

УДК 678.01:53:678.86

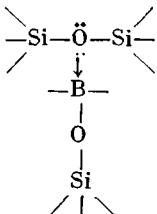
К ВОПРОСУ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
В ПОЛИБОРДИМЕТИЛСИЛОКСАНАХ

Л. А. Митрофанов, Е. А. Сидорович, А. В. Карлин,  
А. И. Марей

Полибороргансилоксаны занимают важное место в ряду элементосилоксановых полимеров [1, 2]. Интерес к ним вызван тем, что эти полимеры обладают рядом специфических свойств. С введением бора в состав полиоргансилоксанов улучшаются их технологические свойства (формование, шприцевание и др.) и повышается эластичность [3].

Описанные Виком [4] полимерные борсилоксаны, обладающие адгезией и аутогезией, нашли применение в электротехнической промышленности для изготовления термостойких самосклейивающихся материалов.

С другой стороны, полибороргансилоксаны сочетают необычные свойства: текучесть при статической, упругость при кратковременной и упругость при ударной нагрузке [4, 5]. Полагают [4, 6, 7], что это связано с наличием межмолекулярных донорноакцепторных связей между атомами бора и кислорода по схеме:



Однако объективных доказательств о наличии связей подобного типа в полимерных борсилоксанах до настоящего времени не получено, а свойства полибординметилсилоксанов в этом отношении изучены недостаточно полно.

При исследовании вязкости растворов, а также термоэластических свойств нами обнаружены интересные особенности поведения полиборсилоксанов, подтверждающие наличие в этих полимерах координационных связей.

Исследование подвергали полибординметилсилоксаны различного состава с отношением  $B : Si$  от  $1 : 1000$  до  $1 : 1$ . Для их синтеза применяли диметилцикlosилоксаны с числом атомов кремния от 3 до 5 или линейные полидиметилсилоксан- $\alpha$ , $\omega$ -диолы, способы получения которых описаны нами ранее [8, 9], а также продажные препараты  $B_2O_3$  и  $H_3BO_3$  марки х.ч. или ч.д.а. Поликонденсацию полисилоксандиолов с  $H_3BO_3$  проводили в лабораторном смесителе при  $160^\circ$  и остаточном давлении 20 мм в течение 6 час. Полимеризацию диметилцикlosилоксанов с  $B_2O_3$  проводили в смесителе при  $240^\circ$  и давлении 2–5 атм в течение 24 час. Механические смеси готовили в смесителе при  $20^\circ$ . Содержание бора в полимере определяли по методике Крешкова [10], концентрацию гидроксильных групп — по методу Чугаева — Церевитинова, вязкость измеряли вискозиметром Геплера, молекулярный вес определяли криоскопически

или вискозиметрически по формуле Берри [11] в разбавленных растворах. ИК-спектры снимали по двухлучевой схеме на спектрофотометре ИКС-14 с призмой из NaCl в кюветах с оконками из KBr в виде 5%-ных растворов полимеров в  $\text{CCl}_4$ . В работе применяли безводные растворители.

Взаимодействие диметилцикlosилоксанов с борным ангидридом сопровождается разрывом связей Si—O—Si и вступлением бора в состав полимера, что можно выразить в общем виде:



где  $n = 0,5 - 500$ ,  $m = 1$ ,  $x = 1 - 3$ .

Результаты химического анализа, а также измерения молекулярных весов подтверждают указанный состав полимеров, полученных из диметилцикlosилоксанов и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Характерной особенностью всех полученных нами полибордиметилсилоxсанов является низкий моле-

