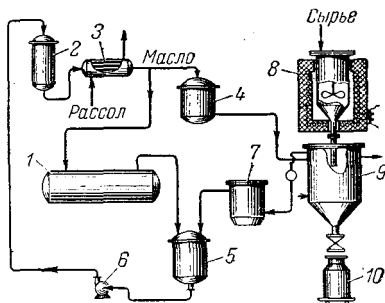


Рис. 115. Схема сплавления свинца с натрием и гранулирования сплава:

1 — цистерна; 2 — напорный бак; 3 — холодильник; 4 — промежуточная емкость; 5 — сборник; 6 — центробежный насос; 7 — ловушка; 8 — электрическая печь; 9 — гранулятор; 10 — бункер.

После завершения плавки мешалку выключают и через люк снимают шлак (смесь NaCl и KCl) металлической сетчатой ложкой, затем закрывают люк, включают мешалку и после перемешивания начинают подавать сплав в гранулятор 9.

Гранулятор представляет собой стальной цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой. Внутри аппарата находится горизонтальный диск (рис. 116), вращающийся относительно вертикальной оси со скоростью 4—9 оборотов в минуту. Тепло отводится минеральным маслом, проходящим по внутренним трубам диска. Температура масла в грануляторе до спуска сплава из него должна быть не выше 40 °С, а после спуска — не выше 80 °С. Сплав из печи 8 струей сливают на вращающийся диск, регулируя подачу сплава таким образом, чтобы он не сливался с диска. Сплав поступает на диск и затвердевает на нем в виде ленты толщиной 2—5 мм (в зависимости от диаметра диска). Затем сплав снимается с диска ножами, смонтированными под крышкой гранулятора, в переточную линию и далее поступает в бункер 10. Температура жидкого сплава перед гранулированием составляет 400—550 °С. Вблизи ножей сплав должен быть затвердевшим и иметь температуру не выше 160 °С, в противном случае он в бункере будет слипаться в комки.

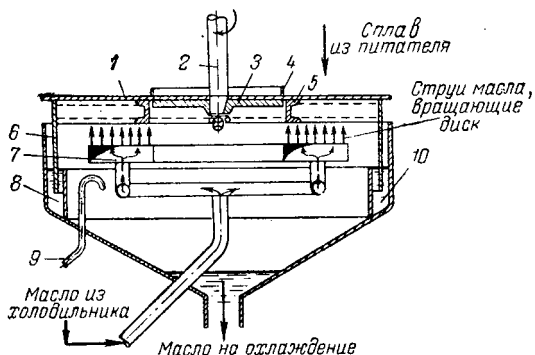


Рис. 116. Горизонтальный вращающийся диск в грануляторе:

1 — диск; 2 — приводной вал; 3 — коническая муфта; 4 — бортик для предотвращения попадания сплава на центральную часть диска; 5 — ребро жесткости для компенсации термических деформаций; 6 — обечайка; 7 — маслораспределительные кольца; 8 — воронка для сбора нагретого масла; 9 — уравнительная линия, соединяющая внутреннее пространство диска с рабочим пространством гранулятора; 10 — гидравлический затвор.

ловушку 7 самотеком поступает в сборник 5. Из сборника масло центробежным насосом 6 подается в напорный бак 2 и оттуда самотеком поступает в холодильник 3, охлаждаемый рассолом. Охлажденное масло собирают в цистерну 1 или промежуточную емкость 4 и используют для заливки в гранулятор. Масло из цистерны самотеком тоже поступает в сборник 5. Охлажденный сплав из гранулятора выгружается в бункер 10 через воронку с сеткой; затем бункеры закрывают крышкой и увозят их в отделение синтеза тетраэтилсвинца.

Готовый свинцово-натриевый сплав представляет собой пластинки серо-стального цвета диаметром не более 30 мм. Содержание активных щелочных металлов должно быть 9,65—10,1% (в том числе 0,3—1,2% калия); плотность 5,1 г/см³; т. пл. 367 °С. Сплав энергично реагирует с водой, а на воздухе окисляется, и поэтому его нужно хранить в герметично закрытых бункерах под слоем масла.

Синтез тетраэтилсвинца можно осуществлять в реакторах разной конструкции и разного объема. Процесс состоит из двух стадий: синтеза тетраэтилсвинца и его отгонки из реакционной смеси с водяным паром. Технологическая схема производства тетраэтилсвинца приведена на рис. 117.

Синтез осуществляется в реакторе 5, представляющем собой стальной аппарат с мешалкой, паро-водяной рубашкой, расширителем 4 и холодильником 3. После загрузки сплава заливают в реактор для «вызова» реакции часть хлористого этила (35—50 л на 1 т сплава) из мерника 2 и начинают подавать горячую воду в рубашку. Во время подогрева хлористый этил взаимодействует со сплавом, что сопровождается заметным нарастанием температуры и давления. Как только температура в реакторе достигнет 60 °С, а давление 1,5 ат,

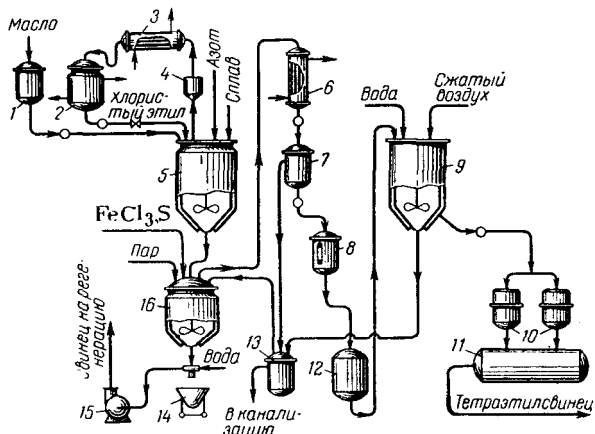


Рис. 117. Схема производства тетраэтилсвинца:

1, 2, 7, 8 — мерники; 3, 6 — холодильники; 4 — расширитель; 5 — реактор; 9 — промыватель; 10 — фильтр; 11 — емкость; 12 — сборник; 13 — ловушка; 14 — бункер-вагонетка; 15 — центробежный насос; 16 — отгонный аппарат.

подогрев заканчивают и в рубашку дают воду для охлаждения. Дальнейший подъем температуры в аппарате продолжается за счет экзотермичности реакции; допускается повышение температуры до 90 °С.

По мере вступления хлористого этила в реакцию температура и давление в реакторе повышаются — сначала резко, а затем медленнее. В момент прекращения подъема температуры и давления начинают подавать хлористый этил из мерника 2 с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 90 °С. В случае повышения температуры сверх 90 °С в реактор из мерника 1 подают минеральное масло для разжижения реакционной массы и снижения активности реакции. Во время синтеза необходимо равномерно и достаточно интенсивно отводить выделяющееся тепло — путем подачи охлаждающей воды в рубашку реактора и за счет испарения не вступившего в реакцию хлористого этила.

Пары хлористого этила поступают из реактора в расширитель 4, где оседают твердые частицы, и затем конденсируются в холодильнике 3. Конденсат через мерник 2 возвращается на синтез. После

подачи всего хлористого этила смесь в реакторе перемешивают 1 ч при 70—90 °С для завершения реакции. Если при отсутствии теплосъема температура начинает снижаться, это свидетельствует об окончании реакции. Если же наблюдается повышение температуры, значит, реакция не закончена. В этом случае процесс ведут при 70—90 °С более длительно — пока не начнется выделение тепла.

После завершения реакции, не прекращая подогревать реакционную массу, отгоняют избыток хлористого этила в мерник 2. При этом подачу хлористого этила в реактор прекращают, а давление в системе постепенно снижают до атмосферного. Отгонка хлористого этила считается законченной, если в течение последующих 10—15 мин поступление погона в мерник 2 прекращается. Затем для более полного удаления паров хлористого этила систему продувают азотом (избыточное давление 0,5 ат). По окончании отгонки реакционную массу охлаждают до 60 °С и через люк при остановленной мешалке отбирают пробу из реактора. Реакция считается законченной при содержании активного щелочного металла не более 0,1%.

Затем массу выгружают из реактора в аппарат 16 для отгонки тетраэтилсвинца. Предварительно в аппарат 16 подают измельченную серу и хлорное железо, которые являются противокомкующими средствами. Хлорное железо снижает щелочность шлама и улучшает его консистенцию за счет образования коллоидного раствора гидроокиси железа; измельченная сера равномерно распределяется в шламе, улучшая его консистенцию и препятствуя слипанию частиц свинца. Отгонку тетраэтилсвинца из реакционной массы ведут, пропуская через нее острый пар. В начале отгонки избыточное давление пара равно 0,2—0,4 ат, но далее оно увеличивается и может быть доведено до 1—2 ат. Температура пара не должна превышать 130 °С. Отгоняющиеся пары тетраэтилсвинца и воды поступают в холодильник 6, где они конденсируются, и стекают в мерник 7. Там благодаря разности плотностей водный конденсат отделяется от тетраэтилсвинца и стекает через ловушку 13 в канализацию. Отогранный тетраэтилсвинец отсасывается в мерник 8 и далее поступает на обработку водой и воздухом.

После отгонки тетраэтилсвинца шлам из аппарата 16 (свинец, поваренная соль, масло, некоторые примеси и вода) охлаждают и выгружают в специальные бункеры-вагонетки 14. Поваренная соль и масло из бункеров после отстаивания отсасываются в специальные монжусы, откуда через ловушки перетекают в канализацию; шлам поступает в печи регенерации свинца.

Для промывки тетраэтилсвинца продукт из мерника 8 поступает в сборник 12 и оттуда азотом перекачивается в промыватель 9. Там тетраэтилсвинец очищают от нестабильных примесей путем отмывки водой и окисления кислородом воздуха. Промыватель представляет собой аппарат, снабженный пропеллерной мешалкой и кольцевым барботером, через который поступает воздух со ско-

ростью 25—60 м³/ч. В промыватель сначала заливают воду, а затем при включенной мешалке из сборника 12 подают тетраэтилсвинец в соотношении к воде не более 1,5 : 1 (по объему). Смесь перемешивают в течение 30 мин, после чего через барботер подают сжатый воздух в течение 3 ч. Обработанный таким образом тетраэтилсвинец отстаивают в промывателе в течение 5—10 ч, потом его отфильтровывают и собирают в емкости 11.

Отстоявшаяся в промывателе вода самотеком сливается в ловушку 13. Попавший в ловушку тетраэтилсвинец периодически по мере накопления передают в аппарат 16, а воду по переливной трубе сливают в канализацию.

Технический *тетраэтилсвинец* должен удовлетворять следующим требованиям:

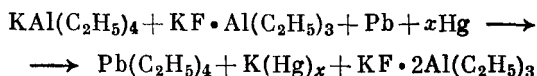
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или слегка желтоватая жидкость, не содержащая осадка
d_4^{20} , не ниже	1,570
Содержание, %	
тетраэтилсвинца, не менее	92
хлористого этила, не более	0,6

Тетраэтилсвинец служит основным компонентом для приготовления антидетонационных смесей.

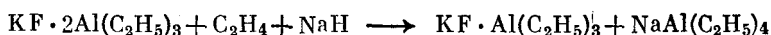
Аналогично тетраэтилсвинцу получают и другие тетраалкилпроизводные свинца.

Недостатками химического метода получения тетраэтилсвинца являются невысокая степень превращения реагентов (75% свинца в реакцию не вступает) и побочное образование хлористого натрия; кроме того, полное выделение тетраэтилсвинца из губкообразной массы — смеси свинцово-натриевого сплава и хлористого натрия — технически весьма сложно. Процесс осуществляется по периодической схеме, поэтому его трудно автоматизировать. Более перспективным в этом отношении, по-видимому, является электрохимический метод синтеза тетраэтилсвинца.

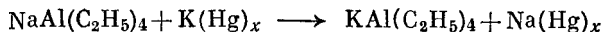
Электрохимический метод получения тетраэтилсвинца. Сущность этого метода заключается в следующем. Смесь тетраэтилалюмината калия и комплексной соли фтористого калия с триэтилалюминием подвергают электролизу; анодом служит свинец, катодом — ртуть. При электролизе происходит растворение свинцового анода с образованием тетраэтилсвинца, а на катоде образуется амальгама калия:



Тетраэтилсвинец отделяют, а электролит обрабатывают этиленом и гидридом натрия:



Получающийся при этом тетраэтилалюминат натрия обрабатывают амальгамой калия, образовавшейся на катоде при электролизе:



Тетраэтилалюминат калия вновь поступает на электролиз, а полученную амальгаму натрия разлагают водой на щелочь и водород, используемый в производстве гидрида натрия. Таким образом осу-

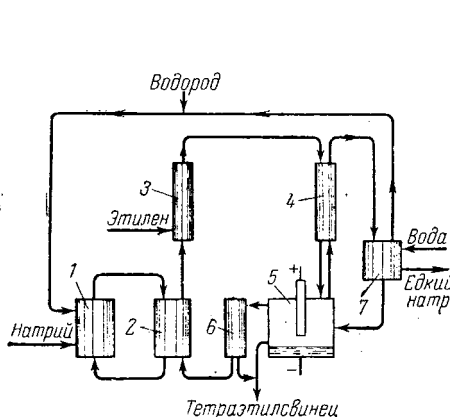


Рис. 118. Схема производства тетраэтилсвинца электролизом комплексных солей:

1, 2, 3, 4 — аппараты синтеза; 5 — электролизер; 6 — ловушка; 7 — аппарат для разложения амальгамы натрия.

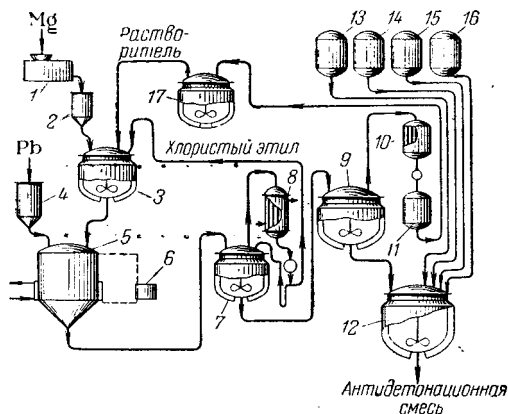
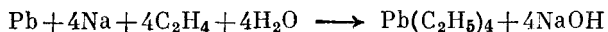


Рис. 119. Схема производства тетраэтилсвинца электролизом реактива Гриньяра:

1 — мельница; 2, 4 — бункеры; 3 — реактор; 5 — электролизер; 6 — выпрямитель тока; 7 — аппарат для отделения хлористого этила; 8, 10 — холодильники; 9 — аппарат для отделения тетраэтилсвинца; 11 — сборник; 12 — смеситель; 13, 14, 15, 16 — мерники; 17 — аппарат для очистки растворителей.

ществляется замкнутый трехступенчатый цикл получения тетраэтилсвинца, и поэтому это производство называется схемой трех циклов.

Суммарная реакция, протекающая при синтезе тетраэтилсвинца электрохимическим методом, выглядит так:

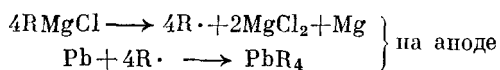


Общая схема производства тетраэтилсвинца электролизом комплексных солей приведена на рис. 118. Электролизер 5 заполняют низкотемпературным расплавом — смесью тетраэтилалюмината калия и комплексной соли фтористого калия с триэтилалюминием. Анодом служит свинцовый стержень, катодом — ртуть. В электролизере происходит растворение свинцового анода с образованием тетраэтилсвинца, а на катоде образуется амальгама калия. По окончании процесса электролит отделяют от тетраэтилсвинца. Он

поступает в ловушку 6, а электролит — комплексную соль $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — обрабатывают этиленом и гидридом натрия, получаемым в аппарате 1 из водорода и металлического натрия. При этом образуется тетраэтилалюминат натрия, который в аппарате 4 обрабатывают амальгамой калия, образовавшейся на катоде при электролизе. Полученный таким образом тетраэтилалюминат калия из аппарата 4 вновь поступает на электролиз, а амальгама натрия идет в аппарат 7, где ее водой разлагают на щелочь и водород. Водород из аппарата 7 поступает затем в аппарат 1 для производства гидрида натрия.

Электрохимический синтез в экономическом отношении представляется довольно удобным, но технологически и с точки зрения огнеопасности он менее выгоден, чем метод, основанный на электролизе реактива Гриньяра.

Этот процесс заключается в следующем. Сначала синтезируют Гриньяровский реактив (метил- или этилмагнийхлорид) в среде растворителя — смеси тетрагидрофурана и дибутилового эфира диэтиленгликоля. Полученный алкилмагнийхлорид подвергают электролизу в аппарате, где катодом служат стальные стенки аппарата, а в качестве анода применяются свинцовые шарики. В результате электролиза образуются хлористый магний, металлический магний и тетраалкилсвинец:



Металлический магний реагирует с избытком хлористого алкила, снова превращаясь в реактив Гриньяра:



Принципиальная технологическая схема производства тетраэтилсвинца электролизом реактива Гриньяра приведена на рис. 119. Металлический магний, измельченный в мельнице 1, через бункер 2 поступает в реактор 3, куда подают также требуемое количество хлористого этила из аппарата 7 и растворитель — смесь тетрагидрофурана

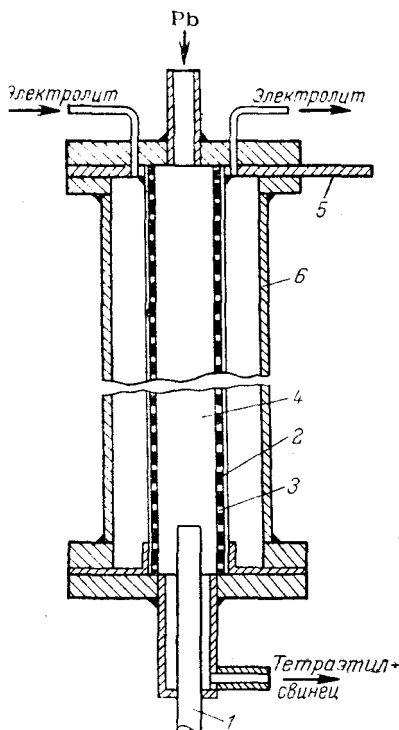


Рис. 120. Промышленный электролизер для получения тетраэтилсвинца:

1 — графитовый анод; 2 — стальной катод; 3 — сетка; 4 — анодное пространство, заполненное свинцовыми шариками; 5 — катодная шина; 6 — корпус.

и дибутилового эфира диэтиленгликоля — из аппарата 17. Реакционный раствор, содержащий этилмагнийхлорид, избыток хлористого этила и растворитель, из реактора 3 передается в электролизер 5, стенки которого являются катодом. Свинцовые шарики или гранулы (анод) подаются в электролизер из бункера 4. При электролизе происходит растворение свинцовых шариков с образованием тетраэтилсвинца, выход которого достигает 96%, а на катоде образуются хлористый магний и металлический магний. Чтобы предотвратить замыкание электрической цепи, вызываемое образованием металлического магния, в электролит вводят избыток хлористого этила. Магний реагирует с избытком хлористого этила, снова превращаясь в реактив Гриньяра.

Далее продукты электролиза направляются в аппарат 7, где они отделяются от хлористого этила, возвращаемого в реактор. Из этого аппарата продукты поступают в аппарат 9; там тетраэтилсвинец освобождается от растворителей и поступает в аппарат 12 для смешения с различными добавками (дибромэтиленом, дихлорэтиленом, раствором красителя в толуоле, окислителем), являющимися компонентами антидетонационных смесей. Растворители из сборника 11 направляются в аппарат 17 для очистки, а оттуда вновь поступают в реактор 3.

На рис. 120 представлена одна из оригинальных конструкций гидролизера. Особенностью этого аппарата является использование в качестве анода мелких свинцовых шариков или гранул, засыпаемых в анодное пространство 4. Корпус электролизера представляет собой стальную трубу 6 длиной до 6 м; в трубу помещен стальной перфорированный цилиндр — катод 2. К внутренней стороне катода прилегает сетка 3 из токонепроводящего материала (тефлон или керамика) толщиной 3—4 мм. Ток к катоду подводится с помощью изолированной шины 5.

В центральной части аппарата расположен графитовый анод 1. Вся центральная часть заполняется мелкими свинцовыми шариками, которые по существу и являются анодами. Таким образом, межэлектродное расстояние определяется толщиной изолирующей сетки 3. Электролит непрерывно циркулирует через ванну. Образующийся тетраэтилсвинец не растворим в электролите и собирается в нижней части анодного пространства, откуда его периодически отводят на очистку. Для восполнения вступившего в реакцию свинца через штуцер периодически вводят новые порции свинцовых гранул; через этот же штуцер подают и этилмагнийхлорид.

Подобная конструкция электролизера в значительной степени решает проблему осуществления непрерывного электролиза без вскрытия электролизера, причем межэлектродное расстояние все время остается постоянным.

Перспективность электрохимического метода производства тетраэтилсвинца не вызывает сомнений. В США фирма Naclo Chemical

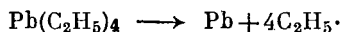
с 1965 г. на основе электрохимического процесса производит тетраэтилсвинец (мощность завода 40 тыс. т/год) *.

Тетраэтилсвинец представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, пары которой в невысоких концентрациях имеют сладковатый фруктовый запах; в больших концентрациях его запах неприятен. Тетраэтилсвинец кипит при 200 °С (с разложением); $d_4^{20} = 1,6524$; $n_D^{20} = 1,5198$. Он не растворим в воде, но хорошо растворяется в спиртах, диэтиловом эфире, бензине, ацетоне и других органических растворителях.

Тетраэтилсвинец, как и все органические соединения свинца, чрезвычайно токсичен. Он может попасть в организм через кожу, легкие или пищеварительный тракт, поэтому при производстве тетраэтилсвинца и работе с ним следует применять герметичную аппаратуру и пользоваться спецодеждой и противогазом.

В настоящее время тетраэтилсвинец вырабатывают в больших масштабах, и его производство продолжает еще более возрастать, так как он находит широкое применение как антидетонационная добавка к моторным топливам для создания бездетонационного режима их горения.

Высокая антидетонирующая способность тетраэтилсвинца объясняется, по-видимому, тем, что при высокой температуре он распадается:



Образующийся свободный свинец, очевидно, является причиной обрыва реакционных цепей окислительных процессов, протекающих в цилиндре двигателя. Это предположение подтверждается тем, что введение тетраэтилсвинца в горячую смесь продуктов термического разложения топлива подавляет детонацию. Не исключена при этом и роль свободных радикалов, образующихся при разложении тетраэтилсвинца.

Таблица 43. Физико-химические свойства тетраалкилпроизводных свинца

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	110	1,9952	1,5120
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	82 *	1,6524	1,5198
$\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-н})_4$	126 *	1,4419	1,5094
$\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-н})_4$	159 *	—	—
$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-изо})_4$	—	1,2337	1,4947

* При 13 мм рт. ст.

* Chem. Eng., 72, 102 (1965).

Аналогично тетраэтилсвинцу можно получить и другие тетраалкил- и тетраарилпроизводные свинца. Некоторые физико-химические свойства важнейших тетраалкилпроизводных свинца приведены в табл. 43.

В 1959 г. в качестве антидетонационной добавки к моторному топливу был предложен *тетраметилсвинец*. Сравнительные испытания показали, что тетраметилсвинец более эффективен, чем тетраэтилсвинец, особенно для использования в бензинах с большим содержанием ароматических углеводородов. Тетраалкилпроизводные свинца могут быть использованы и для получения алкилгалогенидов свинца и их производных.

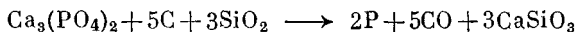
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фосфорорганические соединения приобрели за последнее время большое практическое значение. Как известно, чрезвычайно важным условием повышения урожайности сельскохозяйственных культур является использование химических средств защиты растений, так называемых ядохимикатов, для борьбы с вредителями и болезнями растений. К эффективным ядохимикатам относятся многие фосфорорганические соединения. Эти вещества оказались очень сильными инсектицидами * и акарицидами **. Кроме того, фосфорорганические соединения являются важными пластификаторами (трикрезил-, трибутил- или трифенилфосфаты) и стабилизаторами (алкилариловые эфиры фосфористой или пирокатехинфосфористой кислоты) полимерных материалов.

Основным сырьем для синтеза практически важных фосфорорганических соединений являются треххлористый фосфор, получаемый хлорированием свободного фосфора, и хлорокись фосфора, получаемая окислением треххлористого фосфора.

Получение фосфора, треххлористого фосфора и хлорокиси фосфора

Для производства желтого фосфора используются фосфорит, кварцит и кокс. Кокс применяется в качестве восстановителя для связывания кислорода, а кварцит — для понижения температуры плавления шихты. Реакция образования фосфора протекает по схеме:



Принципиальная технологическая схема производства желтого фосфора приведена на рис. 121. Сырье (кокс, кварцит и фосфорит) поочередно загружают в дробилку 1. Сырые намоты материалы ленточным транспортером направляются соответственно в бункеры 2, 3 и 4, а оттуда подаются поочередно в сушилку 5. Полученные там сухие порошки ленточным транспортером и ковшовым элеватором загружаются в бункеры 6, 7 и 8. Затем сухие материалы через дозаторы 9, 10 и 11 поступают в смеситель 12. Шихта из смесителя ленточным транспортером и ковшовым элеватором загружается в бункеры 13, располагаемые над печью 15 так, чтобы обеспечить равномерную подачу шихты по всему объему печи.

Печь обогревается электрической дугой, создаваемой между тремя угольными стержнями 14; в печи поддерживают температуру 1400 °С. Выделяющийся в ходе реакции фосфор испаряется и поступает в ловушки-охладители 16, заполненные горячей водой. Пары фосфора конденсируются там и стекают

* Инсектициды — общее название препаратов, применяемых для борьбы с насекомыми-вредителями.

** Акарициды — препараты, используемые против растительноядных клещей.

в сборник 17, а оттуда в емкость 18. Сборник и емкость обогреваются снаружи водой, нагретой до 70—90 °С.

С целью предотвращения возможности соприкосновения фосфора с воздухом из-за того, что фосфор не смачивается водой, сборник 17 и емкость 18 внутри тоже заполнены горячей водой, и по мере поступления фосфора вода из них вытесняется. Несконденсированные пары фосфора и отходящие газы идут на сжигание.

