

УДК 541.64:678.86

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ
С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА НА ОСНОВЕ
БОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

*В. Ф. Гридина, А. Л. Клебанский, Л. П. Дорофеенко,
Л. Е. Крупнова*

Полиборограносилоксаны обладают по сравнению с полиорганосилоксантами новыми свойствами, адгезией и аутогезией. Наличие этих свойств и объясняет тот повышенный интерес, который связан с практическим использованием полиборограносилоксанов в качестве самосклеивающихся термостойких резин и для получения на их основе гидрофобных электропроводящих и термостойких покрытий [1—3].

В исследованиях по синтезу борсилоксантных полимеров следует различать два направления: 1) получение полимеров с большим содержанием бора с целью повышения термостойкости силоксановой цепи, основываясь на большей энергии связи $B-O-Si$; и 2) синтез борсилоксантных полимеров с малым содержанием бора ($B:Si = 1:200$ и меньше) с целью получения самосклеивающихся резин.

Высокомолекулярные диметилборсилоксантные полимеры с большим содержанием связей $B-O-Si$ легко гидролизуются на воздухе [4], что приводит к распаду борсилоксантного полимера раньше, чем может быть достигнуто повышение термостойкости.

Введение же малых количеств бора привело к практически ценным полимерам, обладающим интересными свойствами [2, 5]. Эти полимеры ведут себя как высокомолекулярные эластомеры, давая вулканизаты с определенными физико-механическими свойствами. Однако в растворе они имеют низкий молекулярный вес. Некоторые авторы [5, 6] объясняют это явление возникновением в полимере координационных связей между электрофильтальным атомом бора и кислородом силоксановой цепи. В растворе же такие связи распадаются.

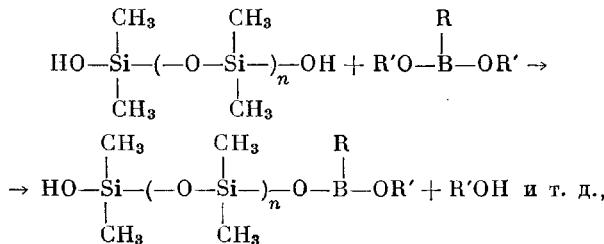
Известные из литературы борсилоксантные полимеры с малым содержанием связей $B-O-Si$ получены на основе только трифункциональных борогранических соединений: H_3BO_3 [5] и $B(OS_4H_9)_3$ [2]. Механизм образования этих полимеров и строение их изучены недостаточно.

Нами получены борсилоксантные полимеры с малым содержанием бора на основе би- и трифункциональных борсодержащих соединений разной структуры.

В качестве бифункциональных борогранических соединений были взяты монозамещенные борогранические кислоты и эфиры с разными заместителями у атома бора: $RB(OH)_2$, $RB(OR')_2$ где $R - n-C_3H_7$; $CF_3CH_2CH_2$, C_6H_5 ; $m-CF_3C_6H_4$; $R' - C_2H_5$; C_4H_9 .

Выбор этих соединений был основан на том, что они давали возможность получить линейные полимеры и выяснить влияние функциональности борогранического соединения на условия образования и свойства борсилоксантных полимеров, а также позволили выяснить влияние природы заместителей у атома бора на его координационную активность.

В качестве трифункциональных соединений бора были взяты триэтил- и трибутилбораты, BCl_3 и В-трихлорборазолы типа (ClBR''N)₃, где $\text{R''} = \text{H}$, C_6H_5 и CF_3CH_2 . Во всех случаях в качестве кремненесодержащего мономера использовали низкомолекулярные α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны (СКТН) с коэффициентом полимеризации $n = 50 - 700$, которые во всех случаях содержали 0,15 мол. % винилметилсилоксовых звеньев для ускорения вулканизации резин на основе синтезируемых полимеров. Борсилоксановые полимеры получали по реакции:



где R и R' имеют указанные выше значения.

Аналогично протекает реакция и для трифункциональных борсодержащих соединений.