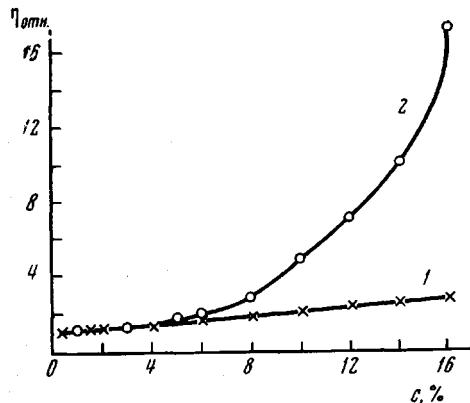


Рис. 1

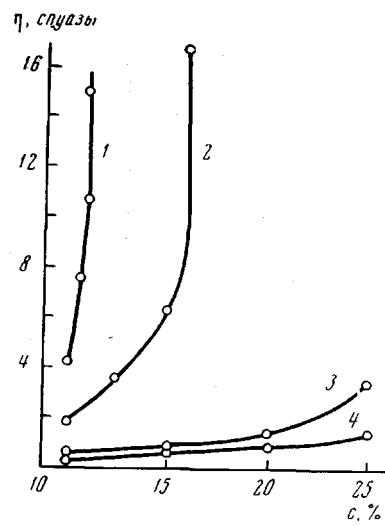


Рис. 2

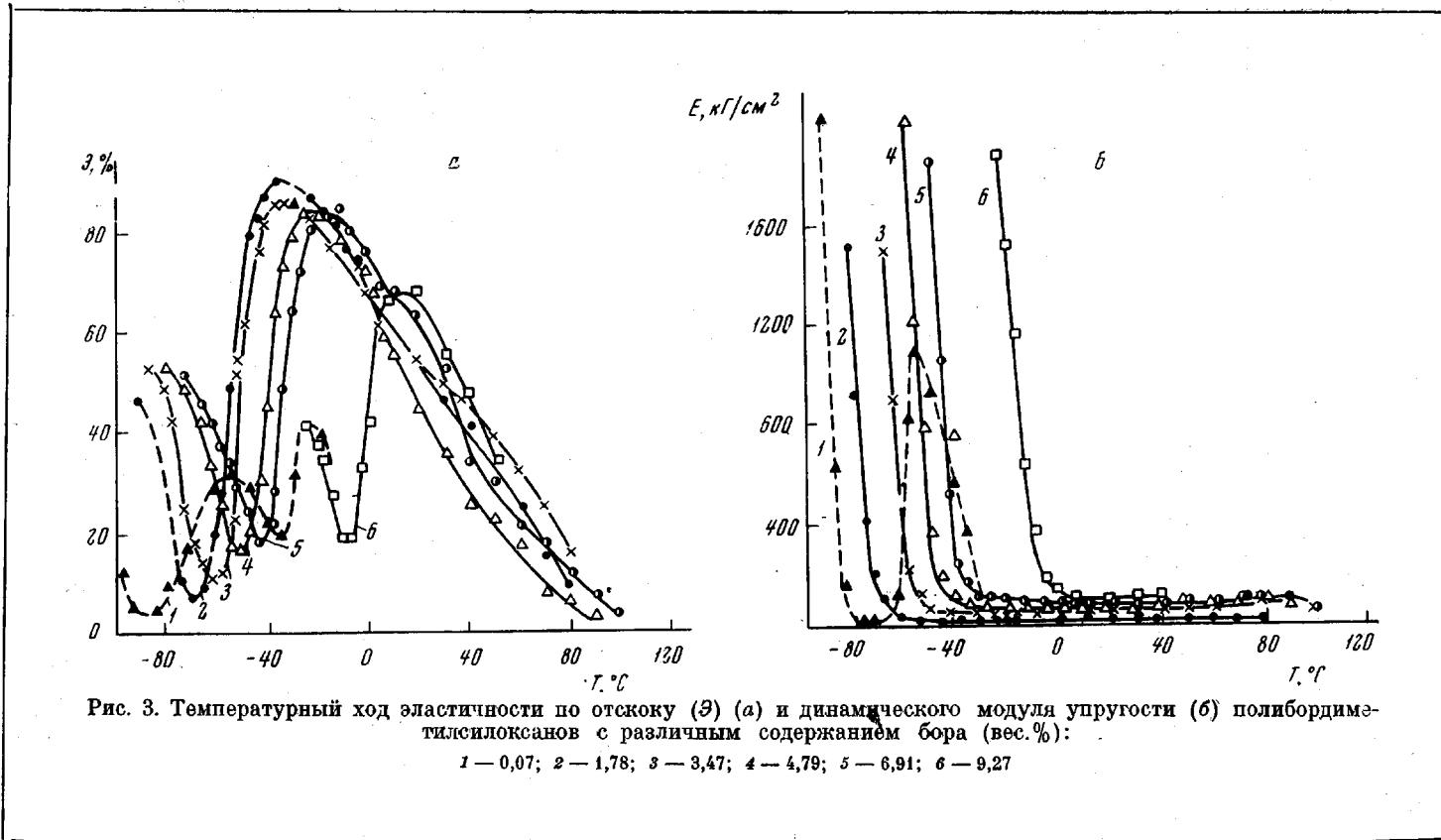
Рис. 1. Относительная вязкость бензольных растворов различной концентрации исходного полидиметилсилоxсандаила (1) и полученного из него полибордиметилсилоxсандаила ( $\text{B} : \text{Si} = 1 : 200$ ) (2)

