

УДК 541.64

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БОРСИЛОКСАНОВ С ВЫСОКИМ
СОДЕРЖАНИЕМ БОРА

*В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Н. В. Козлова,
Е. В. Кузьмина, Г. А. Круглова*

Описанные в литературе борсилоксаны с высоким содержанием бора получены в безводной среде путем взаимодействия диметилдихлорсилиана (ДДС) с борной кислотой при нагревании как в присутствии растворителя, так и без него [1, 2].

Ввиду гидролитической неустойчивости эти борсилоксаны не нашли практического применения.

Проведенное нами исследование показало, что борсилоксаны с содержанием бора, соответствующим пределу отношений $B : Si = 1 : 5 - 1 : 11$, могут быть получены в водных средах (в среде соляной кислоты и в растворе пироборнокислого натрия). Эти борсилоксаны оказались устойчивыми по отношению к влаге воздуха в течение длительного времени в обычных условиях хранения. Они испытаны в виде добавок к силоксановому каучуку.

Испытания показали, что оптимальная добавка борсилоксана улучшает физико-механические показатели вулканизатов на основе диметилсилоксанового каучука, сообщает вулканизатам способность к адгезии и аутогезии, не присущую обычным силоксанам, предотвращает структурирование резиновых смесей на основе диметилсилоксанового каучука с аэросилом в течение длительного срока (около 2 лет) [3].

Вследствие сходства с воском (хрупкость на холода, термопластичность) борсилоксаны с высоким содержанием бора названы нами «воскоподобными».

Содержание бора в воскоподобных борсилоксанах, определенное химическим методом [4, 5], как правило, соответствовало заданному количеству. Согласно данным ИК-анализа, спектры борсилоксановых полимеров с высоким содержанием бора имеют (рисунок) полосы поглощения в области $1400 - 1300 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний связи $B-O$, проявляющихся в виде одной или двух полос при 1380 и 1340 см^{-1} .

Полоса 1340 см^{-1} , присутствующая на всех ИК-спектрах борсилоксанных полимеров и отнесенная, на основании сопоставления со спектром эталонного соединения $B[OSi(CH_3)_3]_3$, к колебанию $B-O$ в группе $B-O-Si$, использована для оценки содержания бора в полимере. Полоса 1380 см^{-1} свидетельствует о наличии в полимере связей $B-O-B$ [6].

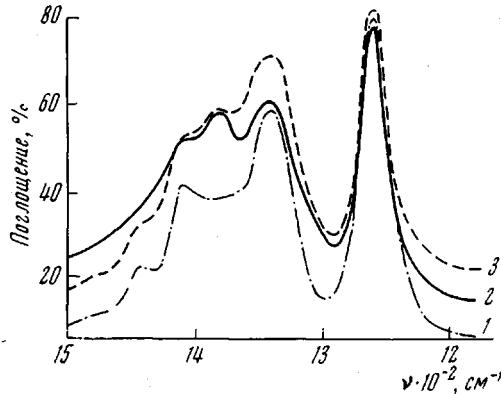
Получение в водных средах борсилоксанов с высоким содержанием бора в литературе не описано. Синтез воскоподобных борсилоксанов проводили гидролитической поликонденсацией, описанной в [7, 8].

В ходе синтеза протекают три основных процесса: гидролиз и поликонденсация силоксановой компоненты, термическая дегидратация α -борной кислоты, происходящая по известной схеме [9, 10], и взаимодействие продуктов дегидратации α -борной кислоты с продуктами гидролиза ДДС.

Специальными опытами, сопровождаемыми ИК-анализом продуктов реакции, установлено, что в ходе данного синтеза связи В—О образуются только при температуре, превышающей $110-120^\circ$. Это дает основание считать, что наряду с образованием связей В—О—Si в результате частичного взаимодействия с о-борной кислотой, образуются и бороксановые связи при участии *m*- и пироборной кислот.

По-видимому, связи В—О—Si образуются также при взаимодействии хлоролигомеров с димером *m*-борной кислоты, с пироборной кислотой

ИК-спектры борсилоксновых полимеров с высоким содержанием бора, полученных методом гидролитической поликонденсации (1); гидролизом диметилдихлорсилина, насыщенным раствором пироборнокислого натра (2, 3)



и, возможно, с продуктами дальнейшей дегидратации (гексаборная и другие полиборные кислоты).

Можно полагать, что в исследованных условиях происходит также деструкция силоксанных цепей, сопровождающаяся соответствующей их перегруппировкой, приводящей к образованию борсилокснового полимера.

Известно, что водная и, в частности, солянокислая среда способствует более полному протеканию химических процессов за счет перехода реагирующих веществ в ионное состояние [11]. В результате этого в описанном синтезе, по-видимому, создаются условия для изменения основной электронной конфигурации атомов бора от состояния $2s^2p^2$ до состояния $2s2p^2$ [12], с образованием донорно-акцепторной связи с атомами кислорода соседних силоксанных цепей. Вероятно, эти дополнительные координационные связи между полимерными цепями затрудняют образование циклосилоксанов при термической деструкции борсилоксанов, что способствует повышению их термостойкости. Эти же связи создают стерические препятствия для проникновения атмосферной влаги и ее взаимодействия со связями В—O—Si.

