Химия и технология элементоорганических мономеров

Глухов Павел Александрович

pavglukhov@yandex.ru
vk.com/p.a.glukhov
+7-987-964-92-62
А-204, А-208, А-213

- Рекомендуемая литература

1. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров (учебник, формат djvu)
2. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие/ Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК“Наука/Интерпериодика”, 2002.-696 с.: ил.

Элементоорганические мономеры (соединения)

- Кремнийорганические мономеры

- Азотсодержащие мономеры
- Фосфорорганические соединения

- Бороорганические соединения
- Алюминийорганические соединения
- Титанорганические соединения
- Оловоорганические соединения
- Свинецорганические соединения

Элементоорганические полимеры: Эластомеры, лаки

Вспомогательные вещества для полимерных соединений:

- Катализаторы полимеризации
- Пластификаторы полимеров

Другие области химической промышленности:

- Добавки к моторным топливам
- Бактерициды, фунгициды, инсектициды
- Лекарственные препараты
- Поверхностно-активные вещества
- Антикоррозионные покрытия
- Восстановители в органическом синтезе

Кремнийорганические мономеры:

1. Органохлорсиланы
2. Галогенированные органохлорсиланы
3. Эфиры и замещенные эфиры ортокремневой кислоты
4. Замещенные эфиры ортокремневой кислоты, содержащие аминогруппу в органическом радикале
5. Органоацетоксисиланы

1. Органохлорсиланы

Содержат в молекуле органический радикал и атомы хлора, непосредственно связанные с атомом кремния, напр., CH_3SiCl_3, $(C_6H_5)_2SiCl_2$. Основной вид сырья для производства кремнийорганических полиме

$RSiCl_3$

R_2SiCl_2

R_3SiCl

Мономер	Т. пл., К	Т. кип., К	d_4^n	n_D^{20}
Тетрахлорид кремния $SiCl_4$	203	330,6	1,4810	1,4126
Трихлорсилан $HSiCl_3$	145	304,8	1,3417	1,4020
Метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3	183	339,1	1,2750	1,4110
Диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$	187	345	1,0637	1,4055
Триметилхлорсилан$(CH_3)_3SiCl$	233	330,7	0,8580	1.3885
Метилдихлорсилан CH_3SiHCl_2	180,5	314	1,1047	1,4222
Диметилхлорсилан$(CH_3)_2SiHCl$	162	309	0,8874	1,3845
Этилтрихлорсилан $C_2H_5SiCl_3$	167,4	373,5	1,2373	1,4256
Диэтилдихлорсилан $(C_2H_5)_2SiCl_2$	176,5	402	1,0504	1,4309
Этилдихлорсилан $C_2H_5SiHCl_2$	166	348,4	1,0926	1,4129
Диэтилхлорсилан $(C_2H_5)_2SiHCl$	130	372,7	0,8895	1,4152
Винилтрихлорсилан $CH_2=CHSiCl_3$	-	365,5	1,2426	1,4295
Винилметилдихлорсилан $(CH_2=CH)CH_3SiCl_2$	-	365,5-366	1,0868	1,4270
Фенилтрихлорсилан $C_6H_5SiCl_3$	-	474,5	1,3240	1,5247
Дифенилдихлорсилан $(C_6H_5)_2SiCl_2$	-	577	1,2216	1,5819
Трифенилхлорсилан$(C_6H_5)_3SiCl$	367-368	651	-	-
Фенилдихлорсилан $C_6H_5SiHCl_2$	-	455	1,2115	1,5257
Метилфенилдихлорсилан $C_6H_5CH_3SiCl_2$	-	478,5	1,1866	1,5180
Диметилфенилхлорсилан $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$	-	466,5	1,0320	1,5082
Метилдифенилхлорсилан $(C_6H_5)_2CH_3SiCl$	-	568	1,1277	1,5742

2. Галогенированные органохлорсиланы

$(ClR)_XSiCl_Y$

Хлорметилтрихлорсилан $ClCH_2SiCl_3$	-	391	1,4646	1,4535
Хлорметил(метил)дихлорсилан $ClCH_2(CH_3)SiCl_2$	-	394,5	1,2858	1,4000
Хлорметил(диметил)хлорсилан $ClCH_2(CH_3)_2SiCl$	-	388	1,0865	1,4360
Хлорфенилтрихлорсилан $ClC_6H_4SiCl_3$		503-518	1,4280-1,4570	1,5400-1,5490
Метил(хлорфенил) дихлорсилан $ClC_6H_4(CH_3)SiCl_2$		503-513	1,2920-1,3170	1,5350-1,5430
Дихлорфенилтрихлорсилан $Cl_2C_6H_3SiCl_3$		540-548	1,5450-1,5520	1,5350-1,5430