При изучении реакций бифункциональных бороганических соединений в основном использовали диэтиловые эфиры соответствующих кислот для удобства ведения контроля в процессе конденсации (выделение этилового спирта). При этом в результате конденсации происходит образование борсилоксанового полимера, что подтверждается появлением на ИК-спектрах полосы поглощения 1340 cm^{-1} , характерной для связи $\text{B}-\text{O}$ в группах $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$.

Однако вязкость образовавшегося полимера мала несмотря на жесткие условия конденсации. Полимер не достигает каучукоподобного состояния и этиловый спирт не выделяется количественно. Измерение характеристических вязкостей борсилоксановых полимеров на основе бифункциональных бороганических соединений в сухом бензole показало, что они не изменяются по сравнению с исходным СКТН, в то время как сам СКТН в условиях реакции увеличивает свою характеристическую вязкость в 5 раз, что соответствует возрастанию молекулярного веса, рассчитанного по формуле Берри [7], в 9–10 раз.

Измерения молекулярных весов полимеров методом седиментации в ультрацентрифуге при помощи интерферометра [8] также показали отсутствие увеличения молекулярного веса борсилоксанового полимера. Так, константа седиментации СКТН $S = 2,58$; мол. вес — 125 000. Константа седиментации борсилоксанового полимера на основе $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 S = 2,05$, а мол. вес — 88 300.

Во всех случаях расчет молекулярного веса, определяемого методом седиментации, производили по формуле [8]:

$$\eta_0 N_A \cdot S \cdot [\eta]^{1/3} / M^{1/3} \cdot (1 - \bar{\nu} \rho_0) = 2,6 \cdot 10^6.$$

Несмотря на отсутствие каучукоподобной консистенции, борсилоксановые полимеры на основе бифункциональных бороганических соединений оказались способными давать перекисные и радиационные вулканизаты (табл. 1), что указывает на их высокомолекулярную природу.

Взаимодействие трифункциональных бороганических соединений с СКТН, кроме В-трихлор-N-трифенилборазола приводит, в отличие от бифункциональных соединений, к очень быстрому образованию вязкого каучукоподобного полимера уже при комнатной температуре. При этом не наблюдалось выделение низкомолекулярных продуктов конденсации (HCl , ROH). Их выделение в количестве $1/3$ от теоретического количества происходило только при последующем нагревании образовавшегося поли-

Таблица 1

Прочностные и эластические свойства радиационных вулканизатов полимеров, полученных на основе бифункциональных борсодержащих соединений
($B : Si = 1 : 200$; адгезия к металлам $1,0 \text{ кГ/см}^2$; аутогезия хорошая)

Условия старения		Борсодержащий мономер *					
		CF ₃ CH ₂ CH ₂ B(OC ₂ H ₅) ₃			m-CF ₃ C ₆ H ₄ B(OC ₂ H ₅) ₃		
температура, °C	время, сутки	P, кГ/см ²	L, %	t, %	P, кГ/см ²	L, %	t, %
До старения		18	130	2	14	110	5
300	10	24	95	2	55	45	4
330	4	25	45	2	—	—	—
390	30 мин.	Ломаются			Ломаются	—	—

* P — прочность, L — относительное удлинение, t — остаточное удлинение.

мера при $150-200^\circ / 5 \text{ м.м.}$ Хлор, оставшийся в полимере, омылялся количественно только в жестких условиях (многочасовое кипячение навески с 35%-ным раствором NaOH). В случае необходимости хлор удаляли из полимера продуванием влажным воздухом при нагревании.

Борсилоксановые полимеры на основе трифункциональных борсодержащих соединений имеют связи B—O—Si (наличие полосы 1340 см^{-1} в ИК-спектрах), что является доказательством образования полимера в процессе конденсации.

Как и в случае бифункциональных борортанических соединений, полимеры на основе трифункциональных соединений имеют характеристическую вязкость в бензole, равную исходному СКТН (у исходного СКТН и у полимера на основе B(OC₄H₉)₃ с соотношением $B : Si = 1 : 200$ $[\eta] = 0,09$).

