

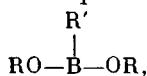
УДК 541.64:678.86

**СИНТЕЗ БОРСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ РАСКРЫТИЕМ
ЦИКЛИЧЕСКОЙ ИЛИ ЛИНЕЙНОЙ СИЛОКСАНОВОЙ
СВЯЗИ БОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

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

Борсилоксановые полимеры получаются в основном раскрытием линейных [1] или циклических [2] силоксанов с помощью борной кислоты или ее ангидрида.

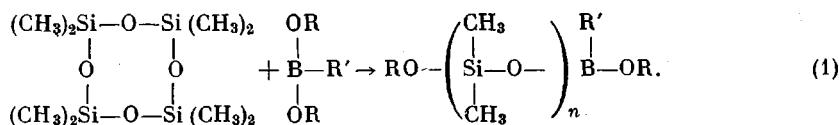
Нами исследовалась возможность получения борсилоксановых полимеров раскрытием циклических и линейных силоксанов с помощью бороганических соединений различного строения общей формулы:



где $R=H, C_4H_9$; $R'=OH, OC_4H_9, CF_3-CH_2CH_2$.

В качестве циклического силоксана был взят октаметилциклотетрасилоксан (ОМЦТС).

Взаимодействие ОМЦТС с бороганическими кислотами и эфирами предполагалось по схеме:



При этом вначале возможна координация атома бора с кислородом $Si-O-Si$ -связей, которая способствует разрыву этой связи в цикле с образованием $Si-O-B$ -связей.

Взаимодействие вышеуказанных соединений проводили нагреванием смеси компонентов в запаянных ампулах в течение 48 час. при 250° в различных мольных соотношениях. После этого содержимое ампул нагревали при $200-250^\circ$ при остаточном давлении 10 мм для удаления летучих продуктов. При взаимодействии ОМЦТС с H_3BO_3 не вступившую в реакцию борную кислоту, присутствующую в полимере в виде механических примесей, отделяли фильтрованием раствора полимера с последующей отгонкой растворителя. Результаты приведены в таблице.

Как следует из таблицы, все взятые нами борсодержащие соединения оказались способными к раскрытию циклического силоксана с образованием полимеров от вязко жидкого до каучукоподобного.

Интересно отметить, что выход полимера зависит от соотношения реагирующих компонентов и уменьшается соответственно уменьшению содержания бора в соединении.

Несмотря на каучукоподобное состояние полимеров, их молекулярные веса не превышают 1200. Как уже отмечалось в литературе [3, 4], это связано с наличием координационных связей в борсилоксановых полимерах, распадающихся в растворе.

Во всех случаях в качестве контрольных опытов в тех же условиях нагревали ОМЦТС, который не давал полимера.

В опытах с кислотами взаимодействие (1), очевидно, происходит не с самой кислотой, а с ангидрилом, так как стенки ампул после опыта были покрыты влагой. Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Так, спектры поглощения полимеров, полученных при

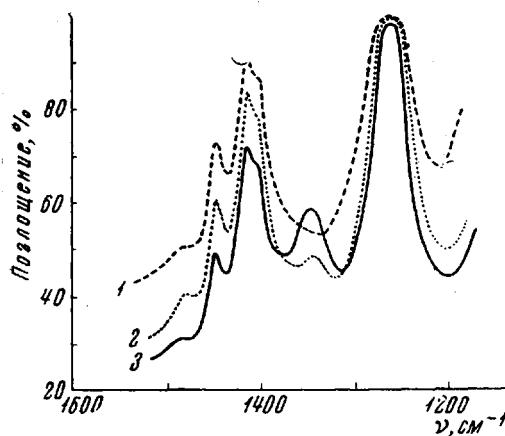


Рис. 1

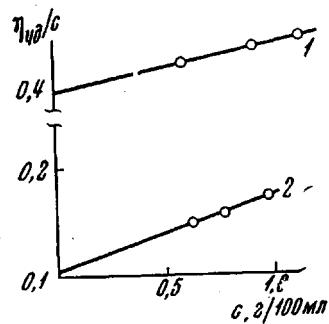


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения полимеров, образовавшихся после нагревания смеси СКТВ и $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; $\text{B} : \text{Si} = 1 : 200$:

1 — исходная смесь до нагревания; 2 — смесь после нагревания при 200° в течение 3 час.;
3 — смесь после нагревания при 200° в течение 3 час. и затем при 300° в течение 3 час.