Рис. 2. Вязкость растворов полибордиметилсилоxсандаила, полученного из цикlosилоксанов и  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{B} : \text{Si} = 1 : 3$ ) в  $\text{CCl}_4$  (1);  $\text{CHCl}_3$  (2);  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (3) и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (4)

кулярный вес, определяемый вискозиметрически или криоскопически в разбавленных растворах, и очень высокая вязкость в массе. Из данных, приведенных в таблице, видно, что молекулярный вес исходного полисилоxсандаила и полученного из него полибордиметилсилоxсандаила близки, хотя вязкость в процессе поликонденсации резко возрастает. Из этих данных так-

#### Свойства полибордиметилсилоxсановых полимеров

Образец, №	Исходные вещества при получении	Содержание бора, %	Отношение $\text{B} : \text{Si}$	Мол. вес	Вязкость, $\eta_{\text{спазы}}$
1	Полисилоxсандаил с мол. весом 7000 + $\text{H}_3\text{BO}_3$	0,07	1 : 200	7300	$1,1 \cdot 10^6$
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 + \text{B}_2\text{O}_3$	1,78	1 : 8,2	2000	$1,5 \cdot 10^6$
3	То же	3,47	1 : 4,1	1900	$1,78 \cdot 10^6$
4	»	4,795	1 : 3	1840	$1,9 \cdot 10^6$
5	»	6,91	1 : 2	1630	$1,3 \cdot 10^7$
6	»	9,27	1 : 1,45	1270	$1,2 \cdot 10^8$
7	Механическая смесь полисилоxсандаила с мол. весом 7000 и $\text{B}_2\text{O}_3$	3,5	1 : 4	7000	$1,2 \cdot 10^6$



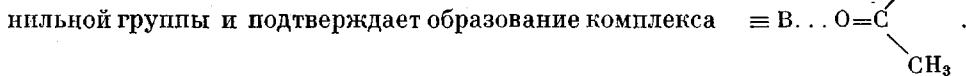
же видно, что с увеличением содержания бора в полимерах их молекулярный вес падает, в то время как вязкость возрастает. На рис. 1 приведены данные о зависимости относительной вязкости бензольных растворов полидиметилсилоксандиола и полученного на его основе полиборсилоксана от концентрации.

В области низких концентраций вязкости растворов исходного полисилоксандиола и полиборсилоксана почти совпадают, однако с увеличением концентрации вязкость растворов полиборсилоксана резко возрастает.

Эти результаты, вероятно, связаны с возникновением обратимой ассоциации в растворе низкомолекулярных борсодержащих координационных полимеров. В разбавленных растворах под влиянием растворителя происходит распад лабильных полимерных ассоциатов. С увеличением концентрации полимера в растворе начинает преобладать обратный процесс, приводящий в конечном итоге к гелеобразованию.

На рис. 2 приведены данные о влиянии природы растворителя на вязкость растворов полиборсилоксана различной концентрации. В четыреххлористом углероде и хлороформе резкое нарастание вязкости начинается уже при концентрации 14—16%, в то время как в диоксане и в ацетоне даже при концентрации 25% вязкость растворов остается чрезвычайно низкой. Вероятно, кислород диоксана и ацетона является более сильным донором неподеленной электронной пары и тем самым препятствует ассоциации полимерных молекул борсилоксана, что и снижает вязкость раствора.

