

УДК 678.84:678.01:54

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА
НА СИЛОКСАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ. III

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

Ранее нами было показано, что при взаимодействии низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов с кислородными производными фосфора [1, 2] или борной кислотой [3, 4] при комнатной температуре происходит образование координационных гетеросилоксановых полимеров, которые подвергаются дальнейшим превращениям, например, реакциям поликонденсации, с образованием силоксановых и гетеросилоксановых связей. Было найдено, что в отличие от кислот пятивалентного фосфора эфиры фосфорной кислоты, либо окиси фосфинов (трибутилфосфат, трифенилфосфат, окись трифенилфосфина) при длительном взаимодействии с полидиметилсилоксандиолами ($P : Si = 1 : 200$) в среде инертного газа не вызывают повышения вязкости *.

Было показано, что кислородные производные фосфора образуют координационные связи с силоксанами, содержащими силанольные группы. Циклосилоксаны, или линейные силоксаны, не содержащие силанольных групп, не образуют координационных связей [2].

Для более полного выяснения характера взаимодействия фосфорных кислот с полидиметилсилоксандиолами и роли координационных связей было изучено влияние электронодонорных реагентов при их добавке к фосфорсилоксановым полимерам.

С этой целью были получены высоковязкие полимеры из низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов (ПДСД) под влиянием фосфорных кислот, и к ним были добавлены в качестве электронодонорных реагентов трибутиламин и трибутилфосфат. Изменение вязкости реакционной массы определяли по ходу процесса при помощи ротационного вискозиметра. Характер изменения вязкости под влиянием этих реагентов представлен на рис. 1. На первом участке имеет место рост вязкости ПДСД под влиянием ортофосфорной кислоты. При добавке же трибутиламина и трибутилфосфата происходит быстрое падение вязкости, что, по-видимому, связано с распадом образовавшегося полимера.

Таким образом, фосфорсилоксановые полимеры претерпевают деструкцию либо под влиянием реагента, содержащего сильные электронодонорные группы, либо под влиянием трибутилфосфата. Влияние последнего, как мы предположили, связано с его способностью к образованию прочных водородных связей с силоксандиолами. Для подтверждения этого предположения были изучены ИК-спектры продуктов взаимодействия кремнийорганических соединений с трибутилфосфатом. В качестве моделей были взяты *трист-(3,3,3-трифтормпропил)* силанол, в котором водород-

* Ранее найденное влияние трифенилфосфата на повышение вязкости было вызвано наличием незначительных примесей фенилфосфорной и дифенилфосфорной кислот.

ные атомы особенно активны вследствие смещения электронной плотности к сильно электроотрицательным радикалам, и октаметилтрисилоксан, не содержащий активного водорода. Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в ИК-спектре смеси октаметилтрисилоксана и трибутилфосфата в области 3300—3700 cm^{-1} (соответствующей водородной связи) отсутствует полоса поглощения. Трис-(3,3,3,-трифтормпропил)силанол образует водородные связи (3450 cm^{-1}), которые находятся