Рис. 2. Измерение $[\eta]$ полимера, образовавшегося после нагревания смеси СКТВ + $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; $\text{B} : \text{Si} = 1 : 200$; исходная $[\eta] = 1,5$:

1 — $[\eta]$ полимера через 3 часа при 200° ; 2 — $[\eta]$ то же + 3 часа при 300°

взаимодействии ОМЦТС с H_3BO_3 и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OH})_2$, не имеют полос поглощения, характерных для OH-групп ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), но имеют полосу поглощения связи $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ (1340 cm^{-1}), что доказывает образование борсилоксанового полимера в результате раскрытия циклического силоксана. Химический анализ подтверждает это.

Результаты взаимодействия ОМЦТС с борорганическими кислотами и эфирами

Борсодержащее соединение	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OH})_2$			$\text{B}(\text{OH})_3$			$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$			$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$		
Число молей на моль ОМЦТС	0,15	0,05	0,01	0,15	0,05	0,01	0,15	0,05	0,01	0,15	0,05	0,01
Выход полимера, %	70	10	3	80	40	8	50	12	3	50	10	4
B в полимере, %	0,70	0,59	0,93	0,70	0,70	0,70	0,70	0,88	0,48	0,61	0,13	0,70
Соотношение $\text{B} : \text{Si}$ в полимере	1 : 21	1 : 24	1 : 15	1 : 21	1 : 21	1 : 21	1 : 21	1 : 16	1 : 30	1 : 23	1 : 14	1 : 21
Мол. вес полимера (криоскопически)	900	1150	—	800	800	800	—	590	—	1170	—	—
Характеристика полимера	Каучукоподобный	Вязкоэластичный	Каучукоподобный				Вязкоэластичный			Вязкоэластичный		

Возможность получения борсилоксановых полимеров раскрытием циклических силоксанов с помощью вышеуказанных борсодержащих соединений нами показана впервые. Результаты, полученные при этом, послужили основанием для исследования возможности получения борсилоксановых каучукоподобных полимеров путем разрыва линейной связи Si—O—Si в полисилоксанах с помощью тех же самых бороганических соединений. С этой целью смесь $B(O\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и серийного диметилсилоксанового каучука:

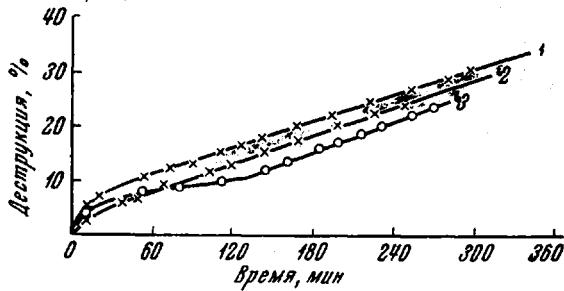


Рис. 3. Зависимость деструкции полимеров от времени при 400°:

1 — смесь СКТВ + H_3BO_4 + H_3PO_4 ; $B : Si = 1 : 200$;
 2 — смесь СКТВ + низкомолекулярный
 полиборсилоксан + H_3PO_4 ; $B : Si = 1 : 200$; $P : Si = 1 : 200$;
 3 — смесь СКТВ + $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ + $B(O\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $B : Si = 1 : 200$;
 $Ti : Si = 1 : 200$

молекулярного веса 550 000, содержащего 0,1 мол.% винильных звеньев (СКТВ), при соотношении $B : Si = 1 : 200$ нагревали при разных температурах, измеряя при этом характеристическую вязкость в бензole при 25° и снимая ИК-спектры поглощения для доказательства образования $B—O—Si$ -связей.