Продолжение табл. 16.1

Дихлорфенилметилдихлорсилан $Cl_2C_6H_3(CH_3)SiCl_2$		535-543	1,4060-1,4200	1,5550-1,5570
γγγ-Трифторпропилтрихлорсилан $F_3C(CH_2)_2SiCl_3$	-	386,5	1,3990	1,3885
Метил-γγγ-трифторпропилдихлорсилан $F_3C(CH_2)_2(CH_3)SiCl_2$	-	394,5	1,2610	1,3946

3. Эфиры и замещенные эфиры ортокремневой кислоты

Тетраалкокси(арокси)силаны и алкил (арил)алкокси(арокси)силаны

$(C_2H_5O)_4Si$ Тетраэтоксисилан

$(Alk/ArO)_4Si$

Таблица 22. **Физико-химические свойства важнейших тетраалкоксисиланов и алкилалкоксисиланов**

Соединение	Т. кип., °С	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 °С)	1,3852
$(C_3H_7O)_4Si$	225—227	0,9180	1,4019
$(н\text{-}C_4H_9O)_4Si$	173 (при 20 *мм рт. ст.*)	0,9130 (при 25 °С)	1,1431
$(изо\text{-}C_4H_9O)_4Si$	256—260	0,9530 (при 15 °С)	—
$(CH_2{=}CHCH_2O)_4Si$	115—116 (при 12 *мм рт. ст.*)	0,9842 (при 17 °С)	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 °С)	—
$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$	153	0,8414	—

4. Замещенные эфиры ортокремневой кислоты, содержащие аминогруппу в органическом радикале

$[R_2N(CH_2)_n]_mSiR''(OR')_{4-(m+x)}$

где R=H, CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_6 и др.; R'=R''=CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_6 и др.; n = 1-5; m = 1-3; x=1-2

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

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$NH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	93 (при 26 *мм рт. ст.*)	0,9550 (при 25 °С)	1,4080 (при 25 °С)
$NH_2—(CH_2)_3—Si(OC_2H_5)_3$	68 (при 3 *мм рт. ст.*)	0,9506	1,4225
$NH_2—(CH_2)_4—Si(OC_2H_5)_3$	123—124 (при 15 *мм рт. ст.*)	0,9340 (при 25 °С)	1,4222 (при 25 °С)
$CH_3NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	95 (при 20 *мм рт. ст.*)	0,9560	1,4082
$(C_2H_5)_2NCH_2Si(OC_2H_5)_3$	196—198	0,9100	1,4167
$[C_2H_5(C_6H_5)NCH_2]CH_3Si(OCH_3)_2$	151—154 (при 23 *мм рт. ст.*)	1,0240	1,5131
$(CH_3)(NH_2CH_2)Si(OC_2H_5)_2$	65,7 (при 24 *мм рт. ст.*)	0,9140—0,9160 (при 25 °С)	1,4120—1,4126 (при 25 °С)
$CH_3[NH_2—(CH_2)_3—]Si(OC_2H_5)_2$	85—88 (при 8 *мм рт. ст.*)	0,9162	1,4272
$CH_3[NH_2—(CH_2)_4—]Si(OC_2H_5)_2$	115—116 (при 29 *мм рт. ст.*)	0,9125 (при 25 °С)	1,4320
$CH_3(C_2H_5NHCH_2)Si(OC_2H_5)_2$	180—181 (при 757 *мм рт. ст.*)	0,8870	1,4120
$CH_3(C_6H_5NHCH_2)Si(OC_2H_5)_2$	152—153 (при 16 *мм рт. ст.*)	1,0020	1,4975

5. Органоацетоксисиланы

Тетраацетоксисилан и алкил(арил) ацетоксисиланы

$R_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$

где n = 1-3: R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5 и др.

Таблица 25. **Физико-химические свойства ацил- и органоацилоксисиланов**

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$Si(OCOCH_3)_4$	148 (при 5—6 *мм рт. ст.*)	110	—	—
$CH_3Si(OCOCH_3)_3$	84—90 (при 10 *мм рт. ст.*)	—	1,1750	1,4083
$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	165 (при 750 *мм рт. ст.*)	—	1,0540	1,4030
$(CH_3)_3SiOCOCH_3$	102,5—103 (при 740 *мм рт. ст.*)	—	1,8914	1,3890
$Si(OCOC_2H_5)_4$	—	55—56	—	—
$C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$	107,5—108,5 (при 8 *мм рт. ст.*)	—	1,1428	1,4123
$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	192—193	—	1,0240	1,4152
$(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$	173,4	—	0,8926	1,4190
$(C_6H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	176—178 (при 3 *мм рт. ст.*)	—	—	—
$(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$	—	97	—	—

Получение органохлорсиланов

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 гидрохлорсиланах алкильными, алкенильными и арильными радикалами.