Донорноакцепторное взаимодействие ацетона и полидиметилсилоксана подтверждается данными ИК-спектроскопии их раствора в  $\text{CCl}_4$ . Вместо ожидаемой полосы поглощения  $1720 \text{ см}^{-1}$  раствор полимера и ацетона в  $\text{CCl}_4$  дает полосу  $1640 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для ассоциированной карбонильной группы и подтверждает образование комплекса



Распад полидиметилсилоксана в растворах не может быть следствием гидролиза, так как является обратимым: при удалении растворителя вновь удается выделить высоковязкий каучукоподобный полимер, содержащий то же количество бора.

Отсутствие гидролиза полиборсилоксана в сухих растворителях можно доказать также с помощью ИК-спектров. При добавлении к раствору полиборсилоксана в  $\text{CCl}_4$  небольших количеств воды появляется полоса  $1200 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям  $\delta(\text{OH})$  в борной кислоте [12]. В растворах полиборсилоксана исследованных нами концентраций нет полосы  $1200 \text{ см}^{-1}$ , что может служить доказательством отсутствия гидролиза. Только при очень большом разбавлении раствора можно наблюдать появление полосы  $1200 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, благодаря гидролизу следами воды.

Помимо изучения свойств растворов были исследованы в широком температурном интервале вязкоупругие свойства\* полидиметилсилоксанов различного состава и механических смесей полидиметилсилоксандиола с  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . На рис. 3 приведена температурная зависимость эластичности по отскоку (величины обратной тангенсу угла механических потерь) и динамического модуля упругости полидиметилсилоксанов с различным содержанием бора в цепи. Изменение содержания бора от 0,07 до 9,27% приводит к росту температуры минимума эластичности на  $\sim 70^\circ$ , что так-

\* Вязкоупругие свойства исследовали на маятниковом эластомере КС в режиме ударного сжатия [13]. Длительность удара составляла сотые доли секунды. Исследования проводили в динамическом режиме термостатирования: предварительно охлажденный со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$  до  $-150^\circ$  образец нагревали со скоростью  $3^\circ/\text{мин}$  до  $100^\circ$ .

же хорошо согласуется с данными (рис. 4) измерения температуры стеклования термомеханическим методом в статических условиях [14].

Из рис. 3 также отчетливо видно, что кристаллизационная способность проявляется лишь у полимеров с достаточно низкой концентрацией бора (0,07%). О кристаллизации этого полимера можно судить по наличию максимума на кривой динамического модуля [15] в области температур  $-50^\circ$  (значение динамического модуля в максимуме достигает  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ). Второй минимум на кривой эластичности по отскоку вблизи  $-40^\circ$  связан с процессом плавления кристаллической фазы этого полимера. Увеличение содержания бора в полимере приводит к нарушению регулярности полимерной цепи, вследствие этого каучуки с более высокой концентрацией бора не проявляют способности к кристаллизации (рис. 3). Обращают на себя внимание высокие ( $> 80\%$ ) значения максимальной величины эластичности по отскоку, что характерно для высокомолекулярных эластомеров \*.

В частности для полидиметилсиликсанов это соответствует молекулярному весу 500 000—600 000. В то же время из таблицы видно, что молекулярный вес исследуемых образцов боросиликсанов не превышает 2600 за исключением образца 1. Вместе с тем именно у

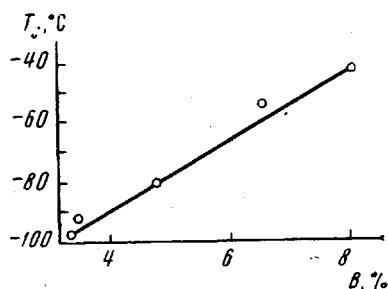


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от содержания бора в полимере

максимума на кривой динамического модуля [15] в области температур  $-50^\circ$  (значение динамического модуля в максимуме достигает  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ). Второй минимум на кривой эластичности по отскоку вблизи  $-40^\circ$  связан с процессом плавления кристаллической фазы этого полимера. Увеличение содержания бора в полимере приводит к нарушению регулярности полимерной цепи, вследствие этого каучуки с более высокой концентрацией бора не проявляют способности к кристаллизации (рис. 3). Обращают на себя внимание высокие ( $> 80\%$ ) значения максимальной величины эластичности по отскоку, что характерно для высокомолекулярных эластомеров \*.