Из спектров поглощения (рис. 1) следует, что при нагревании смеси бутилового эфира борной кислоты и каучука СКТВ происходит разрыв линейной высокомолекулярной силоксановой цепи с образованием борсилоксанового полимера. С повышением температуры количество $B—O—Si$ -связей увеличивается, что видно по увеличению интенсивности полосы поглощения $B—O$ -связи (1340 cm^{-1}).

Измерение же характеристических вязкостей полимера в бензole при 25° показало (рис. 2), что с увеличением содержания $B—O—Si$ -связей уменьшается характеристическая вязкость полимера.

Данные, полученные нами по раскрытию ОМЦТС и разрыву линейного полидиметилсилоксана с помощью борсодержащих кислот и эфиров, послужили основанием для разработки способа получения как борсилоксановых, так и гетеросилоксановых каучуков с малым содержанием гетероатомов.

Метод введения соединений бора в готовый силоксановый каучук был известен и ранее [1].

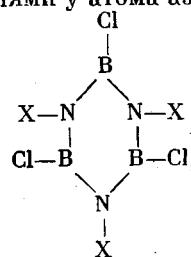
Авторы использовали H_3BO_3 , B_2O_3 и $B(OR)_3$, но вводили такие соединения в больших количествах. Несмотря на интересные свойства таких полимеров, они не нашли применения вследствие легкой гидролизуемости их на воздухе с потерей эластических свойств.

Целесообразность получения борсилоксановых [5] и гетеросилоксановых [5, 6] полимеров с малыми количествами гетероатома поликонденсационным методом также показана ранее.

Нами установлено, что при нагревании до 300° серийного СКТВ с малыми количествами кислородных соединений бора, фосфора, титана и алюминия образуются гетеросилоксановые полимеры с $Si—O—M$ -связями.

Как известно, гетеросилоксановые каучуки обладают повышенной термостойкостью [5, 6]. Повышенная термостойкость полученных нами гетеросилоксанов по сравнению с силоксанами подтверждается данными о деструкции этих полимеров. Термостойкость каучуков определяли по деструкции в высоком вакууме термогравиметрически на усовершенствованном приборе Мадорского*. Для «чистых» силоксанов, как известно, деструкция наступает при более низкой температуре (рис. 3).

Для получения гетеросилоксановых полимеров в качестве гетероатомов были испытаны бор, фосфор, титан и алюминий в виде следующих соединений: бор элементарный, H_3BO_3 , H_3PO_4 , $B(OC_4H_9)_3$, $Ti(OC_4H_9)_4$, боразол с разными заместителями у атома азота



где $X = H, C_6H_5$; $Al(OC_3H_7-изо)_3$, и низкомолекулярный полиборсилоксан с большим содержанием бора предполагаемой структуры по Вейлу [7]. Этот полимер был нами синтезирован с целью введения в СКТВ соединения, уже имеющего готовые $B-O-Si$ -связи. Получали его взаимодействием H_3BO_3 с $(CH_3)_2SiCl_2$ (ДДС) в различных растворителях при различных соотношениях реагирующих компонентов. При этом мы ставили себе целью получение низкомолекулярного борсилоксанового полимера как с гидроксильными (II) группами по концам молекулы, как у Вейла [8], так и с концевыми атомами хлора (III) для введения в силоксановую цепь взаимодействием с концевыми гидроксильными группами.

При взаимодействии H_3BO_3 с большим избытком ДДС образуются борсилоксановые теломеры и полимеры, с молекулярным весом не выше 1000, имеющие в своем составе концевые атомы хлора. Это подтверждается ИК-спектром по наличию полосы поглощения 1340 см^{-1} $B-O$ -связи и отсутствию полос, характерных для OH -групп ($3600-3200 \text{ см}^{-1}$).

