

УДК 541(64+12.01):542.954

СИНТЕЗ БОРСИЛОКСАНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

*В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Г. А. Круглова,
Е. В. Кузьмина, Е. А. Сидорович, Л. Я. Мокроусова,
Г. Н. Павлов, А. И. Марей*

Описанные в литературе борсилоксаны с высоким содержанием бора получены взаимодействием диметилдихлорсилана (ДДС) с H_3BO_3 при 90° в присутствии растворителя и без него [1, 2]. Эти борсилоксаны легко гидролизуются под влиянием влаги воздуха, в силу чего они не нашли практического применения.

Борсилоксаны с соотношением $\text{B:Si} = 1:5-1:11$, полученные в среде соляной кислоты и в растворе пироборнокислого натрия [3], отличались гидролитической устойчивостью по отношению к влаге воздуха и обладали комплексом таких ценных свойств, как адгезия, аутогезия резин на их основе, антиструктурообразующее действие и другие.

В настоящем сообщении рассмотрены новые методы синтеза борсилоксанов с содержанием бора, соответствующим пределу отношений $\text{B:Si} = 1:5-1:7$, устойчивые к действию атмосферной влаги в течение длительного времени.

Основная реакция, путем которой осуществляется рост полимерных силоксановых цепей при гидролитической поликонденсации, происходит между концевыми функциональными группами $(-\text{Si}-\text{OH}$ и $-\text{Si}-\text{Cl}$) силоксановых олигомеров [4, 5].

В разработанных методах синтеза эту реакцию осуществляли между предварительно полученными α,ω -дихлорполидиметилсилоксаном (ХПС) и α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаном (ГПС).

В двух вариантах синтеза в качестве одного из исходных веществ применяли ДДС, химическая активность которого превосходит таковую для полученных на его основе хлоролигомеров.

Ниже приведен состав силоксановой компоненты в каждом варианте синтеза: вариант I — ХПС, ГПС; вариант II — ХПС, ГПС, ДДС; вариант III — ГПС, ДДС.

Силоксановые олигомеры содержали 0,15 мол. % метилвинилсилоксановых звеньев.

В качестве исходного борсодержащего вещества применяли ортоборную кислоту (ч.д.а.).

Однако в качестве борсодержащей компоненты, непосредственно взаимодействующей с силоксановой компонентой, по условиям синтеза (температура до $160-200^\circ$) следует считать не H_3BO_3 , а продукты ее термической дегидратации — мета- и пироборные кислоты [6] и, возможно, гексаборную кислоту $\text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$ [7].

Исключение представляет только вариант III синтеза, в котором при комнатной температуре (т. е. в условиях существования H_3BO_3), образовалось небольшое количество связей с частотой поглощения 1340 см^{-1} , что указывает на наличие некоторого взаимодействия ДДС с H_3BO_3 в этих условиях ($\text{B:Si} \approx 1:200$).

Таблица 1

Физико-механические показатели вулканизатов на основе диметилсилоксанового каучука с оптимальной добавкой борсилоксанов *

Вариант синтеза борсилоксана	Вулканизация	Отношение B : Si по данным ИК-анализа	Аутогезия	Исходные образцы	300°						330°						Коэффициент изморозостойкости по азтическому восстановлению			
					3 суток			20 суток			8 суток			10 суток						
					P **	L **	t **	P	L	t	P	L	t	P	L	t				
I	γ-Облучением			20° — монолит или частичный монолит, в зависимости от содержания бора	54—78	530—655	14—24	—	—	—	37—42	75—110	7—11	51	230	8	29—46	90—135	8—13	0,67 (-60°)
	Перекисная	1 : 3,5—1 : 7		200°, 6 час. — монолит	65—75	370—403	6—11	41—52	140—175	2—6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II	γ-Облучением			20° — монолит или частичный монолит, в зависимости от содержания бора	51—62	305—680	6—31	—	—	—	44—48	100—145	4—10	—	—	—	44—46	40—80	7—12	0,64—0,67 (-50°)
	Перекисная	1 : 5		200°, 6 час. — монолит	59—83	282—635	6—22	35—50	160—240	8—14	41—49	85—95	5—8	29—51	45—75	8—11	—	—	—	—

* Данные по γ-вулканизатам получены С. В. Аверьяновым; по перекисным — Г. Г. Карелиной и В. Н. Григорович.

