

**ХЛОРИРОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ**

**I. ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТИ
И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ
ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ**

*Р. В. Джагацпаян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев,
М. Т. Филиппов*

Кремнийорганические соединения, содержащие хлор в органических группах, являются в настоящее время объектом многочисленных исследований. Монохлорзамещенные алкилхлорсиланы, особенно метилхлорсиланы, интересны тем, что реакционноспособный атом хлора в алкильной группе этих соединений способен замещаться на другие функциональные группы и атомы. Полихлорзамещенные алкилхлорсиланы представляют интерес как исходные продукты для получения фторсодержащих кремнийорганических мономеров и полимеров.

Основными методами хлорирования кремнийорганических соединений являются реакции их с хлором и хлористым сульфурилом, протекающие под действием химических инициаторов, таких как перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты, или под действием ультрафиолетового света. Фотохимическое хлорирование алкил- и алкиларилхлорсиланов описано достаточно подробно [1—4]. Описано также хлорирование метилхлорсиланов [5], бензил- и *n*-толилхлорсиланов [6] в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Фотохимическому хлорированию подвергались также некоторые полимеры, а именно гексаметилдисилоксан, метилполисилоксановое масло [7] и октаметилциклотетрасилоксан [8].

К недостаткам выше указанных методов хлорирования следует отнести сравнительно малую скорость реакции при фотохимическом иницировании и необходимость повышенной температуры в случае химических инициаторов. Последнее особенно нежелательно при синтезе продуктов исчерпывающего хлорирования метилхлорсиланов, так как продукты эти неустойчивы при повышенных температурах и распадаются по Si—C-связи.

В связи с этим нами были предприняты опыты по хлорированию некоторых кремнийорганических мономеров [9] и полимеров [10] под действием γ -излучения Co^{60} при обычной температуре. Иницирование радикально-цепных процессов; в частности, процессов хлорирования с помощью ионизирующих излучений не требует применения каких-либо посторонних веществ в качестве инициаторов, позволяет избежать повышенных температур и в ряде случаев значительно повысить скорость реакции.

Методика

Хлорированию подвергали 4—5%-ные растворы полимеров в CCl_4 . Реакцию проводили в эвакуированных стеклянных ампулах. Запаянные ампулы при 0° облучали γ -излучением от источника Co^{60} активностью 1400 г-эке радия.

Реагенты: 1) полифенилметилсилоксановая жидкость с молекулярным весом 2000; 2) полидиметилсилоксановый каучук, три образца с молекулярным весом

Таблица 1

Хлорирование 4%-ного раствора $[(C_6H_5)(CH_3)SiO]_n$ в CCl_4
(Температура $0^\circ C$)

Опыт №	Загружено реагентов, г		Соотношение молей Cl основомоль	Мощность дозы, р/сек	Время облучения, мин	Вес продукта, г	Содержание хлора, %	
	хлор	полимер					найдено	вычислено ¹
1	4,76	4,65	1,97 : 1	70	30	8,874	48,6	51
2	7,2	4,65	2,98 : 1	70	30	11,425	59,5	61
3	4,9	3,12	3 : 1	120	2	6,4819	56,1	61
4	4,9	3,12	3 : 1	120	5	7,0128	54,6	61
5	4,9	3,12	3 : 1	120	10	7,6840	56,7	61
6	2,43	4,68	1 : 1	120	15	7,1914	33,9	34,3
7	3,3	3,12	2,03 : 1	120	15	5,9615	50,2	51

¹ Рассчитано исходя из предположения, что введенный в реакцию хлор присоединяется по двойным связям ядра.

400 000—500 000; 3) хлор из баллона без специальной очистки. Растворителем служил сухой CCl_4 марки ч. д. а. Для спектроскопических исследований его дополнительно разогнали на эффективной колонке.

