

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

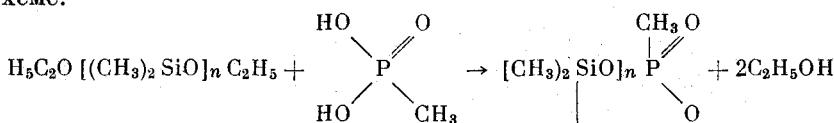
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ДИМЕТИЛЦИКЛОМЕТИЛФОСФИНОКСИСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Л. М. Хананашвили

Реакции полимеризации неорганических циклов, обрамленных органическими группами, представляют большой интерес для изучения процессов образования полимеров с неорганическими главными цепями молекул.

Значительное внимание было уделено полимеризации органоцикло силоксанов, у которых циклы построены из атомов кремния и кислорода. Изучалась полимеризация диметилцикlosилоксанов [1—3] и органоцикlosилоксанов, содержащих, наряду с метильными, другие обрамляющие группы [4].

В данной работе была сделана попытка полимеризации неорганических циклов, содержащих, наряду с кремнием и кислородом, фосфор, и сополимеризации этих циклов с октаметилциклотетрасилоксаном. Синтез диметилциклометилфосфиноксисилоксанов был осуществлен реакцией конденсации α,ω -диэтилоксидиметилсилоксанов с метилфосфиновой кислотой по схеме:

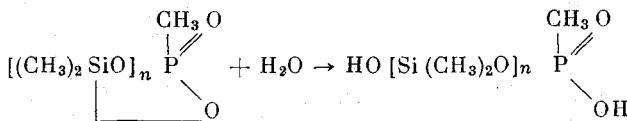


В результате этой реакции были получены первые пять представителей органоциклометилфосфиноксисилоксанов [5]. Полимеризации были подвергнуты два циклических соединения: шестичленный цикл — тетраметилциклометилфосфиноксидисилоксан и восьмичленный цикл — гексаметилциклометилфосфинокситрисилоксан.

Реакцию полимеризации проводили при действии катализаторов кислотно-щелочного типа: серной кислоты, дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты, хлорного олова и едкого кали. Опыты показали, что в присутствии указанных катализаторов происходит только незначительное изменение вязкости растворов реакционной смеси после нагревания при 170° в течение 50 час. Вязкость 10%-ного раствора в толуоле у тетраметилциклометилфосфиноксидисилоксана увеличилась для всех катализаторов только на 11%, а у гексаметилциклометилфосфинокситрисилоксана — на 6%. Эти данные показали, что циклические соединения, содержащие в своем составе, кроме кремния и кислорода, также и фосфор, не полимеризуются в отличие от органоцикlosилоксанов, которые в присутствии серной кислоты полимеризуются при 20°, а в присутствии других катализаторов в описанных условиях полимеризуются за несколько часов с образованием высокомолекулярных соединений.

Была исследована термическая сополимеризация октаметилцикло тетрасилоксана со свежеперегнанным тетраметилцикло(метилфосфинокси)дисилоксаном. Как видно из рис. 1, а, полимеризация протекала медленно и приводила к низкомолекулярным продуктам.

Была исследована совместная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана с тетраметилциклометилфосфиноксидисилоксаном или с тетраметилциклоди(метилфосфинокси)дисилоксаном в присутствии воды в количестве, достаточном для полного гидролитического расщепления диметилциклометилфосфиноксисилоксана, по реакции:



Сополимеризацию проводили при отношении Si : P, равном 6 : 1, 21 : 1, 42 : 1, 101 : 1, 201 : 1, 301 : 1.

Физическое состояние полимера и его молекулярный вес зависят от соотношения метилфосфинокси- и диметилсилоксанных звеньев. При соотношении 6 : 1 и 21 : 1 полученные полимеры при комнатной температуре представляют собой бесцветные, вязкие жидкости, а полимеры, полученные при соотношении 42 : 1, 101 : 1 и 201 : 1 в тех же условиях, представляют собой эластичные продукты. Полимеризация при соотношении Si : P = 301 : 1 протекала крайне медленно: за 510 час. при 150° относительная вязкость 1%-ного раствора продукта реакции изменилась в пределах от 1,038 до 1,089.