** P — сопротивление разрыву, кГ/см²; L — относительное удлинение, %; t — остаточное удлинение, %.

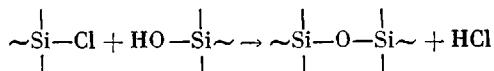
Экспериментальная часть

I вариант синтеза. Исходные вещества. ХПС с 0,83% гидролизуемого хлора — 35 г; ГПС с 0,093% гидроксильных групп — 150 г; H_3BO_3 — 25,4 г (из расчета $\text{B} : \text{Si} = 1 : 5$).

В колбу, снабженную энергично работающей мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали указанные количества силоксановых олигомеров и перемешивали при 140—160° в течение 10 час. Затем в реакционную массу вводили H_3BO_3 и дальнейшее нагревание проводили при 200° в течение 6 час. с одновременным удалением летучих продуктов из зоны реакции путем продувки азотом. Общая продолжительность процесса 24 часа. Получено 140 г прозрачного воскоподобного полимера с содержанием бора 2,86% [8], что близко к отношению $\text{B} : \text{Si} = 1 : 5$.

II вариант синтеза. Исходные вещества. ХПС с содержанием гидролизуемого хлора 1,22% — 25 г; ГПС с содержанием ОН-групп 0,025% — 600 г; ДДС — 109 г; H_3BO_3 — 105,4 г.

Указанные олигомеры взяты в эквимольных количествах, исходя из реакции



ДДС брали из расчета полного взаимодействия гидролизуемого хлора с OH-группами метаборной кислоты, образующейся при дегидратации $\text{H}_3\text{BO}_3 : 2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow (\text{HBO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Указанные количества ХПС и ГПС загружали в колбу и при перемешивании вводили ДДС. При этом наблюдается конденсирующее действие ДДС, в результате которого вязкость реакционной массы значительно увеличивается. После 4 час. перемешивания при комнатной температуре, реакционную массу нагревали до 200—220° и перемешивали 12 час. с одновременной продувкой азотом.

Таблица 2

**Изменение диэлектрических свойств резин на основе СКТВ
с оптимальной добавкой боросилоксана ($\text{B} : \text{Si} = 1 : 3,5$)
в процессе увлажнения в воде при 20° ***

Время увлажнения, сутки	$\rho^{**} \cdot 10^{14}, \text{ом} \cdot \text{см}$	$\text{tg } \sigma^{**}$	ε^{**}	Пробивная прочность после увлажнения, кВ/мм
0	39	0,007	2,6	—
4	1,1	0,069	3,7	—
14	1,0	0,064	3,8	12,9

* Приведенные в табл. 2 данные получены А. А. Масленниковой и П. М. Глушкиным.

** ρ — удельное объемное сопротивление; $\text{tg } \sigma$ — тангенс угла диэлектрических потерь; ε — диэлектрическая проницаемость.

Получен прозрачный воскоподобный полимер в количестве 500 г, содержащий 2,95% В. Общая продолжительность синтеза 16 час.

Сокращение времени, необходимого для получения боросилоксана с 24 час. в I варианте до 16 час. в варианте II, произошло в результате конденсирующего действия ДДС.

III вариант синтеза. Исходные вещества. ГПС с содержанием ОН-групп 0,11% — 100 г; ДДС — 17,81 г; H_3BO_3 — 16,68 г.

К ГПС при перемешивании вводили ДДС и H_3BO_3 . Уже при комнатной температуре наблюдалось быстрое увеличение вязкости реакционной массы и образование серебристых нитей, характерных для боросилоксолов.

Методом ИК-спектроскопии в этом полимере обнаружены образовавшиеся при комнатной температуре связи $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ в количестве, соответствующем $\text{B} : \text{Si} = 1 : 200 — 1 : 250$.

До сих пор было известно, что такие связи образуются при 90° [1] или при 120° [9].

Уже через 10 мин. после загрузки всех компонентов перемешивание реакционной массы становится невозможным из-за сильно возросшей вязкости. Реакционную массу переносили в фарфоровую чашку, в которой ее нагревали при одновременной продувке азотом в течение 5 час. при 120° и 6 час. при 200°.

