

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

vi 2

УПК 678.01:54+678.84

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА НА СИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ. II

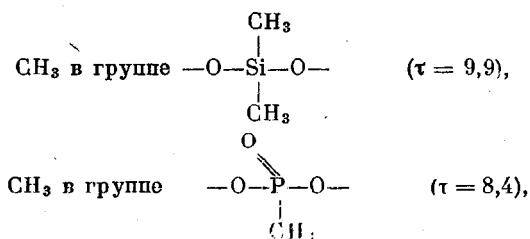
В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган

Как указывалось в нашем первом сообщении [1], взаимодействие кислородных соединений пятивалентного фосфора с α , ω -дигидроксидиметилсилоксанами при комнатной температуре приводит к образованию координационного фосфорсилоксанового соединения, которое активирует поликонденсацию с выделением воды и образованием силоксановых связей. При хранении координационного фосфорсилоксанового эластомера на воздухе молекулярный вес его все время медленно увеличивается, полимер со временем теряет растворимость и в нем после длительного хранения на воздухе качественно обнаруживается наличие формальдегида.

Это дает основание предполагать, что вторичным актом взаимодействия кислородных соединений фосфора и а, ω -дигидроксидиметилсилоксанов является активация окисления органических радикалов, обрамляющих атомы кремния и фосфора. Для доказательства этого предположения был синтезирован фосфорсилоксановый полимер взаимодействием а, ω -дигидроксидиметилсилоксанов с 5 мол. % метилфосфиновой кислоты при комнатной температуре. Образцы этого полимера хранились под аргоном и на воздухе и были тщательно изучены методами ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

На рис. 1, а представлен ИК-спектр поглощения фосфорсилоксанового полимера, длительное время хранившегося под аргоном. Поглощение в области 1320 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\equiv\text{P}-\text{CH}_3$ [2].

При хранении полимера на воздухе максимум поглощения в области 1320 см⁻¹ уменьшается и после длительного пребывания полимера на воздухе (~6 мес.) исчезает полностью (см. рис. 1, б). Об исчезновении связи $\equiv P-\text{CH}_3$ в процессе хранения фосфорсилоксанового полимера на воздухе свидетельствуют также ЯМР-спектры. Рис. 2, а представляет ЯМР-спектр 15 %-ного раствора фосфорсилоксанового полимера в четыреххлористом углероде, хранившегося под аргоном. Рис. 2, б представляет ЯМР-спектр 15 %-ного раствора этого же полимера, но после длительного хранения на воздухе. В фосфорсилоксановом полимере, хранившемся под аргоном (рис. 2, а), обнаружены протоны двух типов:



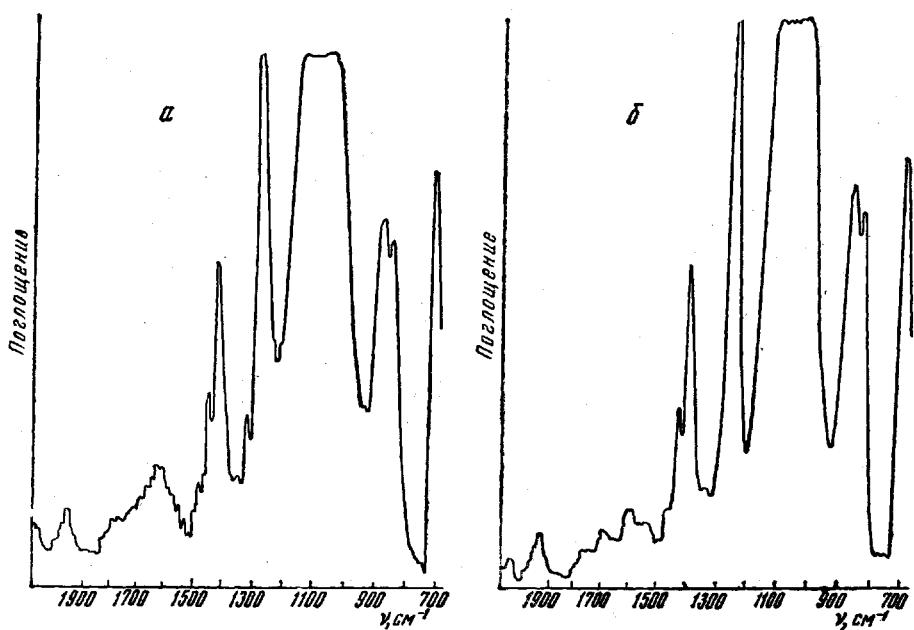


Рис. 1. ИК-спектр поглощения фосфорсилоксального полимера, полученного взаимодействием α,ω -дигидроксидиметилсилоксанов с 5 мол. % метилфосфиновой кислоты: а — хранившегося под аргоном, б — после длительного хранения на воздухе (спектры сняты в абсолютном четыреххлористом углероде)