Измерение молекулярных весов этих полимеров методом седиментации в растворе показало лишь небольшой рост молекулярного веса по сравнению с исходным СКТН, несоответствующий их каучукоподобной консистенции в массе. Так константы седиментации: $S_{\text{СКТН}} = 2,58$ (мол. вес — 125 000), $S_{\text{СКТН+B(OH)3}} = 3,06$ (мол. вес 161 200) и $S_{\text{СКТН+(BСlN)3}} = 2,94$ (мол. вес 151 800). Образование каучукоподобного борсилоксанового полимера при комнатной температуре без выделения соответствующих низкомолекулярных продуктов конденсации указывает на возможность образования координационных связей между атомом бора связи Si—O—B и кислородом силоксановой цепи. Для проверки этого предположения нами была проведена конденсация B(OC₄H₉)₃ с СКТН в присутствии пиридина, где атом азота является более сильным донором электронов, чем кислород силоксановой цепи. При этом образования каучукоподобного полимера не происходило не только при комнатной температуре, но и при нагревании смеси до 100° , что подтверждает предположение о возникновении координационных связей в борсилоксановых полимерах.

Как указало выше, взаимодействие B-трихлор-N-(трифторметил)-боразола с СКТН не приводит к образованию полимера. Это можно объяснить индукционным влиянием атома фтора на связи B—N, в результате чего понижается донорная активность атома азота; электрофильность же бора компенсируется за счет неспаренных электронов атома хлора, который становится псевдогалоидом и не вступает в реакцию конденсации с образованием HCl.

Борсилоксановые полимеры, полученные на основе трифункциональных борсодержащих соединений, как и на основе бифункциональных соединений, дают вулканизаты (перекисные и радиационные), обладающие определенными физико-механическими свойствами, что является доказательством высокомолекулярной природы этих полимеров (табл. 2).

Таблица 2

Прочностные и эластические свойства радиационных вулканизатов борсилоксановых полимеров на основе трифункциональных борсодержащих соединений ($B : Si = 1 : 200$)

Условия старения		Борсодержащий мономер *									
температура, °C	время	B(OCH ₃) ₃			BCl ₃			(BCINH) ₃			[BCIN(C ₆ H ₅) ₃]
		P, кГ/см ²	L, %	l _r , %	P, кГ/см ²	L, %	l _r , %	P, кГ/см ²	L, %	l _r , %	P, кГ/см ²
До старения		19	180	8	39	230	7	25	105	7	28
300	10 сут.	—	—	—	Ломаются			30	155	3	31
330	4 сут.	24	85	0	Ломаются			27	110	3	33
390	1 час.	20	50	0	33	75	2	26	170	7	30
400	10 мин.	Ломаются			30	70	5	26	110	4	25
400	30 »	То же			Ломаются			14	90	2	55
550	5 » (закрыт. система)	»			»			26	100	2	23
Адгезия к метал- лам, кГ/см ²		5—6			4			4—8			2—3
Самослипание		Хорошее			Монолитное			Монолитное			Монолитное

* P — прочность; L — относительное удлинение; l_r — остаточное удлинение.

Радиационные вулканизаты диметилсиликсанового каучука, содержащего то же количество винильных звеньев (СКТВ-0,1), сохраняют эластические свойства до 380—390° и не обладают адгезией и аутогезией (самослипанием) [9].

В табл. 1 и 2 приведены оптимальные результаты, которые соответствуют соотношению $B : Si = 1 : 200$, что совпадает с данными Вика [5] об оптимальном соотношении бора и кремния в такого типа полимерах.

Исходя из вышеизложенного, следует, что в результате конденсации как бифункциональных, так и трифункциональных бороганических соединений с низкомолекулярными α, ω-дигидроксиполидиметилсиликсанами (СКТН) разного молекулярного веса образуются борсилоксановые полимеры с определенными физико-механическими свойствами. Однако в растворе эти полимеры имеют низкие значения молекулярного веса.