Хлорирование полифенилметилсилоксановой жидкости $[C_6H_5(CH_3)SiO]_n$. Раствор полифенилметилсилоксана (ПФМС) хлорировали при молярных соотношениях $Cl_2 : [C_6H_5(CH_3)SiO]$ от 1 : 1 до 3 : 1. Результаты опытов приведены в табл. 1. Сравнивая результаты опытов 3—5, можно видеть, что при молярном соотношении 3 : 1 реакция практически заканчивается за 2 мин.; дальнейшее увеличение времени облучения не вызывает изменения содержания хлора в продукте. Влияние молярного соотношения на состав продуктов реакции видно при сравнении результатов опытов 5—7. При молярных соотношениях 1 : 1 и 2 : 1 содержание хлора в продукте почти точно совпадает с величиной, вычисленной исходя из предположения, что весь хлор вступает в реакцию присоединения в ароматическом ядре. При молярном соотношении 3 : 1 аналитическое содержание хлора заметно меньше расчетного. Это может свидетельствовать о том, что наряду с аддитивным хлорированием происходит в заметной мере заместительное хлорирование в метильной группе, и часть хлора расходуется на образование HCl . В пользу предположения о преимущественном хлорировании ПФМС в ядро говорит и тот факт, что вес конечного продукта хлорирования во всех случаях близок к сумме весов исходных хлора и полимера.

Продукт, содержащий 55,5% хлора, подвергали гидролизу нагреванием с 40%-ной KOH . В одном опыте из 25 г продукта было получено 7 г густого мазеобразного вещества, из которого были выделены кристаллы (содержание хлора 66,7%, т. пл. $140-146^\circ$, мол. вес 268,6) и масло (содержание хлора 41,5%, d_{20}^{20} 1,453, мол. вес 231). В другом опыте из 17,3 г продукта получено 4 г смеси кристаллов и масла. Кристаллы (т. пл. $127-139^\circ$, содержание хлора 64,3%, мол. вес 221,9) могут в пределах ошибки измерения молекулярного веса соответствовать формуле $C_6H_4Cl_4$ (содержание хлора 64,5%, мол. вес 219,96), или $C_6H_4Cl_4$ (содержание хлора 65%, мол. вес 217,96). Наряду с этим из продуктов гидролиза было выделено 1,5 г хлороформа. В ИК-спектрах маслообразных остатков в обоих случаях была обнаружена интенсивная полоса поглощения связи $Si-O$ (широкая полоса при $9-10 \mu$), указывающая на то, что эти вещества являются просто осколками более крупных молекул силоксанов. Таким образом, хлорирование полифенилметилсилоксанов хлором, инициированное γ -излучением при 0° , протекает, по-видимому, путем присоединения хлора по двойным связям ароматического ядра.

Таблица 2

Хлорирование 4%-ного раствора $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ в CCl_4

Опыт. №	Реагенты		Обра- зец	Соотноше- ние, молей Cl основомоль	Темпера- тура, °C	Мощность дозы, р/сек	Время облу- чения, мин.	Содержание хлора в продукте, %	
	хлор	полимер						найдено	вычис- лено
1	3,99	3,83	1	1,09 : 1	0	70	30	32,3	32,8
2	7,77	3,83	1	2,05 : 1	0	70	15	41,1	50,0
3	7,93	3,83	1	2,17 : 1	0	70	30	48,9	52,1
4	10,97	3,83	1	3 : 1	22,5	70	30	49,8	59,2
5	10,97	3,83	1	3 : 1	0	70	60	55,3	59,2
6	13,2	3,14	2	4,4 : 1	0	120	10	64,6	67,8
7	2,38	2,49	3	1 : 1	20	—	—	37,7	32,4 ¹
8	4,08	2,49	3	1,64 : 1	20	—	—	46,6	45,0 ¹
9	4,44	1,87	3	2,5 : 1	0	120	5	60,7	54,2
10	5,28	1,87	3	2,97 : 1	0	120	5	63,0	58,5

¹ 10 часов на рассеянном свете.

Хлорирование полидиметилсилоксанового каучука $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$. Результаты опытов по хлорированию полидиметилсилоксанового каучука (СКТ) представлены в табл. 2. Из опытов 1—5, проведенных с образцом № 1, видно, что при молярных соотношениях $\text{Cl}_2 : [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}] = 1 : 1$ и $2 : 1$ хлорирование протекает количественно, а при соотношении $3 : 1$ и одинаковом времени облучения продукт реакции содержит то же количество хлора, что и при соотношении $2 : 1$. При увеличении времени облучения до 60 мин. содержание хлора в продукте возрастает до 55,3%.

