

ХЛОРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

Г. В. Моцарев

Как было отмечено Циммерманом [1], при взаимодействии хлора с тексаметилдисилоксаном и линейными метилполисилоксантами в растворе в хлороформе при УФ-освещении образуются воскообразные вещества, содержащие $\sim 70\%$ хлора. При исследовании продуктов глубокого хлорирования мегилсилоксанов было установлено, что при хлорировании этих соединений происходит расщепление Si — O — Si — -связей, в результате чего образуются низкомолекулярные соединения с Si — Cl-связями.

На возможность расщепления силоксановой Si — O — Si — -связи хлористым водородом указывают некоторые исследователи [2].

В литературе имеется несколько указаний о получении хлорсодержащего диметилсилоксанового каучука гидролизом хлорпроизводных диметилдихлорсилана [3] и октаметилциклотетрасилоксана [4] с последующей поликонденсацией образующихся силоксанов. Однако получить этим путем хлорированный диметилсилоксановый полимер, содержащий в метильной группе более одного атома хлора, невозможно из-за гидролитической неустойчивости Si — C-связи в SiCHCl_2 и SiCCl_3 -группах. В связи с этим представляло интерес исследовать процесс хлорирования самого диметилсилоксанового полимера (каучука).

Хлорирование диметилсилоксанового каучука (мол. вес $\sim 400\,000$) проводили в среде четыреххлористого углерода с помощью элементарного хлора в присутствии инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты.

В 5%-ный раствор диметилсилоксанового каучука в CCl_4 пропускали при $50 \pm 2^\circ$ газообразный хлор при периодическом добавлении к реакционной смеси инициатора (общий расход инициатора $\sim 0,2 - 0,5\%$ от веса исходного полимера). Степень хлорирования регулировали количеством пропускаемого хлора. Из раствора хлорированный полимер выделяли осаждением метиловым спиртом или отгонкой растворителя паром.

Хлорирование диметилсилоксанового полимера в растворе в четыреххлористом углероде при инициировании реакции динитрилом азоизомасляной кислоты протекает медленно и сопровождается проскоком хлора.

При введении хлора в метильные группы полимера происходят резкие изменения его внешнего вида: получаемый продукт сначала комкуется, оставаясь липким (15—25% Cl), затем липкость исчезает и продукт сохраняет пластичность (28—45% Cl), после чего он проходит стадию волокнистого материала, которому соответствует полимер строения $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) \cdot \text{SiO}]_n$ (50—55% Cl), и, наконец, получается твердый хрупкий непрозрачный материал, легко растирающийся в порошок (63—68% Cl), соответствующий составу $[(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)\text{SiO}]_n$. Дальнейшее введение хлора происходит крайне медленно, причем полимер приобретает все большую и большую хрупкость.

Влияние молярного соотношения реагентов на результаты хлорирования диметилсилоксанового каучука иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Влияние молярного соотношения реагентов на процесс хлорирования диметилсилоксанового каучука при 50°

Взято для хлорирования диметилсилоксанового каучука, г	CCl_4 , мл.	инициатора, г	Молярное соотношение $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n : \text{Cl}_2$	Количество выделившегося HCl , г	Получено хлорированного полимера, г	Содержание в хлорированном полимере, %		Внешний вид хлорированного полимера
						Cl	Si	
20,6	200	0,06	1:0,60	5,4	24,1	15,1	34,5	Комкообразная липкая масса
30,0	400	0,13	1:1,22	9,1	32,6	24,8	26,2	То же
90,0	1000	0,5	1:1,24	34,4	117,6	28,9	26,0	Пластичная масса
90,0	1000	0,45	1:1,65	36,7	118,5	40,5	23,2	То же
22,0	230	0,10	1:3,00	25,3	39,4	55,0	17,1	Волокнистый материал
30,0	400	0,15	1:3,42	46,8	60,0	63,3	14,4	Хрупкое вещество, растирающееся в порошок
30,0	400	0,2	1:8,25	57,0	71,2	68,1	13,1	То же

Определение характеристической вязкости растворов хлорированного полидиметилсилоксана (63,3% Cl) в толуоле по известной методике [5] показало, что при хлорировании имеет место деструкция полимера. Величина характеристической вязкости оказалась почти в 15 раз меньше, чем у исходного силоксанового полимера. Хлорированные полидиметилсилоксаны, содержащие 28,9 и 40,5% Cl и напоминающие по внешнему виду каучукоподобные материалы, имели ограниченную растворимость в органических растворителях (хлороформ, хлорбензол, дихлорэтан, бензол, метиленхлорид, четыреххлористый углерод и др.). Наилучшей растворимостью обладали полидиметилсилоксаны с наименьшим содержанием хлора (15,1 и 24,8%). Определение характеристической вязкости растворов этих соединений в ацетоне и толуоле (в которых растворимость была выше, чем в других растворителях) показало, что и в этих случаях имела место деструкция полимера. Величина характеристической вязкости хлорированного полимера, содержащего 24,8% Cl, оказалась в ~8 раз меньшей, чем у исходного силоксанового каучука (0,12 против 0,96).