В табл. 1 приведены молекулярные веса полученных полимеров. Для полимера 2 молекулярный вес рассчитан по содержанию гидроксильных групп, для остальных полимеров — вискозиметрическим методом по формуле $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$ [6].

На рис. 1, а показана зависимость относительной вязкости 10%-ных растворов полимеров, полученных при соотношении Si : P, равном 21 : 1 и 42 : 1, от продолжительности полимеризации при 100 и 150°.

Таблица 1
Молекулярные веса полимеров

Полимер, №	Отношение Si : P	$[\eta]$	Молекулярный вес	Физическое состояние полимера
1	6 : 1	—	—	Жидкость
2	21 : 1	—	5 370	»
3	42 : 1	0,100	12 590	Эластомер
4	101 : 1	0,202	37 150	»
5	201 : 1	0,448	125 900	»

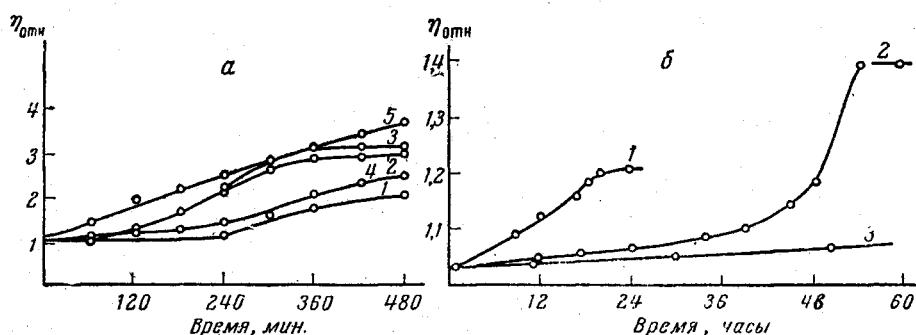


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости раствора полимера от продолжительности полимеризации; а — 10%-ного раствора; б — 1%-ного раствора

а: 1 — термическая сополимеризация при соотношении Si : P = 21 : 1; 2 — полимеризация в присутствии H_2O при отношении Si : P = 21 : 1 и 150°; 3 — полимеризация в присутствии H_2O при отношении Si : P = 42 : 1 и 100°; 4 — полимеризация в присутствии H_2O при отношении Si : P = 42 : 1 и 150°; 5 — полимеризация в присутствии H_2O при отношении Si : P = 42 : 1 и 150°.
б: отношение Si : P: 1 — 101 : 1; 2 — 201 : 1; 3 — 301 : 1

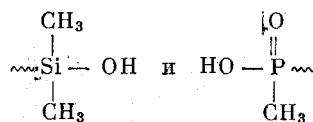
Как видно из рис. 1, а, полимеризация полимера 2 проходит за первые 6 час., после чего вязкость полимера не изменяется. Скорость полимеризации в этом случае мало зависит от температуры. При полимери-

зации полимера с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 42 : 1$ скорость полимеризации зависит от температуры и нарастание вязкости полимера прекращается через несколько десятков часов.

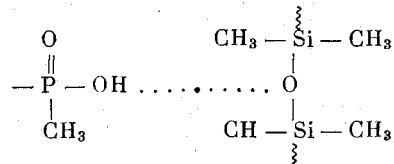
Полимеризацию при соотношении $\text{Si} : \text{P} = 101 : 1$ и $201 : 1$ проводили только при 150° и измеряли относительную вязкость 1%-ного раствора реакционной смеси. Как показывают кривые на рис. 1, б, при соотношении $\text{Si} : \text{P} = 101 : 1$ нарастание вязкости прекращается через 20 час. При отношении $\text{Si} : \text{P} = 201 : 1$ скорость полимеризации падает и нарастание вязкости реакционной массы прекращается через 55 час. Молекулярный вес полученного полимера значительно увеличивается.

Полученные полимеры представляют собой прозрачные, растворимые в органических растворителях вещества. При пребывании в атмосферном воздухе полимеры мутнеют, теряют растворимость и приобретают упругие свойства. Если контакт с воздухом не длителен (30—60 мин.), то при нагревании до 130 — 150° к полимеру возвращаются первоначальные свойства. При более длительном пребывании на воздухе этот процесс носит необратимый характер.