1. Методы, основанные на применении металлоорганических соединений

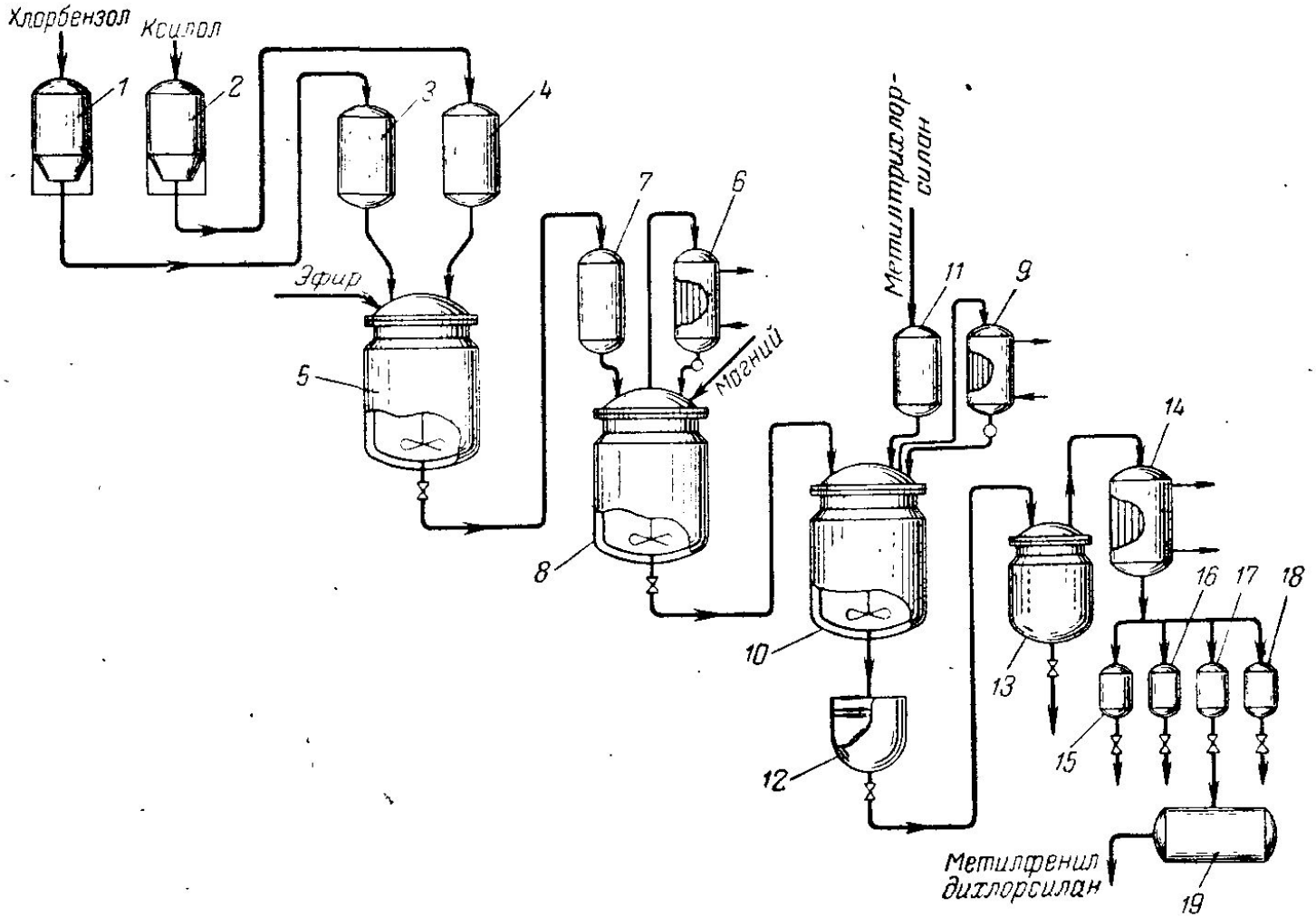


Рис. 1. Схема производства метилфенилдихлорсилана магнийорганическим синтезом:

1, 2 — отстойники-осушители; *3, 4, 7, 11* — мерники; *5* — смеситель; *6, 9, 14* — холодильники; *8* — реактор синтеза фенилмагнийхлорида; *10* — реактор синтеза метилфенилдихлорсилана; *12* — нутч-фильтр; *13* — вакуум-перегонный куб; *15, 16, 17, 18* — сборники; *19* — емкость.