Получаемый этим методом желтый фосфор представляет собой порошок от светло-желтого до буро-зеленого цвета, который должен удовлетворять следующим техническим требованиям: содержание фосфора 99,9% (сорт А) и 99,7% (сорт Б); содержание остатка, не растворимого в сероуглероде (в том числе и серы), не более 0,1% (сорт А) и не более 0,3% (сорт Б). Полученный таким образом желтый фосфор поступает далее на хлорирование для производства треххлористого фосфора.

Получение треххлористого фосфора основано на хлорировании фосфора свободным хлором в растворе треххлористого фосфора:

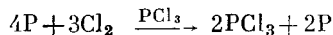


Рис. 121. Схема производства желтого фосфора:

1 — дробилка; 2, 3, 4, 6, 7, 8, 13 — бункеры; 5 — сушилка; 9, 10, 11 — дозаторы; 12 — смеситель; 14 — угольные стержни; 15 — печь; 16 — ловушки-охладители; 17 — сборник; 18 — емкость.

Непременным условием реакции является проведение ее в избытке свободного фосфора, так как при его отсутствии треххлористый фосфор начинает хлорироваться до пятихлористого фосфора. Образовавшийся PCl_5 при взаимодействии со свободным фосфором вновь переходит в PCl_3 . Но поскольку эта реакция протекает весьма бурно и с выделением большого количества тепла, загрузка фосфора в реактор, в котором содержится пятихлористый фосфор, приведет к резкому подъему температуры и давления, и в аппарате может произойти взрыв. Особенно опасно содержание влаги в исходном сырье, так как вода энергично разлагает треххлористый и пятихлористый фосфор с образованием фосфорных кислот и хлористого водорода. При взаимодействии трех- и пятихлористого фосфора с водой в замкнутом пространстве быстрый рост давления за счет образования большого количества паров может привести к разрушению аппаратуры. Нежелательно также повышенное против допустимого содержание нерастворимых в фосфоре примесей (SiO_2 , H_2SiO_3 , H_3PO_3), так как они засоряют аппаратуру.

Производство треххлористого фосфора состоит из двух основных стадий: хлорирования желтого фосфора и выделения треххлористого фосфора. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 122.

Желтый фосфор в расплавленном виде поступает по обогреваемому паром трубопроводу в приемный сборник 1, откуда сжатым азотом перекачивается в напорный мерник 2; избыток фосфора по переточной трубе сливается из мерника в ловушку 3. Чтобы не допустить соприкосновения фосфора с воздухом, сборник 1 и ловушка 3 всегда должны быть заполнены водой. Вытесняемую из этих аппаратов воду направляют затем на очистку (во избежание загрязнения водоемов). Сборник 1, мерник 2 и ловушка 3 обогреваются горячей водой (70—

90 °С). Расплавленный фосфор в сборнике 1 находится, как уже говорилось, под давлением азота, непрерывно подаваемого в сборник.

Из мерника 2 фосфор самотеком поступает в аппарат 4 под слой раствора фосфора в PCl_3 . Аппарат 4 соединен с хлоратором 6. Количество загружаемого фосфора определяют по содержанию его в аппарате 4, для чего отбирают пробу из переточной линии (из хлоратора в аппарат 4). При содержании фосфора более 6% фосфор загружают, не прекращая подачу хлора в хлоратор; при содержании фосфора менее 6% подачу хлора в хлоратор немедленно прекращают и из мерника 2 подают в аппарат 4 определенное количество фосфора. После

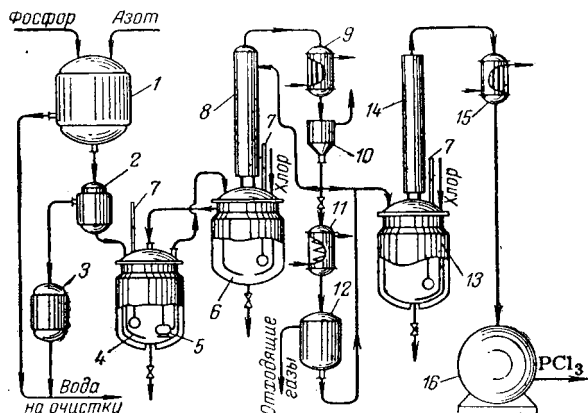


Рис. 122. Схема производства треххлористого фосфора:

1, 12 — сборники; 2 — мерник; 3 — ловушка; 4 — аппарат для растворения фосфора в PCl_3 ; 5 — погружной насос; 6 — хлоратор; 7 — взрывные мембраны; 8, 14 — колонны; 9, 15 — конденсаторы; 10 — фазоразделитель; 11 — холодильник; 13 — перегонный куб; 16 — емкость.

этого возобновляют подачу хлора в хлоратор, и дальнейшую загрузку фосфора в аппарат 4 проводят при работающем хлораторе. В аппарате 4 при 65—75 °С образуется 10—12%-ный раствор фосфора в треххлористом фосфоре.

Этот раствор погружным центробежным насосом 5 непрерывно подается по сифону в хлоратор 6 — аппарат со сферической крышкой и днищем, оцинкованный и снабженный водяной рубашкой и взрывной предохранительной мембраной 7. В хлоратор по трем барботерам подают испаренный хлор; для обеспечения надежного поглощения хлора барботеры погружены в раствор на 1200 мм. Хлорирование фосфора ведут при 76—83 °С и избыточном давлении до 0,2 ат. Температуру и давление регулируют, изменяя скорость подачи хлора в аппарат и охлаждающей воды в рубашку.

Таким образом, раствор треххлористого фосфора, обогащенный фосфором (до 10—12% Р), все время поступает из аппарата 4 в хлоратор, где фосфор хлорируется, а обедненный фосфором раствор треххлористого фосфора (6—11% Р) по переточной линии возвращается из хлоратора в аппарат 4 на обогащение фосфором.

Пары треххлористого фосфора, образующиеся в хлораторе, поступают в отбойную полочную колонну 8, охлаждаемую водой через рубашку. Часть паров PCl_3 , поднимаясь по колонне, конденсируется и стекает обратно в хлоратор, а несконденсировавшиеся пары при 78—80 °С поступают в оросительный трубчатый конденсатор 9. Сконденсировавшиеся там пары направляются в фазоразделитель 10 и возвращаются на орошение колонны 8. Несконденсировавшиеся

пары из фазоразделителя направляются в холодильник 11, где конденсируются. Сконденсировавшийся треххлористый фосфор-сырец из холодильника стекает в сборник 12, откуда направляется на дистилляцию в куб 13. Несконденсировавшиеся в холодильнике отходящие газы из сборника 12 направляют через ловушку в орошаемые водой колонны (на схеме их нет) и потом выбрасывают в атмосферу.

Треххлористый фосфор-сырец из сборника 12 или из фазоразделителя 10 направляется на перегонку в куб 13, представляющий собой стальной оцинкованный аппарат с рубашкой. В случае попадания в куб свободного фосфора (вместе с сырцом) этот аппарат может быть использован и для дополнительного хлорирования фосфора. При перегонке треххлористого фосфора температура в кубе должна быть 76—83 °С, а избыточное давление не должно превышать 0,2 ат. Пары треххлористого фосфора из куба поступают в колонну 14, заполненную керамическими кольцами, а затем в конденсатор 15, где конденсируются, и стекают в емкость 16. Конденсатор представляет собой кожухотрубный теплообменник (поверхность охлаждения ~25 м²), в межтрубное пространство которого поступают пары треххлористого фосфора, а в трубы — вода.

Если в кубе накопилось много свободного фосфора, его дополнительно хлорируют, подавая в куб испаренный хлор через барботер со скоростью 5 м³/ч при 76—83 °С и избыточном давлении до 0,2 ат. Из емкости 16 отбирают пробу и определяют в ней содержание основного вещества и свободного фосфора. При содержании треххлористого фосфора менее 98% и отсутствии свободного фосфора подачу хлора в куб прекращают — во избежание увеличения количества PCl₅. При повышении содержания треххлористого фосфора более 99,5% возобновляют подачу хлора в куб.

Треххлористый фосфор — бесцветная прозрачная подвижная жидкость (т. кип. 76 °С), дымящая на воздухе. С эфиром, бензином, хлороформом, сероуглеродом и дихлорэтаном смешивается во всех отношениях. Легко разлагается водой, кислотами и спиртами. Пары треххлористого фосфора гидролизуются даже во влажном воздухе.

Треххлористый фосфор очень ядовит — вызывает сильные ожоги кожи, а попадание его в организм (даже в незначительных количествах) может привести к летальному исходу. Предельно допустимая концентрация паров треххлористого фосфора в производственном помещении 0,5 мг/м³.

Треххлористый фосфор производится двух сортов — А и Б. Технические показатели на эти продукты приведены ниже:

	Сорт А	Сорт Б
Содержание основного вещества, %, не менее	97,5	95,0
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,575—1,585	1,575—1,585
Допустимое количество примесей, %, не более		
хлорид фосфора	2,5	5,0
свободный фосфор	Отсутствие	

Треххлористый фосфор может применяться для производства не только фосфорорганических соединений, но и хлоридов фосфора, пятихлористого фосфора, а также хлористого метила и других органических продуктов.

Хлорид фосфора получают окислением треххлористого фосфора



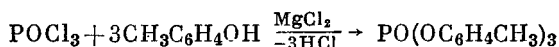
в реакторе, представляющем собой цилиндрический аппарат с мешалкой. В него непрерывно подают треххлористый фосфор и кислород, а в качестве катализатора — свободный фосфор (так как в PCl₃ содержится немного PCl₅, свободный фосфор служит также агентом, способствующим превращению пятихлористого фосфора в треххлористый). Кислород подается в нижнюю часть реактора по барботеру. Температуру в аппарате поддерживают в пределах 40—60 °С. Выделяющееся тепло можно отводить, орошая стенки аппарата холодной водой. При па-

дении температуры процесс заканчивают. Длительность процесса окисления — от 40 до 60 ч. Аппарат снабжен предохранительной мембраной, так как окисление может пойти очень быстро, с большим выделением тепла.

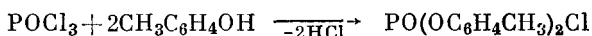
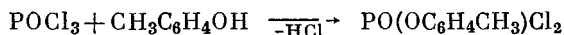
Хлорокись фосфора — бесцветная прозрачная жидкость (т. кип. 105,8 °С). Хорошо растворяется в органических растворителях, легко гидролизуеться водой. Хлорокись фосфора является исходным сырьем для производства трифенил-, трикрезил-, трибутилфосфатов и ряда других фосфорорганических соединений.

Получение трикрезилфосфата

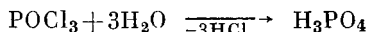
В основе получения трикрезилфосфата лежит реакция этерификации хлорокиси фосфора крезолом в присутствии катализатора — безводного хлористого магния:



Реакция протекает очень легко, однако при этом всегда наблюдаются и побочные процессы: неполная этерификация хлорокиси фосфора



и гидролиз ее водой, вносимой в зону реакции с крезолом:



Исходное сырье: хлорокись фосфора (не менее 99% POCl_3) и крезол — смесь трех изомеров. Из них наиболее химически активным является *м*-крезол, а наименее — *п*-крезол. *о*-Крезол — ядовитая жидкость и при попадании на кожу вызывает долго не заживающие язвы. В техническом крезоле содержится до 30% орто-изомера, за счет чего крезол является токсичным веществом, и при работе с ним необходимо принимать все меры предосторожности.

Химическая активность крезола во многом зависит от содержания в нем мета-изомера и примесей. Например, если вести этерификацию с применением возвратного крезола, в котором мета-изомер практически отсутствует, реакция или вообще не пойдет или пойдет очень медленно — с незначительным выходом целевого продукта. Очень вредно сказывается на процессе наличие сернистых соединений в крезоле, так как они способствуют разложению трикрезилфосфата при вакуумной разгонке. Наоборот, присутствие фенола в крезоле желательно, так как фенол способствует стабильности трикрезилфосфата при разгонке и хранении. Лучше всего использовать крезол, в котором сернистые соединения практически отсутствуют, а фенола содержится до 20%.

Процесс производства трикрезилфосфата состоит из двух основных стадий: этерификации хлорокиси фосфора крезолом и выделения трикрезилфосфата. Принципиальная технологическая схема производства трикрезилфосфата приведена на рис. 123.

Сначала технический крезол сушат в стальном цилиндрическом аппарате 15, футерованном изнутри диабазовой плиткой. В аппарате крезол нагревают до 90 °С и сушат при остаточном давлении 100 мм рт. ст. до содержания воды менее 0,2%. Пары воды и увлекаемые им пары крезола конденсируются в холодильнике 14 и собираются в вакуум-приемнике 16 (оттуда раствор сливают в канализацию). Выходящий из аппарата 15 крезол подают в мерник 1 и далее на этерификацию.

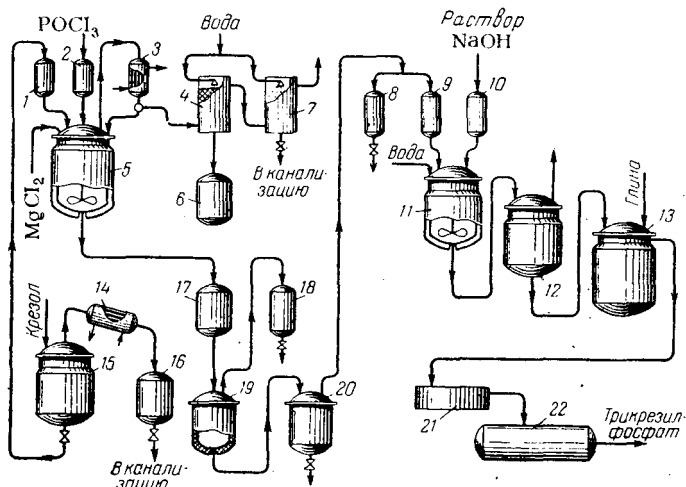


Рис. 123. Схема производства трикрезилфосфата:

1, 2, 10 — мерники; 3, 14 — холодильники; 4, 7 — колонны; 5 — этерификатор; 6, 17 — сборники; 8, 9, 16 — вакуум-приемники; 11 — промыватель; 12, 15 — сушители; 13 — аппарат для «осветления» продукта; 18 — приемник; 19, 20 — кубы; 21 — пресс-фильтр; 22 — емкость.

раются в вакуум-приемнике 16 (оттуда раствор сливают в канализацию). Выходящий из аппарата 15 крезол подают в мерник 1 и далее на этерификацию.

Этерификацию хлорокиси фосфора крезолом проводят в реакторе-этерификаторе 5 — чугунном цилиндрическом аппарате, футерованном изнутри двумя слоями диабазовой плитки. В реактор из мерника 2 подают необходимое количество хлорокиси фосфора, через люк загружают хлористый магний и из мерника 1 подают высушенный крезол. После загрузки реагентов нагревают аппарат до 80 °С. При этой температуре начинают реакцию, но в дальнейшем реакцию смесь постепенно нагревают до 170 °С. При 170 °С смесь выдерживают примерно 5 ч, после чего отбирают пробу для определения кислотного числа. При кислотном числе 30 мг КОН/г реакцию прекращают.

Выделяющийся в ходе реакции хлористый водород и уносимые им пары хлорокиси фосфора и крезола поступают по фарфоровому трубопроводу в холодильник 3. Там пары хлорокиси фосфора и крезола

конденсируются и стекают обратно в реактор, а несконденсировавшийся хлористый водород тоже по фарфоровому трубопроводу поступает в абсорбционную колонну 4, заполненную кольцами Рашига и орошаемую водой. Образующаяся здесь 27—28%-ная соляная кислота сливается в сборник 6, а отходящие газы поступают в колонну 7, также орошаемую водой. В этой колонне образуется 2,5—3%-ная соляная кислота, которую сливают в канализацию.

Реакционная смесь из реактора 5 поступает в сборник 17, откуда ее по мере накопления направляют на разгонку трикрезилфосфата. Разгонку ведут в кубах 19 и 20, представляющих собой толстостенные цилиндрические аппараты с огнеупорной кладкой из шамотного кирпича. Кубы обогревают смесью водорода с воздухом. Первую фракцию отбирают до 200 °С в приемник 18. Она содержит крезол с примесью трикрезилфосфата. После полной отгонки первой фракции смесь из куба 19 поступает в куб 20 для отгонки второй и третьей фракций при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Вторую фракцию (трикрезилфосфат со значительными примесями крезола и неполных эфиров фосфорной кислоты) отбирают при 260—280 °С в вакуум-приемник 8. Эта фракция может пойти на повторную разгонку. После отгонки второй фракции начинают отбирать третью — в вакуум-приемник 9. Эту фракцию, представляющую собой трикрезилфосфат, отбирают в интервале 280—310 °С; она затем поступает на очистку. После нескольких операций отгонки куб 20 нагревают для коксования кубового остатка. Затем охлаждают аппарат и удаляют полученный кокс.

Трикрезилфосфат из приемника 9 поступает в промыватель 11, представляющий собой цилиндрический аппарат с мешалкой. Сначала трикрезилфосфат промывают 3%-ным раствором едкого натра для отделения примеси крезола (допустимое содержание крезола в трикрезилфосфате 0,6 г/л). После этого в аппарат 11 подают воду для отмывки щелочи (не более 0,02% NaOH в трикрезилфосфате). Отмытый продукт далее передают в аппарат 12 для осушки при 90—100 °С и 100 мм рт. ст.; в конце осушки содержание влаги в трикрезилфосфате не должно превышать 0,008%. Сухой трикрезилфосфат перекачивают в аппарат 13 для «осветления», где его в течение 1 ч при 80—90 °С перемешивают с глиной кил. При этом удаляются примеси кислотного характера и продукты осмоления. После «осветления» пульпу плунжерным насосом подают на пресс-фильтр 21. Отфильтрованный от глины трикрезилфосфат поступает в емкость 22.

Технический *трикрезилфосфат* представляет собой бесцветную, прозрачную, маслянистую жидкость без видимых механических примесей (плотность 1,17 г/см³). Кипит при 410 °С (с разложением). Он почти не растворим в воде, но хорошо растворяется в спиртах, эфирах, хлороформе, бензоле, жирах и маслах. Хорошо совместим с ацетатом целлюлозы и различными органическими полимерами.

Продукт выпускается двух сортов с такими показателями:

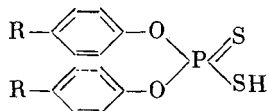
	Сорт I	Сорт II
Температура вспышки, °С, не менее . . .	222	217
Кислотное число, мг КОН/г, не более . .	0,17	0,40
Содержание, %, не более		
летучих	0,10	0,12
свободного крезола	0,08	Не нормируется

Аналогично трикрезилфосфату могут быть получены трибутилтрифенил- и другие алкиловые и ариловые эфиры фосфорной кислоты.

Триорганофосфаты нашли большое применение в качестве пластификаторов и используются в производстве киноплёнки, линолеума, искусственной кожи, быстровысыхающих лаков на основе модифицированного нитрата целлюлозы, а также пластических масс, поливинилхлоридных пластиков и т. д. Эти пластификаторы значительно менее летучи, чем органические пластификаторы. Так, если потери массы при 85 °С за 96 ч составляют 7% для дибутилфталата, 20% для дибутиладипата и 40% для диамиладипата, то для трикрезилфосфата этот показатель равен всего 0,5%. Трикрезилфосфат и другие триорганофосфаты применяются и как смазочные средства, а добавка ~1%, например, трикрезилфосфата к четыреххлористому углероду в огнетушителях препятствует образованию фосгена.

Получение диэфиров дитиофосфорной кислоты

В последнее время диэфиры дитиофосфорной кислоты — бис-(алкилфенокси)-дитиофосфаты



R — алкил C₈—C₁₆ и др.

приобрели практическое значение в качестве так называемых многофункциональных присадок для улучшения показателей масел, применяемых для смазки двигателей с напряженным режимом работы.

Получение бис-(алкилфенокси)-производных дитиофосфорной кислоты основано на взаимодействии алкилфенола с пятисернистым фосфором:

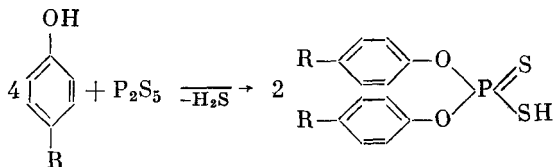


Схема производства бис-(октилфенокси)-дитиофосфата приведена на рис. 124. Сначала октилфенол осерняют — обрабатывают однохлористой серой S₂Cl₂. Для этого в реактор 1 загружают октилфенол (1 вес. ч.) и веретенное масло АУ (2 вес. ч.) и затем при 25—30 °С

и перемешивании постепенно добавляют однохлористую серу. Выделяющийся хлористый водород поглощается водой в абсорбере 4 и собирается в емкости 5 в виде 8%-ной соляной кислоты. По окончании процесса осернения реакционную смесь перекачивают в реактор 7, куда при перемешивании вводят пятисернистый фосфор. При фосфорировании выделяется сероводород, который нейтрализуют щелочью в абсорбере 8 и собирают в сборнике 9 в виде раствора гидросульфида натрия.

После фосфорирования реакционную смесь направляют в отстойник 10, где ее отделяют от смол и непрореагировавшего пятисернистого фосфора, и потом насосом передают в аппарат 11 для нейтрализации гидроокисью кальция и для обезвоживания (при нагревании). Обезвоженную смесь перекачивают в центрифугу 12, где бис-(октилфенокси)-дитиофосфат отделяется от механических примесей.

Бис-(октилфенокси) - дитиофосфат — вязкая жидкость от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимая в минеральных маслах.

Аналогично бис-(октилфенокси)-дитиофосфату получают и другие бис-(алкилфенокси)-производные дитиофосфорной кислоты. Эти эфиры являются, как уже говорилось, очень эффективными присадками к смазочным маслам для двигателей с особо напряженным режимом работы. Добавка этих присадок к маслам в количестве 1—5% существенно улучшает термоокислительную стабильность и противокоррозионные свойства смазочных масел и снижает лакообразование в двигателях.

Получение алкиларилловых эфиров фосфористой кислоты

Алкиларилловые эфиры фосфористой и пирокатехинфосфористой кислот являются эффективными неокрашивающими стабилизаторами для многих полимеров.

Эти эфиры получают этерификацией треххлористого фосфора или пирокатехинфосформонохлорида фенолами или нафтолами:

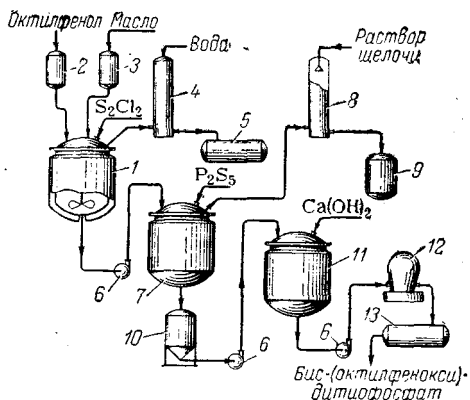
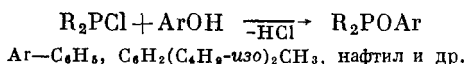
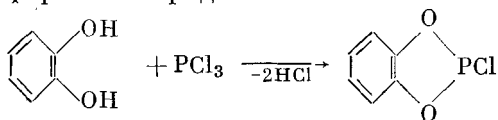


Рис. 124. Схема производства бис-(октилфенокси)-дитиофосфата:

1 — реактор осернения; 2, 3 — мерники; 4, 8 — абсорберы; 5, 13 — емкости; 6 — насосы; 7 — реактор фосфорирования; 9 — сборник; 10 — отстойник; 11 — нейтрализатор; 12 — центрифуга.

В частности, синтез α -нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты осуществляют в две стадии. На первой стадии взаимодействием пирокатехина с треххлористым фосфором синтезируют пирокатехинфосформonoхлорид:



Процесс протекает сложно и сопровождается рядом побочных реакций, приводящих к образованию наряду с основным продуктом

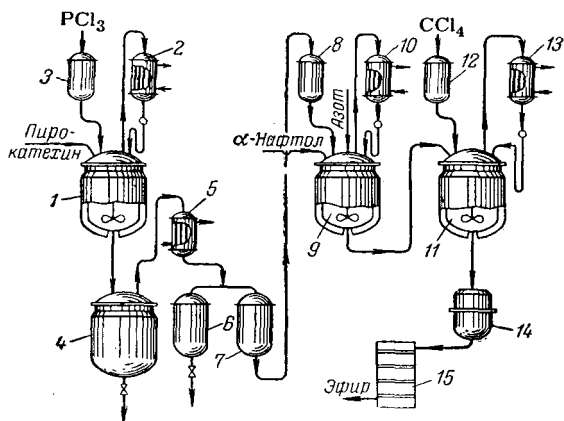
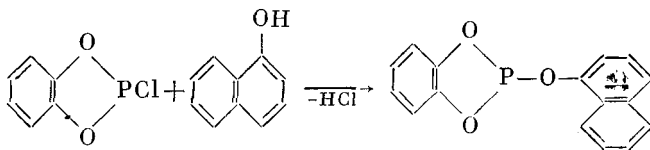


Рис. 125. Схема производства α -нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты:

1 — реактор; 2, 5, 10, 13 — холодильники; 3, 8, 12 — мерники; 4 — вакуум-отгонный куб; 6, 7 — приемники; 9 — эфиризатор; 11 — кристаллизатор; 14 — нутч-фильтр; 15 — вакуум-сушильный шкаф.

и дифосфитов. На второй стадии проводится этерификация пирокатехинфосформonoхлорида α -нафтолом:



Исходное сырье: треххлористый фосфор (не менее 97,5% PCl_3), пирокатехин (т. пл. 104 °С; т. кип. 245–246 °С), α -нафтол (т. пл. 96,1 °С; т. кип. 278–280 °С) и четыреххлористый углерод (т. кип. 76–77 °С; $d_4^{20} = 1,593$).

Производство α -нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты состоит из трех основных стадий: синтеза пирокатехинфосформonoхлорида; этерификации пирокатехинфосформonoхлорида α -нафтолом; кристаллизации, фильтрования и сушки α -нафтилового эфира

пирокатехинфосфористой кислоты. Принципиальная технологическая схема производства α -нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты приведена на рис. 125.

Пирокатехин загружают в стальной эмалированный аппарат 1, снабженный паро-водяной рубашкой, мешалкой и обратным холодильником 2. Туда же при работающей мешалке подают треххлористый фосфор из мерника 3. Мольное соотношение треххлористого фосфора к пирокатехину равно 1,5 : 1. После этого реакционную массу нагревают в течение 6—7 ч, постепенно повышая температуру до 90 °С. Затем в течение еще 2—3 ч повышают температуру до 140 °С и выдерживают реакционную массу 10—11 ч. Выделяющийся хлористый водород направляется в поглотительную систему, а продукты реакции передавливаются в куб 4 на разгонку.