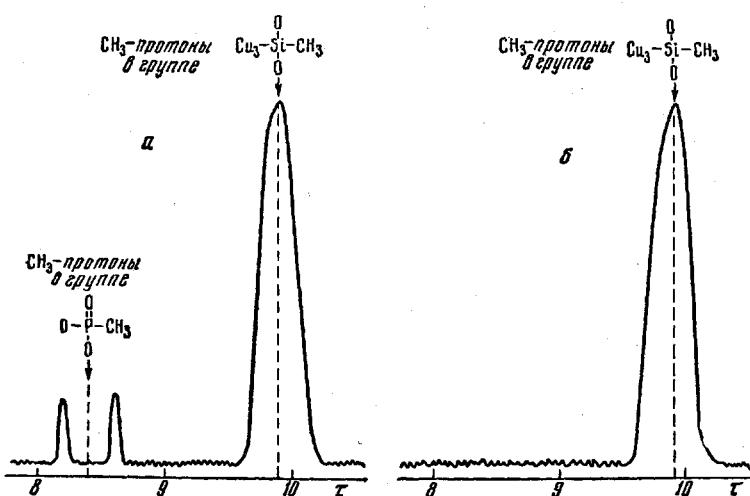
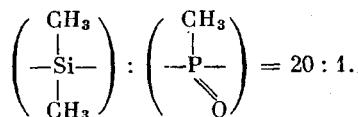
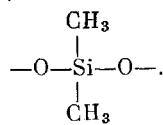


Рис. 2. ЯМР-спектр фосфорсилоксанового полимера, полученного взаимодействием, α,ω -дигидроксидиметилсилоксанов с 5 мол. % метилфосфиновой кислоты: а — хранившегося под аргоном, б — длительное время хранившегося на воздухе (в четыреххлористом углероде)

причем отношение интенсивностей этих сигналов составляет 40, что соответствует заданному соотношению



В фосфорсилоксановом полимере, хранившемся длительное время на воздухе, обнаружены протоны только одного типа (рис. 2, б)



Из приведенных данных следует, что под действием кислорода в фосфорсилоксановом полимере при комнатной температуре происходит расщепление связи $\equiv \text{P}-\text{CH}_3$.

Раньше уже указывалось, что формальдегид качественно обнаруживается и у полимера, полученного взаимодействием α , ω -дигидроксидиметилсилоксанов с ортофосфорной кислотой после длительного хранения его на воздухе.

С целью доказательства окисления метильных радикалов, обрамляющих атом кремния, мы изучали кинетику поглощения кислорода фосфорсилоксановыми полимерами, полученными взаимодействием α , ω -дигидроксидиметилсилоксанов с трифенилfosфатом и ортофосфорной кислотой при комнатной температуре.

Поглощение кислорода производилось на установке, аналогичной описанной в литературе [3]. Для улавливания летучих продуктов использовали систему поглощения из прокаленной окиси алюминия, цеолита и твердой щелочи. Через каждые 12 час. окислительную систему эвакуировали и заполняли свежим кислородом.

Навеску полимера

(~ 2 г) равномерно распределяли на стеклянном каркасе с толщиной пленки ~ 2 мм. Измерение поглощенного кислорода производили в микробюrette при помощи высокочувствительного манометра. На рис. 3 представлена кинетика поглощения кислорода фосфорсилоксанового полимера при 60° (кривая 1). Как видно из рис. 3 (кривая 2), диметилсилоксановый полимер в этих условиях не окисляется. Изучение процесса окисления на установке, не снабженной системой для улавливания летучих продуктов, выделяющихся в результате взаимодействия полимера с кислородом, дает возможность измерять разность объемов (Δv) поглощенного кислорода и выделившихся продуктов окисления.

В первые 10 час. количество поглощенного кислорода фосфорсилоксановым полимером при 60° превышает в объемных единицах количество выделившихся продуктов окисления ($\Delta v = +0,6$ мм), затем в течение 6 час. Δv остается равной нулю, и при последующем окислении разность объемов поглощенного кислорода и выделившихся продуктов окисления

становится все увеличивающейся отрицательной величиной (в течение 6 час $\Delta v = -1 \text{ мл}$).