2. Методы, основанные на взаимодействии хлорпроизводных углеводородов с элементарным кремнием (прямой синтез)
Получение метилхлорсиланов

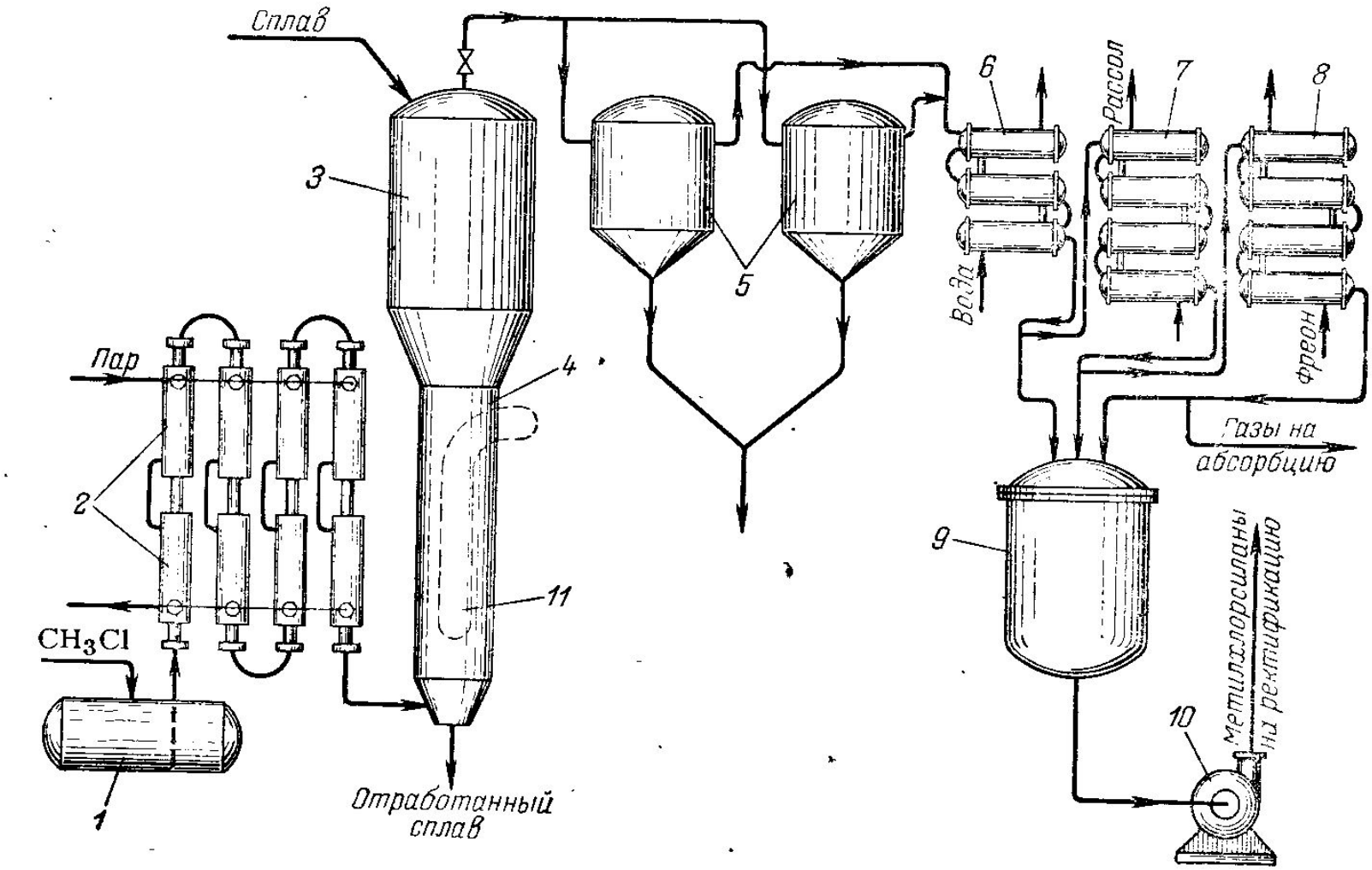


Рис. 12. Схема производства метилхлорсиланов методом прямого синтеза:
1 — емкость; *2* — испаритель; *3* — сепаратор; *4* — реактор; *5* — фильтры; *6*, *7*, *8* — конденсаторы; *9* — сборник; *10* — центробежный насос; *11* — трубка Фильда.