В частности для полидиметилсиликсанов это соответствует молекулярному весу 500 000—600 000. В то же время из таблицы видно, что молекулярный вес исследуемых образцов боросиликсанов не превышает 2600 за исключением образца 1. Вместе с тем именно у

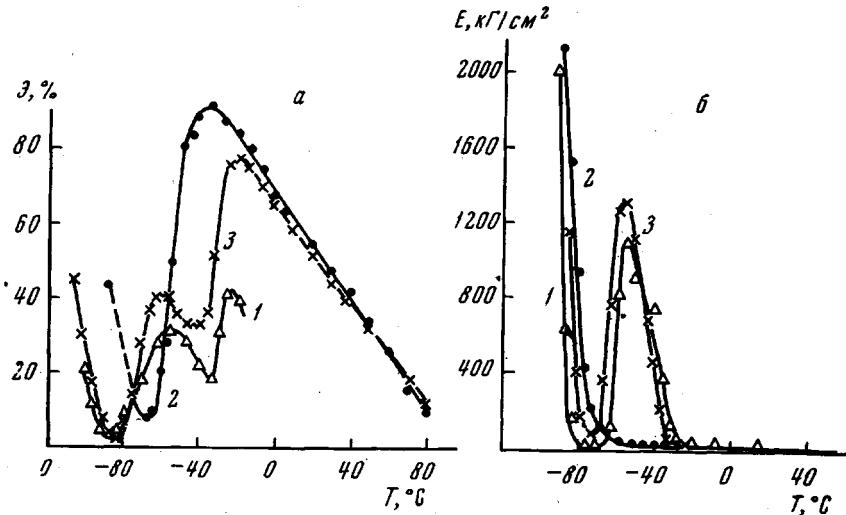


Рис. 5. Сопоставление температурной зависимости эластичности по отскоку (а) и динамического модуля упругости (б):

1 — боросиликсан (B : Si = 1 : 200); 2 — боросиликсан (B : Si = 1 : 4); 3 — механической смеси полисилоксана с мол. весом 7000 с  $\text{B}_2\text{O}_3$  (B : Si = 1 : 4)

этого полимера эластические показатели ниже, чем у более низкомолекулярных образцов (кривые 2—6). С повышением температуры эластичность уменьшается; при этом полная потеря эластических свойств наблюдается в области температур  $90$ — $100^\circ$ , независимо от концентрации бора в полимерной цепи.

Все эти противоречивые, на первый взгляд, факты могут быть объяснены наличием межмолекулярных координационных связей у этих полимеров.

\* Величина эластичности в максимуме характеризует среднечисловой молекулярный вес.

Действительно, наличие координационных связей должно привести к созданию плотной сетки, в которую входят относительно низкомолекулярные цепи. Узлы такой сетки имеют короткие «времена жизни». Проявление эластических или упругих свойств зависит от соотношения между временем жизни такого узла и временем внешнего воздействия. Очевидно, что высокие упругие показатели исследуемых полибордиметилсилоксанов обусловлены относительно кратковременным воздействием внешних сил. При низких концентрациях бора (кривая 1, рис. 3), полимер ведет себя подобно низкомолекулярным продуктам, так как число координационных узлов сетки невелико. Низкомолекулярные полимеры с большим содержанием бора ведут себя как квазивысокомолекулярные за счет более высокой концентрации координационных связей. Несоответствие между молекулярным весом полимеров и температурным ходом их вязкоупругих характеристик свидетельствует в пользу предположения о том, что полибордиметилсилоксаны являются низкомолекулярными координационными полимерами.

Составление температурного хода вязкоупругих показателей полибордиметилсилоксанов и механических смесей полидиметилсилоксандиола (с мол. весом 7000) с  $B_2O_3$  и  $H_3BO_3$  (рис. 5) убедительно доказывает существование координационных связей в полибордиметилсилоксанах.