Как известно, связь $\text{Si} — \text{O} — \text{P}$ гидролитически не устойчива и легко разрушается влагой воздуха. При гидролитическом расщеплении связи $\text{Si} — \text{O} — \text{P}$, имеющейся в полимере, образуются две концевые группы



Возможно, что структурирование полимеров объясняется возникновением водородной связи



При наличии в полимерной цепи нескольких метилфосфиновых групп образуется спиральная система. Возникшие межмолекулярные силы очень прочны: они не разрушаются при кипячении полимера в полярных растворителях в течение 30 час.

С целью выяснения природы описанного превращения были сняты ИК-спектры поглощения полимеров, полученных при соотношении $\text{Si} : \text{P} = 6 : 1$ и $21 : 1$, растворенных в четыреххлористом углероде, и этих же полимеров, структурированных и потерявших способность растворяться. На рис. 2, а приведены ИК-спектры полимера с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 6 : 1$ и этого же полимера, потерявшего растворимость. Из сравнения ИК-спектров поглощения видно, что они совпадают в области частот 700 — 1500 cm^{-1} . Отличие состоит лишь в том, что у структурированного полимера появляется полоса поглощения с частотой около 1500 — 1700 cm^{-1} .

На рис. 2, б приведены ИК-спектры поглощения структурированных полимеров, полученных при отношении $\text{Si} : \text{P} = 6 : 1$ и $21 : 1$. Из сравнения этих спектров видно, что полоса поглощения с частотой 1600 — 1700 cm^{-1} увеличивается с увеличением содержания фосфора. Можно предположить, что эти изменения в ИК-спектрах поглощения связаны с изменением структуры полимеров из линейной в пространственную, сопровождающуюся потерей растворимости.

Был изучен термический распад полимера 5, полученного при соотношении $\text{Si} : \text{P} = 201 : 1$, при 200 и 300° в течение 10 час. Одновременно, для сравнения, такому же термическому воздействию подвергался стан-

дартный диметилсилоxановый каучук. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

При 200° кривые зависимости потери в весе от температуры для диметилсилоxанового каучука и полимера 5 идут почти параллельно, однако потеря в весе у полимера 5 на 1—1,5% больше. При 300° максимальное различие в потере веса составляет 7%, однако через 10 час. потеря в весе полимера с отношением $\text{Si} : \text{P} = 201 : 1$ и диметилсилоxанового каучука становится одинаковой и составляет 30%.

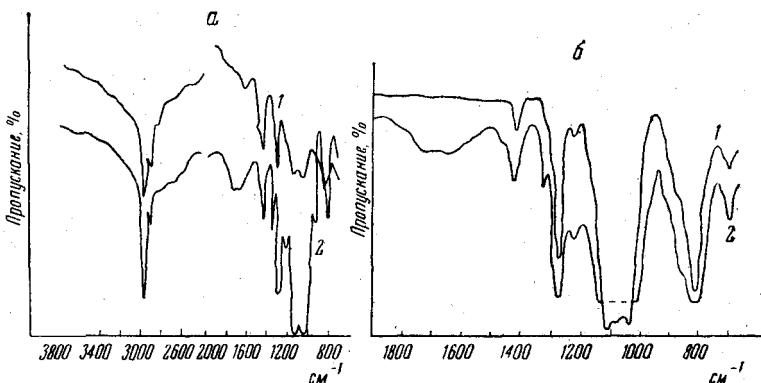


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: а — структурированных полимеров; б — полимера с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 6 : 1$;

а: 1 — полимер с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 6 : 1$; 2 — полимер с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 21 : 1$;
б: 1 — полимер, растворенный в CCl_4 ; 2 — структурированный, потерявший растворимость полимер.

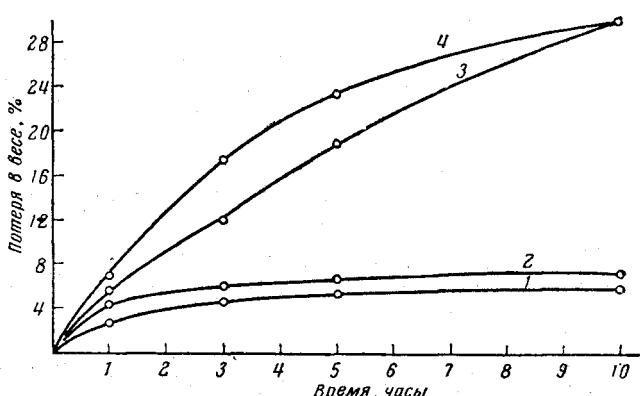


Рис. 3. Зависимость потери веса полимера от температуры:

1 — диметилсилоxановый каучук, 200° ; 2 — полимер с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 201 : 1$, 200° ; 3 — диметилсилоxановый каучук, 300° ; 4 — полимер с соотношением $\text{Si} : \text{P} = 201 : 1$, 300° .