Сначала отгоняется избыток треххлористого фосфора; пары его конденсируются в холодильнике 5 и стекают в приемник 6. Отгонку треххлористого фосфора ведут сначала при 80 °С и атмосферном давлении, а затем включают вакуум-насос и при остаточном давлении 180—190 мм рт. ст. и температуре до 80 °С отгоняют оставшийся треххлористый фосфор. После отгонки всего треххлористого фосфора повышают температуру до 150—153 °С и при том же остаточном давлении отгоняют пирокатехинфосформонохлорид. Его собирают в приемник 7, а оттуда через мерник 8 передают на этерификацию.

Для этерификации в стальной эмалированный реактор 9 через люк загружают α -нафтол и нагревают аппарат до температуры плавления α -нафтола, т. е. до 96—98 °С, после чего при работающей мешалке из мерника 8 постепенно подают пирокатехинфосформонохлорид. Затем через реакционную массу пропускают сухой азот и повышают температуру до 120 °С. После 8 ч выдерживания при 120—130 °С и непрерывной подаче азота массу из аппарата 9 передают в кристаллизатор 11.

Особое внимание следует обращать на поддержание заданной температуры этерификации, ибо при повышении температуры сверх 160 °С вместо кристаллического α -нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты будет образовываться некристаллизующийся жидкий продукт.

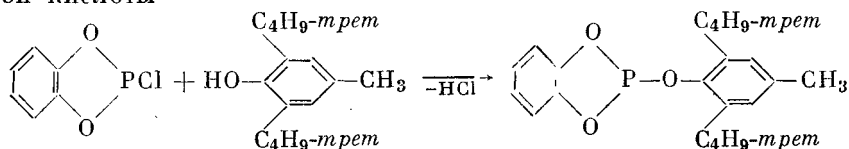
Массу в кристаллизаторе охлаждают до 70 °С и постепенно подают в нее четыреххлористый углерод; температура при этом снижается до 50 °С. При дальнейшем постепенном охлаждении и перемешивании α -нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты кристаллизуется. После этого смесь окончательно охлаждают до 20 °С. Выпавший в осадок продукт отфильтровывают на нутч-филтре 14, а затем его для окончательного удаления четыреххлористого углерода некоторое время сушат в вакуумном шкафу 15.

α -Нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты можно выделить не только кристаллизацией, но и вакуум-разгонкой при остаточном давлении 1—5 мм рт. ст. В этом случае до 200 °С отгоняется не вступивший в реакцию α -нафтол (2—3% от загруженного количества), а до 230 °С — эфир.

α -Нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты представляет собой белое кристаллическое вещество (т. пл. 86—87 °С), хорошо растворимое в хлороформе, дихлорэтано, бензоле и диэтиловом эфире и легко гидролизуемое водой. Он может быть применен в качестве неокрашивающего стабилизатора для многих полимеров, в частности полиолефинов.

Аналогично α -нафтиловому эфиру могут быть получены β -нафтиловый эфир, фениловый эфир и ряд других ароматических эфиров пирокатехинфосфористой кислоты.

При получении же некоторых алкилариловых эфиров, например 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты



этерификацию можно осуществлять в инертном растворителе (бензоле) в присутствии акцептора хлористого водорода — пиридина, что позволяет значительно снизить температуру.

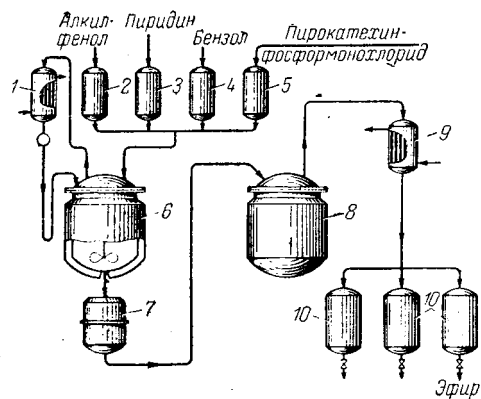


Рис. 126. Схема производства 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты:

1, 9 — холодильники; 2, 3, 4, 5 — мерники; 6 — реактор; 7 — нутч-фильтр; 8 — вакуум-отгонный куб; 10 — приемники.

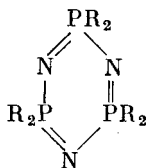
гают вакуум-разгонке в кубе 8. Сначала отгоняется бензол, затем не вступившие в реакцию продукты и, наконец, целевой продукт — эфир.

4-Метил-2,6-ди-*трет*-бутилфениловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты — белое кристаллическое вещество (т. пл. 86—89 °С), хорошо растворимое в органических растворителях и легко гидролизуемое водой.

Технологическая схема процесса этерификации пирокатехинфосформонхлорида 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в среде растворителя приведена на рис. 126. В стальной эмалированный реактор 6, снабженный пропеллерной мешалкой и обратным холодильником 1, при 30—40 °С загружают 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол, пиридин и бензол. Туда же из мерника 5 при работающей мешалке постепенно подают пирокатехинфосформонхлорид. Выпавший в осадок солянокислый пиридин отфильтровывают на нутч-фильтре 7, а раствор подвер-

Получение органических производных фосфонитрилхлорида

В последнее время органические производные фосфонитрилхлорида

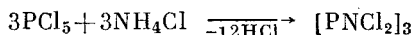


R—OAlk, OAr, NAlk, NAr и др.

нашли применение как пластификаторы для различных полимеров, лаков, эластомеров и клеев, добавки к гидравлическим жидкостям и олифам, модификаторы органических и кремнийорганических полимеров, как смазочные масла и пропитывающие составы для придания огнестойкости пленкам и волокнам из целлюлозных материалов.

Основным сырьем для производства органических фосфонитрилхлоридов является тример фосфонитрилхлорида.

Получение тримера фосфонитрилхлорида. Тример фосфонитрилхлорида синтезируют частичным аммонолизом пятихлористого фосфора хлористым аммонием:



Эту реакцию катализирует хинолин. Фактически процесс протекает сложнее — с образованием, наряду с тримером, и маслообразного продукта, представляющего собой смесь высших олигомер-гомологов состава $[\text{PNCl}_2]_n$, где $n > 4$. Тетрамер же образуется в незначительном количестве (менее 4%), в основном в виде примеси к тримеру.

Производство тримера фосфонитрилхлорида состоит из двух основных стадий: частичного аммонолиза пятихлористого фосфора; разделения, очистки и кристаллизации тримера. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 127.

В эмалированный реактор 4, снабженный обратным холодильником 5, мешалкой и рубашкой, из смесителя 3 подают раствор хинолина в хлорбензоле, а через люк загружают в аппарат хлористый аммоний и пятихлористый фосфор. Синтез ведут при 128—130 °С до заметного снижения количества выделяющегося хлористого водорода, который поглощается водой в насадочной колонне 7. После завершения процесса реакционную смесь охлаждают и отфильтровывают на нутч-фильтре 8 для отделения солянокислого хинолина и избытка хлористого аммония. Синтез фосфонитрилхлорида можно вести и в среде тетрахлорэтана; в этом случае процесс осуществляют при 135—140 °С.

Фильтрат из нутч-фильтра поступает в приемник 9, а оттуда в обогреваемый паром куб 10 для отгонки хлорбензола в вакууме (хлорбензол возвращают на синтез). Охлажденный маслянистый остаток из куба поступает на нутч-фильтр 13 и там разделяется на кристаллы (тример фосфонитрилхлорида-сырец) и маслянистую жидкость (олигомеры фосфонитрилхлорида). Кристаллы тримера из нутч-фильтра подают в сборник 14 (туда же дают петролейный эфир, в котором маслянистые олигомеры не растворяются). Образовавшуюся в сборнике эмульсию подают в экстрактор 16. В этом аппарате поддерживают температуру, равную т. кип. петролейного эфира.

Полученный насыщенный раствор фильтруют на фильтр-прессе 18, обогреваемом паром во избежание выпадения кристаллов. Оставшуюся на фильтрующей

ткани маслянистую жидкость собирают и присоединяют к продукту в сборнике 15, а горячий отфильтрованный раствор кристаллов поступает в куб 19 для частичной отгонки петролейного эфира и получения пересыщенного раствора, который в горячем состоянии переводят из куба в кристаллизатор 22.

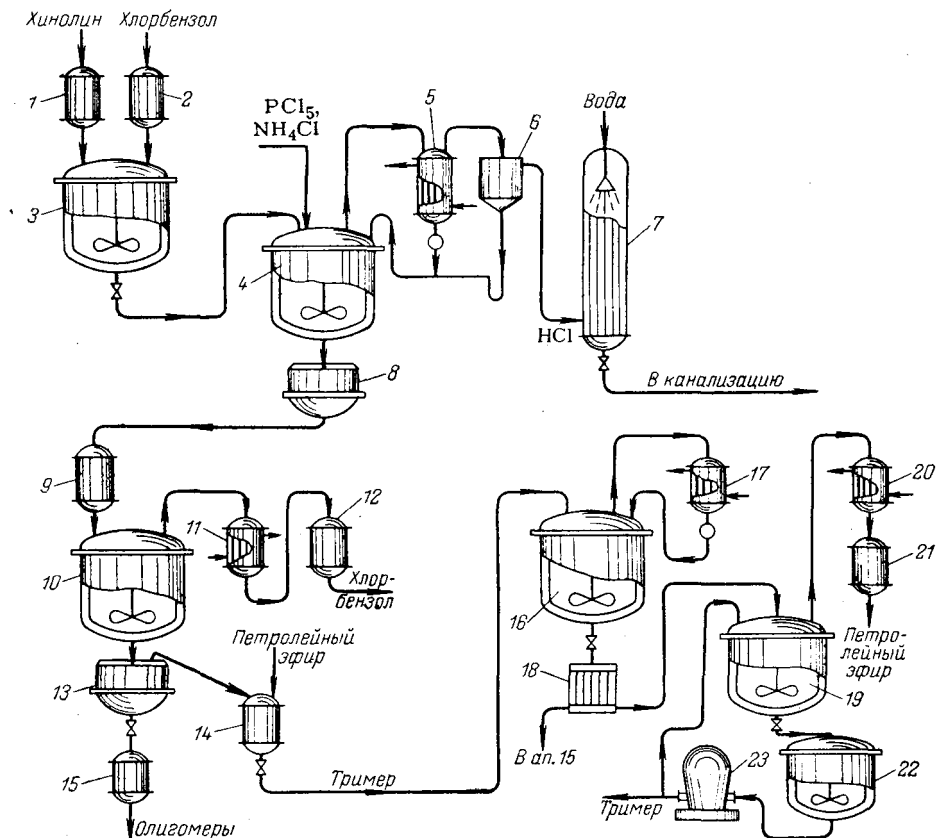


Рис. 127. Схема производства тримера фосфонитрилхлорида:

1, 2 — мерники; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5, 11, 17, 20 — холодильники; 6 — сепаратор; 7 — насадочная колонна; 8, 13 — нутч-фильтры; 9, 12, 21 — приемники; 10, 19 — отгонные кубы; 14, 15 — сборники; 16 — экстрактор; 18 — фильтр-пресс; 22 — кристаллизатор; 23 — центрифуга.

Кристаллизатор охлаждают рассолом (-15°C) с целью кристаллизации тримера фосфонитрилхлорида; при этом смесь некоторое время выдерживают для роста кристаллов и их полного выпадения. Кристаллы отделяют затем на центрифуге 23, а маточный раствор возвращают в куб 19. Полученные кристаллы тримера фосфонитрилхлорида могут быть дополнительно очищены — перекристаллизацией из свежего петролейного эфира или вакуумной дистилляцией при 127°C и остаточном давлении 13 мм рт. ст.

Тример фосфонитрилхлорида, содержащий примесь тетрамера, представляет собой кристаллический продукт (т. пл. $108-114^{\circ}\text{C}$) со слабым запахом. Оказывает незначительное раздражающее действие на слизистые оболочки. Тример

и тетрамер можно разделять фракционной вакуумной перегонкой, фракционной кристаллизацией или возгонкой в вакууме.

При описанной схеме образуются примерно равные количества тримера и маслообразного продукта. Поскольку маслообразный продукт представляет собой смесь высших олигомер-гомологов фосфонитрилхлорида, его после очистки можно использовать для получения различных замещенных фосфонитрилхлоридов.

Очистку маслообразного продукта можно осуществлять методом переосаждения (рис. 128). Переосаждение ведут в аппарате 1. Туда сначала загружают маслообразные олигомеры, потом при перемешивании подают бензол для их растворения, а через некоторое время — петролейный эфир для «высаживания». Смесь отстаивают в течение 6 ч. В нижней части аппарата собираются олигомеры, а в верхней — смесь растворителей и примеси. Олигомеры сливают в куб 6, где от них отгоняют остатки растворителей. При отгонке необходимо поддерживать температуру 80—100 °С, чтобы избежать полимеризации фосфонитрилхлоридов.

Смесь олигомеров фосфонитрилхлорида — густая маслянистая жидкость от темно-желтого до коричневого цвета. Хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне и некоторых других органических растворителях; нерастворима в воде, уксусной кислоте и петролейном эфире.

Этерификацией фосфонитрилхлоридов спиртами, фенолами и нафтолами можно получить соответственно различные алкокси-, фенокси- и нафтилоксипроизводные фосфонитрилхлорида, а взаимодействием этих производных с аминами или анилином получают различные фосфонитриламины и фосфонитриланилид.

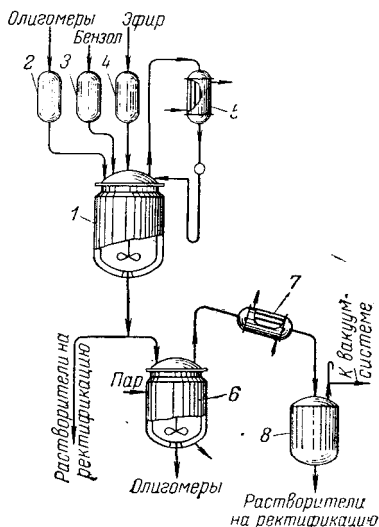


Рис. 128. Схема очистки олигомеров фосфонитрилхлорида: 1 — аппарат для переосаждения; 2, 3, 4 — мерники; 5, 7 — холодильники; 6 — отгонный куб; 8 — сборник.

Получение фосфорорганических ядохимикатов

Фосфорорганические ядохимикаты представляют собой эффективные специфические инсектициды и акарициды контактного и системного (внутрирастительного) действия (стр. 385). Таковы, например, О,О-диметил-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфонат (хлорофос)*, О,О-диэтил-О-(4-нитрофенил)-тиофосфат (тиофос)**, О,О-диметил-О-2-(этилтиоэтил)-тиофосфат (метилмеркаптофос)*** и др. Кроме того, некоторые

* Диптерекс (ФРГ); дилокс (США).

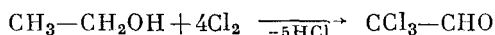
** Паратион, Е-605, фолидол (ФРГ); ниран, генитион (США); фосферно (Англия); SNP (Франция).

*** Метасистокс, метилдеметон (ФРГ).

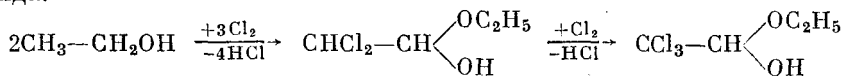
фосфорорганические соединения являются эффективными дефолиантами, т. е. веществами, вызывающими сбрасывание листьев у хлопчатника и других культур. К таким соединениям относятся, например, S,S,S-трибутилтритиофосфат (бутифос) и др.

Получение О,О-диметил-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфоната (хлорофоса). Синтез хлорофоса можно осуществить в три стадии: получение трихлоруксусного альдегида (хлораля); получение О,О-диметилового эфира фосфористой кислоты (диметилфосфита); синтез О,О-диметил-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфоната (хлорофоса).

Х л о р а л ь получают прямым хлорированием 96%-ного этилового спирта газообразным хлором:

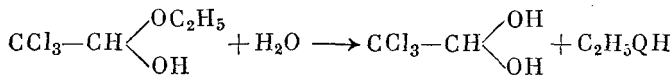


Фактически процесс идет значительно сложнее и сопровождается рядом побочных реакций. Например, происходит частичное хлорирование спирта с образованием полуацетала дихлорацетальдегида, который затем тоже хлорируется до полуацетала трихлорацетальдегида:



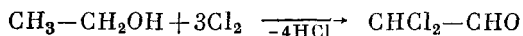
Скорость поглощения хлора этиловым спиртом падает по мере того, как процесс углубляется, а к концу процесса хлор поглощается с трудом. Поэтому с целью снижения времени реакции и расхода хлора целесообразно проводить хлорирование непрерывно.

Образующиеся полуацетали можно разрушить водой или паром; при этом получается нестабильный хлоральгидрат:

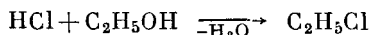


В этой реакции следует избегать избытка пара, так как в таком случае выход хлораля уменьшается за счет усиления реакций окисления полуацеталей хлорацетальдегидов до соответствующих хлоруксусных кислот и хлорноватистой кислоты. Пар следует подавать из расчета 14 кг на 100 л 96%-ного спирта.

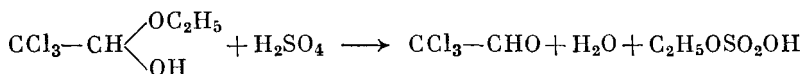
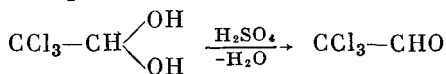
При хлорировании этилового спирта наблюдаются и другие побочные процессы, например при неполном хлорировании образуется дихлорацетальдегид



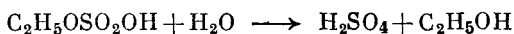
а выделяющийся хлористый водород взаимодействует со спиртом, образуя хлористый этил:



Таким образом, хлораль-сырец, получаемый хлорированием этилового спирта, обычно имеет все эти примеси. Для получения чистого продукта хлораль-сырец следует перегонять над концентрированной (~92%-ной) серной кислотой, так как она разлагает хлоральгидрат и полуацеталь трихлорацетальдегида

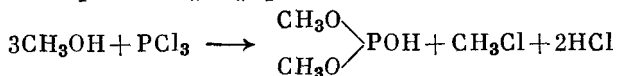


и обугливает остальные органические примеси. Образующаяся этилсерная кислота под действием воды превращается в серную кислоту и этиловый спирт:

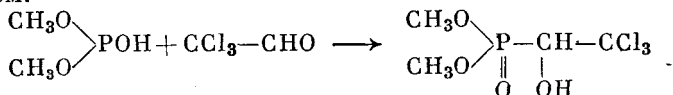


При перегонке хлораль-сырца над концентрированной серной кислотой выделяют две фракции. Первая фракция, отгоняемая до температуры 92 °С в парах, представляет собой смесь продуктов неполного хлорирования, хлорала и хлористого водорода (последний — в большом количестве); эту фракцию возвращают на повторную разгонку. Вторая фракция, отгоняемая в интервале 92—110 °С, содержит в основном хлораль (т. кип. 97 °С) и поступает на производство хлорофоса.

Диметилфосфит получают взаимодействием метилового спирта с треххлористым фосфором:



Синтез хлорофоса осуществляют реакцией диметилфосфита с хлоралем:



Исходное сырье: этиловый спирт (абсолютированный, 96%-ный), хлор (не более 0,6% водорода)*, серная кислота (не менее 92,5% моногидрата), треххлористый фосфор ($d_4^{20} = 1,575\text{—}1,585$) и метиловый спирт (т. кип. 64—65 °С; $d_4^{20} = 0,791\text{—}0,793$).

Производство хлорофоса состоит из трех основных стадий: синтеза хлорала и его разгонки; синтеза диметилфосфита и дистилляции диметилфосфита-сырца; синтеза хлорофоса и отпаривания побочных продуктов и непрореагировавших веществ.

* Хлор, применяемый в производстве хлорала, должен быть свободным от примесей, так как они замедляют хлорирование спирта, а при содержании примесей ~ 15% реакция практически не идет.

Принципиальная технологическая схема производства хлорала приведена на рис. 129. Хлораль получают в агрегатах непрерывного действия, состоящих из барботажной колонны 1 и форхлоратора 2 (для предварительного хлорирования этилового спирта). Форхлоратор представляет собой стальной аппарат, футерованный изнутри кислотоупорными плитками. Барботажная колонна, по объему более чем вдвое превышающая форхлоратор, футерована изнутри двумя слоями диабазовой плитки, заполнена кольцами Рашига и снабжена охлаждающей рубашкой. Этиловый спирт

направляют в нижнюю часть форхлоратора, а газообразный хлор, нагретый до 50—80 °С, — в нижнюю часть барботажной колонны. В форхлораторе постоянно поддерживают температуру 55—70 °С (за счет выделяющегося при реакции тепла) и контролируют степень хлорирования спирта по плотности реакционной жидкости. Там получают слабохлорированное масло (плотность 1,15—1,25 г/см³), которое затем направляют в колонну 1. Отходящие из форхлоратора газы (хлористый водород с примесями до 3 объемн. % хлора, паров непрореагировавшего спирта и продуктов неполного хлорирования спирта) направляют в графитовый холодильник 5, охлаждаемый водой, где пары спирта и продуктов его неполного хлорирования конденси-

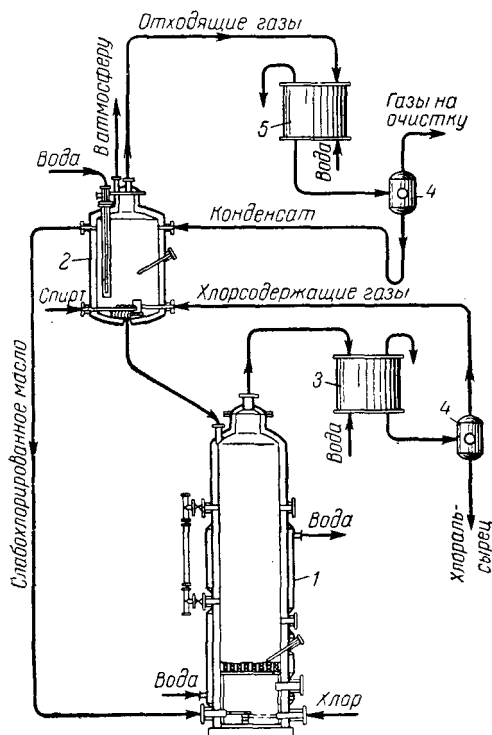


Рис. 129. Схема производства хлорала:

1 — барботажная колонна; 2 — форхлоратор; 3, 5 — графитовые холодильники; 4 — сепараторы.

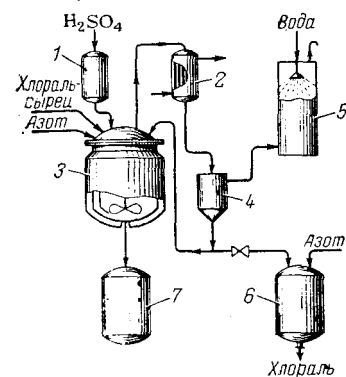


Рис. 130. Схема разгонки хлорала-сырца:

1 — мерник; 2 — холодильник; 3 — отгонный куб; 4 — фазоразделитель; 5 — скруббер; 6, 7 — сборники.

подают в нижнюю часть форхлоратора, а газообразный хлор, нагретый до 50—80 °С, — в нижнюю часть барботажной колонны.

В форхлораторе постоянно поддерживают температуру 55—70 °С (за счет выделяющегося при реакции тепла) и контролируют степень хлорирования спирта по плотности реакционной жидкости. Там получают слабохлорированное масло (плотность 1,15—1,25 г/см³), которое затем направляют в колонну 1. Отходящие из форхлоратора газы (хлористый водород с примесями до 3 объемн. % хлора, паров непрореагировавшего спирта и продуктов неполного хлорирования спирта) направляют в графитовый холодильник 5, охлаждаемый водой, где пары спирта и продуктов его неполного хлорирования конденси-

руются и через сепаратор 4 стекают обратно в форхлоратор. Несконденсировавшиеся газы (в основном — хлористый водород), направляются в колонну, орошаемую водой (на схеме не показано), где получается ~28%-ная соляная кислота.

Слабохлорированное масло из форхлоратора непрерывно поступает под распределительную графитовую решетку в нижнюю часть барботажной колонны 1. Там при 88—92 °С происходит дальнейшее хлорирование спирта до достижения плотности хлорированного продукта 1,48—1,50 г/см³. При хлорировании выделяется большое количество тепла, избыток которого снимается в колонне за счет испарения образующегося в процессе реакции хлоральгидрата (его температура кипения значительно ниже по сравнению с другими компонентами реакционной смеси).

Из верхней части колонны горячая смесь газов (примерно на 80% состоящая из хлористого водорода, а на 20% — из непрореагировавшего хлора, паров этилового спирта, хлористого этила, хлоральгидрата и продуктов неполного хлорирования) поступает в графитовый холодильник 3, где охлаждается до 30—40 °С. Во избежание переохлаждения холодильника и замерзания в нем продуктов в него подают воду, подогретую до 30—40 °С. Часть продуктов конденсируется в холодильнике и через сепаратор (или фазоразделитель) 4 возвращается в колонну 1 (на схеме не показано), а охлажденные отходящие газы (хлор, хлористый водород) возвращаются в форхлоратор.

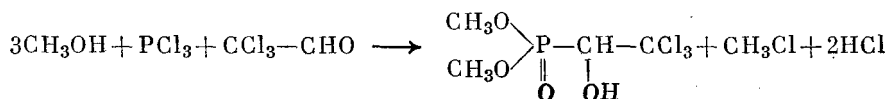
Получаемый в результате хлорирования спирта хлораль-сырец (плотность 1,60—1,63 г/см³) из барботажной колонны через холодильник и сепаратор непрерывно поступает на разгонку (рис. 130) в куб 3, представляющий собой эмалированный аппарат с барботером для подачи азота и рубашкой. Разгонку ведут над концентрированной серной кислотой, подаваемой из мерника 1. Соотношение хлораль-сырца и серной кислоты равно 1,5 : 1 (по объему). Содержимое куба перемешивают в течение 0,5 ч, подавая в куб азот (избыточное давление 0,7 ат) по барботеру, а затем в рубашку куба дают пар для подогрева смеси. Отгоняемые из куба пары поступают в холодильник 2, охлаждаемый водой, и далее в фазоразделитель 4. Несконденсировавшиеся газы, содержащие хлористый водород, отмывают водой в скруббере 5 и сбрасывают в атмосферу.