Таблица 3

Величина адгезии вулканизата на основе диметилсилоанового каучука с оптимальной добавкой борсилоксана

Металл	Прочность на отрыв, кГ/см ²	
	120°, 20 мин.	200°, 12 час.
Медь	12,2	14,1
Сталь	19,0	12,8

Общая продолжительность процесса 11 час. 10 мин. Получено 75 г прозрачного воскоподобного полимера, содержащего 3% В и по данным ИК-анализа связи В—O—Si в количестве, отвечающем отношению В:Si = 1:7.

По всем описанным вариантам синтеза получены серии образцов борсилоксанов. Ввиду идентичности методики эти опыты не описаны.

Полученные борсилоксаны испытаны в виде добавок к резиновым смесям на основе серийного метилвинилсилоанового каучука. Полученные при этом результаты приведены в табл. 1—3.

Из приведенных в таблицах данных следует, что небольшие по количеству добавки борсилоксанового воскоподобного полимера к резиновым смесям на основе каучука СКТВ сообщают вулканизатам способность к адгезии и аутогезии (радиационные вулканизаты слипаются в монолит при комнатной температуре, перекисные — после прогревания при 200° в течение 6 час.). Кроме того, вулканизаты с добавкой борсилоксана имеют достаточно высокие физико-механические показатели, высокую термостойкость и хорошие диэлектрические свойства. Резиновые смеси с добавкой борсилоксана хорошо обрабатываются на вальцах.

Обсуждение результатов

Изучение процесса образования борсилоксановых воскоподобных полимеров дает основание считать, что в вариантах синтеза I и II процессы роста силоксановых полимерных цепей происходят путем взаимодействия функциональных групп силоксановых олигомеров — ХПС и ГПС.

При комнатной температуре, ввиду отсутствия в реакционном объеме воды и, следовательно, невозможности ионизации реагирующих веществ, рост силоксановых цепей в варианте синтеза I происходит медленно.

В варианте синтеза II этот процесс происходит быстрее из-за большей активности ДДС по сравнению с хлоролигомерами.

При нагревании реакционной массы происходит термическая дегидратация H₃BO₃ и в смеси появляется вода, обусловливающая возможность ионизации реагирующих веществ и, следовательно, способствующая увеличению скорости происходящих реакций. При этом в первой стадии дегидратации (при образовании метaborной кислоты) выделяется 80% воды от общего количества, которое может выделяться при превращении H₃BO₃ в H₂B₄O₇.

Несмотря на то, что выделившаяся при дегидратации вода, вследствие высокой температуры и принудительной эвакуации путем выдувания, в зоне реакции находится лишь кратковременно, ускоряющее ее действие на процесс несомненно.

В результате дегидратации H₃BO₃ образуются мета- и пироборные кислоты, из которых первая по силе равна исходной ортоборной кислоте, а вторая значительно ее превосходит [10, 11].

Несмотря на то, что HBO₂ лишь незначительно сильнее H₃BO₃, при ее образовании создаются благоприятные условия для взаимодействия компонентов реакции ввиду образования воды и вызванной этим ионизации компонентов реакции.

В следующей стадии дегидратации образуется самая сильная из трех перечисленных борных кислот — пироборная, образование которой сопровождается также выделением некоторого количества воды.

Таким образом, условия для образования борсилоксанов с появлением HBO₂ и H₂B₄O₇, при одновременном выделении воды, значительно улучшаются. Образование мета- и пироборных кислот и выделение воды, являются следствием принятого температурного режима.

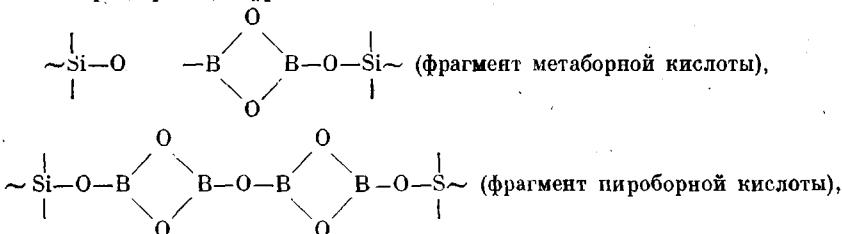
Оба эти фактора отсутствуют в методах синтеза борсилоксанов, описанных в [1, 2], где температура не превышала 90°, что исключает образование мета- и пироборных кислот и вызванное этими процессами образование воды.