Ректификация продуктов синтеза

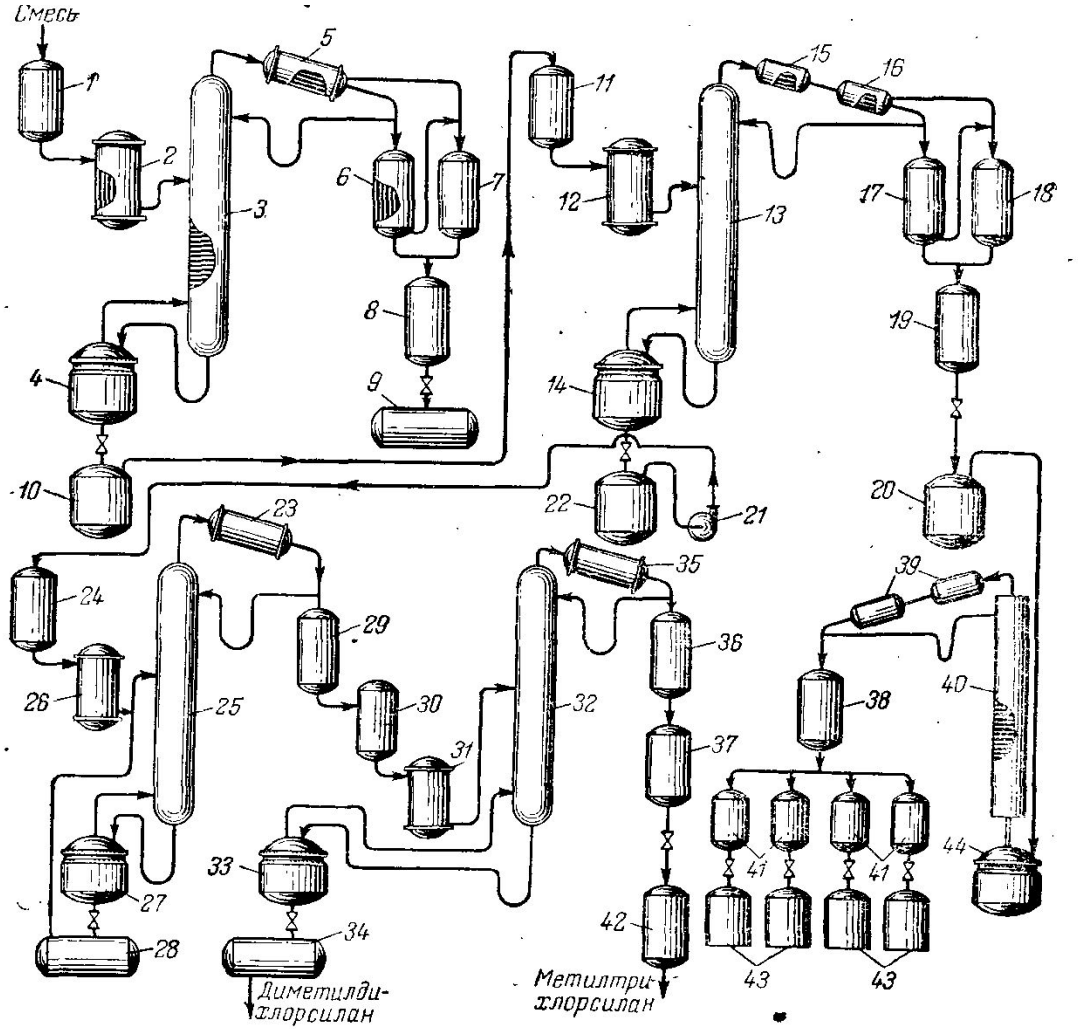


Рис. 13. Схема отгонки непрореагировавшего хлористого метила и ректификации смеси метилхлорсиланов:

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.

Получение этилхлорсиланов

Таблица 8. **Средний состав смеси, полученной при синтезе этилхлорсиланов**

Продукт	Формула	Т. кип., °С	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

Таблица 9. **Технические показатели этилхлорсиланов**

Продукт	Внешний вид	Температурный интервал отгонки основной фракции при 760 *мм рт. ст.* °С	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	—
$(C_2H_5)_2SiCl_2$ сорт А		125—132	95	45,0—46,3	1,053—1,067
сорт Б		125—132	90	44,0—46,3	—
Кубовые остатки этилхлорсиланов	Прозрачная коричневая жидкость	—	Отсутствие $(C_2H_5)_2SiCl_2$	43,0—45,0	1,150—1,300

Получение фенилхлорсиланов

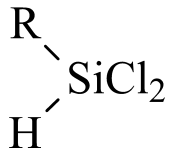
Таблица 11. **Средний состав смеси, полученной при синтезе фенилхлорсиланов**

Продукт	Формула	Т. кип., °С	Средний состав *, %
Трихлорсилан	$SiHCl_3$	31,8	3—5
Четыреххлористый кремний	$SiCl_4$	57,7	4—10
Бензол	C_6H_6	79,0	3—7
Хлорбензол (непрореагировавший)	C_6H_5Cl	132,0	12—18
Фенилдихлорсилан	$C_6H_5SiHCl_2$	184,0	5—12
Фенилтрихлорсилан	$C_6H_5SiCl_3$	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.

3. Методы, основанные на замещении водорода в гидрохлорсиланах алкильными, алкенильными и арильными радикалами.

Исходные вещества – гидроорганохлорсиланы – побочные продукты прямого синтеза



где R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_6 и др.