Хлораль конденсируется в фазоразделителе 4. Если плотность конденсата выше 1,52 г/см³, а кислотность превышает 1,5%, конденсат возвращают в куб на повторную разгонку. При достижении плотности 1,51—1,52 г/см³ и кислотности не более 1,5% хлораль принимают в сборник 6. К сборнику подведен азот с целью предотвращения контакта хлорала с воздухом, так как хлораль сильно гигроскопичен и в присутствии влаги воздуха тотчас образует хлоральгидрат, выпадающий в осадок. От хлорала азотом отдувают серную кислоту; отработанная кислота (75—76%-ная) подается в сборник 7 и затем может быть использована.

Чистый *хлораль* — бесцветная жидкость (т. кип. 97 °С; $d_4^{20} = 1,512$) с резким запахом, сладковатая на вкус.

Синтез диметилфосфита осуществляют в обычном эмалированном аппарате при непрерывном дозировании в него треххлористого фосфора и метилового спирта. Реакцию ведут при 20 °С в вакууме. Выделяющееся тепло можно снимать, подавая в реакционную смесь хлористый метил, который испаряется. При получении хлорофоса чистота диметилфосфита имеет большое значение: чем чище диметилфосфит, тем с большим выходом и лучшего качества получается хлорофос. Поэтому перед синтезом хлорофоса диметилфосфит-сырец отпаривают от хлористого водорода и хлористого метила в колоннах в глубоком вакууме с последующей дистилляцией при 130—135 °С и остаточном давлении 20—40 мм рт. ст.

Синтез хлорофоса ведут в эмалированном аппарате при 50—70 °С и перемешивании свежеперегнанных хлорала и диметилфосфита с последующим отпариванием побочных продуктов и непрореагировавших веществ. Хлорофос можно получать в одну стадию, совмещая синтез диметилфосфита и хлорофоса:



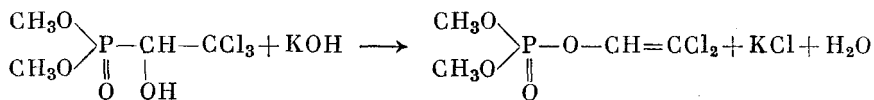
При такой совмещенной схеме процесс осуществляют в среде растворителя (четырёххлористый углерод, хлорбензол) с отводом тепла.

Технический хлорофос должен удовлетворять следующим требованиям:

Содержание, %	
фосфора, не менее	11
диметилфосфита, не более	1
Растворимость в 100 мл воды	10 г полностью
при 25 °С	растворяются

Для очистки хлорофос можно перекристаллизовывать из воды или из органического растворителя. Чистый *хлорофос* — кристаллическое вещество белого цвета (т. пл. 83—84 °С) с приятным запахом. Растворим в спирте, бензоле и большинстве хлорированных углеводородов, хуже — в диэтиловом эфире и четырёххлористом углероде. Его водные растворы при длительном хранении приобретают кислотный характер. Стабильность хлорофоса во многом зависит от pH среды: при $\text{pH} > 5,5$ он медленно превращается в ДДВФ — О,О-диметил-О-(2,2-дихлорвинил)-фосфат, — находящий все большее применение в сельском хозяйстве и быту.

Промышленное производство ДДВФ осуществляют обычно действием едких щелочей на хлорофос в водном растворе при 40—50 °С:



Для получения ДДВФ можно использовать маточные растворы от перекристаллизации хлорофоса.

Хлорофос широко применяется в сельском хозяйстве для защиты растений, в санитарии и ветеринарии. Подробнее об использовании хлорофоса сказано в ч. V (стр. 384). Хлорофос токсичен, однако менее, чем ДДТ, гексахлоран, тиофос и другие ядохимикаты.

Высокоактивными ядохимикатами являются, как уже говорилось, О,О-диэтил-О-(4-нитрофенил)-тиофосфат (тиофос), О,О-диметил-О-4-нитрофенилтиофосфат (метафос), О,О-диметил-О-2-(этилтиоэтил)-тиофосфат (метилмеркаптофос), S,S,S-трибутилтритиофосфат (бутифос) и десятки других фосфорорганических соединений.

Фосфорорганические инсектициды, как правило, применяются в виде эмульсий, так как большинство из них в воде нерастворимы. Для превращения в эмульсии к ним добавляют подходящие растворители и эмульгаторы. Большим преимуществом фосфорорганических ядохимикатов по сравнению с органическими является их способность быстро гидролизоваться, превращаясь при этом в вещества, нетоксичные для теплокровных животных.

Техника безопасности в производстве фосфорорганических соединений

Фосфорорганические соединения относятся к наиболее сильным из известных ядов. Необычайно высокая биологическая активность этих соединений связана с тем, что они полностью подавляют (угнетают) специфический фермент — холинэстеразу, находящийся в организме в очень небольшом количестве. Ввиду большой токсичности фосфорорганических соединений при их производстве большое внимание уделяется технике безопасности. Прежде всего должны быть исключены непосредственные контакты работников с этими активными веществами, что успешно достигается полной автоматизацией процесса. Кроме того, на предприятиях необходимо постоянно контролировать содержание фосфорорганических соединений в атмосфере рабочих помещений. Периодическое обследование рабочих, занятых в производстве фосфорорганических соединений, дает возможность сразу же, при первых, еще не опасных симптомах отравления (чрезмерная возбудимость, подергивание мышц, тошнота, потовыделение) отстранить на время этих людей от работы во вредных цехах.

Правильное применение фосфорорганических инсектицидов также исключает возможность несчастных случаев. Последние могут происходить, например, тогда, когда опрыскивание растений проводится против ветра или если для лучшего растворения препарат размешивают в воде.

Фосфорорганические соединения прежде всего оказывают действие на центральную нервную систему: появляются конвульсии, потеря чувствительности к свету и равновесия, атаксия и дрожь, нарушается сознание. В качестве обезвреживающего средства при отравлении фосфорорганическими соединениями хорошо действует атропин.

Предприятия, производящие фосфорорганические инсектициды, обязаны соблюдать точные меры предосторожности, необходимые при работе с этими препаратами.

Л и т е р а т у р а

1. Шрадер Г. Новые фосфорорганические инсектициды. М., «Мир», 1965.
 2. Мельников Н. Н. Химия пестицидов. М., «Химия», 1968.
 3. Пурдела Д., Вилчану Р. Химия органических соединений фосфора. М., «Химия», 1972.
-

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследования в области химии элементоорганических соединений начались всего 100—120 лет назад, а промышленность начала развиваться лишь 25—30 лет назад, однако области их применения оказались необычайно широки. В настоящее время трудно найти такую отрасль народного хозяйства, где бы элементоорганические соединения не использовались.

Глава 20

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

За последние годы кремнийорганические олигомеры и полимеры, а также материалы на их основе из-за присущих им уникальных

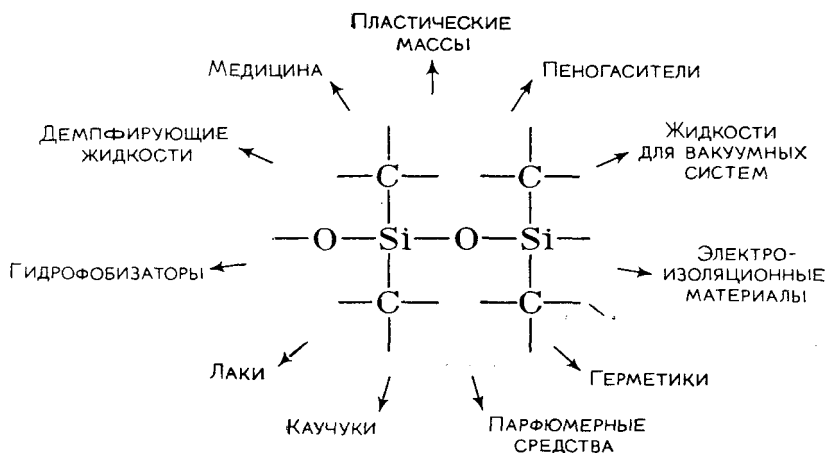


Рис. 131. Основные области применения полиорганосилоксанов.

свойств начали использовать почти во всех отраслях промышленности (рис. 131) и часто в таких случаях, когда другие материалы оказываются непригодными. Такой широкий размах объясняется прежде

всего тем, что кремнийорганические соединения значительно улучшают качество материалов, увеличивают срок их службы и в большинстве случаев дают заметный технико-экономический эффект.

Кремнийорганические соединения применяются в виде жидкостей, масел и смазок различной консистенции, в виде эластомеров — для герметиков, компаундов и резин, как полимеры для лаков, слоистых пластиков и пленок.

Кремнийорганические жидкости

В разнообразных областях промышленности и народного хозяйства широко используются олигоорганосилоксаны. Они, как правило, представляют собой прозрачные стабильные жидкости с невысоким молекулярным весом (от 160 до 25 000), а по строению молекул разделяются на олигомеры циклической и линейной структуры. Олигоорганосилоксаны обладают такими ценными свойствами, что во многих случаях их применение намного выгоднее, чем органических жидкостей.

Основными особенностями олигоорганосилоксанов являются малое изменение вязкости с температурой, низкая температура застывания (ниже минус 60—минус 70 °C), повышенная термостойкость, химическая инертность (к различным металлам и сплавам, многим органическим полимерам, пластическим массам и эластомерам даже при нагревании до 150 °C в течение нескольких недель), коррозионно-стойкость, высокие диэлектрические показатели. Эти жидкости выдерживают длительное нагревание до 150—200 °C в присутствии кислорода воздуха и до 300 °C и выше в отсутствие кислорода воздуха, а добавление ингибиторов окисления позволяет достигнуть такой же стабильности и в присутствии кислорода воздуха.

Наиболее важным и специфическим свойством кремнийорганических жидкостей является малое изменение их вязкости в широком интервале температур. Так, повышение вязкости при понижении температуры у олигометилсилоксанов примерно в 50 раз меньше, чем у нефтяных масел:

Температура, °C	105	50	0	—18	—88
Вязкость, <i>сст</i>					
олигометилсилоксанов	40	100	350	600	1570
нефтяного масла	10.8	105	11 500	22 100	—

Благодаря такому небольшому изменению вязкости олигоорганосилоксаны широко используются в различных гидравлических системах, в тормозных и амортизаторных механизмах и т. д. Вязкость кремнийорганических жидкостей незначительно изменяется и во времени. Так, вязкость олигоорганосилоксановых масел при хранении в течение года в стеклянной и жестяной посуде изменяется менее чем на 5%.

Кремнийорганические жидкости, как правило, не растворимы в воде и в низкомолекулярных алифатических спиртах, но хорошо растворяются во многих ароматических и хлорированных углеводородах. Эти жидкости не подвержены действию разбавленных кислот и щелочей и вступают во взаимодействие лишь с концентрированными щелочами и кислотами. Они горят значительно менее энергично, чем углеводородные масла и большинство органических жидкостей; продуктами их полного сгорания являются двуокись углерода, водяные пары и двуокись кремния (в виде очень тонкого порошка).

Органический радикал, находящийся у атома кремния, во многом предопределяет такие важнейшие характеристики олигоорганосилоксанов, как температуру застывания и теплостойкость. Например, олигометилсилоксаны начинают быстро окисляться только при 200 °С, в то время как олигоэтилсилоксаны — при 138 °С, а олигобутилсилоксаны — уже при 120 °С. В то же время необходимо отметить, что при замене части метильных радикалов фенильными теплостойкость этих олигомеров увеличивается: олигометилфенилсилоксаны не образуют гелей даже после 1500 ч выдерживания на воздухе при 250 °С.

Благодаря исключительно широкому интервалу рабочих температур и ряду других ценных свойств кремнийорганические жидкости широко применяются как гидрофобизаторы, смазки, пеногасители, гидравлические, амортизаторные и демпфирующие жидкости. Их используют также в качестве диэлектриков, теплоносителей, противокоррозионных покрытий, полировальных составов. Кремнийорганические жидкости применяются, кроме того, в производстве красок, в медицине, фармацевтике и косметике, для точного литья и т. д. Ниже более подробно описаны важнейшие области применения жидких олигоорганосилоксанов.

Гидрофобизирующие жидкости. Защита различных материалов и изделий от разрушающего действия воды — пожалуй, одно из важнейших назначений кремнийорганических жидкостей, однако в качестве гидрофобизаторов надо выбирать такие жидкости, обработка которыми не ухудшает другие свойства материала.

Так, для гидрофобизации неорганических материалов (керамики, стекла, фарфора и др.) можно применить легко гидролизующиеся алкилхлорсиланы (метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, этилтрихлорсилан, диэтилдихлорсилан). Для гидрофобизации металлов и пористых материалов (бумаги, кожи, ткани, штукатурки, цемента, гипса и т. д.) алкилхлорсиланы применять не рекомендуется, так как они выделяют хлористый водород, который эти материалы разрушает. Вместо алкилхлорсиланов с успехом могут быть применены кремнийорганические олигомеры, содержащие аминогруппы или водород.

Материалы можно обрабатывать парами кремнийорганических жидкостей или окунать в эти составы, разбавленные органическими

растворителями. Однако наиболее удобными в применении гидрофобизаторами оказались жидкости ГКЖ разных марок. Важным преимуществом жидкостей ГКЖ является их способность образовывать водные эмульсии. Эти эмульсии готовят по следующему примерному рецепту: 50 вес. ч. жидкости ГКЖ, 49 вес. ч. воды и 1 вес. ч. желатина (технического). Смесь перемешивают примерно 2 ч. Для придания гидрофобных свойств шерсти, искусственному шелку, нейлону и хлопчатобумажным тканям необходимо обработать эти материалы 2—4%-

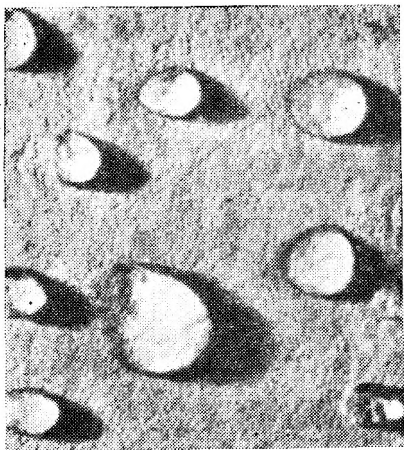


Рис. 132. Кирпичный блок, гидрофобизированный кремнийорганической жидкостью.

ной водной эмульсией кремнийорганической жидкости и выдержать их при 120 °С в течение короткого времени для «закрепления» поверхностного слоя.

Особенно велико значение гидрофобизации в строительстве. Вода, проникая в поры строительных материалов, расклинивает эти материалы и тем самым уменьшает их прочность. Зимой капиллярная влага замерзает, а поскольку лед занимает больший объем, чем вода, давление в толще строительных материалов возрастает до 2 тыс. ат. Правда, это происходит не сразу, но зато медленно и верно приводит к разрушению. Применение же водоотталкивающих кремнийорганических жидкостей для обработки строительных материалов (природного и обожженного гипса, мрамора, известняка, песчаников, ту-

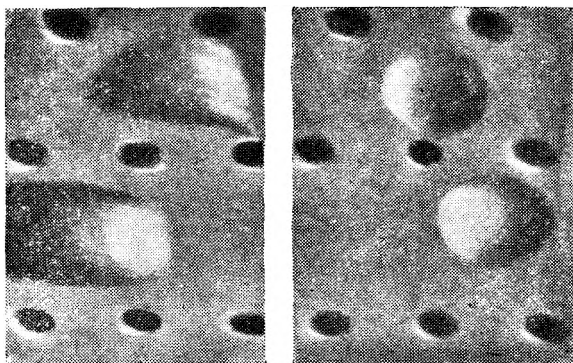
фов) и строительных деталей повышает прочность материала, придает ему лучшие декоративные качества и предохраняет от разрушительного действия воды. Обработка кремнийорганическими жидкостями придает водостойкость кирпичной или каменной кладке (рис. 132). Асбоцементные плиты, пропитанные этими составами, коробятся от действия воды в 50—60 раз меньше, чем непропитанные. Белый мрамор после 24 ч пребывания под дождем увеличивается в массе за счет впитанной влаги на 1,2%, в то время как масса гидрофобизированного мрамора повышается всего на 0,04%, т. е. такой мрамор впитывает влагу в 30 раз меньше.

Добавление 0,02% водной эмульсии кремнийорганической жидкости в песчано-волокнистый шифер вдвое снижает его водопоглощение и заметно увеличивает морозостойкость. Кремнийорганические жидкости можно наносить и на готовые строительные конструкции в виде 5%-ного водного раствора, который проникает на глубину 3—6 мм и после высыхания образует прочную гидрофобную поверхность,

сохраняющуюся в течение 5—10 лет. Так можно обрабатывать различные художественные изделия, архитектурные памятники и т. п. Весьма эффективна гидрофобизация оштукатуренных фасадов зданий. Дождевые капли, попавшие на такую штукатурку, совершенно не впитываются ею; обычная же штукатурка через 30 сек полностью впитывает дождевые капли.

Обработанная ГКЖ взлетная дорожка никогда не покроется льдом: с ее поверхности вода скатывается как ртуть. Покрытие смотровых стекол самолетов и автомобилей тонким слоем кремнийорганической жидкости или лака препятствует их обледенению и замутнению.

Рис. 133. Керамические плиты, обработанные кремнийорганической жидкостью (справа) и необработанные (слева).



Кремнийорганическими составами покрывают линзы и оптические стекла для улучшения прохождения света и повышения их стойкости к атмосферным воздействиям. Олигометилсилоксаны применяются для наружного покрытия стеклянных флуоресцентных ламп с целью предохранения поверхности от пыли.

Гидрофобизации можно подвергать не только стекло, но и другие неорганические материалы — керамику, фарфор и т. п. Гидрофобизация керамических изделий применяется главным образом для получения водостойкой электроизоляции, эксплуатируемой в условиях высокой влажности или низких температур. Керамические детали, широко применяемые в качестве панельного материала в различной радиоаппаратуре, после увлажнения резко снижают электрическое сопротивление, так как конденсированная влага, оседая на поверхности, образует большие капли, сливающиеся в сплошную электропроводящую пленку. Если же такие панели, предварительно увлажненные, поддержать в течение 15—20 мин в парах диметилдихлорсилана или других алкилхлорсиланов, а затем выдержать несколько минут на воздухе и прогреть при 120 °С (для удаления образовавшегося хлористого водорода), материал будет иметь электрическое сопротивление при увлажнении в 1000 и более раз выше, чем

необработанный. На рис. 133 показаны керамические плитки до и после обработки кремнийорганической жидкостью; капля воды на обработанной поверхности имеет шарообразную форму и благодаря плохой смачиваемости не растекается по плитке; на необработанной поверхности капля растекается по плитке.

Кремнийорганические жидкости предохраняют от действия воды детали всевозможных чувствительных приборов и аппаратов (электро- и радиотелефонное оборудование), различное экспедиционное снаряжение и т. д.

Кремнийорганические жидкости можно использовать и для предохранения металлических изделий от коррозии. Необходимо, однако, отметить, что для получения гидрофобной пленки, химически связанной с металлической поверхностью (сталь, медь и др.), до обработки кремнийорганическими соединениями требуется создать на металле подложку, которая была бы способна химически фиксировать гидрофобную пленку и в то же время прочно связывалась бы с металлом. В частности, стальную поверхность можно подготовить для гидрофобизации путем фосфатирования, т. е. создания на ней фосфатной пленки, обладающей чрезвычайно высоким сцеплением с металлом. Фосфатированную поверхность потом обрабатывают парами или растворами алкилхлорсиланов (или алкиламиносиланов), а затем нагревают изделие для закрепления пленки и полного удаления образовавшегося хлористого водорода. После гидрофобизации коррозионная стойкость фосфатированных металлических деталей повышается примерно в 25 раз.

Вода резко уменьшает прочность бумаги и способна привести ее в полную негодность. Так погибли иногда ценные рукописи, книги, документы, рисунки и т. д. Если пропитать кремнийорганическими жидкостями листы рукописи или рисунок, изображенное на них невозможно будет ни стереть резинкой, ни смыть водой. Даже фильтровальная бумага после гидрофобизации совершенно не впитывает воду и различные водные растворы.

Ткани, обработанные кремнийорганическими соединениями, приобретают свойство не смачиваться водой (рис. 134), благодаря чему из них может быть изготовлена непромокаемая одежда. При этом исключительно важно то, что гидрофобизация не снижает воздухопроницаемости тканей, необходимой для дыхания тела. Важно и то, что гидрофобизированные ткани не теряют своих свойств даже после десятикратной химической чистки, не говоря уже об обычных стирках с длительным кипячением. Обработанная кремнийорганическими соединениями ткань внешне ничем не отличается от необработанной.

Гидрофобизации может быть подвергнута и кожа. Пропитанная кремнийорганическими соединениями кожа очень хорошо противостоит действию воды и не подвергается гниению, плесневению и т. д. Гидрофобизированная кожа применяется для изготовления водостойкой обуви, одежды, спортивных товаров и т. д.

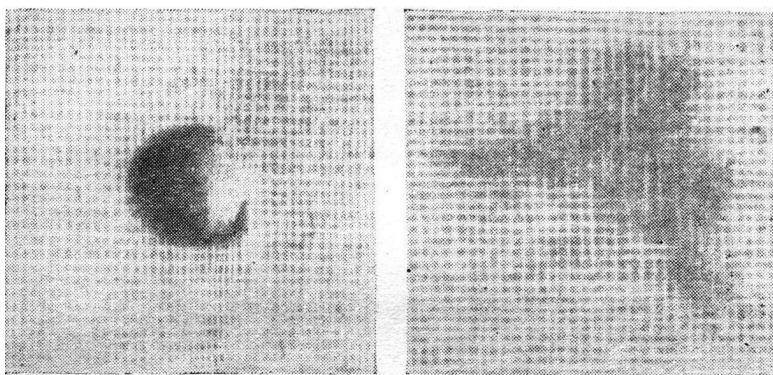


Рис. 134. Ткань, гидрофобизированная кремнийорганической жидкостью (слева) и негидрофобизированная (справа).

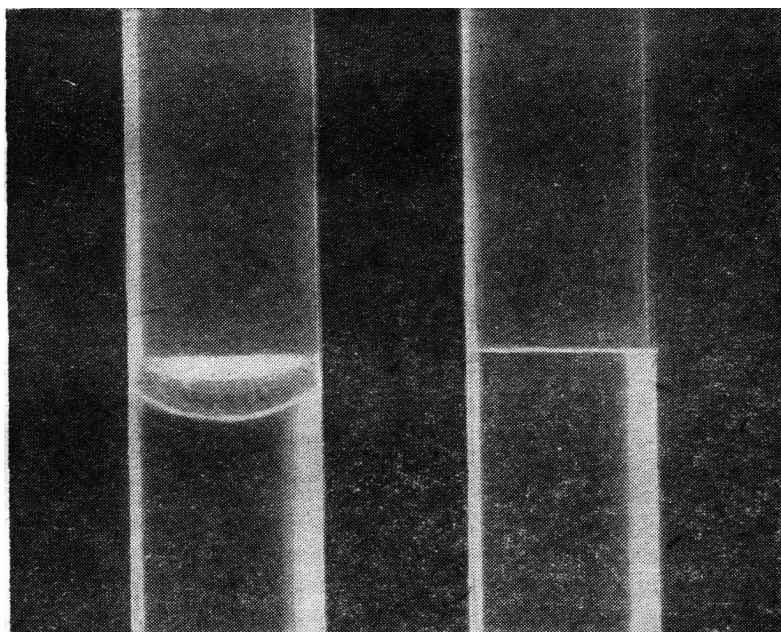


Рис. 135. Вид менисков в стеклянных сосудах.

Негидрофобизированная поверхность смачивается водой (слева); гидрофобизированная поверхность не смачивается водой (справа).

Весьма важное значение имеет гидрофобизация всевозможных приборов и лабораторной посуды. Так, например, гидрофобизация стеклянных измерительных приборов (пипеток, бюреток, мерных колб) значительно облегчает пользование ими и позволяет устранить ошибки, часто возникающие при анализе из-за смачивания и натекания. Особенно целесообразна гидрофобизация микробюреток и микропипеток, применяемых в ультрамикрoанализе, — при этом посуду не нужно ополаскивать; осадки можно перемешивать кончиком пипетки без риска потерь за счет прилипания осадка; предупреждается «выползание» солей на наружные стенки сосуда; заметно снижается скорость испарения из малых объемов за счет спрямления мениска (рис. 135); увеличивается точность отмеривания растворов в капиллярах; существенно снижаются потери вещества при адсорбции его на стенках сосуда.

Кремнийорганические жидкости предложено также использовать при определении молекулярного веса веществ криоскопическим методом. Это позволяет охлаждать прибор водопроводной водой вместо обычно применяемой смеси соли со снегом или со льдом.

Покрытие стеклянных изделий защитной кремнийорганической пленкой не только придает им гидрофобность, но и значительно повышает их термостойкость и механическую прочность: при работе разливочных автоматов количество битой посуды уменьшается благодаря гидрофобизации с 0,3—1% до 0,014%; при транспортировании же бой стеклянных бутылей снижается с 1% до 0,00017%. Большое значение гидрофобизация стеклянной посуды имеет в медицине — это исключает возможность свертывания крови. Гидрофобизация предметных стекол для микроскопа дает возможность наносить на них очень мелкие, не растекающиеся капли, которые можно легко перемещать по стеклу.

Добавка к удобрениям (в особенности содержащим нитрат аммония) 1—2% инертного порошка (например, кизельгура), обработанного парами метилтрихлорсилана, предохраняет их от комкования, что весьма существенно для сельского хозяйства.

Гидрофобизация применяется также для спортивного инвентаря, рыболовецких снастей. Стеклянная ткань, гидрофобизированная кремнийорганическими жидкостями, применяется для изготовления поплавков, спасательных кругов и т. п.

Как видно, область применения кремнийорганических жидкостей в качестве гидрофобизаторов весьма обширна, и она все более расширяется. Уместно отметить, что для эффективной гидрофобизации материалов требуется сравнительно небольшой расход кремнийорганических препаратов: например, для обработки 1 м² фасада здания расходуется всего 5—10 г вещества, а для волокнистых материалов — около 1% от количества материала. В то же время эффективность применения велика: гидрофобизация различных материалов в 5—10 раз снижает их водопоглощение и в несколько раз увеличивает срок службы.