Так как мета- и пироборные кислоты содержат связи В—В в линейных и

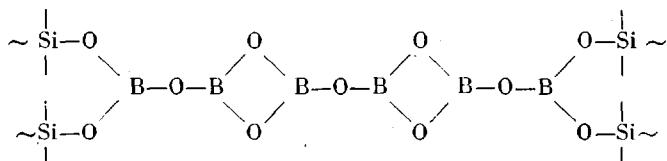
циклических фрагментах типа  B—[6, 7], в полученных полимерах кроме

связей B—O—Si появляются связи B—O—B, которым в ИК-спектрах соответствуют полосы поглощения $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$ [12].

Приведенные данные дают основание полагать, что полученные нами борсилоксановые полимеры содержат, в отличие от полимеров, полученных авторами [1, 2], следующие борсодержащие фрагменты:

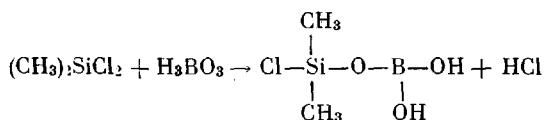


а также, возможно, фрагменты гексаборной кислоты, образующие полимеры ленточного типа:

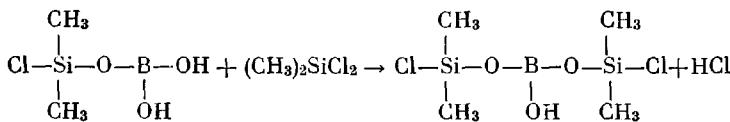


Как сказано выше, на ИК-спектрах полимеров, синтезированных по варианту III, обнаружены полосы поглощения 1340 см^{-1} , свидетельствующие об образовании при комнатной температуре некоторого количества связей B—O—Si.

В условиях опыта эти связи могли образоваться, как можно полагать, при ступенчатом взаимодействии H_3BO_3 с ДДС:



Полученный промежуточный продукт реагирует далее с ДДС:



Полученное соединение взаимодействует с ГПС с образованием борсилоксанового полимера, содержащего бор в количестве, соответствующем отношению B : Si = $= 1 : 200 - 1 : 250$.

Маловероятно, что третья OH-группа ортоборной кислоты, имеющая константу диссоциации $1.6 \cdot 10^{-14}$, способна вступать в реакцию со связями Si—Cl в условиях описанного синтеза.

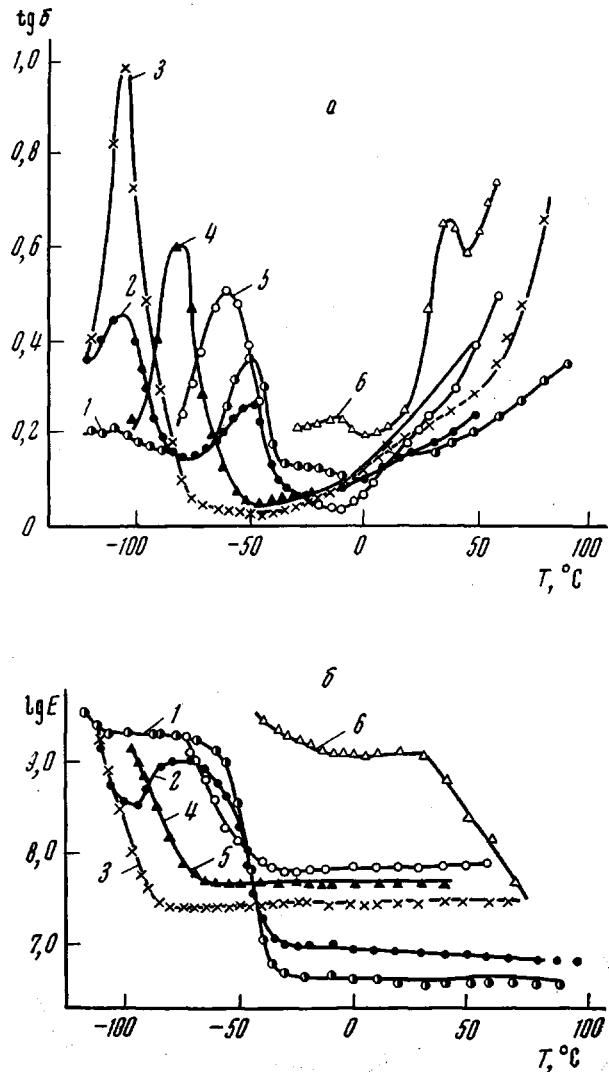
Как можно полагать, ход процесса образования борсилоксанов при высоких температурах в этом варианте синтеза ничем не отличается от описанного выше для вариантов I и II.