Бифункциональные соединения в результате конденсации с СКТН не приводят к каучукоподобному полимеру независимо от строения заместителя у атома бора. Трифункциональные борсодержащие соединения образуют каучукоподобный полимер уже при комнатной температуре.

Все эти особенности в поведении и свойствах борсилоксановых полимеров с малым содержанием атомов бора дают основание считать, что при взаимодействии исходных продуктов образуется только одна связь B—O—Si. Наряду с этим возникают координационные связи между бором и кислородом Si—O—Si, которые в случае бифункциональных бороганических производных приводят к линейному полимеру без увеличения его вязкости. Трифункциональные же борсодержащие соединения образуют за счет одной валентной и двух координационных связей трехмерную структуру полимера, каучукоподобного уже при комнатной температуре.

В растворе координационные связи распадаются и при определении $[\eta]$ и молекулярного веса методом седиментации полимер имеет молекулярный вес исходного СКТН.

Гидролитическая стойкость борсилоксановых полимеров в массе вполне достаточна для их практического применения вследствие экранирования малого количества полярных связей В—O—Si большими отрезками спиралевидной гидрофобной силоксановой цепи.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Синтез фторалкил- и фторарилборных кислот и эфиров описан нами ранее [10, 11].

Пропилборную кислоту получали методом [12], выход 40%, т. пл. 117°. Аналогично получали фенилборную кислоту; т. пл. 216°.

Дибутиловые эфиры пропилборной и фенилборной кислот получали нагреванием их с избытком бутилового спирта [13].

BCl_3 очищали пропусканием над ртутью; т. кип. 18°. В-Трихлорборазол использовали с т. пл. 84°. Борноэтиловый и борибутиловый эфиры получали по описанному в литературе способу [14].

В-Трихлор-N-трифенилборазол получен по методу Джонсона и Кинни [15]. Выход 82%. Т. пл. 269°.

В-Трихлор-N-три(трифторэтил)боразол получен и описан нами ранее [16].

Низкомолекулярные α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны (СКТН) разного молекулярного веса с 0,15 мол.% винилметиликсилоксановых звеньев синтезированы сотрудниками ВНИИСК [17] и были предоставлены нам для работы. СКТН для осушки от возможных следов влаги фильтровали перед использованием через слой свежепрекаленного Na_2SO_4 , помешанного на фильтр Шотта.

Синтез борсилоксанового полимера на основе бороганических кислот. К 50 г СКТН мол. веса ~15 000 прибавляли при комнатной температуре 0,44 г 3,3,3-трифторпропилборной кислоты в растворе в абс. толуоле (1:5). Смесь нагревали 6 час. при 180°, затем 12 час. при 150°/5 мм.

Аналогично проводили конденсацию в случае пропил- и фенилборной кислоты.

Синтез борсилоксанового полимера на основе бороганических эфиров. К 480 г СКТН мол. веса ~15 000 прибавляли постепенно 6,18 г диэтилового эфира 2,2,3-трифторпропилборной кислоты в растворе в абс. толуоле (1:3). Смесь нагревали 6 час. при 150°, затем еще 4–6 час. при 200°/5 мм.

Аналогично проводили конденсацию и для остальных бифункциональных бороганических эфиров.

Получение борсилоксанового полимера на основе В(OC_4H_9)₃. К 230 г СКТН мол. веса ~15 000 прибавляли при комнатной температуре и перемешивали 3,5 г В(OC_4H_9)₃ в растворе в абс. толуоле (1:3). Образовавшийся полимер нагревали до количественного удаления растворителя, а затем до 200°/5 мм в течение 5–6 час. для завершения удаления летучих продуктов.

Синтез полимера на основе BCl_3 . 200 г СКТН мол. веса ~15 000 помешали в колбу с мешалкой и обратным холодильником с охлаждением до -70° и постепенно прибавляли в 6 мл раствора BCl_3 в абсолютном *n*-гептане (в 1 мл раствора 0,28 г BCl_3). Образовавшийся полимер нагревали в течение 6–8 час. при 150°, затем 3–4 час. при 100°/5 мм.