С другой стороны, образец № 2 при молярном соотношении $4,4 : 1$ и мощности дозы 120 р/сек легко хлорировался до содержания хлора 64,6%. Образец № 3 хлорировался даже на рассеянном дневном свете и очень сильно деструктировался при хранении в запаянной ампуле с хлором в темноте в течение трех суток. В то же время образец № 1 плохо хлорировался под действием УФ-света.

Эти данные указывают, видимо, на то, что хлорирование СКТ зависит от чистоты полимера. Присутствие хлоридов металлов в СКТ может сильно сказаться на скорости хлорирования и на степени деструкции полимера в присутствии хлора. Это подтверждается, например, тем, что при попытке хлорирования СКТ в автоклаве из нержавеющей стали получился жидкий продукт с молекулярным весом около 1000 и содержанием хлора 26,8%. Поскольку в образцах СКТ могут содержаться незначительные остатки катализатора (AlCl_3), они и могут дать этот эффект.

Известно, что при хлорировании метилхлорсиланов хлорметильная группа хлорируется легче исходной метильной [2, 3]. Щелочной гидролиз СКТ, хлорированного в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты, показал, что в продукте имеются метильные группы, содержащие от одного до трех атомов хлора. Нет оснований ожидать, что радиационное хлорирование будет протекать каким-либо иным образом. В данной работе были предприняты попытки подтвердить это путем исследования ИК-спектров поглощения исходных веществ и продуктов хлорирования.

Исследование ИК-спектров. Пленки полимеров наносили непосредственно на стекла LiF и KBr и снимали спектры поглощения на приборе ИКС-14 в области $2-16 \mu$. Так как задача количественного сравнения нами не ставилась, толщину пленок не измеряли. Результаты приведены на рис. 1—4. На рис. 5 для сравнения дан спектр поглощения фенилметилдихлорсилана, а на рис. 1 и 2 с той же целью дается спектр дихлорметилметилдихлорсилана.

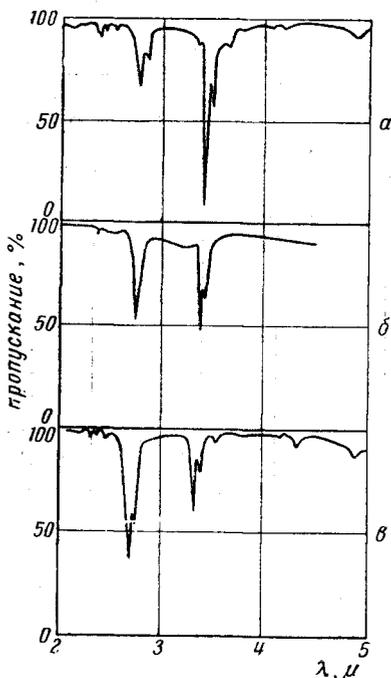


Рис. 1. ИК-спектры: $[(CH_3)_2SiO]_n$ (а); $[(CH_3)_2SiO]_n$, содержащего 46% хлора (б); $(CH_3)(CHCl_2)SiCl_2$ (в)

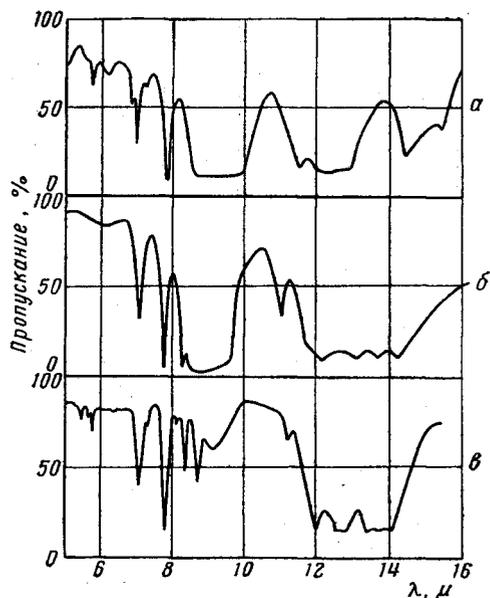


Рис. 2. ИК-спектры: $[(CH_3)_2SiO]_n$ (а); $[(CH_3)_2SiO]_n$, содержащего 46% хлора (б), и $(CH_3)(CHCl_2)SiCl_2$ (в)