Смазочные материалы. Развитие за последние годы новых областей науки и техники, внедрение в технологические процессы высоких и сверхнизких температур поставило перед исследователями, занимающимися синтезом смазочных материалов, серьезную задачу — разработать такие синтетические масла, которые мало меняли бы свою вязкость при больших колебаниях температуры. Такими маслами оказались олигоорганосилоксановые масла — стабильные прозрачные жидкости, вязкость которых мало меняется в широких интервалах температур (от минус 80—90 до плюс 260 °C). Иначе говоря, кремнийорганические масла, имея при комнатной температуре примерно такую же вязкость, как и нефтяные масла, застывают при температуре на 45—50 °C ниже, чем нефтяные. Причем, у кремнийорганических масел с понижением температуры вязкость меняется значительно меньше, чем у нефтяных. В то же время кремнийорганические масла и смазки могут работать при температурах на 40—60 °C выше, чем нефтяные.

Благодаря таким свойствам олигоорганосилоксановые масла особенно пригодны для смазки механизмов, работающих в условиях чрезвычайно низких или высоких (а иногда резко меняющихся) температур, например для шарикоподшипников, автоматических распределительных клапанов и сальниковых набивок, для смазки прессформ в производстве пластических масс, резино-технических изделий, металлов и т. п.

На автозаводах актуальной задачей является уход за конвейерной системой, транспортирующей лакированные детали через печь при 230 °C. Применяемые для смазки подшипников конвейера нефтяные масла даже самого высокого качества при такой высокой температуре быстро загустевают, и поэтому конвейер приходится через каждые двое суток останавливать для повторной смазки. Это очень нерационально — чтобы запустить конвейер вновь, необходимы полная мощность двигателя и применение дополнительной рабочей силы. Кроме того, при таких больших нагрузках стальные соединительные звенья конвейера часто ломаются. При использовании кремнийорганической смазки полностью устраняются заклинивание подшипников и ломка стальных звеньев, значительно сокращается расход электроэнергии и, что самое главное, повторное смазывание требуется лишь через 3 месяца.

В табл. 44 приводятся сравнительные данные о возможностях и условиях применения кремнийорганических смазок в различных агрегатах. Из этих данных видно, что срок службы кремнийорганических масел в несколько десятков раз больше, чем для высококачественных нефтяных масел.

Основными преимуществами кремнийорганических смазочных материалов являются продолжительный срок службы при высоких температурах, предотвращение загрязнения деталей (масло не вытекает), малые затраты на уход за агрегатом и малый расход электроэнергии,

Таблица 44. Условия применения кремнийорганических и органических смазок в различных системах

Агрегат	Температура, °С	Срок повторной смазки	
		кремнийорганическими маслами	нефтяными маслами
Печные вагонетки	200	1 раз в 3—4 месяца	Ежедневно
Печные транспортные устройства	230	1 раз в 1,5 месяца и реже	2 раза в день
Ролики на конвейерах	120	1 раз в сезон	Непрерывно
Паропроводные клапаны . . .	100—200	1 раз в 2—3 месяца	1 раз в неделю
Подшипники в печах	370	1 раз в неделю	Непрерывно

а также полное исключение остановок производства вследствие выхода подшипников из строя. Сравнительные опыты, проведенные с минеральным и органосилоксановым маслами, показали значительно больший износ шестеренчатых насосов в минеральном масле: после 100 ч испытания износ одной шестерни в минеральном масле составил 0,015 г, а в кремнийорганическом только 0,0009 г. Меньший износ деталей в среде олигоорганосилоксана, по-видимому, объясняется образованием на их поверхности защитной пленки.

С целью получения консистентных смазок жидкие кремнийорганические масла можно загустить, добавив графит, стеарат лития или сажу. Такие смазки могут работать в интервале от 160 до -50°C , а при добавлении некоторых эфиров карбоновых кислот — до -70°C . Консистентные кремнийорганические смазки широко применяются в подшипниках валов, работающих при температурах выше 175°C , как уплотнительный материал для систем, работающих в вакууме, при высоких температурах и в окислительных средах, а также в трубопроводах для сильных минеральных кислот, в кранах, втулках и клапанах вакуумных систем. Такие смазки оказались также очень эффективными при использовании в клапанах, пропускающих горячую воду, водяной пар и многие корродирующие химические реагенты.

Кремнийорганические смазки находят широкое применение в самых разнообразных приборах: фотографических, оптических, геофизических, в прицельных механизмах, в рентгеновских аппаратах и т. д.

Антиадгезионные жидкости. Благодаря своей нелетучести, стойкости к действию высоких температур и окислителей, а также несмешиваемости с большинством органических полимеров кремнийорганические жидкости являются превосходными средствами для предотвращения прилипания различных материалов к формам во многих

видах формовочных операций. Для этой цели кремнийорганические жидкости могут быть применены в виде водорастворимых эмульсий или дисперсий. Низкое поверхностное натяжение этих веществ обуславливает их эффективность даже при очень низких концентрациях олигоорганосилоксанов в эмульсии, например 0,25%.

Применение кремнийорганических эмульсий для отлипания резиновых изделий от прессформ при прессовании резко увеличивает производительность, сокращает брак (на 90%) и расходы по очистке прессформ (на 80%). При прессовании пластических масс введение 1—2% кремнийорганической жидкости в композицию позволяет легко отделить изделие от формы, улучшает его поверхность и, кроме того, дает возможность работать на прессформе без чистки в течение четырех месяцев. При изготовлении гипсовых форм для отливки керамических изделий смазка моделей растворами метилсиликонатов натрия и калия обеспечивает хорошее отделение отлитых изделий от форм.

Амортизаторные и демпфирующие жидкости. Малая зависимость вязкости кремнийорганических жидкостей от температуры полезна при использовании их в вибрационных демпферных устройствах. Демпфирующая способность кремнийорганических жидкостей при изменении температуры от -40 до $+70$ °C меняется всего в три раза, тогда как для высоковязкого минерального масла она меняется в 2,5 тыс. раз.

Малоизменяющаяся вязкость делает кремнийорганические жидкости незаменимыми демпфирующими средствами и в различных измерительных приборах. Капля кремнийорганической жидкости, нанесенная на указательную стрелку прибора в кабине летчика, предотвращает вибрацию и удерживает стрелку в покое. Причем такое демпфирование более эффективно, чем применение сложных механических приспособлений. Кремнийорганические демпфирующие жидкости применяются также в спидометрах, амперметрах, вольтметрах и газовых счетчиках, в реле и токопрерывателях, в звуко-снимателях проигрывателей.

Большая сжимаемость кремнийорганических жидкостей (до 14%) имеет исключительное значение для применения их как амортизаторов. В частности, их применяют для заполнения муфт, цилиндров и трубопроводов, для амортизации самолетных шасси, штампов для листового металла, артиллерийских орудий и т. п. Эти жидкости не только амортизируют толчки и удары, но и гасят возникающие при этом колебания, т. е. одновременно играют роль демпфирующих агентов.

Теплоносители. Высокая теплостойкость и низкая температура застывания кремнийорганических жидкостей определяют возможность их применения в качестве теплоносителей в интервале от -70 до $+360$ °C. Такие жидкости применяются для нагрева сушильных термостатов, печей и другого оборудования. Применяемые для этих

целей жидкости нелетучи и стабильны при длительном воздействии высоких температур.

Как известно, часто используемый на заводах паровой обогрев обеспечивает температуру сушильных агрегатов до 130—140 °С, а при масляном обогреве достигается температура 180—200 °С. Для получения более высоких температур приходится прибегать к электрическому нагреву, что очень нежелательно в случае взрыво- и пожароопасных производств. Применение кремнийорганических жидкостей позволяет создать надежную, экономичную и эффективную систему нагрева. В качестве теплоносителей особенно удобны олигометилфенилсилоксаны. Их применяют, в частности, при определении температуры плавления химических веществ, плавящихся выше 400 °С.

Диэлектрики и герметики. Высокие диэлектрические характеристики кремнийорганических жидкостей дают возможность их широкого применения в качестве диэлектриков в конденсаторах и другой электро- и радиоаппаратуре, в самолетах и радиолокационных установках. Повышенная дугостойкость органосилоксанов объясняется тем, что в результате их расщепления образуется двуокись кремния, являющаяся хорошим диэлектриком.

Некоторые кремнийорганические жидкости благодаря малой летучести и высокой термической стабильности используются в качестве связующих для герметизирующих составов, работающих в широком диапазоне температур (от —60 до +250 °С). Например, дугостойкие консистентные кремнийорганические диэлектрики широко употребляются для герметизации авиационных свечей зажигания и для предохранения их от коронного разряда.

Полировочные жидкости. Несмешиваемость, инертность, нелетучесть и гидрофобность кремнийорганических жидкостей дают возможность использовать такие жидкости для приготовления мебельных и автомобильных политур или паст на их основе. Эти политуры обладают блеском и образуют на поверхности водонепроницаемую пленку.

Пеногасители. Кремнийорганические жидкости обладают исключительно низким поверхностным натяжением, очень мало зависящим от вязкости. Так, жидкости с вязкостью 0,65 сст имеют поверхностное натяжение 15,9 дин/см, при 20 сст — 20,5 дин/см, а при дальнейшем повышении вязкости до 1000 сст поверхностное натяжение увеличивается всего до 21,1 дин/см. Наиболее высокомолекулярные кремнийорганические жидкости, а следовательно, и наиболее вязкие, имеют поверхностное натяжение более низкое, чем многие органические растворители (например, 28,9 дин/см для бензола, 47,7 дин/см для этиленгликоля). Именно это свойство кремнийорганических жидкостей в сочетании с их высокой поверхностной активностью и несмешиваемостью на поверхности раздела газ — жидкость (в пене) обеспечивает им применение в качестве пеногасителей.

Наиболее важно применение таких пеногасителей для смазочных

масел, причем для прекращения пенообразования достаточно очень небольшая добавка жидкости (0,0005—0,001%). В водных средах необходимое количество добавки обычно меньше, чем в органических. Для органических жидкостей наилучшие результаты достигаются при использовании олигометилсилоксанов, а в водных средах — при добавке кремнийорганических олигомеров с более длинными радикалами. Для предупреждения вспенивания нефти достаточно добавить всего 0,5 л олигометилсилоксана на одну цистерну.

В производстве некоторых пищевых продуктов, например сахара, или лекарственных веществ (пенициллина, стрептомицина и других антибиотиков) приходится выпаривать большие объемы жидкостей, чтобы выделить растворенные вещества в кристаллическом виде. При выпаривании растворов образуется очень много пены, которая затрудняет нормальное ведение процесса, приводит к потерям продуктов и вынуждает увеличивать объем аппаратов. Опыт показывает, что если к таким растворам добавить ничтожное количество кремнийорганической жидкости (1 вес. ч. на 100 тыс. или даже на 1 млн. вес. ч. раствора), при выпаривании пена совершенно не образуется.

Кремнийорганические жидкости являются ценными пеногасителями и в производстве различных напитков, причем добавки этих жидкостей совершенно не сказываются на вкусовых и других свойствах напитков, значительно облегчают технологию их приготовления и позволяют более экономно использовать оборудование. Органосилоксаны применяются с целью пеногашения при варке жиров, при изготовлении сгущенного молока, соков и других пищевых продуктов, а также в производстве целого ряда технических продуктов — органических эластомеров, смазочных масел и т. п.

Особенно ценны пеногасящие жидкости в хирургии. При операциях на сердце и крупных сосудах мельчайший пузырек воздуха, попавший в кровеносную систему, может закупорить тонкий сосудик мозга или другого жизненно важного органа. Обработка медицинских инструментов кремнийорганическими жидкостями намного облегчает работу хирургов.

Кремнийорганические жидкости в производстве красок. Применение кремнийорганических жидкостей в качестве добавок к краскам придает краскам специфические свойства. Например, введение небольшого количества кремнийорганической жидкости (3 вес. ч. на 100 вес. ч. краски) предотвращает вспенивание красок в процессе окрашивания, улучшает розлив краски и придает глянец окрашенной поверхности. Столь благоприятное влияние органосилоксанов обусловлено их низким поверхностным натяжением.

Кремнийорганические жидкости в фармацевтической промышленности, медицине и косметике. В этих областях кремнийорганические жидкости получили широкое применение благодаря своей инертности к органическим и неорганическим реагентам, стабильности при низких и высоких температурах, стойкости к атмосферным

воздействиям, низкому поверхностному натяжению, отсутствию запаха и цвета и чрезвычайно малой изменяемости свойств даже после длительного нагревания (например, после годичного пребывания олигометилсилоксанов при 150 °C потери массы при испарении не превысили 2%).

Кремнийорганические жидкости применяются для защиты кожи. Питательные кремы, театральный грим и губная помада, содержащие подобные жидкости, стойки к действию влаги и тепла. В защитные кремы, предохраняющие кожу рук от действия растворов солей, кислот, щелочей и прочих раздражающих веществ, вводят до 25% жидких олигоорганосилоксанов. Нашли они применение и как гидрофобизирующие препараты для сохранения прищипки, в частности при шестимесячной завивке. Жидкие органосилоксаны применяются и для лечения кожи (например, в случае профессиональных дерматитов); известны случаи положительного действия кремнийорганических препаратов при экземе и других заболеваниях.

Высокая стойкость кремнийорганических жидкостей к окислению позволила использовать их в целях смазки вентиля в кислородных приборах для обеспечения искусственного дыхания. Еще одна возможность применения органосилоксанов в медицине — смазывание хирургических инструментов, причем такая смазка сохраняется даже при кипячении. Низкая температура застывания кремнийорганических жидкостей позволяет применять их в Арктике при перевязке ран — пропитанные ими повязки не теряют эластичности на морозе и не пристаю к ране. Кремнийорганические жидкости употребляются и стоматологами — для изготовления зубных протезов. Искусственные зубы становятся водостойкими — материал, из которого они сделаны, не выщелачивается слюной. На таком протезе не задерживаются остатки пищи, а слизистые оболочки рта не раздражаются, как это часто бывает при изготовлении зубов из органических пластических масс. При использовании зубной пасты, содержащей кремнийорганическое соединение, зубы покрываются тонкой бесцветной пленкой, предохраняющей их от появления камня.

Гидрофобизация стекла кремнийорганическими составами дает ряд преимуществ при применении стеклянной посуды в фармацевтике — замедляется свертываемость переливаемой крови, удается полностью опорожнять медицинские склянки, при оплавлении концов ампул не образуется углерод и т. д.

Дезинфицирующие и бактерицидные жидкости. Кремнийорганические соединения, сходные по строению с дихлордифенилтрихлорметилметаном (ДДТ), обладают дезинфицирующими свойствами значительно более сильными, чем у ДДТ.

Некоторые кремнийорганические соединения являются также бактерицидами — они способны противостоять разрушающему действию микроорганизмов. Так, добавка 0,3—1% алкилизотиоцианатсиланов $R_nSi(NCS)_{4-n}$ ($R-CH_3$, C_2H_5 и др.; $n = 1-3$) к питательной

среде задерживает развитие плесени и бактерий примерно на год. Пары этих соединений являются инсектицидом для клопа-черепашки.

В этом разделе описаны только основные области применения кремнийорганических жидкостей. Однако возможности их использования поистине беспредельны, и, несомненно, они будут все шире реализоваться с развитием химии этих веществ и с ростом их производства.

Кремнийорганические эластомеры и резины на их основе

Кремнийорганические эластомеры, сравнительно недавно вошедшие в ряд синтетических эластомеров, позволяют решать многие сложные задачи, выдвигаемые современной техникой.

Такие эластомеры стойки к действию высоких и низких температур; они могут работать в интервале от -90 до $+270$ °С. Стойкость

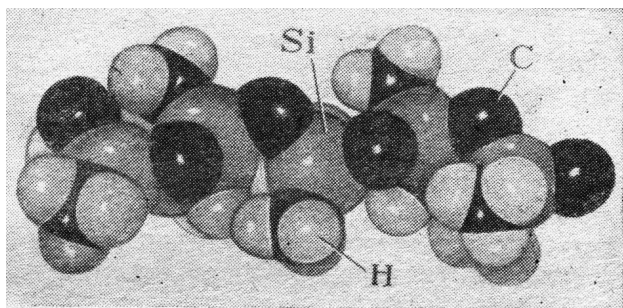


Рис. 136. Модель структуры полидиметилсилоксановой цепи.

к действию низких температур объясняется тем, что в нормальном состоянии легкоподвижные молекулы эластомера спиралеобразно закручены и цепи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ снаружи экранированы органическими радикалами (рис. 136). Это обуславливает гидрофобность эластомера, ослабляет межмолекулярные взаимодействия и, следовательно, снижает внутримолекулярную подвижность цепей. При повышении же температуры спирали раскручиваются, некоторые участки цепи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ освобождаются от защиты органических радикалов, благодаря чему силы сцепления между молекулами увеличиваются, молекулы становятся более подвижными. Что же касается повышенной, по сравнению с органическими эластомерами, стойкости полиорганосилоксановых эластомеров к высоким температурам, это объясняется значительной прочностью связи кремний — кислород. В настоящее время разработаны кремнийорганические эластомеры, выдерживающие нагревание до 400 °С в течение нескольких десятков часов без существенного изменения свойств.

Среди всех известных эластомеров полиорганосилоксановые имеют наибольшую атмосферостойкость, они нечувствительны к окислению

кислородом воздуха и озоном и к ультрафиолетовому облучению, поэтому они не стареют даже в весьма жестких условиях. Например, если натуральный каучук под действием озона разрушается через 5 мин при 20 °С и через 6 сек при 100 °С, то полидиметилсилоксановый эластомер не разрушается даже после 60-минутного действия озона при 100 °С. При нагревании на воздухе до 320 °С эластомеры, полученные на основе полидиметилсилоксанов, полидиметилметилфенилсилоксанов и т. д., лишь медленно окисляются, в то время как натуральный каучук и синтетические органические эластомеры при этих условиях сразу же разрушаются.

Резины на основе кремнийорганических эластомеров проявляют большую стойкость против остаточных деформаций, т. е. они способны возвращаться к первоначальным размерам после снятия нагрузки в интервале от -60 до +250 °С, а все органические резины при этих температурах становятся жесткими и хрупкими. Например, изделие из кремнийорганической резины, подвергавшееся сжатию до $\frac{2}{3}$ первоначальной толщины и находившееся в таком состоянии в течение нескольких часов при 150 °С, после снятия сжимающего усилия принимает 90% от прежних размеров. Прочность кремнийорганических резин на разрыв (50—55 кгс/см²) меньше прочности органических резин (примерно 130 кгс/см²). Однако в настоящее время уже получены образцы полиорганосилоксановых резин с прочностью на разрыв до 135 кгс/см². Новые исследования позволяют ожидать, что по механической прочности кремнийорганические резины могут быть приближены к органическим.

Резины на основе кремнийорганических эластомеров имеют высокую стойкость к многим растворителям и маслам. По стойкости к набуханию под действием растворителей полидиметилсилоксановая резина не уступает даже наиболее стойким к набуханию хлоропреновым резинам. Набухая под действием углеводородов (бензина, керосина), четыреххлористого углерода и других растворителей, полидиметилсилоксановая резина обычно восстанавливает свои свойства после удаления из сферы растворителя. Кремнийорганические резины в ряде случаев выдерживают также действие горячей воды и водяного пара (при давлениях менее 7 ат). При температуре выше 100 °С полидиметилсилоксановая резина по стойкости к минеральному маслу даже превосходит резины на основе бутадиен-нитрильных и хлоропреновых эластомеров. Так, после 24 ч действия минерального масла при 180 °С прочность на разрыв у хлоропреновой резины снижается на 50%, тогда как у полидиметилсилоксановой — только на 15%; при этом относительное удлинение при разрыве у полидиметилсилоксановой резины даже несколько возрастает (300% до набухания, 330% после набухания), а у хлоропреновой резко снижается (с 400% в исходном состоянии до 140% после набухания).

Кремнийорганические резины имеют еще одно, весьма существенное преимущество перед резинами на основе органических эласто-

меров — высокие диэлектрические показатели. Так, резины на основе кремнийорганических эластомеров не проводят электрический ток даже при 250—300 °С, а любые резины на основе органических эластомеров становятся электропроводными уже при 120—150 °С. Электроизоляционные свойства кремнийорганических резин сохраняются даже при контакте их с водой.

Кремнийорганические резины сгорают, если температура пламени выше 600—700 °С. Однако горение не сопровождается выделением токсичных продуктов, а на изделии остается изолирующий слой двуокиси кремния. Если такую резину заключить в стеклянную или асбестовую оболочку, кабель может выдерживать рабочее напряжение и обеспечивать нормальную работу электрической сети даже при пожаре. Указанные свойства позволяют в большинстве случаев на 20% снизить расход проводов и кабелей, на 30% уменьшить их объем и заметно повысить безопасность работы при возможных перенапряжениях и пожарах.

Наконец, кремнийорганические резины выгодно отличаются от органических тем, что не оказывают вредного действия на живой организм; это позволяет им найти применение в производстве различных медицинских материалов и изделий.

Комплекс всех этих ценных свойств полиорганосилоксановых эластомеров и резин на такой основе и предопределил их широкое использование в различных областях новой техники и в народном хозяйстве. Эти резины позволяют расширить температурный интервал использования эластичных материалов: от минус 90—минус 60° С до 250—350 °С (при длительном действии температуры). Кроме того, такие положительные свойства, как высокая стойкость к старению, образование нетоксичных продуктов при разложении, антиадгезионная способность и т. д., приводят к замене органических резин кремнийорганическими даже тогда, когда изделие эксплуатируется в обычном рабочем интервале температур (от —50 до +150 °С).

Одной из наиболее важных областей применения кремнийорганических резин является использование их в авиации. Они применяются в виде уплотнений, мембран, профильных деталей, гибких соединений и т. п., выдерживающих чрезвычайно низкие температуры в высоких слоях атмосферы, значительные концентрации озона и различные атмосферные воздействия.

Кремнийорганические резины полностью выдержали испытания в качестве прокладок для морских прожекторов. Назначение этих прокладок сводится к тому, чтобы сохранить угольные электроды прожектора сухими. В суровых условиях арктического моря ни одна прокладка из органических резин не выдерживает испытаний, так как окружающая температура значительно ниже нуля, а сама прокладка нагревается от вольтовой дуги до 300 °С. И только прокладка из кремнийорганической резины успешно выдерживает столь резкие колебания температуры.

Полиорганосилоксановым эластомерам, подобно органическим, можно придать губчатое строение. Пористая эластичная резина применяется для изготовления легких прокладок, амортизаторов в приборах и др. Благодаря стойкости к действию отрицательных температур ее применяют в самолетах.

Стекланная ткань, пропитанная кремнийорганическим эластомером и отформованная в виде гофрированных патрубков, применяется для соединения труб в воздухоудках силовых установок. Диафрагмы на основе кремнийорганических резин можно использовать для газометров и регуляторов давления там, где выделяется значительное количество тепла. Этот же материал может быть применен для приготовления мешков, используемых при высокотемпературном формовании крупногабаритных изделий из слоистых пластиков. Ленты на основе полиорганосилоксановой резины и стеклальной ткани применяются в качестве транспортеров в сушильных печах. Трубы из прорезиненной стеклальной ткани в некоторых случаях могут заменять алюминиевые.

В сочетании с асбестовым волокном кремнийорганическую резину можно применять в редукционных клапанах на ресиверах. Все диафрагмы на основе органических резин и асбеста при сравнительных испытаниях выходят из строя в результате старения после 200—360 тыс. циклов, в то время как диафрагма из полиорганосилоксановой резины после 1 млн. циклов остается в отличном состоянии.

Следует упомянуть также об оснащении кремнийорганическими резинами промышленных печей и различных аппаратов, работающих при высоких температурах (колонны для крекинга нефти, газопроводы, рекуперационные установки).

Высокая стойкость к старению, влаго- и озоностойкость позволяют применять кремнийорганические резины в осветительных и сигнализационных аппаратах и электроустановках специального назначения, как герметизирующие уплотнители в метеорологических аппаратах и в светильниках для аэродромов, как различные амортизаторы и т. д.

Стойкость к нагреванию и действию водяного пара вместе со стойкостью к старению позволяет применять кремнийорганические резины как уплотнители в утюгах с паровым обогревом, для предохранительных клапанов в котлах и для других целей.

Кремнийорганические эластомеры нерастворимы в маслах, бензине и других углеводородах, а поэтому с успехом могут применяться в печатном деле и в качестве защитных покрытий для стекланных, эмалированных, керамических, стальных и алюминиевых изделий. Успех применения полиорганосилоксановой резины обусловлен еще и тем, что она совершенно не имеет корродирующих свойств.

Отсутствие адгезии к пластическим массам позволяет применять кремнийорганические резины для производства транспортерных лент и ремней, при изготовлении различных прессов, для обкладки металлических цилиндров. Прессовочные цилиндры, используемые для

гофрирования, склеивания или придания изделиям из пластических масс заданной толщины, в настоящее время покрывают резинами из синтетических органических эластомеров (чаще всего из неопрена), и они выходят из строя спустя короткое время, иногда уже через неделю. При использовании же кремнийорганических покрытий цилиндры не нужно очищать, так как к ним не прилипают пластические массы; кроме того, эти покрытия очень долговечны.

Инертность в химическом отношении позволяет применять кремнийорганические резины для соединительных уплотнений в различном оборудовании химической промышленности.

Значительный интерес представляет использование кремнийорганических резин для целей изоляции в различном электротехническом оборудовании. Это обусловлено высокой теплостойкостью эластомеров и их хорошими диэлектрическими свойствами. Так, диэлектрическая проницаемость полиорганосилоксановых эластомеров при 500 *в* и 60 *гц* равна 3,5—5,5, электрическая прочность при 60 *гц* достигает 15—20 *кв/мм*, а тангенс угла диэлектрических потерь, характеризующий потери электроэнергии в изоляции, при 500 *в* и 60 *гц* составляет всего 0,001. Очень важно, что эти свойства сохраняются в значительно более широком интервале температур, чем в случае натуральных и синтетических органических эластомеров.

Такие высокие диэлектрические показатели наряду с высокой теплостойкостью предопределили широкое применение кремнийорганических эластомеров для изготовления обрешиненных проводов и кабелей. В настоящее время производится несколько типов кабелей из этих материалов.

1) Питающие кабели, которые имеют большое значение в технике; их можно использовать в различных климатических условиях.