Борсилоксановые полимеры с гидроксильными группами по концам молекулы (II) получены при соотношении $H_3BO_3 : DDC = 2:3$ в различных растворителях (диэтиловый эфир, диэтиловый эфир диэтиленгликоля, тетрагидрофуран и диоксан). Количество растворителя изменялось от 10 до 200 мл на 1 моль H_3BO_3 . Во всех растворителях нами были получены полимеры с соотношением $B:Si = 1:2$ и молекулярным весом около 1000 (криоскопически). Оптимальные результаты получены в случае применения диоксана в количестве 100 мл на 1 моль H_3BO_3 . Низкомолекулярный борсилоксановый полимер при этом получается без запаха, без включений непрореагировавшей H_3BO_3 . При этом диоксан регенерируется практически полностью.

Для получения гетеросилоксанового полимера с малым содержанием гетероатомов мы исходили из серийного полидиметилсилоксана с 0,1% винильных звеньев (СКТВ), в который смешением на вальцах или в резиносмесителе вводили соответствующие количества вышеописанных соединений, содержащих гетероатомы.

Как показали испытания резин, из всех соединений, вводимых нами в СКТВ, оптимальные результаты получены при введении следующих сочетаний: $H_3BO_3 + H_3PO_4$, $H_3BO_3 + Ti(OC_4H_9)_4$, $H_3PO_4 + B(OC_4H_9)_3$, $H_3PO_4 +$ низкомолекулярный полиборсилоксан. При этом оптимальное соотношение $M:Si = 1:100-1:200$, что совпадает с данными Вика [9].

* Измерения проводили в Научно-исследовательском институте им. Л. Я. Карпова в лаборатории А. Н. Праведникова.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ОМЦТС — т. кип. 170—171°; d_{4}^{20} 0,9558; n_D^{20} 1,3968; синтез $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OH})_2$ и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ описан нами ранее [10]. СКТВ (0,1% винильных звеньев) с мол. весом 550 000. Бор элементарный — х. ч.; H_3BO_3 — х. ч., H_3PO_4 — х. ч., уд. вес 1,87; $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ получен по способу, описанному в литературе [11], выход 80—85% от теоретич., т. кип. 112°/15 мм, n_D^{20} 1,4080, d_4^{20} 0,8560; $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ получен по способу Бойда [12], выход 80—85% от теоретич., т. кип. 290°, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 0,9955; В-трихлор-N-трифенилборазол получен по литературным данным [13], выход 85% от теоретич., т. пл. 269°; В-трихлорборазол, т. пл. 84,5°, получен по [14]; $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})$ получен по известной методике [15], т. кип. 136—137°/6 мм, n_D^{20} 1,4248.

Синтез низкомолекулярного полибурсилоксана диоксида (III). Синтез проводили в атмосфере инертного газа. В трехтрубную колбу с обратным холодильником и мешалкой помещали 600 г (4,65 моля) ДДС в 600 мл абсолютного бензола. При 70° при перемешивании прибавляли 20 г (0,32 моля) H_3BO_3 по мере вступления в реакцию предыдущей порции. После этого смесь перемешивали при этой же температуре еще 4—5 час., затем избыток ДДС и бензол отгоняли, жидкие продукты отделяли от полимера и фракционировали.

Синтез низкомолекулярного полибурсилоксандиола (II). В круглодонную трехтрубную колбу с обратным холодильником и мешалкой помещали 97 г ДДС и 50 мл абсолютного диоксана. К этой смеси постепенно при перемешивании добавляли 31 г H_3BO_3 . Реакция шла бурно и колбу охлаждали сухим льдом. После окончания реакции смесь нагревали до 100—120° с одновременной продувкой ее сухим воздухом, диоксан отгоняли и полимер нагревали в вакууме в течение 6 час. при 150°/5 мм.

Взаимодействие ОМЦТС с бороганической кислотой (или эфиrom). Смесь 50 г ОМЦТС и 3,6 г $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{OH})_2$ (1 : 0,15) помещали в ампулу, охлаждали до —70°, продували инертным газом, запаивали и помещали в термостат на 48 час. при 250°. (При 200° полимер не образуется). Охлажденную ампулу вскрывали и содержимое подвергали ректификации.