С целью изучения фазово-агрегатного состояния полученных полимеров в широком температурном интервале были исследованы их вязкоупругие свойства при частоте $\sim 10 \text{ Гц}$.

На рисунке, а приведена зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для полибординметилсилоксанов различного состава.

Для сополимеров с атомным отношением B:Si = 1:300 и 1:100 (кривые 1, 2, рисунок, а) наблюдается две температурные области перехода — при -105 и -50° . Низкотемпературный переход (α -переход) соответствует проявлению в полимере сегментальной подвижности, и температура этого перехода при такой относительно низкой концентрации бора мало зависит от состава. Величина же $\tan \delta_{\max}$ в области этого перехода (характеризующая относительную долю участия данных структурных единиц в переходе) резко растет при увеличении содержания бора. Изменение величины $\tan \delta_{\max}$, наблюдавшееся на этих образцах, связано с наличием в них

кристаллической фазы, доля которой уменьшается при возрастании концентрации бора, приводящем к нарушению регулярности молекулярной цепи. Переход же при -50° связан с плавлением кристаллической фазы полимера, причем, чем ниже концентрация бора и, следовательно, выше степень кристалличности, тем выше величины $\tan \delta_{\max}$ в этом переходе.



Зависимость тангенса угла механических потерь (a) и динамического модуля упругости ($\text{дин}/\text{см}^2$) (б) различных полибордиметилсилоксанов от температуры при соотношении $\text{B:Si} = 1:300$ (1); $1:100$ (2); $1:10$ (3); $1:5$ (4); $1:3$ (5) и $1:1$ (6)

Эффект кристалличности отражается также на температурном ходе криевых динамического модуля (рисунок, б, кривые 1, 2). Образец с более низким содержанием бора ($\text{B:Si} = 1:300$) успевает закристаллизоваться за время опыта (скорость понижения температуры 10 град/мин), вследствие чего по прохождении области α -перехода значения динамического модуля остаются достаточно высокими (более 2000 $\text{kГ}/\text{см}^2$); полимер же с более высокой концентрацией бора ($\text{B:Si} = 1:100$) остается в значительной степени аморфным при быстром охлаждении, вследствие чего в области α -перехода динамический модуль уменьшается, а далее в темпе-

ратурной области кристаллизации полимера начинается его рост; ниспадающая же ветвь кривой соответствует плавлению полимера.

Для полимеров с соотношением $B:Si = 1:10, 1:5$ и $1:3$ (рисунок, б, кривые 3—5) на температурной зависимости вязкоупругих функций наблюдается один α -переход, температура которого возрастает с увеличением содержания бора в полимерной цепи. Рост концентрации бора приводит к падению величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в области α -перехода. Из хода кривых динамического модуля следует, что в области α -перехода для этих образцов наблюдается резкое уменьшение величины динамического модуля, который в дальнейшем изменяется незначительно. Увеличение концентрации бора приводит к росту динамического модуля в области температур, лежащей выше α -перехода. Температурный ход $\operatorname{tg} \delta$ и динамического модуля упругости данных образцов позволяет заключить, что эти полимеры не проявляют в условиях опыта склонности к кристаллизации. В связи с этим, можно полагать, что понижение величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в области α -перехода связано со спецификой молекулярной структуры полибордиметилсилоксанов.