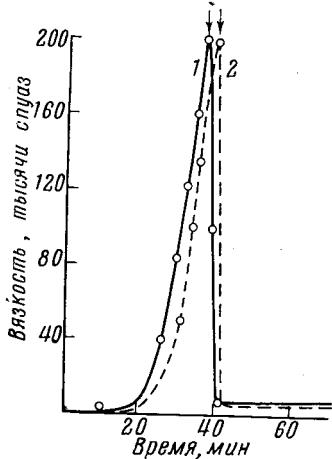


Рис. 1

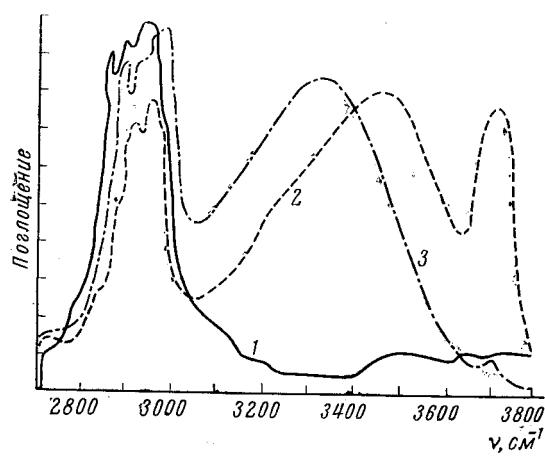


Рис. 2

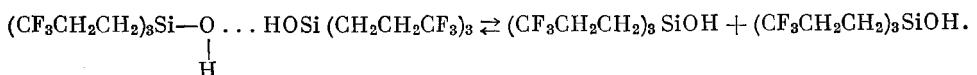
Рис. 1. Деструкция фосфорсилоксанового полимера, полученного взаимодействием ПДСД (мол. вес. 28 000) с ортофосфорной кислотой ($\text{P} : \text{Si} = 1 : 50$), при 20° под влиянием:

1 — трибутилфосфата $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2 : 1]$; 2 — трибутиламина ($\text{N} : \text{P} = 2 : 1$)

Рис. 2. ИК-спектр поглощения:

1 — смеси октаметилтрисилоксана и трибутилфосфата, толщина кюветы 0,06 мм; 2 — трист-(3,3,3-трифтормпропил)силанола; 3 — продукта взаимодействия трист-(3,3,3-трифтормпропил)силанола с трибутилфосфатом в эквимолекулярном соотношении

в равновесии со свободными силанольными группами (3700 cm^{-1}), что можно представить схематично так:



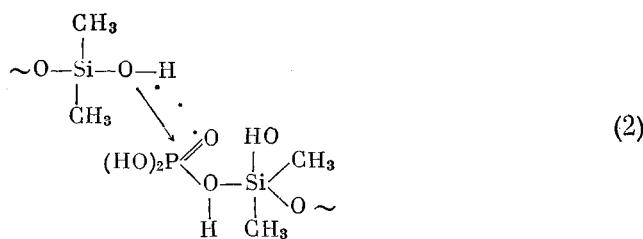
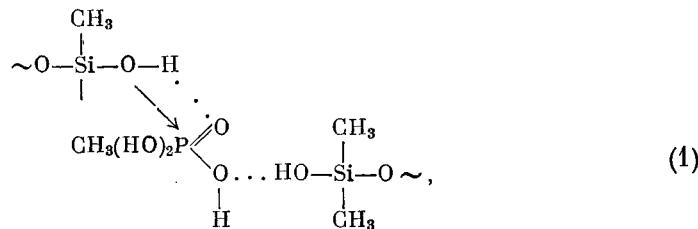
Однако при добавлении к этому силанолу трибутилфосфата свободная гидроксильная группа почти исчезает, а величина сдвига валентных колебаний гидроксила составляет 370 cm^{-1} , что указывает на образование сильной водородной связи ($\sim 10 \text{ ккал/моль}$). Аналогично было показано, что в ИК-спектрах продукта взаимодействия низкомолекулярных ПДСД с трибутилфосфатом в области 3350 cm^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, указывающая на образование прочной водородной связи, в то время как последняя отсутствует у индивидуальных ПДСД. Эти данные показывают, что первым актом взаимодействия силоксандиолов с кислородными производными пятивалентного фосфора является образование водородной связи.

Повышение вязкости ПДСД под влиянием фосфорных кислот объясняется межмолекулярной поликоординацией. Это подтверждается тем, что в присутствии сильных электронодонорных реагентов вязкость полимера не растет, а при их прибавлении к уже вязкому фосфорсилоксановому полимеру последняя резко падает (см. рис. 1).

В разбавленных растворах (бензол, CCl_4 и др.) повышение вязкости не наблюдается. Это, по-видимому, вызвало распадом координационных

связей вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия под влиянием растворителя. Аналогичное явление было установлено для поликоординационных полимеров бис- β -дикетонов с бериллием [5].

На основе приведенных в предыдущих сообщениях и в этой работе данных можно представить следующий механизм взаимодействия низкомолекулярных ПДСД с фосфорными кислотами:



По-видимому, и другие гидроксильные группы участвуют в образовании водородных и координационных связей. Было найдено, что под влиянием фосфорных кислот в координационных полимерах протекают два равновесных процесса: поликонденсация и деструкция. С увеличением мольной доли фенилфосфорной кислоты в полимере равновесный молекулярный вес падает.