Этот факт дает основание предполагать, что в начальной стадии окисления кислород в основном идет на образование перекисных соединений, наличие которых подтверждается положительной качественной реакцией с раствором КЖ [4]. Из рис. 3 (кривая 1) видно, что скорость поглощения кислорода фосфорсилоксановым полимером относительно мала, что, по-видимому, связано с явлениями диффузии. С целью исключения влияния диффузии на процесс окисления, в дальнейшем кинетику поглощения кислорода изучали в тонкой полимерной пленке ($\sim 6-8 \mu$) по методике и на установке, аналогичным описанным в литературе [5].

Из рис. 4 следует, что у полимера, полученного взаимодействием силоксандиолов с ортофосфорной кислотой ($P : Si = 1 : 300$), поглощение кислорода происходит несколько интенсивнее по сравнению с полимером, полученным взаимодействием силоксандиолов с трифенилфосфатом ($P : Si = 1 : 230$) (ср. кривые 1 и 2). Скорость поглощения кислорода при 100° в 2 раза больше, чем при 60° (ср. кривые 1 и 3).

Введение в силоксандиолы наряду с кислородными производными фосфора сильных электронодонорных реагентов $\left(\begin{array}{c} H_2N-C=O \\ | \\ H \end{array} \right)$, $(CH_3)_2N-C=O$ приводит к подав-

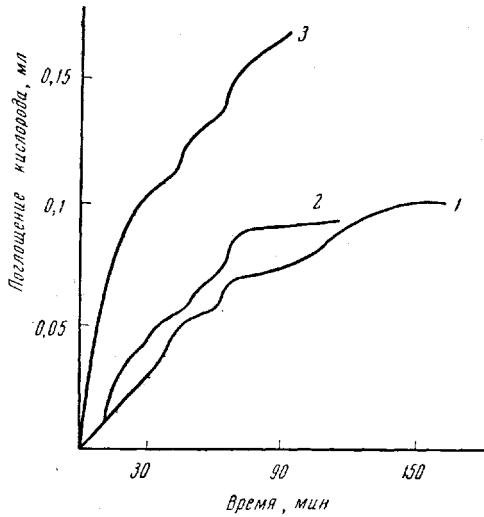


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода тонкой полимерной пленкой ($6-8 \mu$):

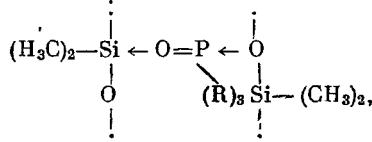
1 — поглощение кислорода фосфорсилоксановым полимером, полученным взаимодействием α, ω -дигидроксидиметилсилоксанов с трифенилфосфатом ($P : Si = 1 : 230$), при 60° . Навеска 0,004 г; 2 — поглощение кислорода фосфорсилоксановым полимером, полученным взаимодействием α, ω -дигидроксидиметилсилоксанов с ортофосфорной кислотой ($P : Si = 1 : 300$), при 60° . Навеска 0,0049 г; 3 — поглощение кислорода фосфорсилоксановым полимером, полученным взаимодействием α, ω -дигидроксидиметилсилоксанов с трифенилфосфатом ($P : Si = 1 : 230$), при 100° . Навеска 0,0036 г.

лению процесса окисления, что подтверждает роль первичного акта координации. Таким образом, установлено, что взаимодействие α, ω -дигидроксидиметилсилоксанов с кислородными производными фосфора после образования координационного фосфорсилоксанового полимера сопровождается процессом окисления органических радикалов, обрамляющих атомы кремния и фосфора, кислородом при низких температурах.

Окисление метильных радикалов в фосфорсилоксановых полимерах можно объяснить активацией связи $\equiv Si—CH_3$ за счет координации атомов кремния и фосфора с оксидным и силоксановым кислородом.