влияние фосфора на свойства резин. В табл. 2 показано изменение механических свойств резин в зависимости от содержания фосфора. Для сравнения в тех же условиях были приготовлены образцы резин из диметилсилоxанового каучука.

При содержании фосфора в диметилсилоxановом каучуке 0,02—0,03% наблюдается повышение прочности и увеличение удлинения резин. Образцы, полученные при опыте 1, были подвергнуты тепловому старению на воздухе при температуре 200° .

Данные об образцах 1 и 3 (опыт 1) приведены в табл. 3.

Прочность резины, содержащей фосфор, с течением времени снижается, однако остается все же выше прочности резины, приготовленной

в тех же условиях из диметилсилоксанового каучука. Удлинение за первые 12 часов резко падает, но с течением времени оно увеличивается и становится примерно равным удлинению резин, полученных на основе диметилсилоксанового каучука.

Таблица 2
Механические свойства резин

№№ опыта и образца	Содержание Р, вес. %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
1, 1	—	28,5	300	4
2	0,013	39,4	300	4
3	0,032	47,7	450	4
4	0,065	35,9	400	4
5	0,098	19,2	90	4
11, 6	—	45,6	325	4
7	0,020	53,5	425	4
8	0,050	32,9	512	4
9	0,100	31,3	463	4

Таблица 3
Старение резин

Показатели резин	Время старения, часы							
	0		12		60		180	
	Номера образцов							
	1	3	1	3	1	3	1	3
Прочность на разрыв, кГ/см ²	28,5	47,7	33,8	46,1	34,4	41,2	30,4	43,0
Относительное удлинение, %	300	450	300	225	300	250	267	275

Выводы

1. Изучена полимеризация диметилциклометилфосфиноксисилоксанов при действии катализаторов кислотно-щелочного типа и найдено, что эти соединения, в отличие от диметилцикlosилоксанов, полимеризуются очень плохо.

2. Изучена сополимеризация октаметилциклотетрасилоксана с диметилциклометилфосфиноксисилоксанами и найдено, что молекулярный вес возрастает с увеличением содержания кремния в полимере. Найдено, что полученные полимеры при пребывании на воздухе структурируются с потерей растворимости.

3. Впервые получены резины, содержащие в цепи диметилсилокснового полимера фосфор. Найдено, что при содержании фосфора 0,02–0,03% прочность на разрыв и относительное удлинение возрастают.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

- W. Patnode, O. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 358, 1946.
- K. Koizima, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **76**, 1205, 1955.
- A. N. Грубер, М. С. Мухина, Высокомолек. соед., **3**, 84, 1961.
- К. А. Андрианов, С. Е. Якушина, Высокомолек. соед., **1**, 613, 1959.

5. К. А. А н д р и а н о в, Т. В. В а с и л ъ е в а, Л. М. Х а н а н а ш в и л и,
Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1062.
6. А. Я. К о р о л е в, К. А. А н д р и а н о в, Л. С. У т е ш е в а, Т. Е. В ве-
денская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.

POLYMERIZATION OF DIMETHYLCYCLOMETHYLPHOSPHINOXYSILOXANES

K. A. Andrianov, T. V. Vasileva, L. M. Khananashvili

S u m m a r y

It has been found that in contrast to dimethylsiloxanes dimethylcyclomethylphosphinoxy siloxanes polymerize very poorly in the presence of acid — base catalysts. A study of the copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with dimethylcyclomethylphosphinoxy siloxanes in the presence of water in amounts sufficient for the hydrolysis of dimethylcyclomethylphosphinoxy siloxane showed that the molecular weight increases with increase in silicon content. On standing in air the resultant polymers structurize with corresponding loss in solubility.