При взаимодействии ПДСД (мол. вес. 28 000) с фенилфосфорной кислотой в токе аргона при 20° получены следующие данные:

Мольное соотношение	P : Si	1 : 1000	1 : 600	1 : 500	1 : 300	1 : 200
Мол. вес, определенный		400 000	250 000	100 000	50 000	28 000

вискозиметрически в толуоле

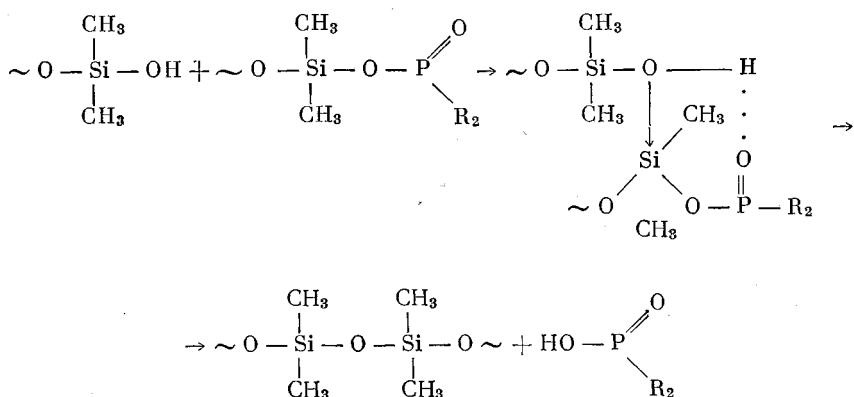
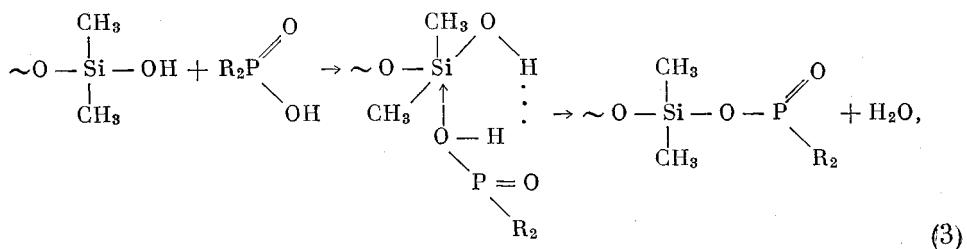
Для изучения влияния заместителей у атома фосфора в фосфорных кислотах, определяющих их ионизацию и активность, был проведен ряд

**Взаимодействие низкомолекулярных ПДСД (мол. вес 28 000)
с различными производными фосфорной кислоты при 20° в токе
аргона**

Фосфорсодержащая кислота	Мольное соотношение P : Si	Мол. вес, определенный вискозиметрически в толуоле
Метилфосфиновая	1:300	120 000
Ортофосфорная	1:300	75 000
Фенилфосфорная	1:300	55 000
Триметилсилилфосфорная	1:300	28 000
То же	1:500	28 000

опытов по изучению взаимодействия низкомолекулярных ПДСД с фосфорными кислотами и с различными заместителями (см. таблицу).

На основе проведенного исследования можно предложить уточненный механизм низкотемпературной поликонденсации



и т. д.

В случае же триметилсилфосфорной кислоты, по-видимому, образуется стабильный координационный комплекс, не активирующий процесса поликонденсации.

Как следует из таблицы, триметилсилфосфорная кислота в отличие от других кислот не активирует низкотемпературную поликонденсацию

ПДСД, хотя вызывает рост вязкости последних в результате образования координационных связей в начальной стадии, однако затем происходит падение вязкости, вызванное деструкцией (рис. 3). Это подтверждает наличие конкуренции двух процессов: роста полимера и его деструкции.

При большем мольном содержании триметилсилфосфорной кислоты (рис. 3, кривая 1) происходит и более интенсивная деструкция фосфорсилоксанового полимера, причем в течение 110 час. вязкость полимера значительно уменьшилась по

Рис. 3. Деструкция фосфорсилоксанового полимера под влиянием триметилсилфосфорной кислоты при 20°:

1 — P : Si = 1 : 25; 2 — P : Si = 1 : 50

сравнению с исходными полидиметилсилоксандиолами (350 спуз), что однозначно говорит о деструкции силоксановых связей.