2) Авиационные кабели, по свойствам аналогичные тефлоновым, но более дешевые. Кроме того, кремнийорганические эластомеры обгорают без выделения токсичных веществ, а изделия из них остаются покрытыми изолирующим слоем двуокиси кремния.

3) Кабели зажигания. Помимо стойкости к действию высоких температур, создающихся вблизи двигателей, кремнийорганические резины нечувствительны к электрическому разряду («короне») и не отслаиваются под действием влаги.

4) Контактные провода для электрических машин высокого класса нагревостойкости.

5) Питающие кабели для уличного освещения, люминесцентных ламп, медицинских аппаратов, мощных прожекторов.

6) Антиобледенители для холодильников.

7) Кабели электрообогрева, которые могут работать при температуре до 200 °С и используются для обогрева коммуникаций и баков (для хранения мазута, масел и других жидкостей), для таяния снега, разогревания почвы и т. п.

8) Морские кабели уменьшенного диаметра. Это дает значительную экономию площади на кораблях и обеспечивает возможность работы в случае пожара или затопления — по ним продолжает передаваться энергия или проходить соответствующие сигналы даже после 8 ч пребывания кабеля в пламени при 950 °С.

9) Провода и кабели, предназначенные для работ вблизи печей и других промышленных высокотемпературных установок.

Кремнийорганические резины широко применяются для изготовления многих медицинских изделий. Это обусловлено их биологической инертностью, возможностью получения прозрачных изделий, отсутствием запаха, невысокой жесткостью, пригодностью к стерилизации, легкостью переработки при изготовлении различных шприцованных и формованных изделий.

На основе кремнийорганических резин выпускаются разнообразные трубки, используемые для переливания крови и всевозможных физиологических растворов, а также для изготовления катетеров, зондов, протезов сосудов. Например, многоканальные катетеры на основе кремнийорганических резин можно легко вводить в сосудистые русла; их также можно использовать для одновременной регистрации кровяного давления, для введения лекарств, для отбора проб.

Из кремнийорганических эластомеров создают многочисленные формованные изделия, используемые, в частности, для изготовления искусственных органов. Так, разрабатываются и выпускаются детали для искусственного сердца и системы вспомогательного кровообращения, протезы суставов и др.

Кремнийорганические резины используются также для изолирования электродов, применяемых для электрической стимуляции сердца, при измерении биотоков мозга. Кроме того, низкомолекулярные кремнийорганические компаунды, отверждающиеся при комнатной температуре, широко используются в стоматологии для изготовления зубных протезов.

Еще 15—18 лет назад кремнийорганические эластомеры представляли собой лишь лабораторную редкость; теперь же, после того как был найден способ повышения механической прочности резин на их основе, кремнийорганические эластомеры стали незаменимы во многих областях современной техники, и потребность в них непрерывно возрастает.

Кремнийорганические полимеры для лаков

Полиорганосилоксаны для лаков представляют собой высокомолекулярные полимеры с длинными цепями молекул, но отличающиеся от эластомеров разветвленной структурой. Такие полиорганосилоксаны, как правило, хорошо растворяются в органических растворителях. Отчасти поэтому они применяются в виде растворов

в органических растворителях, хотя они могут существовать и в виде компаундов, т. е. твердых хрупких полимеров или высоковязких жидкостей, не содержащих растворители. Растворы полиорганосилоксанов, нанесенные на какую-либо поверхность, после испарения растворителя оставляют на ней пленку. После соответствующей сушки и запечки при повышенных температурах такая пленка приобретает твердость и все свойства, характерные для кремнийорганических полимеров, — стойкость к действию воды, влаги и агрессивных сред, термо- и хладостойкость.

Полиорганосилоксаны химически весьма стабильны: силоксановая цепочка сохраняется при многих химических реакциях, а разрушение молекулы при термоокислении, как правило, связано только с отщеплением боковых радикалов. Весьма важно то, что продуктом разложения является полимер $(\text{SiO}_2)_x$, полностью сохраняющий диэлектрические свойства и некоторую прочность, в противоположность продуктам разложения органических полимеров. Так, при 200 °C диэлектрические показатели кремнийорганических полимеров сохраняются в 100 раз дольше, чем у органических.

По теплостойкости кремнийорганические полимеры также значительно превосходят органические. Например, потеря массы полиорганосилоксанов за 24 ч при 250 °C составляет (в зависимости от типа полимера) 2—8%, при этих же условиях потеря массы для капрона достигает 55,5%, для полистирола 65,6%, для глифталевого полимера 93,4%. За это же время при 350 °C органические полимеры выгорают на 70—90%, а кремнийорганические теряют не более 20% массы, причем полиметилсилоксаны — всего 3—7%.

Высокая теплостойкость полиорганосилоксанов позволяет использовать их в качестве тепло- и атмосферостойких покрытий для защиты стали, алюминия и других металлов и материалов от коррозии. Покрытия на основе полиорганосилоксанов можно использовать при температурах 200 °C и выше.

Кремнийорганические полимеры обладают еще одним замечательным свойством — они хорошо совмещаются с различными органическими и неорганическими веществами, что дает возможность значительно повышать их твердость, эластичность и особенно их клеящую и адгезионную способность к стеклу, металлам и другим материалам.

Кремнийорганические эмали, т. е. полиорганосилоксаны в композиции с наполнителями или пигментами, могут выдерживать очень высокие температуры. В качестве пигментов используются алюминий, цинк, двуокись титана, хромат цинка, различные окислы и соли других металлов. Добавляемые к полиорганосилоксанам металлические пигменты, особенно порошкообразный алюминий, обеспечивают максимальную теплостойкость эмалевой пленки — она может работать при температурах до 550—600 °C.

Такие покрытия используются для окраски электрических печей и других электрических нагревателей, дымовых и выхлопных труб,

самолетного и автомобильного оборудования, электродвигателей на химических заводах и т. п. Срок службы таких покрытий во много раз больше, чем у органических: покрытия на основе пигментированных полиорганосилоксанов, используемые в дымовых трубах очистительных установок, сохраняются более 18 месяцев, а органические краски выходят из строя через 1—2 недели.

Защитные покрытия из полиорганосилоксанов, пигментированных порошкообразным алюминием, увеличивают долговечность стальных изделий, работающих при высоких температурах. При нанесении таких эмалей на малоуглеродистую сталь ее можно использовать в том температурном интервале, в котором незащищенная сталь обычно окисляется вплоть до разрушения. Испытания показывают, что после 380 ч при 465 °С масса образцов из незащищенной стали увеличилась (из-за окисления) на 14%, а у образцов, покрытых полиорганосилоксановой эмалью, — лишь на 2%; даже после 1000 ч нагревания не было обнаружено повреждений эмалевой пленки. Высокая теплостойкость таких пленок объясняется тем, что полиорганосилоксаны всегда содержат гидроксильные группы, которые реагируют с алюминием, образуя полиалюмоорганосилоксаны — более теплостойкие полимеры. При этом выделяется водород, но в небольшом количестве, что не сопровождается разрушением пленки.

При использовании в качестве пигмента цинковой пыли или графита получают покрытия с высокой тепло- и атмосферостойкостью и с хорошими противокоррозионными свойствами. Применение же цветных пигментов (сульфат кадмия, желтый и оранжевый селенид кадмия, зеленая окись хрома, красная окись железа, синяя окись кобальта, желтый хромат свинца и др.) позволяет получать отделочные цветные покрытия, стойкие до 300 °С.

Полиорганосилоксаны, как и органические полимеры, можно вспенивать путем применения газообразующих веществ в процессе отверждения. После 200 ч выдерживания при 270 °С они почти полностью сохраняют свое первоначальное сопротивление сжатию (начинают деформироваться лишь при температурах выше 350 °С), не разрушаются при непродолжительном нагревании до температуры красного каления и обладают огнестойкостью. Такие полимеры находят применение, например, в самолетостроении для изготовления легких слоистых конструкций, для создания противопожарных изолирующих слоев и т. п.

Подобно кремнийорганическим жидкостям, полиорганосилоксановые лаки используют в качестве покрытий, предохраняющих прилипание различных продуктов к металлам. Такие покрытия используются в пищевой промышленности (формы для выпекания хлеба, противни для жаривания мяса, лотки для замораживания фруктов) и при различных технологических процессах (формование каучуков, пластических масс и т. п.). Бумага, пропитанная слабым раствором кремнийорганического лака, не прилипает к различным клейким мате-

риалам. Такую бумагу применяют в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, как прокладку для липкой изоляционной ленты. Пленка кремнийорганического лака, нанесенная на внутреннюю поверхность стеклянных ампул, позволяет избежать потерь ценных препаратов.

Полиорганосилоксановые лаки нашли особенно большое применение в электротехнике — для изготовления электроизоляционных материалов. К электроизоляционным материалам, применяемым в электротехнике, предъявляются некоторые специальные требования: они должны иметь хорошие диэлектрические свойства и высокую теплостойкость (иногда до 250 °C и выше), быть искро-, дуго-, короно- и маслостойкими.

В современных электрических машинах и аппаратах изоляция подвергается значительным перегревам, поэтому в оценке ее свойств особую роль играет теплостойкость. Под теплостойкостью материалов обычно понимают их способность выдерживать повышенную температуру без изменения своих основных качеств. Теплостойкостью диэлектриков лимитируется допустимая температура нагревания машин и аппаратов, поэтому эта температура положена в основу классификации электроизоляционных материалов.

По ныне действующей классификации существует несколько классов электроизоляционных материалов:

Класс	Максимальная рабочая температура, °C	Класс	Максимальная рабочая температура, °C
V	90	F	155
A	105	H	180
E	120	C	Более 180
B	130		

До последнего времени в качестве электроизоляционных материалов применялись синтетические органические полимеры. Однако теплостойкость таких материалов часто бывает недостаточна, причем повысить ее очень трудно, так как органические полимеры способны окисляться, и тем сильнее, чем выше температура. Из органических полимеров, применяемых для получения изоляционных материалов, наиболее термостойки глифталевые и феноло-формальдегидные полимеры, но и они при 130 °C легко разрушаются. Если же электрооборудование эксплуатируется в особо тяжелых условиях (угольные, металлургические, тяговые, морские и другие электродвигатели), т. е. когда изоляция подвергается сильным перегревам, хотя бы и кратковременным, а также действию высокой влажности, значительных механических нагрузок и активных химических реагентов, степень надежности изоляции снижается еще быстрее. Органические полимеры могут длительно работать в электротехническом оборудовании при температурах до 130 °C и только некоторые — до 150 °C. При более высоких температурах изоляция на основе

органических полимеров обугливается, при этом ее диэлектрические свойства значительно снижаются, так как образующийся углерод является хорошим проводником электричества.

Применение же кремнийорганических полимеров для целей электрической изоляции позволило создать электрические машины и аппараты, длительно работающие при 180—200 °С, а в ряде случаев (при ограниченном сроке службы) — при 250—300 °С и выше. Благодаря высокой влагостойкости кремнийорганических полимеров электродвигатели с кремнийорганической изоляцией могут длительно работать и под водой. Опыт показал, что применение кремнийорганических электроизоляционных материалов дает возможность значительно снизить габариты машин (рис. 137) и в несколько раз увеличить срок их эксплуатации, а также решить целый ряд специфических

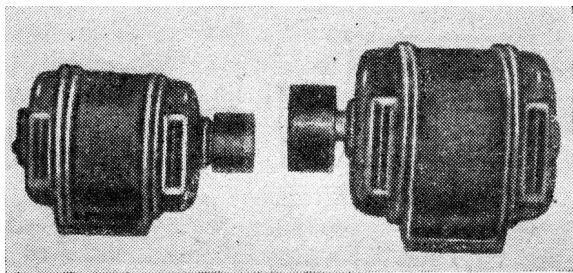


Рис. 137. Электродвигатели одинаковой мощности с кремнийорганической изоляцией (слева) и с органической изоляцией (справа).

вопросов работы электрооборудования в особо сложных условиях (в угольных шахтах, в металлургии, на флоте и на транспорте, работа в тропическом климате, при повышенной влажности, под действием вибрационных нагрузок и т. д.). Применение электроизоляционных материалов на основе кремнийорганических полимеров дает существенный технико-экономический эффект: для электродвигателей мощность их при тех же габаритах возрастает в 1,5 раза, а для тяговых электродвигателей электровозов — на 35%. Для электродвигателей врубных машин и угольных комбайнов срок работы двигателей увеличивается в 6 раз, сроки безремонтного пробега сокращаются в 2 раза, а затраты на капитальный ремонт — в несколько раз.

Учитывая указанные выше преимущества, технически целесообразно и экономически выгодно применять кремнийорганическую изоляцию для электрооборудования, работающего в следующих областях:

- 1) в шахтах (передвижные взрывобезопасные трансформаторные подстанции, электродвигатели для врубных машин, комбайнов и других механизмов);
- 2) в металлургических цехах (электродвигатели главных приводов прокатных станков, рольгангов, кранов);

- 3) на тепловых электростанциях (роторы турбогенераторов);
- 4) на железнодорожном транспорте (двигатели для электро-
возов, генераторы и двигатели для тепловозов);
- 5) в морском флоте;
- 6) в авиации;
- 7) в тропическом климате и в других тяжелых условиях.

Из значительного ассортимента кремнийорганических полимерных материалов для изготовления электроизоляции наибольший интерес представляют кремнийорганические лаки, эластомеры и жидкости, а также композиционные материалы — стеклолакоткани ЛСК (стеклянная ткань, многократно пропитанная кремнийорганическим лаком), резиностеклоткани (стеклянная ткань, пропитанная раствором кремнийорганического эластомера), стеклослюдаины (слоистый материал из щипаной слюды или слюдинитовой бумаги и стеклянной ткани, склеенной кремнийорганическим лаком), стеклотекстолиты (стеклянная ткань, спрессованная при нагревании и пропитанная кремнийорганическим лаком) и кремнийорганические пластические массы.

В данной главе вкратце описаны лишь те области народного хозяйства, где кремнийорганические продукты нашли наибольшее применение. В табл. 45 представлены основные отрасли, где эти продукты используются в настоящее время. Нет сомнения, что возможности применения кремнийорганических продуктов будут расширяться по мере развития дальнейших исследований в этой интересной области химии.

Л и т е р а т у р а

1. Андрианов К. А., Соболевский М. В. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз. 1949.
2. Крешков А. П., Кремнийорганические соединения в технике, 2-ое изд. М., Промстройиздат. 1956.
3. Андрианов К. А. Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики. М., Госэнергоиздат. 1957.
4. Андрианов К. А., Эпштейн Л. А. Электроизоляционные материалы на основе слюдинита. М., Госэнергоиздат. 1957.
5. Милс Р. Н., Люнс Ф. М., Силиконы. М., «Химия». 1964.
6. Орлов Н. Ф., Андросова М. В., Введенский Н. В. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. М., «Легкая индустрия». 1966.
7. Пашенко А. А., Воронков М. Г. Кремнийорганические защитные покрытия. Киев, «Техніка». 1969.

Глава 21

ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Последние годы характеризуются широким внедрением большого числа элементоорганических соединений в практику народного хозяйства. Область их применения оказалась необычайно широкой: при стереоспецифической полимеризации олефинов, для стабилизации полимерных и смазочных материалов, как антидетонаторы и присадки к моторным топливам, как антисептики, фунгициды и многое другое.

БОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из борорганических соединений в настоящее время наибольший практический интерес представляют триалкилбораты. Они применяются в качестве присадок к углеводородным маслам, как добавки к топливам и смазкам, в качестве защитной среды, предохраняющей горячий металл в процессе литья от окисления (пары триалкилборатов пропускают над поверхностью металла). Триалкилбораты могут быть использованы также как исходное сырье при получении высших алифатических спиртов, в частности разработан непрерывный процесс получения этих спиртов гидролизом соответствующих алкилборатов.

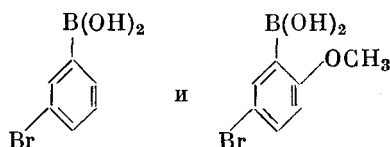
Значительный практический интерес представляет триметилборат — как исходное сырье для синтеза различных соединений бора (боргидриды натрия и калия, триметоксибороксол и др.) и в качестве флюса при ацетиленовой сварке металлов. Отметим также возможность использования низших триалкилборатов при очистке спиртов, а триэтаноламинобората — как катализатора отверждения эпоксидных полимеров.

Кроме триметилбората из борорганических соединений практическое применение имеют другие триалкил- и триарилборные соединения и алкилборные кислоты. Так, триалкилборные соединения являются хорошими катализаторами полимеризации акрилонитрила, метилметакрилата, стирола, винилацетата, винилхлорида, винилиденхлорида и других мономеров. Для полимеризации указанных мономеров необходимы следы кислорода. По-видимому, кислород превращает часть триалкилбора в перекись, которая затем реагирует с неокисленным триалкилбором и образует свободные радикалы, инициирующие полимеризацию.

Алкилборные кислоты и их эфиры используются в качестве добавок к моторным топливам. Некоторые алкилборные кислоты

(нонил- и додецилборная) являются бактерицидами, фунгицидами, поверхностно-активными веществами. Они пригодны также как добавки к бензинам, их можно использовать в качестве реагентов при синтезе полимеров и как стабилизаторы ароматических аминов.

В последнее время много внимания уделяется возможному применению борорганических соединений в качестве биологически активных веществ. В частности, исследуются производные арилборных кислот такого типа:



АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Интерес к алюминийорганическим соединениям особенно возрос за последние 12—15 лет в связи с использованием алюминийтриалкилов в качестве компонентов каталитической системы при реакциях полимеризации (катализаторы Циглера — Натта). Однако практическое применение алюминийтриалкилов не исчерпывается только каталитическими системами. За последнее время алюминийтриалкилы широко используют для промышленного синтеза высших жирных спиртов. В этом случае смесь алюминийтриалкилов с олефинами окисляют воздухом; в результате образуются алкоholes алюминия, которые при взаимодействии с водой разрушаются с образованием окиси алюминия и первичных жирных спиртов. При тщательном контроле можно обеспечить условия для преимущественного образования какого-либо одного продукта, в связи с этим процесс приобретает особую важность для промышленного производства моющих средств.

Алюминийтриалкилы используются также как исходное сырье для получения алкилпроизводных кремния, олова, свинца, цинка, бора, мышьяка, сурьмы и висмута. Эти производные получают из алюминийтриалкилов и галогенидов соответствующих элементов в результате прямого замещения алкильных групп на галогены или электролитическим способом.

Еще одна область применения алюминийтриалкилов — получение сверхчистого алюминия. Легкость, с которой алкилпроизводные алюминия выделяют металлический Al, позволяет использовать их для гальваностегии и напыления металлических покрытий.

Триметил- и триэтилалюминий оказались активными присадками к различным газообразным и жидким топливам. Например, для смесей пропан+воздух и керосин+воздух эти присадки обеспечивают очень небольшое запаздывание зажигания при исключительно низкой температуре зажигания. Алюминийтриалкилы используются

и в качестве самостоятельных топлив, что позволяет значительно снизить расход топлива. Такое топливо обеспечивает большую мощность двигателя при более низких соотношениях топливо : воздух, чем углеводородные топлива, и более подвижно при низких температурах.

Алкилпроизводные алюминия могут быть использованы и в качестве подслоев, например для фтор- и фторхлорсодержащих полимеров. Адгезия этих полимеров к различным материалам, включая металлы, значительно улучшается, если материал предварительно погрузить на 10—60 мин в раствор алюминийтриалкила в инертном растворителе.

Алкилалюминийгалогениды, как и алюминийтриалкилы, довольно широко используются в качестве компонентов в каталитических системах при реакциях полимеризации.

Для полимеризации непредельных соединений наиболее предпочтительным является использование алкилалюминийхлоридов совместно с четыреххлористым титаном.

Алкилалюминийгалогениды, в частности этилалюминийбромиды, являются также эффективными катализаторами алкилирования этилбензола и циклогексена. Кроме того, алкилалюминийгалогениды, как и алюминийтриалкилы, используются для напыления металлического алюминия на различные поверхности, а также для нанесения гальванического алюминиевого покрытия.

Алкилалюминийгидриды используются главным образом как восстановители. По активности они мало уступают литийалюминийгидриду, однако простота получения и относительно низкая стоимость дают этим соединениям некоторые преимущества перед литийалюминийгидридом.

ТИТАНОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из титанорганических соединений в настоящее время наибольший практический интерес представляют эфиры ортотитановой кислоты H_4TiO_4 и продукты гидролитической поликонденсации этих эфиров — полиалкилтитанаты.

В частности, тетрабутоксититан и полибутилтитанат используются как компоненты теплостойких красок. Так, применение полибутилтитаната позволяет увеличить коррозионную стойкость окрашенной стали в условиях высокой влажности. Наиболее подходящим для использования в теплостойких красках является продукт гидролиза тетрабутоксититана водой.

Для того чтобы надежно защитить сталь от коррозии в условиях высокой влажности и в то же время сохранить прочную пленку краски при температурах до $650^\circ C$, необходимо иметь два слоя покрытия, причем оба они должны содержать полибутилтитанат (нижний слой — с цинковой пылью, верхний — с алюминиевым

порошком). Перед окрашиванием поверхность следует очищать пескоструйным аппаратом, а после нанесения краски нужно отверждать пленку при 300—350 °С. Краска на основе полибутилтитаната, пигментированного цинковой пылью, может быть пригодна для ракетных пусковых установок, так как это покрытие устойчиво к кратковременному действию пламени, возникающему при запуске ракет.

Введение небольших количеств эфиров ортотитановой кислоты в растворы или эмульсии гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей усиливает водоотталкивающие свойства этих жидкостей.

Эфиры ортотитановой кислоты являются хорошими катализаторами отверждения эпоксидных полимеров; при этом улучшается качество и повышается твердость полимеров. Отвержденные таким образом полимеры можно использовать как защитные покрытия или изоляционные материалы.

Органические ортотитанаты являются хорошими отвердителями и для полиорганосилоксанов. Например, раствор полиметилфенилсилоксана отверждается после 1 ч нагревания при 200 °С в присутствии каталитических количеств смеси тетрабутоксититана и нафтената свинца. При этом получается твердое покрытие, стойкое к действию растворителей и термостабильное. Отверждением полиорганосилоксанов, модифицированных тетрабутоксититаном, можно получить изоляционный материал для проводов. Для отверждения линейных полидиорганосилоксанов при комнатной температуре также можно применить тетрабутоксититан (1—2,5%). Этот процесс ведут путем гидролиза; он эффективен в том случае, если в полидиорганосилоксане содержится не менее одной ОН-группы на 1000 атомов Si.

Эфиры ортотитановой кислоты используются и в качестве катализаторов полимеризации неопределенных соединений — как компоненты каталитической системы Циглера — Натта и непосредственно — для полимеризации α -олефинов, бутадиена, изопрена, стирола и т. д. Эфиры ортотитановой кислоты являются хорошими катализаторами и для реакций переэтерификации. Так, при проведении реакций переэтерификации эфиров карбоновых кислот спиртами или другими эфирами может быть использован в качестве катализатора тетраизопропоксититан. Различные тетраалкоксититаны можно также использовать в реакциях переэтерификации эфиров ортокремневой кислоты спиртами, фенолами или эфирами карбоновых кислот.

Для полимеризации олефинов могут применяться не только эфиры ортотитановой кислоты, но и галогенированные циклопентадиенильные соединения титана, бис-(циклопентадиенил)-титандихлорид, а также дифенил-бис-циклопентадиенильные соединения титана в сочетании с алюминийтриалкилами. Циклопентадиенильные соединения титана, в частности бис-(циклопентадиенил)-титан-

дихлорид и циклопентадиенилтитандибутоксихлорид, рекомендуется использовать в качестве антидетонационных добавок к нефтяным топливам: добавки таких соединений способствуют более полному сгоранию топлива и снижают отложения копоти.

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наибольшее промышленное применение оловоорганические соединения нашли в качестве стабилизаторов для пластиков на основе поливинилхлорида. Для стабилизации чаще всего используются оловоорганические соединения типа R_2SnX_2 , где R — алкил, а X — атом кислорода, сложноэфирные, меркаптидные и ацетильные группы и т. д. Чтобы пластики на основе поливинилхлорида не изменялись под действием тепла и света, стабилизатор должен отвечать следующим требованиям:

- 1) предотвращать отщепление хлористого водорода или быть акцептором хлористого водорода;
- 2) обладать свойствами антиокислителя;
- 3) реагировать с соединениями, имеющими двойные связи;
- 4) обладать защитным действием по отношению к ультрафиолетовым лучам.

Наиболее полно удовлетворяют этим требованиям оловоорганические соединения указанного выше типа. Эти же соединения и соединения типа R_3SnX являются хорошими антиокислителями для эластомеров, предохраняющими их от растрескивания.

Исследования Циглера и Натта, показавшие, что алюминийорганические соединения в сочетании с галогенидами титана являются превосходными катализаторами полимеризации олефинов при низком давлении, стимулировали изучение использования других металлоорганических соединений (в частности, оловоорганических соединений типа тетраалкилолова) в аналогичных каталитических системах. Эта возможность экспериментально была доказана.

Органогалогениды олова могут быть использованы как катализаторы для получения эфиров фосфорной кислоты и для полимеризации лактонов с образованием бесцветных полиэфиров. Различные галогенпроизводные дибутилолова предложены в качестве катализаторов отверждения кремнийорганических эластомеров, как средства, предотвращающие растрескивание полистирола, как ингибиторы коррозии металлов в среде кремнийорганических полимеров.

Оксид дибутилолова и оксид гексабутилолова также используются при вулканизации композиций кремнийорганических эластомеров с высоким содержанием наполнителя — они способствуют образованию резин с низкой остаточной деформацией сжатия и высоким относительным удлинением при разрыве.

Оловоорганические соединения типа R_3SnX (X — галоген, гидроксил или карбоксил) являются активными фунгицидами.

В настоящее время широко изучается возможность получения полиорганоловооксанов из различных оловоорганических мономеров, и вполне вероятно, что впоследствии они тоже найдут промышленное применение. Например, сравнительно недавно появились сообщения о получении полимера на основе метакрилата трибутилолова; описано также получение полиорганоловосилоксанов.

СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тетраалкилпроизводные свинца нашли широкое применение как антидетонационные средства. Особенно широко используются для этих целей тетраэтил- и тетраметилсвинец, причем для бензинов с высоким содержанием ароматических соединений более эффективной добавкой оказался тетраметилсвинец, так как он равномернее распределяется в топливе и заметнее повышает октановое число.