1). Метод, основанный на высокотемпературной конденсации гидридхлорсиланов с производными олефинов или ароматических углеводородов

2). Метод, основанный на дегидрировании гидридхлорсиланов при их взаимодействии с ароматическими углевоводорами

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

1). Метод, основанный на высокотемпературной конденсации гидридхлорсиланов с производными олефинов или ароматических углеводородов

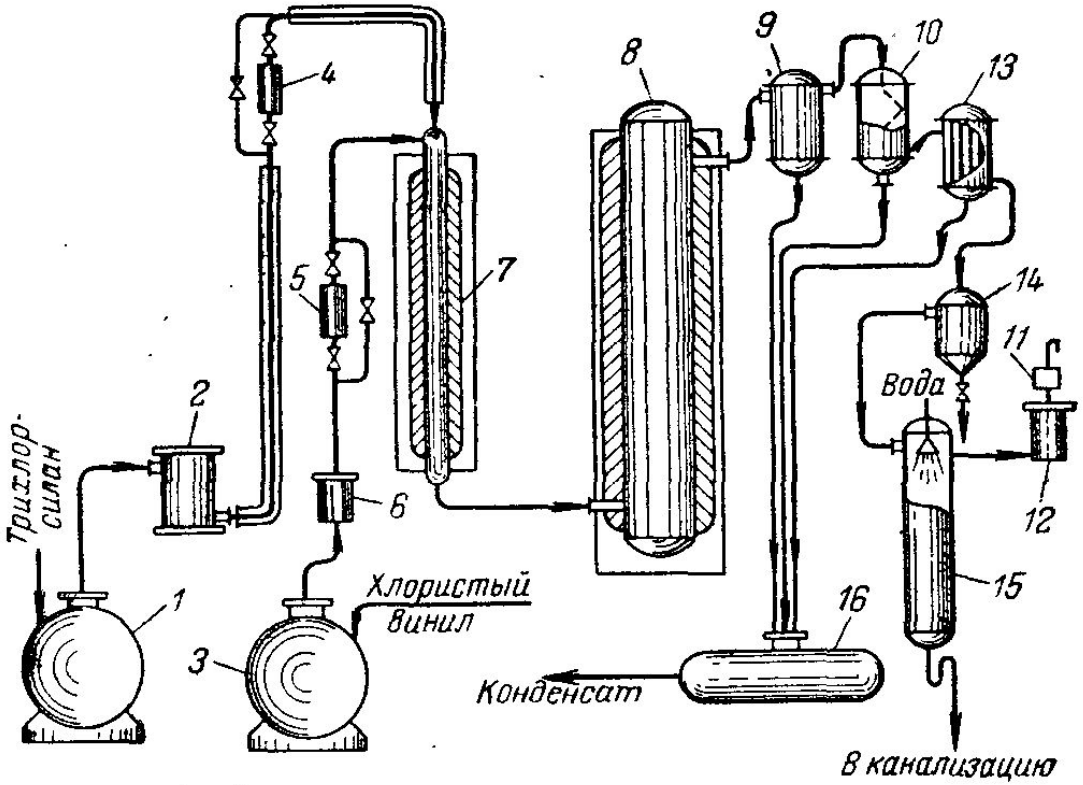


Рис. 30. Схема производства винилтрихлорсилана:

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* — колоннаабсорбер; *16* — приемник.

Таблица 15. **Средний состав смеси, полученной при синтезе винилтрихлорсилана**

Продукт	Формула	Т. кип., °С	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	$CH_2{=}CHSiCl_3$	90,6	60—65
Кубовые остатки	—	>90,6	10—12

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)	CH_3SiHCl_2	40,6	20—23
Четыреххлористый кремний	$SiCl_4$	57,7	4—6
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	66,1	6—10
Метилвинилдихлорсилан	$CH_3(CH_2{=}CH)SiCl_2$	93,0	30—35
Кубовые остатки	—	>93,0	8—12

Таблица 17. **Физико-химические свойства алкенилхлорсиланов**

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$CH_2{=}CHSiCl_3$	90,6	1,2426	1,4295
$CH_3(CH_2{=}CH)SiCl_2$	93,0	1,0868	1,4270
$C_2H_5(CH_2{=}CH)SiCl_2$	123,7	1,0664	1,4385
$C_6H_5(CH_2{=}CH)SiCl_2$	121 (при 36 *мм рт. ст.*)	1,1960 (при 25 °С)	1,5335 (при 25 °С)
$CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$	117,5	1,2011	1,4460
$CH_3(CH_2{=}CHCH_2)SiCl_2$	119—120	1,0758	1,4419