Было найдено, что процесс поликонденсации, равно как и рост вязкости полимера, не имеет места в присутствии трибутиламина, трибутилфосфата и ацетонитрила.

Экспериментальная часть

Взаимодействие низкомолекулярных ПДСД с кислородными производными фосфора проводили при 20° в стеклянном термостатированном стакане, емкостью 50 мл, в токе аргона. Для опыта брали постоянное количество ПДСД (27 г) и к ним добавляли расчитанное количество соединения фосфора. Одновременно определяли кинетику изменения вязкости получаемых полимеров при помощи ротационного вискозиметра с электромотором постоянного тока по методике, описанной в [6]. Этот вискозиметр дает возможность измерять вязкость полимера, не отбирая проб, по мере протекания реакций. Принцип его работы основан на изменении сопротивления ротора в зависимости от числа оборотов специально сконструированной мешалки. Прибор был отградуирован на основе стандартных растворов силиксановых полимеров с известной абсолютной вязкостью, определенной на реовискозиметре Геппера.

Октааметилтриксилоксан: т. кип. 154°; d_4^{20} 0,9200; n_D^{20} 1,3847; по литературным данным [7] т. кип. 153°; d_4^{20} 0,9200; n_D^{20} 1,3848.

Трифторпропилсиланол: т. кип. 95—96°/3,5 мм; d_4^{20} 1,3892; n_D^{20} 1,3643, что соответствует литературным данным [8].

Фенилфосфорная кислота: т. пл. 98°; по литературным данным [9] т. пл. 97—98°.

Триметилсилофосфорная кислота получена по описанной методике [10]; d_4^{20} 1,19; n_D^{20} 1,425; при стоянии закристаллизовалась, т. пл. 66°.

Найдено, %: С 21,61; Н 6,22; 6,33; Р 18,57; Si 16,4; М 174.

Вычислено, %: С 21,19; Н 6,47; Р 18,22 Si 16,48; М 170

Мол. вес (M) определен потенциометрическим титрованием раствором метилата натрия в метиловом спирте.

Выводы

1. При взаимодействии полидиметилсилоксандиолов с кислородными производными фосфора между силанольной и фосфиноксидной группами образуется прочная водородная связь.

2. Доказано наличие равновесия между процессами поликонденсации и деструкции в координационных фосфорсилоксановых полимерах под действием фосфорных кислот; изучены условия, влияющие на равновесие.

3. Предложен уточненный механизм низкотемпературной поликонденсации низкомолекулярных полидиметилсилоксандиолов под влиянием фосфорных кислот.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
9 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган, Ю. А. Львов, Высокомолек. соед., 7, 163, 1965.
2. В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган, International Symposium on organosilicon chemistry. Scientific Communications, Prague, 1965, p. 178.
3. В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган, Высокомолек. соед., 7, 1535, 1965.
4. В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 114.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 5, 1771, 1963; 6, 729, 1964; Докл. АН СССР, 155, 1354, 1964.
6. Э. В. Коган, Диссертация, 1964.
7. W. Ratnode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
8. Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, А. Л. Клебанский, Ж. общ. химии, 35, 1060, 1965.
9. В. М. Плец, Органические соединения фосфора, Оборонгиз, 1940, стр. 276.
10. А. П. Крещков, Д. А. Карапеев, В. Фурст, Э. Н. Павлова, Ж. общ. химии, 33, 261, 1963.

EFFECT OF OXYGEN PHOSPHOROUS COMPOUNDS ON SILOXANE POLYMERS

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

Summary

The reaction between low molecular polydimethylsiloxahedioles with oxygen derivatives of fivevalent phosphorus has been studied at room temperature in argon medium. Strong hydrogen bond has been found to be formed between silanol and phosphoxide groups. It has been proved and studied equilibrium between polycondensation and degradation in coordinated phosphorousiloxane polymer. The refined mechanism of low temperature polycondensation of low molecular polydimethylsiloxanediols caused by phosphoric acids has been proposed.