Эти данные со всей очевидностью указывают на то, что уже на начальной стадии хлорирования диметилсилоксанового каучука протекают процессы деструкции и структурирования, связанные с разрывом полимерной цепи по Si — O — Si-связи и приводящие к образованию трудно растворимых полимеров с низким молекулярным весом.

Необходимо отметить, что хлорированный диметилсилоксановый каучук в процессе хранения (особенно в закрытом сосуде) приобретает резкий неприятный запах, обусловленный, по-видимому, выделением газообразного HCl , что указывает на чрезвычайно лабильный характер атомов хлора в метильных группах хлорированного силоксанового полимера.

Для определения степени хлорирования метильных групп в хлорированном диметилсилоксановом каучуке последний подвергали обработке 2 н. раствором KOH в *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ при нагревании (100—110°).

При этом имелось в виду, что хлорметильные группы под действием щелочных агентов должны претерпевать гидролитическое отщепление от атомов кремния с образованием соответствующих хлорметанов. Действительно, в продуктах гидролиза хлорированных диметилсилоксановых каучуков была найдена вся возможная гамма хлорметанов от CH_3Cl до CHCl_3 (см. табл. 2).

Интересно отметить, что в продуктах гидролиза хлорированного диметилсилоксанового каучука (табл. 2) ни в одном из приведенных случаев

Таблица 2

Гидролиз хлорированных диметилсилоксановых каучуков 2 н. раствором KOH в *n*-C₄H₉OH (в среде толуола при 100—110°)

Взято для гидролиза					
хлорированного полимера, г	толуола, мл	2 н. KOH в <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH, мл	Содержание хлора в хлорированном полимере, %	Продолжительность нагревания, часы	Хлорметаны, найденные в продуктах гидролиза
10,0	40,0	40,0	15,1	1,5	CH ₃ Cl
21,2	60,0	70,0	30,4	1,5	CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂
20,0	60,0	70,0	40,7	2,0	CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃
10,0	40,0	40,0	46,2	2,0	То же
10,0	40,0	40,0	55,0	2,0	" "
20,0	60,0	70,0	68,1	2,0	" "

не было обнаружено присутствие только одного хлороформа: последний, как правило, всегда выделяли наряду с метиленхлоридом и хлористым метилом. Этот факт свидетельствует, по-видимому, о том, что получить хлорированный диметилсилоксановый полимер, содержащий у атомов Si исключительно CCl₃-группы, практически невозможно.

Экспериментальная часть

Хлорирование диметилсилоксанового каучука. Хлорирование диметилсилоксанового каучука в растворе в CCl₄ проводили в круглогодонной четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным ходильником (соединенным с ловушкой, охлаждаемой ацетоново-углекислотной смесью), термометром и барботером (пористая стеклянная пластинка) для ввода газообразного хлора. Отходящие газы — HCl и непрореагированный хлор — поступали на поглощение сначала водой, затем 10%-ным раствором щелочи натрия. По окончании хлорирования и отдувки от кислых газов реакционную массу, с целью выделения из нее продукта хлорирования, подвергали либо перегонке с паром для удаления CCl₄ (водная высадка), либо разбавляли метиловым спиртом (1 : 2) (спиртовая высадка), после чего продукт хлорирования отфильтровывали, промывали водой или спиртом и сушили до постоянного веса.

В раствор 30,0 г диметилсилоксанового каучука СКТ (мол. вес ~400 000) в 400 мл сухого CCl₄ пропускали при 50° в течение 11,5 час. газообразный хлор со скоростью 8,5 г/час. Инициатор (динитрил азоизомасляной кислоты) добавляли в раствор небольшими порциями через каждые 15 мин. (общий расход инициатора ~0,5% от веса полимера).