Синтез полимера на основе производных боразола. К 500 г СКТН мол. веса ~15 000 прибавляли при перемешивании 1,9 г В-трихлорборазола в растворе в абсолютном *n*-гептане (в 1 мл раствора 0,0176 г боразола). Мгновенно при комнатной температуре происходило образование борсилоксанового полимера, который нагревали сначала 5–6 час. при 100–120°, после чего еще 5 час. при 120°/5 мм.

Аналогично получали полимер на основе В-трихлор-N-трифенилборазола, который вводили в реакцию конденсации в виде суспензии в хлористом метилене, так как в растворителях, удобных для конденсации, данный боразол не растворяется.

Перекисные и радиационные вулканизаты получаемых нами полимеров были приготовлены и испытаны сотрудниками ВНИИСК С. В. Аверьяновым и Л. А. Аверьяновой [3, 9].

Выводы

1. На основе би- и трифункциональных борсодержащих соединений разного строения получены борсилоксановые полимеры с малым содержанием атомов бора и изучены их свойства.

2. На основе трифункциональных соединений бора и боразолов получены каучукоподобные полимеры, превращаемые методами перекисной и радиационной вулканизации в резины, обладающие адгезией, аутогезией и повышенной термостойкостью.

3. Показано, что такие полимеры, кроме обычных связей В—O—Si имеют и координационные связи, распадающиеся в растворах.

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

Поступила в редакцию
19 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А ндриапов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 264.
2. К. А. А ндриапов, Докл. АН СССР, 151, 1093, 1963.
3. С. В. Аверьянов, И. Я. П оддубный, Л. А. Аверьянова, Ю. С. Тренке, Каучук и резина, 1963, № 8, 1.
4. К. А. А ндриапов, Л. М. Хананашвили, А. В. Варламов, В. С. Тихонов, Пласт. массы, 1964, № 3, 20.
5. M. W i c k, Kunststoffe, 50, 433, 1960.
6. К. А. А ндриапов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 615.
7. А. J. В аггу, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
8. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 161.
9. С. В. Аверьянов, И. Я. П оддубный, Ю. В. Тренке, Л. А. Аверьянова, Каучук и резина, 1961, № 12, 1.
10. В. Ф. Гридина, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 230, 1962.
11. В. Ф. Гридина, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев, В. Н. Шаров, Ж. общей химии, 32, 322, 1962.
12. M. L a r r e t, Chem. Revs, 56, 959, 1956.
13. Б. М. Михайлов, Успехи химии, 28, 1450, 1959.
14. H. S tenberg, D. A. H u n s t e r, Industr. and Engng Chem., 49, 174, 1957.
15. B. J o n e s, C. K i p p e r, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1378, 1939.
16. В. Ф. Гридина, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев. Ж. общей химии, 34, 1404, 1964.
17. А. В. Ка рлин, В. М. Тро фимов, Л. А. Митрофанов, Авт. свид. СССР 184453, 1966, Бюлл. изобретений, 1966, № 15, 90.

SYNTHESIS AND BEHAVIOUR OF BORONSILOXANE POLYMERS WITH LOW BORON CONTENT BASED ON BORON COMPOUND OF DIFFERENT STRUCTURE

V. F. Gridina, A. L. Klebanskii, L. P. Dorofeenko, L. E. Krupnova

S u m m a r y

Boronsiloxane polymers with low boron content have been synthesized by polycondensation of bi- and trifunctional boron derivatives with low molecular polydimethylsiloxanes. On the basis of the trifunctional derivatives rubber-like polymers and their vulcanizates have been obtained. Bifunctional derivatives give not rubber polymers, but at vulcanization they give easily processed rubbers. The polymers together with true B—O—Si bonds have coordination ones dissociating in solutions. The obtained polymers and vulcanizates possess adhesion, autohesion and enhanced heat resistance.