Для образца с соотношением $B:Si = 1:1$ (рисунок, а, кривая 6) наблюдается дальнейшее уменьшение температуры α -перехода, который в данном случае выражен очень слабо. Однако в области 40° появляется новый высокотемпературный переход. Это явление изучено и показано, что при более низких частотах этот переход проявляется и для полибордиметилсилоксанов с меньшей концентрацией бора. Высокотемпературный переход может быть приписан разрушению относительно слабых координационных связей, за счет которых низкомолекулярные полибордиметилсилоксаны и проявляют свою упругость. Вследствие этого наблюдаемые рост температуры α -перехода и уменьшение величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в области этого перехода с увеличением концентрации бора следует связать с ограничением сегментальной подвижности за счет резкого повышения концентрации таких «квазиузлов».

Сопоставление данных настоящей работы с результатами исследования фазово-агрегатного состояния полибордиметилсилоксанов, полученных поликонденсацией полисилоксандиолов с H_3BO_3 и диметилциклоисланов с борным ангидридом, позволяют сделать вывод об общности их поведения.

Выводы

1. Установлено, что борсилоксановые полимеры с высоким содержанием бора ($B:Si = 1:3.5$ — $1:7$) могут быть получены взаимодействием продуктов термической дегидратации ортоборной кислоты (мета- и пироборные кислоты) со смесями: α,ω -дихлорполидиметилсилоксанов (ХПС) и α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов (ГПС); ХПС, ГПС и диметилдихлорислана (ДДС) или ГПС и ДДС.

2. Полученные борсилоксаны устойчивы в течение длительного времени к действию атмосферной влаги в обычных условиях хранения.

3. Введение оптимальных добавок полученных борсилоксанов в резиновые смеси на основе диметилсилоксанового каучука позволяет получать вулканизаты, обладающие способностью к адгезии и аутогезии (самослипанию), при сохранении на высоком уровне диэлектрических показателей, а также способствует повышению термостойкости вулканизатов.

4. Увеличение концентрации бора в полимерной цепи приводит к росту температуры α -перехода и понижению $\operatorname{tg} \delta_{\max}$.

5. Полимеры с низкой концентрацией бора ($B:Si = 1:300$ — $1:100$) проявляют склонность к кристаллизации, которая ослабляется по мере увеличения содержания бора.

6. Для полимеров с высоким содержанием бора α -переход выражен слабо, но появляется высокотемпературный переход (40°), который, видимо, связан с разрушением координационных связей.

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

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, В. Н. Згонник, Ж. общ. химии, 27, 1476, 1957.
2. R. L. Wale, J. Chem. Soc., 1960, 2252.
3. В. Н. Грубер, Г. А. Круглова, Б. И. Панченко, А. Л. Клебанский, Авт. свид. 193717; Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
4. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
5. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Б. И. Панченко, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1965, 95.
6. Gmelins Handbuch, Band «Bor», v. 13, 1926, p. 71.
7. Л. Полинг, Общая химия, изд-во «Мир», 1964, стр. 116.
8. А. П. Крещков, Д. А. Карапеев, Пласт. массы, 1962, № 3, 63.
9. M. Wick, Kunststoffe, 50, 51, 1960.
10. Справочник химика, изд-во «Химия», 1964, стр. 78.
11. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1948, стр. 543.
12. S. Anderson, R. L. Bohon, D. D. Kimpton, J. Amer. Chem. Soc., 38, 370, 1955.

SYNTHESIS OF BOROSILOXANES WITH HIGH BORON CONTENT AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

*V. N. Gruber, A. L. Klebanskit, G. A. Kruglova, E. V. Kuz'mina,
E. A. Sidorovich, L. Ya. Mokrousova, G. N. Pavlov, A. I. Marei*

Summary

Borosiloxanes with a high boron content ($B/Si = 1/3,5-1/7$) have been prepared by reaction of siloxane oligomers and dimethyldichlorosilane with the products of thermal dehydration of ortho-boric acid: metaboric and pyroboric acids. The polymers obtained show a long-term stability against air moisture. Small additions of borosiloxanes to siloxane rubber impart to the vulcanizates adhesion and autohesion properties with retention of high dielectric characteristics. Some considerations on the mechanism of formation of borosiloxanes as well as the results of the investigation of their phase-aggregation state are given.