Пропущено хлора 97,7 г. Количество хлористого водорода, выделившееся в результате хлорирования, — 46,8 г (против 44,4 г, теоретически необходимых при хлорировании до [(CH₃)₂SiCl₃O]_n). После хлорирования реакционная масса представляла собой прозрачный раствор, который после отдувки сухим азотом разбавляли метиловым спиртом (на 1 объем раствора 2 объема спирта). При разбавлении продукт хлорирования выделялся из раствора в виде белых хлопьев и нитей, которые отфильтровывали, промывали спиртом и сушили при 50° до постоянного веса. Получено ~60 г хлорированного полимера (выход 83,3%), который в сухом виде легко растворился в порошок.

Найдено, %: Cl 62,9; 63,6; Si 14,92; 14,83.
[C₂H₅Cl₃OSi]_n. Вычислено, %: Cl 60,0; Si 15,77.

Хлорированный полимер аналогичного состава и внешнего вида получен в процессе водной высадки (отгонкой растворителя с водяным паром).

Опыты по хлорированию диметилсилоксанового каучука при других молярных соотношениях реагентов, приведенные в табл. 1, проводили аналогичным путем.

Взаимодействие хлорированного диметилсилоксанового каучука со спиртовым раствором KOH. К смеси 10 г хлорированного диметилсилоксанового каучука (содержание хлора 34,4%) и 40 мл толуола постепенно добавляли при энергичном перемешивании 40 мл 2 н. раствора KOH в *n*-C₄H₉OH. Смесь нагревали 2 часа при 110° и перегоняли. В приемнике получено 3,5 г метиленхлорида, т. кип. 40—41°, *n*_D²⁰ 1,4231, *d*₄²⁰ 1,3264. В ловушке — конденсаторе (—60°) обнаружено 1,3 г хлористого метила, который в обычных условиях полностью испарился.

При аналогичном гидролизе хлорированного диметилсилоxанового каучука (содержание хлора 15,1%) в продуктах реакции обнаружен только CH_3Cl (2,1 г.). По такой же методике проводили гидролиз остальных продуктов хлорирования диметилсилоxанового каучука (см. табл. 2).

Автор считает своим долгом выразить благодарность А. Л. Клебанскому за интерес, проявленный им к настоящей работе.

Выводы

1. Изучена реакция хлорирования диметилсилоxанового каучука в растворе в CCl_4 при 50° в присутствии инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Установлено, что хлорирование диметилсилоxанового полимера уже на начальных стадиях сопровождается побочными процессами — деструкции и структурирования, связанными с разрывом полимерной цепи по $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ -связи и образованием трудно растворимых полимеров с низким молекулярным весом.

3. Показано, что гидролиз хлорированного диметилсилоxанового каучука щелочными агентами (2 н. раствор KOH в $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) приводит к образованию смеси хлорпроизводных метана (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3), что указывает на невозможность синтеза хлорированных метилсилоxановых полимеров, макромолекулы которых содержат исключительно $[(\text{CCl}_3)_2\text{SiO}]$ -звенья.

Поступила в редакцию
29 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Zimmermann, Chem. Ber., 87, 887, 1954.
2. R. H. Kriegle, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2291, 1946; E. A. Flood, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1735, 1933; R. N. Lewis, Франц. пат. 967592; Chem. Zbl., 1, 1804, 1951.
3. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, А. В. Карлин, Ж. общей химии, 27, 3321, 1957.
4. К. А. Ржендзинская, И. К. Ставицкий, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Труды конференции, вып. 2, 1958, ЦБТИ, Л., стр. 82.
5. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешева, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.

CHLORINATION OF DIMETHYLSILOXANE RUBBER

G. V. Motsarev

Summary

Chlorination of dimethylsiloxane rubber (mol. weight ca. 400,000) with the aid of elementary chlorine in CCl_4 solution at 50° in the presence of azoisobutyronitrile has been investigated. The process is accompanied by side reactions of degradation and structuration already in its first stages. The side reactions are associated with rupture of the chain at the $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ bond and with the formation of difficultly soluble polymers of low molecular weight. The polymer becomes more and more brittle in the course of the chlorination reaction and is easily ground into a powder when the chlorine content reaches a value of 63—68%. Hydrolysis of the chlorinated dimethylsiloxane rubbers by alkaline agents such as 2N KOH solution in $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ yields a mixture of chlorinated methane derivatives (CH_3Cl , CH_2Cl_2 and CHCl_3), which shows that it is practically impossible to obtain a chlorinated polymer of which the siloxane chain would consist of silicon atoms bound only with CCl_3 groups.