

УДК 678.01:54+678.84

**О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНДИОЛОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ**

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

Борсилоксановые эластомеры, впервые описанные Виком [1], были синтезированы конденсацией низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой при 120° . Полученные таким способом гидролитически нестойкие полимеры при вулканизации под действием перекисей давали стойкие к гидролизу резины с хорошими диэлектрическими свойствами, обладающие высокой аутогезией при комнатной температуре. Свойства резины на основе борсилоксановых полимеров представляют большой практический интерес. Однако до настоящего времени механизм взаимодействия полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой остается далеко не изученным. Вик и другие авторы считают, что конденсация полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой происходит при нагревании.

Нами показано, что поликонденсация низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов под влиянием борной кислоты имеет место уже при комнатной температуре. Так, при взаимодействии полидиметилсилоксандиолов (мол. вес 28 000) с борной кислотой в молярном соотношении $B : Si = 1 : 100$ уже при 20° выделяется вода. Из рис. 1 видно, что ИК-спектр указанного борсилоксанового полимера имеет максимум поглощения в области 1600 см^{-1} . У исходных полидиметилсилоксандиолов поглощение в этой области отсутствует. Можно было предположить, что появление нового максимума поглощения связано с выделением воды в результате процесса поликонденсации с образованием $B - O - Si$ -связей. Действительно, ИК-спектр воды (в полиэтиленовой пленке между пластинаами KBr) имеет полосу поглощения в области 1600 см^{-1} * (рис. 2). У полиэтиленовой пленки поглощение в этой области отсутствует. Таким образом, взаимодействие низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой уже при комнатной температуре сопровождается процессом поликонденсации с выделением воды и образованием борсилоксановых связей. Максимум поглощения в области 1340 см^{-1} (рис. 1) соответствует валентным колебаниям связи $B - O - Si$ [2]. По-видимому, явление поликонденсации полидиметилсилоксандиолов при комнатной температуре объясняется образованием активного координационного комплекса между силанольными группами и борной кислотой.

Известно, что $B - O - Si$ -связь гидролитически нестойка. Однако стойкость к гидролизу борсилоксанового полимера при хранении на воздухе увеличивается. Молекулярный вес полимера, полученного взаимодействием низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой в молярном соотношении $B : Si = 1 : 100$ и хранившегося на воздухе в течение 10 суток, составляет 350 000. При определении молекулярного веса делалось допущение, что формула Барри [3], выведенная для диметилсилоксанового полимера, применима и для борсилоксанового каучука; учитывая малое содержание бора в последнем.

* ИК-спектр воды определял Ю. А. Львов.

При длительном хранении на воздухе борсилоксановый полимер становится нерастворимым в обычных растворителях. Так, полимер, хранившийся на воздухе в течение 8 месяцев, не растворяется в хлороформе, а лишь набухает в нем (у свежеприготовленного полимера растворимость полная). При этом в каучуке обнаруживаются формальдегид (взаимодействием с резорцином [4]) и перекисные соединения (взаимодействием с раствором КJ [5]). По-видимому, в процессе поликонденсации и окисле-

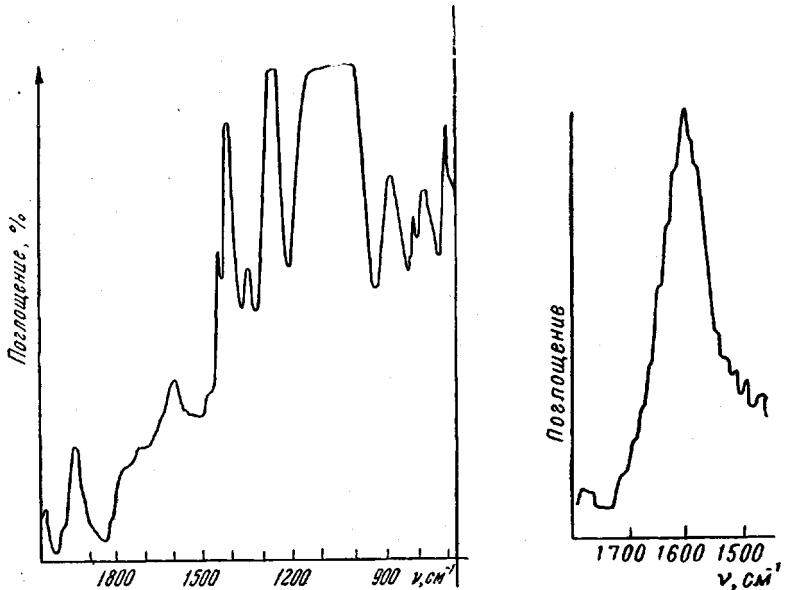


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектр борсилоксанового полимера, полученного взаимодействием низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой в молярном соотношении В : Si — 1 : 100 при комнатной температуре

Рис. 2. ИК-спектр воды (в полиэтиленовой пленке)

ния полидиметилсилоксандиолов при комнатной температуре под влиянием борной кислоты образуются также и силоксановые связи.