Действительно, для механической смеси (кривая 3, рис. 5) наблюдаются области стеклования, кристаллизации и плавления, соответствующие полидиметилсилоксанам. Одновременно с этим наблюдаются высокие эластические показатели смесей, аналогичные полибордиметилсилоксанам с высоким содержанием бора, несмотря на низкий молекулярный вес исходного полидиметилсилоксандиола. Это также подтверждает образование в смесях координационных связей между  $B_2O_3$  или  $H_3BO_3$  и молекулами полидиметилсилоксандиола. Данные о температурном ходе эластичности позволяют предположить, что температурный интервал 90—100° является той областью, в которой координационные связи резко ослабляются.

Таким образом, комплекс приведенных данных свидетельствует в пользу того, что высокая эластичность полибордиметилсилоксанов определяется наличием в них координационных связей и что полибордиметилсилоксаны являются сильно ассоциированными псевдовысокомолекулярными полимерами.

### Выводы

1. Взаимодействием диметилцикlosилоксанов или полидиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолов с  $B_2O_3$  и  $H_3BO_3$  при 160—240° получены полибордиметилсилоксаны различного состава с отношением  $B : Si$  от 1 : 1000 до 1 : 1.

2. В широком температурном интервале от —100 до 120° исследованы вязкоупругие свойства синтезированных полибордиметилсилоксанов, свидетельствующие о наличии в этих полимерах межмолекулярных координационных связей.

3. Обнаружены явления обратимой ассоциации — диссоциации полибордиметилсилоксанов в различных растворителях.

4. Показано, что полибордиметилсилоксаны с высоким содержанием бора не способны кристаллизоваться и что температура стеклования этих полимеров линейно возрастает с ростом концентрации бора.

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

Поступила в редакцию  
12 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. Изд-во АН СССР, 1962, стр. 264.
2. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеэлементоорганические соединения, изд-во «Химия», 1966, стр. 164.
3. Пат. США 2 721 857, 1955; Chem. Abstrs., 50, 3794, 1956.

4. M. W i c k, Kunststoffe, **50**, 433, 1960.
  5. Пат. США 2 431 878, 1947; Chem. Abstrs, **42**, 1761, 1948.
  6. W. Wick, Angew. Chem., **72**, 455, 1960; Kunststoffe, **50**, 51, 1960; Kautschuk und Gumnoi, 1960, № 7, 198, 200.
  7. Р. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 615.
  8. А. В. Ка р л и н, Л. А. М и т р о ф а н о в, В. М. Т р о ф и м о в, Авт. свид. СССР 184 453, 1962; Бюлл. изобр., 1956, № 15, 90.
  9. А. В. Ка р л и н, Л. А. М и т р о ф а н о в, Химич. пром-сть, 1963, 166.
  10. А. П. Кр е ш к о в, Пласт. массы, 1963, № 3, 63.
  11. А. J. В а г г у, J. Appl. Phys., **17**, 1020, 1946.
  12. Г. А. С и д о р о в, Н. Н. С о б о л е в, Оптика и спектроскопия, **1**, 393, 1956.
  13. А. И. М а р е й, Труды ВНИИСК, вып. III, 1951, стр. 173.
  14. А. И. М а р е й, Е. А. С и д о р о в и ч, Каучук и резина, 1965, № 4, 1.
  15. Е. В. К у в ш и н с к и й, Е. А. С и д о р о в и ч, Ж. техн. физики, **26**, 878, 1956.
- 

### ABOUT INTERMOLECULAR INTERACTION IN POLYBORONDIMETHYLSILOXANES

*L. A. Mitrofanov, E. A. Sidorovich, A. V. Karlin, A. I. Marei*

#### Summary

Polyborondimethylsiloxanes with high boron content obtained by polymerization of dimethylcyclosiloxanes with boron anhydride tend to reversibly associate in different solvents, show high rebound elasticity (> 80%) and do not crystallize to -100° C. The glass temperature is linearly increased with boron content. Studying of rebound elasticity and dynamics elasticity modulus of polyborondimethylsiloxanes in the internat -100-120° C and mechanical mixtures of polysiloxanediols with boric acid or with boron anhydride shows that the behavior of the former is related to existence of intermolecular coordination bonds.