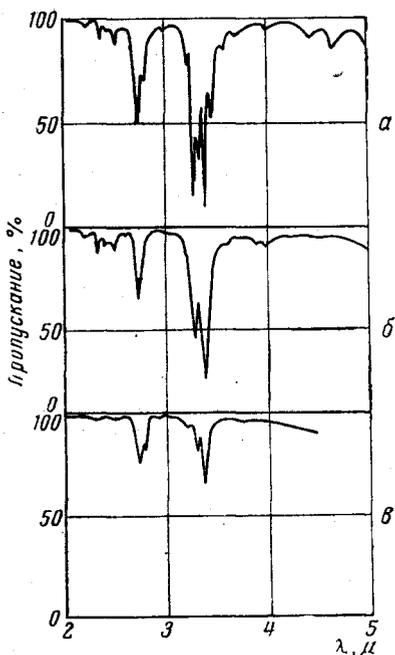


Рис. 3. ИК-спектры: $[CH_3(C_6H_5)SiO]_n$, (I) (а); I, содержащего 49% хлора (б); I, содержащего 56% хлора (в)

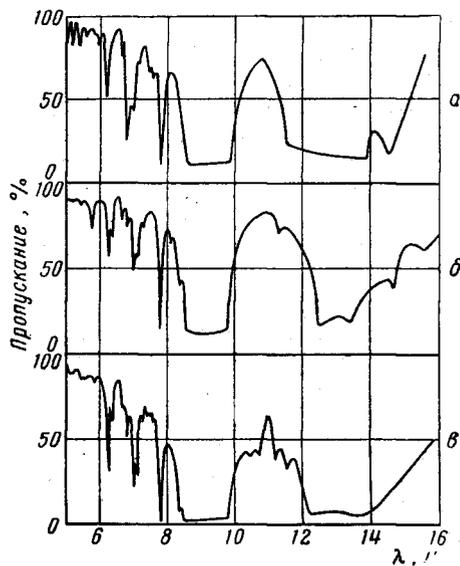


Рис. 4. ИК-спектры $[CH_3(C_6H_5)SiO]_n$ (I) (а); I, содержащего 49% хлора (б); I, содержащего 56% хлора (в)

Спектр исходного СКТ не отличается существенно от спектров короткоцепных линейных полимеров [11], таких, как гексадекаметилгептасилоксан и октадекамтилоктасилоксан. В спектрах исходного и хлорированного полимеров обнаружены полосы около 3690 и 3615 см^{-1} , отсутствующие в спектрах индивидуальных линейных и циклических полимеров. Первая из них принадлежит «свободному» гидроксилу [12, 13], вторая, видимо, относится к гидроксилу, связанному водородной связью. Это свидетельствует о том, что в техническом СКТ, наряду с концевыми триметилсилильными группами, имеются также силанольные группы.

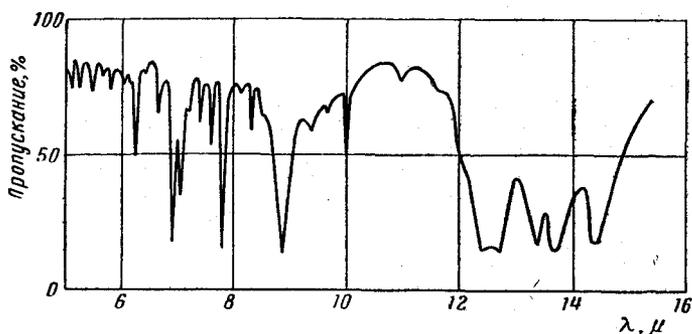


Рис. 5. ИК-спектр $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$

В области $2\text{--}14\text{ }\mu$ полосы поглощения линейных и циклических короткоцепных полидиметилсилоксанов идентифицированы довольно точно [11, 14]. В хлорированном СКТ появляется полоса при $1197,5\text{ см}^{-1}$, почти сливающаяся с полосой поглощения связи $\text{Si} - \text{O}$ ($1170\text{--}1035\text{ см}^{-1}$). Аналогичная полоса наблюдается в спектрах $\text{HCl}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ (1195 см^{-1}) и $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SiCl}_2$ (1190 см^{-1}), но отсутствует в спектре $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Хлорированный СКТ дает также новую полосу при $902,5\text{ см}^{-1}$. Полосы в области $12\text{--}16\text{ }\mu$ почти сливаются в одну широкую полосу.