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

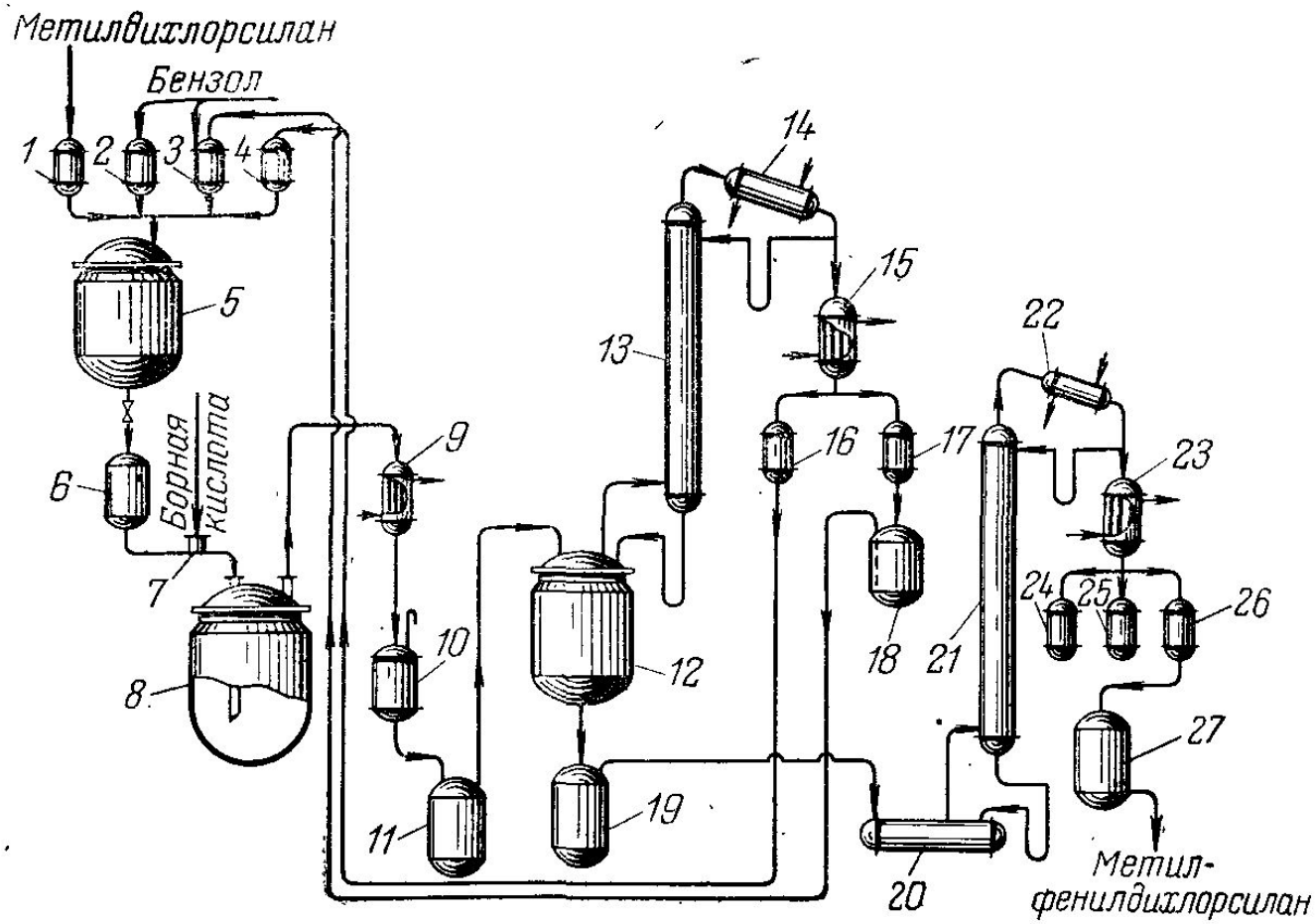


Рис. 31. Схема производства метилфенилдихлорсилана:

1, 2, 3, 4—мерники; *5* — смеситель; *6* — мерник-дозатор; *7* — штуцер для загрузки катализатора; *8*— автоклав; *9, 15, 23* — холодильники; *10* — сепаратор; *11, 18, 19, 27* — сборники; *12, 20* — кубы ректификационных колонн; *13, 21* — ректификационные колонны; *14, 22* — дефлегматоры; *16, 17, 24, 25, 26* — приемники.