Для доказательства окисления метильных радикалов, обрамляющих атомы кремния, мы изучали кинетику поглощения кислорода борсилоксановыми полимерами, полученными взаимодействием полидиметилсилоксандиолов с борной кислотой при комнатной температуре в среде аргона. Поглощение кислорода изучали по методике и на установке, аналогичным описанным в литературе [6].

Для улавливания летучих соединений использовали систему из цеолита, прокаленной окиси алюминия и твердой щелочи. Через каждые 6 час. окислительную систему эвакуировали и заполняли свежим кислородом. Поглощение кислорода фиксировали при помощи высокочувствительного манометра (Гюйгенса). Навеску полимера 4 г равномерно распределяли на стеклянном каркасе с толщиной полимерного слоя ~ 3 мм. Из рис. 3 видно, что борсилоксановый полимер, содержащий 4 мол. % борной кислоты, при 50° поглощает кислород со скоростью 0,2–0,3 мл/час (кривая 1).

В аналогичных условиях исходные полидиметилсилоксандиолы не поглощают кислорода (рис. 3, кривая 1). Однако при добавке к последним борной кислоты тотчас же начинается поглощение кислорода уже при комнатной температуре. В случае введения в полидиметилсилоксандиолы таких соединений, как формамид, трибутиламин и т. п. (сильные электро-

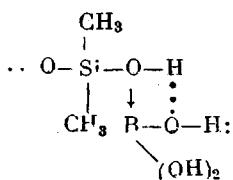
нодонорные реагенты), равно как и трибутилфосфата, не происходит ни окисления, ни роста вязкости.

Необходимо указать, что циклические диметилсилоаны под влиянием борной кислоты не окисляются.

Таким образом, образование координационного борсилоксанового соединения активирует процесс поликонденсации полидиметилсилоандиолов с выделением воды и окисление кислородом метильных радикалов, обрамляющих атомы кремния, при низких температурах.

Механизм окисления полидиметилсилоандиолов под влиянием борной кислоты можно представить следующей схемой.

а) Образование координационного борсилоксанового соединения за счет электрофильного атома бора, имеющего свободную p -орбиту, и силанольного кислорода, обладающего свободными электронными парами. При этом, очевидно, имеет место образование также водородной связи



Это подтверждается отсутствием поглощения кислорода при введении в полимер трибутилфосфата, способного образовывать с силанолами, по-видимому, более сильные водородные связи, чем борная кислота, и таким образом, разрушающего активный комплекс. Окисление не происходит и в присутствии сильного электрondonорного реагента, который также разрушает активный комплекс.

б) В активном борсилоксановом комплексе в результате смещения электронной плотности от атома кремния, имеющего вакантную $3d$ -орбиту, ослабляется связь $\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$. По-видимому, молекулярный кислород внедряется по связи $\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$ с образованием перекисных соединений $\equiv \text{Si}-\text{OOCH}_3$, распад которых (медленно при комнатной температуре и быстро при 170°) приводит к выделению формальдегида и образованию силанольных групп.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии показано, что при взаимодействии низкомолекулярных полидиметилсилоандиолов с борной кислотой происходит выделение воды уже при комнатной температуре.

2. Впервые установлено, что наличие координационной связи между полидиметилсилоандиолами и борной кислотой активирует окисление кислородом метильных радикалов, обрамляющих атомы кремния, при низких температурах.

3. Предложен вероятный механизм взаимодействия полидиметилсилоандиолов с кислородом под влиянием борной кислоты при низких температурах.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
12 X 1964

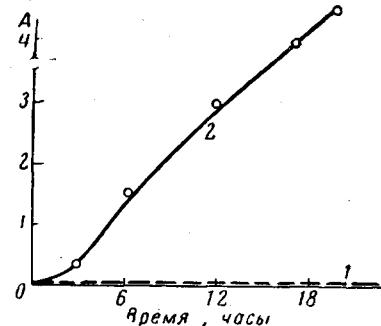


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода при 50° : 1 — низкомолекулярными полидиметилсилоандиолами, 2 — координационным борсилоксановым полимером, полученным взаимодействием низкомолекулярных полидиметилсилоандиолов с 4 мол.% борной кислоты.

Навеска 4 г, толщина полимерного слоя ~ 3 мм. А — количество поглощенного кислорода, мл

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wick, *Kunststoffe*, **50**, 51, 1960.
 2. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Изд. иностр. лит., 1961.
 3. A. J. Vagg, *J. Appl. Phys.*, **17**, 12, 1946.
 4. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1959.
 5. К. Баур, Анализ органических соединений, Изд. иностр. лит., 1953.
 6. А. С. Кузьмичий, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зубов, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, М., 1957, стр. 250.
-

REACTIONS OF POLYDIMETHYLSILOXANES INDUCED BY BORIC ACID

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

Summary

The interaction of low-molecular polydimethylsiloxanediols with boric acid at room temperature has been investigated. It has been shown by IR spectroscopy that already at room temperature polycondensation of the polydimethylsiloxanediols with elimination of water and the formation of boronsiloxane bonds occurs. For the first time it has been established that the coordination complex formed by boric acid with polydimethylsiloxanediols activates the low temperature oxygen oxidation of methyl radicals surrounding the silicon atom. A mechanism for the oxidation reaction has been suggested involving an intermediate coordination compound of the silanol group with boric acid.