В спектре исходного ПФМС имеется серия полос в области $2000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, характерная для монозамещенных ароматических соединений. В продукте, содержащем 49% хлора, в этой области имеется только одна полоса и ни одной полосы не остается в спектре продукта с содержанием хлора 56%. В спектре хлорированного продукта появляется почти сливающаяся с полосой поглощения $\text{Si} - \text{O}$ полоса около 1195 см^{-1} , аналогичная уже упоминавшейся полосе в спектре СКТ. Однако близкая к ней (1200 см^{-1}), хотя и менее интенсивная полоса имеется в спектрах исходного полимера и фенилметилдихлорсилана. Кроме того, продукт, содержащий 56% хлора, дает четыре пика средней интенсивности в области между 10 и $12\text{ }\mu$.

Что касается спектра в области $12\text{--}16\text{ }\mu$, то здесь наблюдается одна или несколько широких полос для всех продуктов. Положение полос в этой области зависит от длины цепи полимера и наблюдаемый эффект следует отнести за счет наложения полос поглощения отдельных фракций полимера, а также за счет большой интенсивности самих полос.

Резюмируя, следует отметить, что хотя спектры хлорированных СКТ и ПФМС заметно отличаются от спектров исходных веществ, полос поглощения, характерных для хлорированных продуктов, нам установить не удалось.

Выводы

Подвергались хлорированию образцы полидиметилсилоксанового каучука и полифенилметилсилоксановой жидкости при одновременном действии γ -излучения Co^{60} . В полидиметилсилоксановый каучук вводили до 63% хлора, реакция протекала за короткое время, однако результаты

хлорирования зависели от качества образца. В полифенилметилсилоксановую жидкость вводили до 59,5% хлора, причем установлено, что в первую очередь в данных условиях хлорируется ароматическое ядро. Реакция хлорирования в обоих случаях проходит при 0°. Исследованы ИК-спектры исходных и конечных продуктов.

Поступила в редакцию
15 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, Успехи химии, 18, 46, 1949; К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, ГОНТИ, М., 1955.
2. H. Gilman, R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1810, 1945; R. H. Kribble, J. R. Elliot, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1811, 1945; J. L. Spreier, J. Amer. Chem. Soc., 73, 825, 1951.
3. Ch. Tamborski, H. W. Post, J. Org. Chem., 17, 1400, 1952.
4. F. Kunde, W. Zimmermann, Chem. Ber., 87, 282, 1954.
5. Г. В. Моцарев, А. Л. Энглин, А. Я. Якубович, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 1, Кремнийорганические мономеры, Тр. конференции, Л., 1958, стр. 142.
6. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 27, 2786, 1957.
7. W. Zimmermann, Chem. Ber., 87, 877, 1954.
8. К. А. Ржендзинская, И. К. Ставицкий, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Тр. конференции, Л., 1958, стр. 83.
9. Р. В. Джагацпаян, В. И. Зеткин, М. П. Максимов, Авт. свид. № 118500 (1957).
10. Р. В. Джагацпаян, В. И. Зеткин, М. Т. Филиппов, Г. В. Моцарев, Н. Г. Корешкова, Авт. свид. № 125564 (1959).
11. N. Wright, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 69, 803, 1947.
12. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 394.
13. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, Ж. физ. химии, 28, 537, 1954.
14. C. W. Joung, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.

GAMMA-RAY INDUCED CHLORINATION OF MONOMERIC AND POLYMERIC ORGANOSILICON COMPOUNDS. I. CHLORINATION OF POLYPHENYLMETHYLSILOXANE LIQUID AND POLYDIMETHYLSILOXANE RUBBER. INFRARED SPECTRA OF THE CHLORINATION PRODUCTS

R. V. Dzhagatspanyan, V. I. Zetkin, G. V. Motsarev, M. T. Filippov

Summary

Specimens of polydimethylsiloxane rubber (SKT) and polyphenylmethylsiloxane liquid (PPMS) were subjected to chlorination under the influence of γ -rays from a Co^{60} source. Chlorine to the extent of 63% was added to SKT. The reaction took place very rapidly, but the results depended upon the quality of the specimen. Chlorine to the amount of 59.5% was added to PPMS, the aromatic ring being the first to undergo attack under the given conditions. In both cases chlorination took place at 0°C. The IR spectra of the reactants and products were investigated.