Таблица 18. **Средний состав смеси, полученной при синтезе метилфенилдихлорсилана**

Продукт	Формула	Т. кип., °С	Средний состав, %
Метилдихлорсилан (непрореагировавший)	CH_3SiHCl_2	40,6	4—6
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	66,1	2—5
Диметилдихлорсилан	$(CH_3)_2SiCl_2$	70,2	1—3
Бензол (непрореагировавший)	C_6H_6	80,0	50—55
Метилфенилдихлорсилан	$CH_3(C_6H_5)SiCl_2$	204,0	18—25
Кубовые остатки	—	>204,0	10—12

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

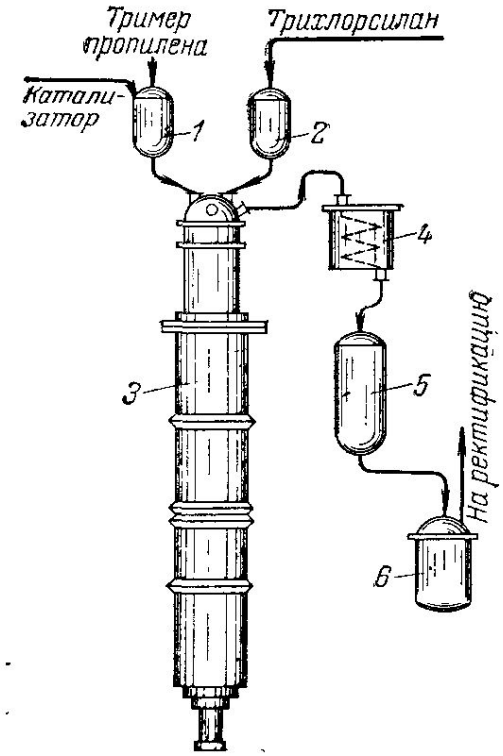


Рис. 32. Схема производства нонилтрихлорсилана:

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

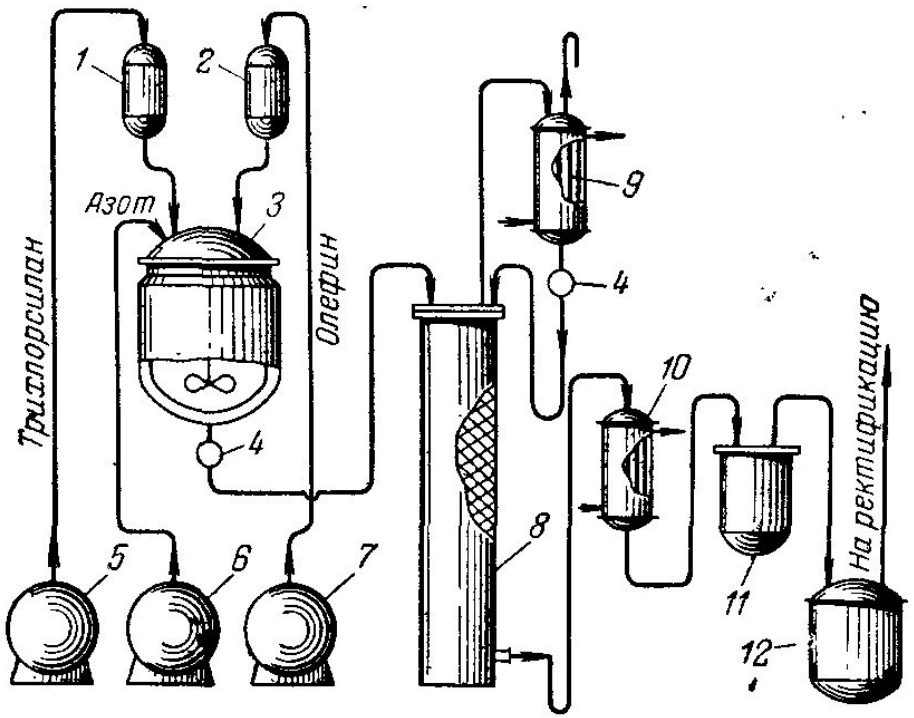


Рис. 33. Схема производства высших алкилхлорсиланов непрерывным способом:

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

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

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3(*изо*-C_4H_9)$SiCl_2$	45 (при 20 *мм рт. ст.*)	—	1,4343 (при 25 °С)
изо-$C_4H_9SiCl_3$	141,0	1,4670	1,4358
$C_6H_{13}SiCl_3$	191,6	1,1070	1,4435
$C_7H_{15}SiCl_3$	210,7	1,0860	1,4462
$C_8H_{17}SiCl_3$	231—232 (при 728 *мм рт. ст.*)	1,0744	1,4490
$C_9H_{19}SiCl_3$	116,2 (при 10 *мм рт. ст.*)	1,0645	1,4498
$CH_3(C_9H_{19})SiCl_2$	115—117 (при 5 *мм рт. ст.*)	0,9931	1,4548
$ClCH_2CH_2CH_2SiCl_3$	181,5 (при 750 *мм рт. ст.*)	1,3540	1,4638
$CH_3(ClCH_2CH_2CH_2)SiCl_2$	185,0	1,2045	1,4580
$CNCH_2CH_2SiCl_3$	84—86 (при 10 *мм рт. ст.*) т. пл. 34—35 °С	—	—
$CH_3(CNCH_2CH_2)SiCl_2$	215,0 (при 750 *мм рт. ст.*)	1,2015	1,4550 (при 25 °С)