Получение гетеросилоксановых каучуков. 100 г СКТВ (мол. вес. 550 000) смешивали в резиносмесителе с 1,8 мл (1,55 г) $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ($\text{B} : \text{Si} = 1 : 200$) и с 3,4 мл H_3PO_4 ($d = 1,87$) ($\text{P} : \text{Si} = 1 : 200$) в течение 1 часа, после чего обрабатывали на вальцах при 70° в течение 20 мин. После этого смесь помещали в термостат для термообработки в течение 3 час. при 300° или 3 час. при 150° в случае применения низкомолекулярного полибурсилоксана, где уже имеются $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ -связи.

Анализы методом ИК-спектроскопии получены на спектрометре марки Хильгер Н-800. Полимеры взяты в виде тонких пленок.

Выходы

1. Получены боросилоксановые полимеры взаимодействием октаметилциклотетрасилоксана с бороганическими кислотами и эфирами.
2. Установлена возможность в образовании $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ -связей при взаимодействии линейного полидиметилсилоксанового эластомера (СКТВ) с бороганическими соединениями.
3. Получены гетеросилоксановые эластомеры нагреванием СКТВ с органическими соединениями, содержащими B , Al , Ti , P ; резины на основе таких эластомеров обладают, по сравнению с СКТВ, повышенной термостойкостью, адгезией и самослипанием.

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

Поступила в редакцию
29 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеэлементоорганические соединения, изд-во «Химия», 1966, стр. 164—197.
2. А. В. Карлин, Л. А. Митрофанов, В. М. Трофимов, Авт. свид. 184453, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 15, 90.
3. В. Ф. Гридин, А. Л. Клебанский, Л. П. Дорофеенко, Л. Е. Крупнова, Высокомолек. соед., A9, 1946, 1967.
4. В. О. Рейхсфельд, Д. А. Ханходжева, Ж. общ. химии, 37, 915, 1967.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 151, 1093, 1963.
6. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, Т. А. Михайлова, Е. В. Кузьмина, Высокомолек. соед., 7, 462, 1965.
7. R. L. Vale, J. Chem. Soc., 1960, 2252.

8. M. Wic k, *Kunststoffe*, **50**, 433, 1960.
9. И. Я. П од дуби ны й, В. Н. Ка рцев, С. В. А ве рь янов, Ю. В. Т ре нке, Л. А. А ве рь янова, Б. Ф. Е вдокимов, *Каучук и резина*, 1960, № 9, 5.
10. В. Ф. Гри дина, А. Л. К лебан ский, В. А. Б арташев, *ЖВХО им. Д. И. Мен-дееева*, **7**, 230, 1962.
11. H. S tenberg, D. E. H unste r, *Industr. and Engng Chem.*, **49**, 174, 1957.
12. T. B o y d, *J. Polymer Sci.*, **7**, 591, 1951.
13. B. J ones, C. K inn e y, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1378, 1939.
14. Б. М. М и хайлов, *Успехи химии*, **29**, 972, 1960.
15. В. Е. Т ищенко, Сб. избранных трудов, ОНТИ, 1934, стр. 49.

SYNTNESIS OF BORONSILOXANE POLYMERS BY OPENING CYCLIC OR LINEAR SILOXANE BOND WITH ORGANOBORON COMPOUNDS

*V. F. Gridina, A. L. Klebanskii, L. P. Dorozeenko,
L. E. Krupnova, N. V. Kozlova*

S u m m a r y

Boronsiloxane polymers have been prepared by opening of octamethylcyclotetrasiloxane with organoboron acids and esters. Boronsiloxane and heterosiloxane elastomers have been obtained at heating of commercial polydimethylsiloxane rubber with organic compounds of boron aluminum, titanium and phosphorous. On the basis of heterosiloxane elastomers with boron and phosphorous atoms vulcanizates having adhesion, self-sticking and higher heat resistance have been obtained.