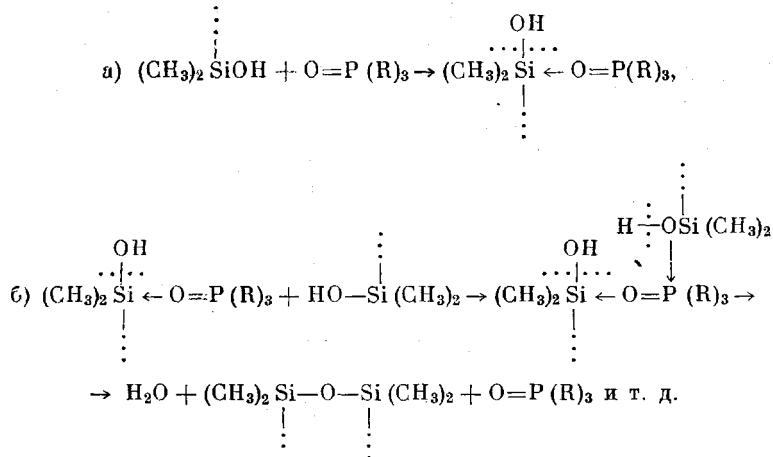
Характер взаимодействия α, ω -дигидроксидиметилсилоксанов с кислородными производными фосфора можно представить следующей схемой.

1) Образование координационных фосфорсилоксановых полимеров:



где $R = OH, C_6H_5, OC_6H_5, OCH_2C_6F_5$ и т. п.

2. Конденсация координационных фосфорсилоксановых полимеров:



3) Окисление фосфорсилоксановых полимеров *.

Экспериментальная часть

В колбу, снабженную мешалкой, загружали рассчитанные количества а,ω-дигидроксидиметилсилоксанов со средним мол. весом 28 000 и кислородных соединений фосфора (ортогофосфорная кислота **, либо метилфосфиновая, либо трифенилфосфат). Реакцию проводили при комнатной температуре в токе аргона при перемешивании в течение 6 ч., после чего мешалку выключали и полимер хранили в зависимости от поставленной цели под аргоном или на воздухе. Через определенные промежутки времени отбирали пробы для определения молекулярного веса фосфорсилоксанового полимера, изучали ИК-спектры и сигналы ЯМР. Кинетику поглощения кислорода фосфорсилоксановыми полимерами изучали на приборе, специально сконструированном для этой цели ***. Схема прибора описана в литературе [5].

Навеску 0,003—0,004 г готовили методом многократного погружения стеклянного каркаса в 2%-ный раствор фосфорсилоксанового полимера в бензоле с последующим удалением растворителя в вакууме. При этом толщина цепочки составляла 6—8 м. Окисление осуществляли кислородом, выделяющимся в результате электролиза 50%-ного раствора KOH.

В случае отсутствия поглощения кислорода полимерной пленкой в реакционном термостатированном сосуде создавалось избыточное давление, вытесняющее раствор щелочи из капилляра, вследствие чего электрическая цепь размыкалась. Количество поглощенного кислорода автоматически измерялось самозаписывающим прибором.

Выводы

1. Установлено, что наличие координации между α , ω -дигидроксиде-
тилсилоксанами и кислородными соединениями пятивалентного фосфора
активирует окисление метильных радикалов, обрамляющих атомы крем-
ния и фосфора, кислородом при низких температурах.
 2. Получены предварительные данные о кинетике окисления координа-
ционных фосфорсилоксановых полимеров.
 3. Предложен вероятный механизм взаимодействия α , ω -дигидрокси-
диметилсилоксанов под влиянием кислородных производных фосфора в
присутствии кислорода при низких температурах.

Научно-исследовательский институт синтетического каучука

Поступила в редакцию
20 IV 1964

* Механизм окисления выясняется.

** Применяли 88%-ную кислоту.

*** Авторы выражают глубокую благодарность А. П. Иванову и К. Б. Пиотровскому за оказанную помощь при изучении кинетики поглощения кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган, Ю. А. Львов, Высокомолек. соед., 7, 163, 1965.
2. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд. ин. лит., 1961.
3. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, М., 1957, стр. 250.
4. К. Бауэр, Анализ органических соединений, Изд. ин. лит., 1953.
5. З. Н. Тарасова, И. И. Эйтингон, Л. Г. Сенаторская, Т. В. Федорова, А. М. Снисаренко, Г. И. Андронова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 5, 892, 1963.

EFFECT OF OXYGENATED PHOSPHORUS COMPOUNDS ON SILICONES. II

V. D. Lobkov, A. L. Klebanskii, E. V. Kogan

S u m m a r y

It has been found that coordination between α,ω -dihydroxydimethylsiloxanes and oxygen compounds of pentavalent phosphorus activate the low temperature oxygen oxidation of methyl radicals framing the silicon and phosphorus atoms. Preliminary data on the oxidation kinetics of phosphorosiloxane coordination polymers have been obtained. A probable mechanism for the low-temperature reaction of α,ω -dihydroxydimethylsiloxanes with oxygen in the presence of oxygen-containing phosphorus compounds has been proposed.