Тетраалкилпроизводные свинца находят также применение в каталитических системах для полимеризации олефинов, являются катализаторами реакций переэтерификации и поликонденсации и ускоряют алкилирование боковых цепей алкилбензолов этиленом и его производными.

Добавка тетраалкилпроизводных свинца (0,05—2% от количества алкилбензола) к катализаторам жидкофазного окисления алкилбензолов ускоряет окисление.

Тетраэтилсвинец оказался хорошим инициатором реакций Дильса — Альдера для полимерных соединений с алкенилсилоксизвеньями и может быть использован в качестве присадки, снижающей истирание и износ трущихся металлических деталей. Тетрабутилсвинец является активным сшивающим агентом для полиэтилена и модификатором для пластиков.

Некоторые свинецорганические соединения обладают высокой биологической активностью. Так, алкил- и ариладетаты, алкил- и арилгалогениды свинца, имеющие наибольшую биологическую активность, применяются при изготовлении необрастающих красок, в качестве бактерицидов, фунгицидов и т. д. Известно около 600 различных видов растений и 1300 видов живых организмов, которыми обрастает дно кораблей в морской воде. При этом снижается скорость корабля и повреждается противокоррозионное покрытие корпуса. Для предотвращения этого явления используются покрытия из необрастающих красок, в состав которых введены токсичные вещества. Наиболее эффективны краски на основе полимеров винилового типа, включающие окись меди и трифенил- или трибутилацетаты свинца.

Ниже приводятся составы композиций необрастающих красок, содержащих свинецорганические соединения (в %):

	Компози- ция I	Компози- ция II
Трифенилсвинцацетат	10,9	—
Трибутилсвинцацетат	—	7,8
Этиловый спирт	—	0,1
Виниловый полимер	4,3	2,2
Канифоль	4,3	8,3
Трикрезилфосфат	1,6	1,9
Метилизобутилкетон	14,9	6,4
Ксилол	10,0	4,4
Бариты	21,6	32,9
Красная окись железа	10,8	7,8
Окись меди	21,6	27,9
Суспендирующая добавка	—	0,3

Перед нанесением этих необрастающих красок очищенную поверхность корпуса корабля покрывают адгезионным подслоем или слоем промотора адгезии и противокоррозионной краской.

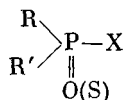
При испытании в морской воде не наблюдается обрастания окрашенных этими красками панелей даже после 27-месячной экспозиции, тогда как при окраске обычными красками они обрастали на 100% уже через 2 месяца. Срок службы красок с добавлением трифенилсвинцацетата примерно на 50% больше, чем красок с добавкой оловоорганических соединений. Высокую активность в необрастающих красках обнаруживают также трифенил- и трибутилсвинцацетаты.

Высокую бактерицидную и фунгицидную активность показывают соединения типа R_3PbX , эффективность действия которых зависит от радикала R . Высокоактивными фунгицидами являются также свинецорганические соединения, содержащие серу и азот. Триэтилсвинцафталогидразид активен против болезней картофеля и персиков. При добавлении тиометил-, тиоэтил- и тиофенилацетатов свинца (4,5—5%) изделия из хлопка приобретают стойкость к гниению и сохраняют высокие физико-химические показатели.

Тиобензил- и тиоацетилфенилсвинец оказывают заметное противовоспалительное действие, и это позволяет применять их в медицине.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

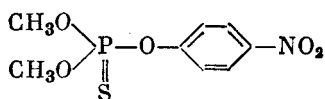
Исследования в области химии фосфорорганических соединений были начаты свыше 100 лет назад, однако широкое практическое применение они получили лишь после второй мировой войны. Особенно широко в настоящее время применяются фосфорорганические соединения как средства борьбы с вредителями сельского хозяйства. Из фосфорорганических соединений биологической активностью обладают производные органических кислот фосфора



причем наибольшая биологическая активность наблюдается, если выполняются следующие условия:

- 1) атом кислорода (или серы) непосредственно связан с пятивалентным атомом фосфора;
- 2) R и R' — алкоксигруппы, алкильные или аминогруппы;
- 3) X — остаток неорганической или органической кислоты (атом фтора, цианогруппа, родан) или кислотный остаток (енольный, остаток меркаптана и т. д.). В настоящее время известны сотни фосфорорганических инсектицидов. Некоторые из них обладают большой широтой действия, поражая насекомых разных видов. Разные фосфорорганические инсектициды отличаются токсичностью для теплокровных животных, стабильностью, продолжительностью действия и т. д.

Одни препараты поражают насекомых при попадании на них. Это — так называемые *контактные* инсектициды. К ним относятся, например, тиофос и метафос — аналог тиофоса, отличающийся от него тем, что вместо этильных групп он содержит метильные:



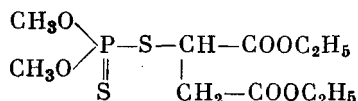
Метафос несколько менее эффективен, чем тиофос, но значительно менее токсичен для теплокровных животных. Поэтому во многих случаях метафосу отдают предпочтение перед тиофосом.

Очень интересным инсектицидом контактного действия является хлорофос, мало токсичный для людей и животных. Пожалуй, это один из наиболее безопасных фосфорорганических инсектицидов, поэтому его применяют для борьбы с насекомыми не только на полях, но и в закрытых помещениях (например, для уничтожения мух в домах, конюшнях и хлевах). Уничтожая мух и других насекомых, препарат ограничивает распространение опасных болезней. Хлорофос оказался особенно эффективным для уничтожения грызущих насекомых (гусениц, майских жуков, июньского хруща, монашенки).

В полеводстве хлорофос применяется главным образом против личинок свекловичной мухи; он проявляет исключительно высокое действие и против опасного рисового фразника, уничтожающего целые урожаи. С успехом используется хлорофос в виноградарстве (для уничтожения сенового червя и листоверток) и в плодоводстве (против яблонного моли и крыжовникового пилильщика). Особенно эффективен хлорофос в хлопководстве (против хлопкового червя).

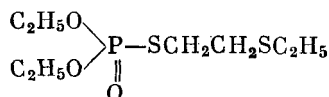
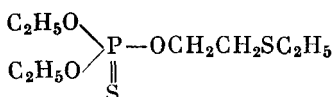
Низкая токсичность хлорофоса для теплокровных животных стимулировала его применение в ветеринарии — для борьбы с паразитами крупных животных.

Большой интерес из контактных инсектицидов представляет также карбофос (малатион):

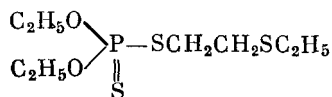


Этот препарат еще менее токсичен для теплокровных животных, чем хлорофос, и его назначение — борьба с вредителями садов и приусадебных участков.

Другая группа фосфорорганических инсектицидов — препараты, обладающие так называемым *системным* (внутрирастительным) действием. Они всасываются в растительную ткань и делают растение ядовитым для питающихся им насекомых. Системными инсектицидами являются, например, меркаптофос (систокс) — производное Монотиофосфорной кислоты, представляющее собой смесь двух изомеров



и препарат М-74 (дисистон) — производное дитиофосфорной кислоты:

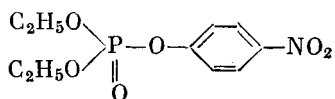


Однако оба этих препарата обладают высокой токсичностью для людей и скота; они еще более опасны, чем тиофос, и поэтому в СССР не применяются. Другие системные препараты, такие как метилмеркаптофос (метасистокс), синтезированный Шрадером, и М-81 (интратион), полученный в лаборатории акад. М. И. Кабачника, — менее токсичны, чем метафос, но более ядовиты, чем хлорофос.

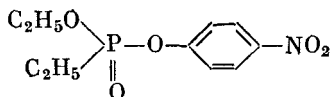
Важным свойством эфиров кислот фосфора является и то, что они могут смешиваться со многими не содержащими фосфор инсектицидами, фунгицидами и акарицидами, не снижая при этом своей активности. Подобные смеси применяются для уничтожения различных вредителей сельского хозяйства. Часто требуются также смеси инсектицидов с фунгицидами. Такого рода комбинированные препараты очень нужны, так как ни одно из применяемых в настоящее время соединений не обладает одновременно инсектицидным и фунгицидным действием.

Фосфорорганические соединения применяются не только как инсектициды, но и как лекарственные препараты. Наибольшее применение фосфорорганические лекарственные вещества нашли в практике лечения глаз (при глаукоме). Из фосфорорганических

противоглаукомных средств известны параоксон (минтакол), синтезированный Шрадером

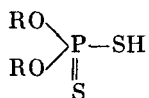


и армин, разработанный в лаборатории акад. А. Е. Арбузова:



Позднее армин был введен в гинекологическую практику (как стимулятор родов).

Характерным свойством фосфорорганических соединений, содержащих $\text{P}=\text{O}$ - или $\text{P}=\text{S}$ -связи, является их способность к комплексообразованию. Это послужило основой для промышленного использования таких соединений в качестве флотирующих агентов в цветной металлургии. Ценными собирателями сульфидных или сульфидизированных окисных руд цветных металлов при флотации оказались дибутил- и дикрезилдитиофосфаты:



В последние годы определились новые, очень большие возможности использования фосфорорганических соединений в гидрометаллургии (в качестве экстрагентов). Из фосфорорганических экстрагентов наибольшее распространение получил трибутилфосфат, особенно при экстракции урана из сильноокислых сред. Трибутилфосфат образует с солью уранила комплекс, который легко переходит в органическую фазу. Фосфорорганические экстрагенты приобрели большое значение благодаря высокой избирательности, стойкости к агрессивным средам и удобству реэкстракции (т. е. обратного получения соли металла из раствора комплекса в органическом растворителе). За последнее время среди фосфорорганических экстрагентов найдены новые, обладающие еще более высокой эффективностью, и можно полагать, что роль фосфорорганических экстрагентов в гидрометаллургии будет возрастать.

Все большее значение приобретают фосфорорганические соединения в качестве антиокислителей минеральных смазочных масел, как синтетические смазочные материалы и пластификаторы различных полимеров.

Наконец, фосфорорганические соединения можно использовать для получения веществ, не поддерживающих горения, так как эти соединения являются высокоэффективными антипиренами.

В этой главе были рассмотрены только важнейшие области применения наиболее распространенных элементоорганических соединений. Можно сказать, что элементоорганическая химия, а особенно промышленность, находятся в поре своей юности и несомненно, что дальнейшее развитие исследований в этих областях приведет еще ко многим интересным и порой неожиданным результатам и возможностям применения элементоорганических соединений в науке и технике.

Л и т е р а т у р а

1. Х а р в у д Д. ж. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л., «Химия». 1970.
 2. К а б а ч н и к М. И. Фосфорорганические вещества. М., «Знание». 1967.
 3. Ш р а д е р Г. Новые фосфорорганические инсектициды. М., «Мир». 1965 г.
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алкенилхлорсиланы 87
Алкилалкоксисиланы 20, 122
Алкилалюминийгалогениды 284, 288, 389
Алкилалюминийгидриды 379
Алкилалюминийхлориды 287, 379
Алкил(арил)алкокси(арокси)силаны (Ортокремневой кислоты замещенные эфиры) 20, 108, 121, 130, 136
Алкил(арил)ацетоксисиланы 138 сл.
Алкилариловые эфиры фосфористых кислот 329
Алкил(арил)хлорсиланы 121
Алкилацетаты свинца 382
Алкилацетоксисиланы 20
Алкилборные кислоты 377, 378
Алкилгалогениды олова 308 сл., 312
Алкилгалогениды свинца 382
Алкилирование
гидридохлорсиланов 78
диацетата свинца 317
диметилдихлорсилана 59
метилтрихлорсилана 58
Алкилтрихлорсиланы, этерификация 236
Алкилхлорсиланы
высшие 93, 94
как гидрофобизаторы 353
полисооконденсация 213
получение 58, 59
Алкокси(арокси)силаны (Ортокремневой кислоты эфиры) 20, 108, 116 сл., 121, 127 сл.
Алкокси(арокси)хлорсиланы (Ортокремневой кислоты хлорафиры) 117
Алкоксиорганосиланы, гидролиз 142
Аллилтрихлорсилан 87
Алюминий
активирование 276
в синтезах 274 сл., 277 сл., 279, 284
взрывоопасность 293
токсичность 293
Алюминийалкилы 288
взрывоопасность 291, 292
получение 274 сл.
применение 279
Алюминийорганические соединения 274 сл.
взрывоопасность 281, 288 сл.
применение 378, 379
реакционная способность 12 сл.
токсичность 292, 293
Алюминийорганический синтез высших спиртов 282 сл.
Алюминийтриалкилы
в синтезах 279, 287
высшие 280 сл.
применение 288, 378, 379
Аминирование
метилхлорметилдиэтоксисилана 130
хлорметилтриэтоксисилана 134, 135
Аммонолиз
диметилдихлорсилана 177
диорганодихлорсиланов 145
диэтилдихлорсилана 178
органодихлорсиланов 178, 179
органохлорсиланов 241, 266
пятихлористого фосфора 341
этилдихлорсилана 178
Амортизаторные кремнийорганические жидкости 361
Антиадгезионные кремнийорганические жидкости 360, 361
Арилалкоксисиланы 20
Арилацетаты свинца 382, 383
Арилацетоксисиланы 20
Арилборные кислоты, производные 378
Арилгалогениды свинца 382
Армин 386
Ацетилирование
метилтрихлорсилана 138 сл.
хлорсиланов 138 сл.

- Бензол**
в синтезе метилфенилдихлорсилана 88 сл.
хлорирование 33 сл.
- Бис-(алкилфенокси)-дитиофосфаты**
(Дитиофосфорной кислоты диэфиры) 336, 337
- Бис-(нонилбуктоксилхлор)-дисилоксан** 236, 237
- Бис-(октилфенокси)-дитиофосфат** 337
- 1,3-Бис-(трифеноксисилокси)-бензол** 27, 127 сл.
- Бис-(циклопентадиенил)-титанидхлорид** 380
- Борорганические соединения** 268 сл.
применение 377, 378
реакционная способность 12 сл.
- Бутилоловотрибромид** 311
- Бутифос (S,S,S-Трибутилтритиофосфат)** 344
- Вазелины кремнийорганические** 149, 151
- Взрывоопасность**
алюминийорганических соединений 281, 288 сл.
алюминия 293
кремне-медного сплава 255, 265, 267
кремнийорганических соединений 258, 259, 264, 265
— лаков 259
триэтилалюминия 292
четырёххлористого кремния 258
этилалюминийдихлорида 292
- Винилтрихлорсилан**
получение 82 сл.
ректификация 84, 85
соаммонолиз с органохлорсиланами 244
- Винилфенилдихлорсилан** 87
- Гексаалкилдисвинец** 317, 318
- Гексабутилдидолово** 381
- Гексаметилдисилоксан** 147, 166, 167
- Гексаорганодисилоксаны** 142, 143
- Генигон** 343
- Герметики кремнийорганические** 203 сл., 362
- Гидразит** 172, 257
- Гидридоорганохлорсиланы** 78 сл.
- Гидридхлорсиланы**
алкилирование 78
в синтезе органохлорсиланов 78 сл., 82 сл., 88 сл., 91 сл.
дегидрирование 88 сл.
замещение водорода органическими радикалами 78 сл.
- Гидридхлорсиланы**
конденсация с органохлоридами 82 сл.
присоединение непредельных соединений 91 сл.
- Гидроксирганосиланы** 142, 143
- Гидролиз**
алкоксиорганосиланов 142
диметилдихлорсилана 147, 181, 184 сл.
дифенилдихлорсилана 181
диэтилдихлорсилана 157, 159
метилдихлорсилана 172, 173
метилтрихлорсилана 209 сл., 212
метилфенилдихлорсилана 162, 163, 166, 181
метилхлорсиланов 146 сл.
органогалогенсиланов 142
органохлорсиланов 266
пентеилтрихлорсилана 248, 249
полиорганосилазанов 241
тетрабутоксититана 307
триметилхлорсилана 147, 148, 152, 162, 163, 166
фенилтрихлорсилана 220, 245, 246
фенилэтоксисиланов 214 сл.
хлорокси фосфора 333
этилсиликата 121, 122
этилэтоксисиланов 156, 159
- Гидролитическая конденсация см.**
Согидроллиз
- Гидролитическая поликонденсация**
органохлорсиланов 181
- Гидрофобизация** 174
- Гидрофобизирующая способность**
олигоорганогидридсилоксанов 174, 179
олигоорганосилазанов 177, 179
олигоорганосилоксанов 171
органосиликатов натрия 176, 179
- Гидрофобизирующие жидкости** (Олигоорганосилоксаны с реакционноспособными группами) 171 сл., 179, 353 сл.
- ГКЖ жидкости** 179, 354
- ДДВФ [О,О-Диметил-О-(2,2-дихлорвинил)-фосфат]** 348, 349
- Демпфирующие кремнийорганические жидкости** 361
- Деполимеризация полидиметилсилоксанов** 184, 185
- Диалкилово, соли** 308, 316
- Диацетат свинца, алкилирование** 317

- Дибутилолово, производные 381
 Дибутилоловодибромид 310 сл.
 Дибутилтиофосфат 386
 α, ω -Дигидроксидисилоксаны 145
 α, ω -Дигидроксиметилфенилсилоксаны 166
 Дикаприлат ди-*n*-бутилолова 316
 Дикаприлат диэтилолова 312 сл.
 Дикаприлат ди-*n*-бутилолова 316
 Дикрезилтиофосфат 386
 Дилаурат ди-*n*-бутилолова 316
 Дилокс 343
 Дималеат ди-*n*-бутилолова 316
 О,О-Диметил-О-(2,2-дихлорвинил)-фосфат (ДДВФ) 348, 349
 Диметилдихлорсилан 42, 43
 алкилирование 59
 аммонолиз 177
 взрывоопасность 258
 выделение 47 сл.
 гидролиз 147, 181, 184 сл.
 полисокоонденсация с алкилхлорсиланами 213
 применение 353
 прямой синтез 41, 42
 соаммонолиз с органохлорсиланами 241 сл.
 согидролиз с метилвинилдихлорсиланом 192 сл.
 технический 53, 54, 186
 токсичность 258
 хлорирование 98
 циклизация 181
 Диметилметилвинилциклоксилосилосаны 193
 сополимеризация с диметилциклоксилосилосанами 193, 195
 О,О-Диметил-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфонат (Хлорофос) 343, 384
 Диметилфосфит 345
 Диметилциклоксилазаны 177 сл.
 Диметилциклоксилосаны 147
 олигомерные 185
 перегруппировка каталитическая 147
 полимеризация 184 сл., 190, 191, 200 сл.
 сополимеризация с диметилметилвинилциклоксилосилосанами 193, 195
 Диметилэтилхлорсилан 59
 О,О-Диметил-О-2-(этилтиоэтил)-тиофосфат (Метасистокс, Метилмеркаптофос) 343, 385
 Диоктилоловодибромид 309
 Диолеат ди-*n*-бутилолова 316
 Диорганоциклоксилосиланы, аммонолиз 145
 Диорганоциклоксилазаны 145
 Диптерекс 343
 Дисистон (М-74) 385
 Дитиофосфорная кислота, диэфиры [Бис-(алкилфенокси)-дитиофосфаты] 336, 337
 Дифенил-бис-циклопентадиенильные соединения титана 380
 Дифенилдихлорсилан
 взрывоопасность 258
 выделение 63 сл.
 гидролиз 181
 технический 69
 Дифенилхлорсилан 69
 Дихлорметилтрихлорсилан 96
 Дихлорсилан 79, 81, 265
 Дихлорфенилтрихлорсилан 105, 106
 Диэлектрики кремнийорганические 362
 Диэтилалюминийгидрид 275
 Диэтилалюминийхлорид 284 сл.
 взрывоопасность 292
 Диэтиламинометилтриэтоксисилан
 взрывоопасность 259
 получение 133 сл.
 технический 136, 137
 токсичность 259
 Диэтилдихлорсилан
 аммонолиз 178
 взрывоопасность 258
 гидролиз 157, 159
 технический 56, 57
 токсичность 258
 О,О-Диэтил-О-(4-нитрофенил)-тиофосфат (Тиофос) 343, 384
 Диэтилолово, окись 312
 Диэтилоловодихлорид 312
 Диэтилсвинец 318
 Диэтилхлорсилан 56, 57
 Изобутилалюминийхлориды 284
 ИРП резиновые смеси 197 сл.
 Карбофос (Малатион) 385
 Компаунды кремнийорганические 20 сл.
 Конденсация
 гидридхлорсиланов с органохлоридами 82 сл.
 гидролитическая см. Согидролиз органохлорсиланов с хлористым винилом 83 сл.
 Контактная масса в прямом синтезе органохлорсиланов 30, 35 сл.
 активирование 38 сл.

- Контактная масса в прямом синтезе
органохлорсиланов
избирательность 41 сл.
приготовление 37, 38
- Кремне-медный сплав в прямом синтезе органохлорсиланов 35, 36, 41, 81
активирование 38 сл.
взрывоопасность 255, 265, 267
дробление 43, 44
марки 43
обжиг 61, 63
приготовление 38
токсичность 255
- Кремний 35 сл., 43 сл.
- Кремнийорганические
амортизаторные жидкости 361
антиадгезионные жидкости 360, 361
бактерициды 364
вазелины 149, 151
герметики 203 сл., 362
гидрофобизирующие жидкости 171 сл., 179, 353 сл.
демпфирующие жидкости 361
диэлектрики 362
добавки к краскам 363
компаунды 203 сл.
краски 123, 124
лаки см. Лаки кремнийорганические
мономеры см. Мономеры кремнийорганические
пеногасители 362, 363
полимеры см. Полимеры кремнийорганические
резиновые смеси 195 сл.
резины 186, 195 сл., 365 сл.
смазочные материалы 352, 359 сл.
теплоносители 361
эластомеры (Полиорганосилоксаны линейные) 144, 181 сл., 200 сл., 365 сл.
электроизолирующие материалы 369, 370, 373, 374
эмали 222, 371, 372
- Лаки кремнийорганические
взрывоопасность 259
полиалюмоалкил(арил)силоксановые 248
полиалюмофенилсилоксановый 246 сл.
полигексилсилоксановые 240
полигептилсилоксановые 240
полидиметилвинилсилазановый 244
- Лаки кремнийорганические
полидиметилфенилсилазановый 245
полидиметилфенилсилоксановые (К) 223 сл., 228 сл.
полидиэтилфенилсилоксановые (ЭФ) 231 сл.
полиметилдиметилсилазановый 241 сл.
полуметилсилоксановые 211, 213
полиметилфенилсилоксановые (К) 223 сл., 228 сл.
полинонилсилоксановый 237 сл.
полиорганосилоксановые 370 сл.
полифенилсилоксановые 215, 217, 221
полиэлементоорганосилоксановые 245 сл.
токсичность 259
- М-74 (Дисистон) 385
- Магнийорганический синтез
алкилгалогенидов олова 312
метилфенилдихлорсилана 21 сл.
органохлорсиланов 20 сл., 95
свинцедруги органических соединений 317
тетраалкилпроизводных свинца 317
тетраэтилсвинца 325
- Малатион (Карбофос) 385
- Медь в синтезе органохлорсиланов 36, 37, 44, 45
- Меркаптофос (Систокс) 385
- Металлорганические соединения в синтезе органохлорсиланов 20 сл.
- Метасистокс 343, 385
- Метафос 384
- Метилаллилдихлорсилан 87
- Метилвинилдихлорсилан
получение 85 сл.
ректификация 86
сегидролиз с диметилдихлорсиланом 192 сл.
технический 86, 87
- Метилгалогениды олова 308
- Метилдеметон 343
- 4-Метил-2,6-ди-*трет*-бутилфениловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты 340
- Метилдифенилхлорсилан 23
- Метилдихлорметилсилан 98
- Метилдихлорсилан
в синтезе высших алкилхлорсиланов 92, 93

Метилдихлорсилан

- органохлорсиланов 85 сл., 88 сл.
- взрывоопасность 258, 265
- выделение 48 сл.
- гидролиз 172, 173
- конденсация с хлористым. винилом 85
- получение 45 сл.
- технический 53, 54
- токсичность 258

Метилмеркаптофос [О,О-Диметил-О-2-(этилтиоэтил)-тиофосфат, Метасистокс] 343, 385**Метилсиликонат натрия 174 сл.****Метилтриацетоксисилан**

- получение 138 сл.
- технический 141

Метилтрихлорметилдихлорсилан 98**Метилтрихлорсилан**

- активирование кремне-медного сплава 40 сл.
- алкилирование 58
- ацетилирование 138 сл.
- в синтезе органоацетоксисиланов 138 сл.
- органохлорсиланов 21 сл., 85, 86, 90
- взрывоопасность 258
- выделение 48 сл.
- гидролиз 209 сл., 212
- полисооконденсация с алкилхлорсиланами 213
- получение 45 сл.
- применение 353
- соаммонолиз с органохлорсиланами 241 сл.
- технический 53, 54
- токсичность 258
- этерификация 209 сл.

Метилфениламинометилдиэтоксисилан

- взрывоопасность 259
- получение 130 сл.
- технический 133
- токсичность 259

Метилфенилдихлорсилан

- выделение 23, 90
- гидролиз 162, 163, 166, 181
- получение 21, 22, 88 сл.
- технический 24

Метилфенилдихлорсиланы хлорированные 106, 107**Метилфенилциклосилоксаны 166, 167****Метилфенилциклотрисилоксан 166, 167****Метилхлорметилдихлорсилан**

- выделение 101 сл.
- получение 98 сл.
- технический 102
- хлорирование 96, 102
- этерификация 130, 209 сл.

Метилхлорметилдиэтоксисилан 130, 132**Метилхлорсиланы**

- взрывоопасность 258
- гидролиз 146 сл.
- получение 44 сл.
- прямой синтез 36, 37, 42
- разделение 47 сл.
- согидролиз 213
- технические 53, 54
- токсичность 258
- хлорированные 96 сл.

Метилхлорфенилдихлорсиланы 106, 107**Минтакол 386****Мономеры кремнийорганические 20 сл.**

- алкокси(арокси)силаны 20, 108, 116 сл., 121, 127 сл.
- взрывоопасность 258, 259, 264, 265
- органоацетоксисиланы 138 сл.
- органохлорсиланы см. Органохлорсиланы
- получение 20 сл., 95 сл., 116 сл., 130 сл., 138 сл.
- реакционная способность 12 сл.
- токсичность 258, 259, 265
- хлорирование 96 сл.
- эфирь ортокремневой кислоты см. Ортокремневая кислота, эфирь

α-Нафтиловый эфир пирокатехинфосформонохлорида 338 сл.**Нияран 343****Нонилтрихлорсилан**

- получение 91, 92
- этерификация 236, 237

Окись

- гексабутилдиолова 381
- дибутилолова 312, 381

Октилбромиды олова 308 сл., 310 сл.**Октилоловотрибромид 309****Олигобутилсилоксаны 353****Олигометилгидридсилоксан 171 сл.****Олигометилдихлорфенилсилоксаны 155****Олигометилсилоксаны 146 сл.**

- вязкость 150, 155, 352

- Олигометилсилоксаны
повышенной вязкости 152 сл.
получение 146 сл.
применение 149 сл., 154, 352 сл.
термоокислительная стабильность 353
товарные (ПМС) 150, 154
- Олигометилфенилсилоксаны 162, 166
вязкость 165
малой полидисперсности 166 сл.
получение 162 сл., 166 сл.
применение 170
разгонка 165
термоокислительная стабильность 146, 353
товарные (ПФМС) 170
- Олигоноилсилесквиазаны 177
- Олигоорганогидридсилоксаны 171 сл.
- Олигоорганосилазаны 177 сл.
- Олигоорганосилоксаны
вязкость 146, 352, 353, 359
гидрофобизирующая способность 171
линейные 146 сл.
получение 146 сл., 155 сл., 162 сл., 171 сл.
применение 179, 352 сл., 359
с реакционноспособными группами (Гидрофобизирующие жидкости) 171 сл., 179, 353 сл.
термоокислительная стабильность 146, 353
- Олигоорганохлорсиланы, полисокоонденсация 155
- Олигоэтилгидридсилоксан 174
- Олигоэтилсилоксаны 155, 161
вязкость 161
получение 156 сл.
применение 161
разгонка 160
термоокислительная стабильность 146, 353
товарные (ПЭС) 161
- Оловоорганические соединения 308 сл., 316
получение 308, 310 сл., 312 сл.
применение 381, 382
реакционная способность 12 сл.
- Органоаминосиланы 259
- Органоацетоксисиланы 138 сл.
- Органоацилоксисиланы 141
- Органогалогениды олова 381
- Органогамогенсиланы, гидролиз 142, 143
- Органоидхлорсиланы, аммонолиз 178, 179
- Органосиликонаты натрия 171, 174 сл.
- Органосилоксановые эластомеры (Полиорганосилоксаны линейные) 144, 181 сл., 365 сл.
низкомолекулярные 200 сл.
получение 84 сл., 192 сл., 200 сл.
применение 202, 365 сл.
- Органохлорсиланы 20 сл.
активирование кремне-медного сплава 40 сл.
аммонолиз 241, 266
взрывоопасность 258, 265
галогенированные 95 сл.
гидролиз 266
гидролитическая поликонденсация 181
гидрофобизирующая способность 353, 355
конденсация с хлористым винилом 63 сл.
полисокоонденсация 181, 213
получение 20 сл., 29 сл., 78 сл., 95 сл.
применение 353, 355
прямой синтез 20, 21, 29 сл., 42 сл., 70 сл.
соаммонолиз 241 сл.
согидролиз 192 сл., 222 сл.
токсичность 258, 265
хлорированные 95 сл.
циклизация 181
- Органоциклосилазаны 177
- Органоциклосилоксаны, полимеризация 182 сл.
- Ортокремневая кислота, эфиры [Тетраалкокси(арокси)силаны] 20, 108, 116 сл., 127 сл.
замещенные [Алкил(арил)алкокси(арокси)силаны] 20, 108, 121, 130, 136
хлорэфиры [Алкокси(арокси)хлорсиланы] 117
этиловый см. Тетраэтоксисилан
- Ортотитановая кислота, эфиры 379, 380
- Параоксон 386
- Паратион 343
- Пентенилтрихлорсилан, гидролиз 248, 249
- Перегруппировка каталитическая диметилциклосилоксанов 147
органосилоксанов 163, 167
продуктов гидролиза этилэтоксисилоксанов 157
- Переэтерификация полифенилбутоксисилоксанов 218, 219

- Переэтерификация
 тетрафеноксисилана 127
 фенилэтоксисиланов 214
 Пирокатехинфосфористая кислота,
 эфир 337 сл.
 Пирокатехинфосформонохлорид 338
 этерификация 337 сл.
 ПМС (Олигометилсилоксаны товар-
 ные) 150, 154
 Полиалкилсилоксаны высшие 236 сл.
 Полиалкилтитанаты 379
 Полиалюмоорганосилоксаны 245
 Полиалюмофенилсилоксан 245 сл.
 Полибутилтитанат 307
 применение 379, 380
 Полигидроксидисилоксан 232
 Полидиметилвинилсилазаны 244
 Полидиметилвинилсилоксановые эла-
 стомеры (СКТВ) 184, 192 сл.
 Полидиметилдиэтилсилоксановый
 эластомер (СКТЭ) 184, 195
 Полидиметилметилфенилсилоксано-
 вый эластомер (СКТФ) 184,
 195, 366
 Полидиметилсилоксановые эласто-
 меры (СКТ) 184 сл., 192
 низкомолекулярные (СКТН) 184,
 200 сл.
 получение 186 сл.
 Полидиметилсилоксаны
 деполимеризация 184, 185
 структура 365
 Полидиметилфенилсилазаны 244
 Полидиметилфенилсилоксаны 222 сл.
 Полидиэтилфенилсилоксаны 231 сл.
 Поликонденсация
 олигоорганохлорсилосиланов 155
 органогалогенсиланов 142
 Полимеризация
 диметилциклосилоксанов 184 сл.,
 190, 191, 200 сл.
 диорганоциклосилазанов 145
 органохлорсиланов 181 сл.
 органоциклосилоксанов 182 сл.
 Полимеры кремнийорганические
 15 сл., 142 сл., 181 сл., 207 сл.
 для лаков 209 сл., 213 сл.,
 222 сл., 230 сл., 237 сл.,
 241 сл., 370 сл., 375
 лестничные 207 сл., 215, 237
 линейные 181 сл.
 полиорганосилазаны 144, 145,
 241 сл.
 полиорганосилоксаны см. Поли-
 органосилоксаны
 полиэлементоорганосилоксаны
 145, 245 сл.
- Полимеры кремнийорганические
 применение 10 сл., 351 сл., 375
 разветвленные 207 сл.
 структура 16
 теплостойкость 371
 циклолинейные 208, 223, 231,
 242
 Полиметилдиметилсилазаны 241 сл.
 Полиметилсилоксаны 209 сл.
 Полиметилфенилсилоксановый эла-
 стомер (СКТМФ) 184
 Полиметилфенилсилоксаны 222 сл.
 Полиорганосилоксаны 236 сл.
 Полиорганосилазаны 144, 145
 гидролиз 241 сл.
 Полиорганосилазоксаны 241
 Полиорганосилоксаны (Силиконы)
 10, 11, 16 сл., 142 сл.
 вспененные 372
 высшие 236 сл.
 лестничные 16, 207 сл., 215, 237
 линейные (Органосилоксановые
 эластомеры) 144, 181 сл.
 365 сл.
 низкомолекулярные 200 сл.
 получение 184 сл., 192 сл.,
 209 сл., 213 сл., 222 сл.,
 230 сл., 236 сл.
 применение 195 сл., 203 сл.,
 351 сл., 365 сл., 370 сл.
 разветвленные 16, 207 сл., 370,
 371
 растворимость 207
 сетчатой структуры 16
 спироциклические 16
 степень сшивания 207
 строение 16 сл.
 текучесть 207
 термоокислительная стабиль-
 ность 16, 208
 термостойкость 16, 209
 циклолинейные 208, 215, 223,
 231
 эластичность 207, 208
 Полиорганоциклосилазаны 145
 Полипентенилгидроксисилоксан 249,
 250
 Полисоконденсация
 алкилхлорсиланов 213
 органохлорсиланов 181, 213
 Полититанорганосилоксаны 17, 245
 Полититанпентенилсилоксан 248 сл.
 Полифенилб утоксисилоксаны 218,
 219
 Полифенил-[оксифенил-*n*-(изопро-
 пилфенокси)]-силоксан 217 сл.

- Полифенилсилоксаны 213 сл.
получение 214 сл., 217 сл., 220 сл.
- Полиэлементоорганосилоксаны 145, 245 сл.
- Проилалюминийхлориды 284
- Прямой синтез
алкилгалогенидов олова 308
алюминийорганических соединений 274
дибутиловодибромида 310
диметилдихлорсилана 41, 42
метилхлорсиланов 36, 37, 42, 44 сл.
октилбромидов олова 308 сл.
органохлорсиланов 20, 21, 29 сл., 42 сл., 70 сл.
триизобутиلالюминия 277 сл.
триметилхлорсилана 41, 42
трихлорсилана 79 сл.
триэтиلالюминия 275 сл.
фенилхлорсиланов 36, 37, 59 сл.
этилхлорсилана 36
- ПФМС (Олигометилфенилсилоксаны товарные) 170
- ПЭС (Олигоэтилсилоксаны товарные) 161
- Пятисернистый фосфор 336
- Пятихлористый фосфор 341
- Реакторы
полимеризации диметилцикло-
силоксанов 192
синтеза алкилгалогенидов оло-
ва 310
— органохлорсиланов 70 сл., 74 сл., 78
— тетраэтилсвинца (Электроли-
зер) 325
— трихлорсилана 80
— триэтоксисилана 126
— этилалюминийхлоридов 286
хлорирования метана 31
— титансодержащего сырья 297, 300
— ферросилиция 111, 112, 114
- Свинецорганические соединения 317 сл.
применение 382, 383
реакционная способность 12 сл.
- Свинцово-натриевый сплав 317 сл.
- Сесквихлоридный метод получения этилалюминийхлоридов 284 сл.
- Силиконы см. Полиорганосилоксаны
- Систокс (Меркаптофос) 385
- СКТ (Полидиметилсилоксановый эластомер) 184 сл., 192
- СКТВ (Полидиметилметилвинил-
силоксановые эластомеры) 184, 192 сл.
- СКТМФ (Полиметилфенилсилокса-
новый эластомер) 184
- СКТН (Полидиметилсилоксановые
эластомеры низкомолекулярные)
184, 200 сл.
- СКТНФ (Полидиметилсилоксано-
вые эластомеры низкомолекуляр-
ные с добавкой метилфенилсилокс-
анов 201, 202
- СКТФ (Полидиметилметилфенилсил-
оксанный эластомер) 184, 195, 366
- СКТЭ (Полидиметилдиэтилсилокса-
новый эластомер) 184, 195
- Соаммонолиз органохлорсиланов 241 сл.
- Согидролиз (Гидролитическая кон-
денсация) 142, 144
алкоксиорганосиланов 142
метилхлорсиланов 213
органогалогенсиланов 142, 143
органохлорсиланов 192 сл., 222 сл.
этилоксисиланов 232
- Сополимеризация диметилцикло-
оксанов 193, 195
- Сырье для синтеза элементооргани-
ческих соединений
алюминий см. Алюминий
бензол см. Бензол
контактная масса см. Контакт-
ная масса
кремне-медный сплав см. Крем-
не-медный сплав
кремний 35 сл., 43 сл.
медь 36 сл., 44, 45
металлоорганические соедине-
ния 20 сл.
пятисернистый фосфор 336
пятихлористый фосфор 341
свинцово-натриевый сплав 317 сл.
треххлористый фосфор см. Трех-
хлористый фосфор
ферросилиций 109 сл., 113 сл.
фосфор желтый 329, 330
хлораль 344, 345
хлорбензол см. Хлорбензол
хлористый аллил 93
хлористый винил 83 сл.
хлористый метил см. Хлористый
метил
хлористый этил см. Хлористый
этил
хлорокись фосфора 332, 333
четырёххлористое олово 312

Сырье для синтеза элементоорганических соединений
 четыреххлористый кремний см.
 Четыреххлористый кремний
 четыреххлористый титан см. Четыреххлористый титан

Тетраалкилпроизводные
 олова 312
 свинца 317, 318, 328, 329, 382
 Тетраалкокси(арокси)силаны (Ортокремневой кислоты эфиры) 20, 108, 116 сл., 122

Тетраацетоксисилан 138 сл.

Тетрабутоксититан
 в синтезах 249 сл.
 гидролиз 307
 получение 303 сл.
 применение 379, 380
 технический 306

Тетраметилсвинец 328, 382

Тетрафеноксисилан 127 сл.

Тетраэтилолово 312 сл.

Тетраэтилсвинец 279, 327, 328
 получение 318 сл., 323 сл.
 применение 327, 382
 токсичность 327

Тетраэтоксисилан (Ортокремневая кислота, этиловый эфир)
 получение 116 сл.
 применение 121, 123, 124
 технический 121, 122
 этилирование 156

Техника безопасности в производстве
 алюминийорганических соединений 281, 288 сл.
 кремнийорганических соединений 252 сл.
 фосфорорганических соединений 349, 350

Технологические схемы
 активирования кремне-медного сплава 40
 алюминийорганического синтеза высших спиртов 283
 гидролиза диметилдихлорсилана 187, 189
 деполимеризации гидролизата в производстве эластомера СКТ 190
 дробления кремне-медного сплава 44
 обжига кремне-медного сплава 61
 производства алкилхлорсиланов 59
 — алюминийтриалкилов 280
 — бис-(алкилфеноксид)-дитиофосфата 337

Технологические схемы
 производства 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола 128
 — винилтрихлорсилана 84
 — дикаприлата диэтилолова 313
 — диметилциклосилазанов 178
 — диэтилалюминийхлорида 285
 — диэтиламинометилтриэтоксисилана 134
 — кремнийорганических вазелинов 151
 — герметиков 203
 — компаундов 203
 — красок 124
 — резиновых смесей 196
 — эмалей 222
 — 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенилового эфира пирокатехинфосфорной кислоты 340
 — метилсиликоната натрия 175
 — метилтриацетоксисилана 139, 140
 — метилфениламинометилдиэтоксисилана 131
 — метилфенилдихлорсилана 22, 89
 — метилхлорметилдихлорсилана 99
 — метилхлорсиланов 46
 — α -нафтилового эфира пирокатехинфосформонхлорида 338
 — нонилтрихлорсилана 92
 — октилбромидов олова 309
 — олигометилгидридсилоксана 172, 173
 — олигометилсилоксанов 148, 153
 — олигометилфенилсилоксанов 164, 168
 — олигоэтилсилоксанов 158
 — полиалюмофенилсилоксанового лака 246
 — полидиметилфенилсилоксановых лаков 225, 227
 — полидиэтилфенилсилоксанового лака 233
 — полиметилдиметилсилазановых лаков 242
 — полиметилсилоксановых лаков 210
 — полиметилфенилсилоксановых лаков 225, 227
 — полинонилсилоксанового лака 238

Технологические схемы

- производства полититанпенте-
нилсилоксана 249
- полифенил-[оксифенил-*n*-
(изопропилфенокси)]-силокса-
на 219
- полифенилсилоксановых ла-
ков 215, 221
- свинцово-натриевого сплава
319
- тетраутоксититана 304, 306
- тетрафеноксисилана 128
- тетраэтилсвинца 321, 324
- тетраэтоксисилана 119
- треххлористого фосфора 331
- триизобутилалюминия 278
- трикрезилфосфата 334
- тримера фосфонитрилхло-
рида 342
- триметилбората 270
- трис-(γ -трифторпропил)-хлор-
силана 25
- трихлорсилана 80
- триэтилалюминия 276
- фосфора желтого 330
- хлорала 346
- хлорфенилтрихлорсиланов
105
- четыреххлористого кремния
110, 115
- — титана 296
- эластомера СКТН 201
- эластомеров СКТВ 194
- этилсиликата-32 119
- разгонки олигоэтилсилоксанов
160
- хлорала 346
- ректификации метилхлорсила-
нов 47
- фенилхлорсиланов 62
- хлорирования метилхлорсила-
нов 97
- Тиоацетилфенилсвинец 383
- Тиобензилфенилсвинец 383
- Тиофос [О,О-Диэтил-О-(4-нитрофе-
нил)-тиофосфат] 343, 384
- Тиофосфорная кислота, эфиры 383,
386
- Титан
 - хлорэфиры 303
 - циклопентадиенильные соедине-
ния 380, 381
- Титанорганические соединения
295 сл.
- применение 379 сл.
- реакционная способность 12 сл.
- Титансодержащие руды 295 сл.

Токсичность

- алюминийорганических соеди-
нений 292, 293
- алюминия 293
- кремне-медного сплава 255
- кремнийорганических лаков 259
- мономеров 258, 259, 265
- органоминеральных 259
- органохлорсиланов 258, 265
- тетраэтилсвинца 327
- треххлористого фосфора 332
- фосфорорганических соединений
349, 350
- четырёххлористого кремния 258
- Треххлористый фосфор
 - в синтезах 337, 338, 345
 - окисление 332
 - получение 330 сл.
 - товарный 332
 - токсичность 332
 - этерификация 337
- Триалкилалюминий 317
- Триалкил(арил)бораты 268, 269
- Триалкилбораты 273, 377
- Три-*n*-амилборат 273
- Трибутилбораты 273
- Трибутилового бромид 309, 311
- Трибутилсвинцацетат 383
- S,S,S-Трибутилтритофосфат (Бу-
тифос) 344
- Трибутилфосфат 329, 336, 386
- Три-*n*-гексилборат 273
- Триизоамилборат 273
- Триизобутилалюминий 277 сл.
- Трикрезилфосфат 329, 333 сл.
- Тример фосфонитрилхлорида 341 сл.
- Триметилалюминий 378
- Триметилборат 269 сл.
- в синтезах 273
- выделение 271 сл.
- применение 377
- Триметилсиланол 166
- α , ω -Триметилсилоксидиметилсил-
оксаны 154
- α , ω -Триметилсилоксидиорганосил-
оксаны 154
- Триметилхлорсилан
 - азеотропные смеси 50 сл.
 - взрывоопасность 258
 - выделение 48 сл.
 - гидролиз 147, 148, 152, 162, 163,
166
 - полисоконденсация с алкил-
хлорсиланами 213
 - прямой синтез 41, 42
 - ректификация 51, 52
 - технический 53, 54

- Триметилхлорсилан
токсичность 258
хлорирование 102
- Триметоксибороксол 272, 273
- Триорганогидроксисиланы 142, 143
- Триорганофосфаты (Фосфорной кислоты эфиры) 336
- Три-*n*-пропилборат 273
- Трис-(γ -трифторпропил)-силан
получение 24 сл.
хлорирование 24, 27
- Трис-(γ -трифторпропил)-хлорсилан
получение 24 сл.
технический 28
- Трифенилсвинцацетат 383
- Трифенилфосфат 329, 336
- Трифенилхлорсилан 69
- Трихлорметилтрихлорсилан 96
- Трихлорсилан 49
в синтезах органохлорсиланов
24 сл., 56, 63, 83 сл., 91 сл.
взрывоопасность 258, 265
выделение 48 сл.
конденсация с хлористым винилом 83 сл.
получение 79 сл.
ректификация 81
технический 81, 82
этерификация 124, 125
- Триэтилламиний 277, 279
в синтезах алюминийорганических соединений 280, 281, 287, 323
взрывоопасность 292
гидрирование 275
получение 275 сл.
применение 378
сесквихлорид 284 сл., 292
- Триэтилборат 273
- Триэтилсвинцацеталогидразид 383
- Триэтилхлорсилан
взрывоопасность 258
получение 55 сл.
технический 56, 57
токсичность 258
- Триэтоксисилан 124 сл.
- Фенилалкоксисиланы 214 сл.
- Фенилдигидроксисиланолят натрия 245 сл.
- Фенилдихлорсилан
взрывоопасность 258
выделение 63 сл.
технический 69
токсичность 258
- Фенилтрибутоксисилан 217, 218
- Фенилтрихлорсилан
взрывоопасность 258
выделение 63 сл.
гидролиз 220, 245, 246
получение 87
соаммонолиз с органохлорсиланами 245
технический 69
токсичность 258
хлорирование 103 сл.
этерификация 217, 218
- Фенилхлорсиланы
взрывоопасность 258
выделение 62 сл.
получение 36, 37, 59 сл.
технические 69
токсичность 258
хлорированные 102 сл.
- Фенильная паста 234
- Фенилэтоксисиланы 214 сл.
гидролиз 214 сл.
перэтерификация 214
получение 214, 231
согидролиз 232
этерификация 214, 217
- Ферросилиций
технический 109
хлорирование 109 сл., 113 сл.
- Фолидол 343
- Фосферно 343
- Фосфонитриламины 343
- Фосфонитриланлилд 343
- Фосфонитрилхлорид
олигомеры 343
органические производные 341 сл.
тример 341 сл.
этерификация 343
- Фосфор желтый 329, 330
- Фосфористая кислота, алкилариловые эфиры 337
- Фосфорная кислота, эфиры (Триорганофосфаты) 336
- Фосфорорганические соединения 329, 333 сл.
применение 329, 383 сл.
реакционная способность 12 сл.
токсичность 349, 350
- Хлораль 344, 345
- Хлорбензол 33 сл.
в синтезах фенилхлорсиланов
21, 59 сл.
взрывоопасность 254
осушка 34, 35
токсичность 254
- Хлорирование
бензола 33 сл.

- Хлорирование
 диметилдихлорсилана 98
 кремнийорганических мономеров 96 сл.
 метана 30 сл.
 метилтрихлорсилана 96, 102
 метилфенилдихлорсилана 106, 107
 метилхлорсиланов 96 сл., 102
 органохлорсиланов 96
 титансодержащих руд 297 сл.
 триметилхлорсилана 102
 трис-(γ -трифторпропил)-силана 24, 27
 фенилтрихлорсилана 103 сл.
 фенилхлорсиланов 102 сл.
 ферросилиция 109 сл., 113 сл.
 фосфора желтого 330, 331
 этана 33
 этилового спирта 344
- Хлористый аллил в синтезе алкилхлорсиланов 93
- Хлористый винил в синтезе винилхлорсиланов 83 сл.
- Хлористый метил
 в синтезе алкилхлорсиланов 44 сл., 58, 59
 взрывоопасность 254
 получение 30 сл.
 технический 32
 токсичность 254
- Хлористый этил
 в синтезе алкилхлорсиланов 55 сл., 59
 — этилалюминийхлоридов 284
 взрывоопасность 254
 получение 32, 33
 токсичность 254
- Хлорметилтрихлорсилан 96
 этерификация 133
- Хлорметилтриэтоксисилан 133
 аминирование 134, 135
- Хлорметилфенилдихлорсиланы 106, 107
- Хлорокись фосфора 332, 333.
- Хлорофос [О,О-Диметил-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфонат] 343 сл., 384
- γ -Хлорпропилтрихлорсилан 93
- Хлорсиланы, ацелирование 138 сл.
- Хлорфенилтрихлорсиланы 103 сл.
- Хлорэфиры титана 303
- β -Цианэтилтрихлорсилан 93**
- Циклизация
 диметилдихлорсилана 181
 органохлорсиланов 181
- Циклопентадиенилбутоксихлоритан 381
- Четыреххлористое олово в синтезах оловоорганических соединений 312
- Четыреххлористый кремний
 азеотропные смеси с алкилхлорсиланами 50 сл.
 в синтезе кремнийорганических соединений 49, 56, 63 сл., 79, 81, 83 сл., 116 сл., 118 сл.
 взрывоопасность 258
 как водоотнимающий агент 34, 35
 получение 108 сл.
 ректификация 112
 технический 115
 токсичность 258
 этерификация 52 сл., 117, 118, 127
- Четыреххлористый титан 279, 303
 получение 295 сл.
 этерификация 303, 304
- Экстракторы для выделения триметилбората 270 сл.
- Эластомеры органосилоксановые (Полиорганосилоксаны линейные) 144, 181 сл., 365 сл.
- Эмали кремнийорганические 222, 371, 372
- Этерификация
 алкилтрихлорсиланов 236
 дитиофосфорной кислоты 336
 метилтрихлорсилана 209 сл.
 метилхлорметилдихлорсилана 130, 209 сл.
 нонилтрихлорсилана 236, 237
 пирокатехинфосформоноклорида 337 сл.
 треххлористого фосфора 337
 трихлорсилана 124, 125
 фенилтрихлорсилана 217, 218
 фенилэтоксисиланов 214, 217
 фосфонитрилхлорида 343
 хлорметилтрихлорсилана 133
 хлорокиси фосфора 333
 четырехлористого кремния 52 сл., 117, 118, 127
 — титана 303, 304
- Этилалюминийбромиды 379
- Этилалюминийдихлорид 287
 взрывоопасность 292
- Этилалюминийхлориды 284 сл.
- Этилвинилдихлорсилан 87

- Этилдихлорсилан
 аммонолиз 178
 получение 55 сл.
 технический 56, 57
 Этилирование тетраэтоксисилана 156
 Этилсиликат 117, 118
 гидролиз 121, 122
 марки 118, 123
 получение 118 сл.
 применение 123
 ректификация 120, 121
 технический 118, 122
 Этилспликонат натрия 176
 Этилтрихлорсилан
 взрывоопасность 258
 Этилтрихлорсилан
 применение 353
 технический 56, 57
 токсичность 258
 Этилхлорсиланы
 взрывоопасность 258
 прямой синтез 36
 ректификация 56
 технические 57
 токсичность 258
 Этильная паста 158, 234
 Этилэтоксисиланы
 гидролиз 156, 159
 получение 159, 231 сл.
 согидролиз 232
 Этоксихлорсиланы 124

АНДРИАНОВ КУЗЬМА АНДРИАНОВИЧ,
 ХАНАНАШВИЛИ ЛОТАРИ МИХАЙЛОВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Редактор Н. И. У р ы в а л о в а
 Технический редактор В. М. С к и т и н а
 Художник В. М. К а з и н ц е в
 Корректор Л. В. Л а з у т к и н а

Т-12359. Сдано в наб. 13/II 1973 г.
 Подп. к печ. 10/VIII 1973 г.
 Формат бумаги 80×80¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
 Усл. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 26,31.
 Тираж 4500 экз. Зак. 89. Изд. № 87.
 Ц. 1 р. 12 к.

Издательство „Химия“. 107076, Москва,
 Стромынка, 23.

Ленинградская типография № 6
 „Союзполиграфпрома“ при Государственном
 комитете Совета Министров СССР по делам
 издательств, полиграфии и книжной торговли.
 196006, г. Ленинград, М-6, Московский пр., 81.