Последнее находится в согласии с данными Жеррарда [13], согласно которым гидролиз связей В—O протекает в результате образования координационных связей между молекулами воды и атомами бора. При этом соединения B^{4+} являются более стойкими к гидролизу, чем соединения B^{3+} . Увеличению гидролитической устойчивости и термостойкости борсилоксанов способствует также обусловленное методом синтеза отсутствие в полимере следов катализатора. Наличие в борсилоксанах небольшого количества метилвинилилсилоксанных звеньев облегчает и улучшает условия вулканизации.

Андианов с сотр. [14] считают, что основу образования полимеров с неорганическими цепями составляют координационные и ковалентные связи. Образование ковалентных связей В—O—Si в условиях описанного синтеза подтверждается данными ИК-спектроскопии, а наличие координационных связей между полимерными цепями подтверждает весь комплекс свойств борсилоксновых полимеров и вулканизаторов на их основе — адгезией, аутогезией и некоторыми другими свойствами. Попытки определения молекулярного веса борсилоксанов по методу [15] с определенными поправками на наличие в составе полимера атомов бора не дали результатов, так как высокомолекулярные, по внешнему виду, борсилоксаны вследствие сольволиза распадались в растворителе на фрагменты с молекулярным весом 40 000—70 000, что характерно для соединений с координационными связями.

Такое явление наблюдали и другие авторы, полагающие, что ассоциативные связи характерны для всех борсилоксанов [14].

Аналогичный полимер получен при гидролизе ДДС в водном растворе пироборнокислого натра [17]. Образующийся борсилоксан выделяется на

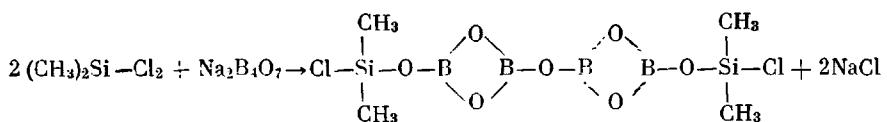
поверхности реакционного раствора в виде маслянистой жидкости, образующей при охлаждении до комнатной температуры воскоподобную пленку.

Через 3–5 мин. после окончания подачи ДДС опыт был прекращен. Водный слой, представляющий собой раствор NaCl в 17%-ной соляной кислоте, удален с помощью нижнего тубуса и крана, а полимер извлечен и подвергнут сушке в термостате или при продувке воздухом при 120° в течение 5 час.

В готовом виде полученный борсилоксан представляет собою стекловидное прозрачное вещество, отличающееся термопластичностью, образующее при вытягивании нити.

По данным анализа методом ИК-спектроскопии содержание бора в полученных полимерах соответствует отношению $\text{B} : \text{Si}$ в пределах 1 : 7 и 1 : 11.

В описанных условиях наиболее вероятен следующий путь образования борсилоксанового полимера:



и далее, продукт взаимодействия ДДС с бурой вступает в реакцию с первичными продуктами гидролиза ДДС обычным методом, образуя более длинные силоксановые цепи до получения полимера с отношением $\text{B} : \text{Si} = 1 : 7 - 1 : 11$.

В отличие от метода гидролитической поликонденсации, в котором борсодержащая компонента претерпевает известные изменения, являющиеся следствием термической дегидратации *o*- и *m*-борных кислот, в данном способе эти переходы отсутствуют ввиду наличия готовых анионов пироборной кислоты, что, очевидно, благоприятствует быстрому образованию борсилоксана.

Некоторые данные, характеризующие зависимость выхода борсилоксанового полимера от условий проведения этого синтеза, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость количества образующегося борсилоксана от условий реакции ДДС с раствором пироборнокислого натра

Продолжительность подачи ДДС, мин.	Максимальная температура реакции, $^\circ\text{C}$	Способ охлаждения	Выход полимера, %	Мольное отношение $\text{B} : \text{Si}$ по данным ИК-анализа	Данные химического анализа, %
30	25	Вода + лед	60,0	1 : 10	1,46
30	85	Без охлаждения	82,0	1 : 11	1,30
2	90	Сухой лед + ацетон	86,5	1 : 7	2,08
30 *	—	Вода	49,5	1 : 12	1,27

* Полимер находился в контакте с реакционной средой после завершения подачи ДДС.

Для установления природы связи между борной кислотой и кремнием в полученных полимерах и установления характера статистического распределения атомов В в полимерной цепи было проведено исследование этих полимеров методом ИК-спектроскопии.

Сопоставление физико-механических свойств полученных борсилоксанов с данными ИК-спектроскопии (рисунок) позволяет считать, что полимерные цепи полученных борсилоксанов с высоким содержанием бора состоят из некоторых силоксановых цепочек, чередующихся с борсодер-

Таблица 2

Физико-механические показатели вулканизатов на основе СКТВ* с добавкой воскоподобного борсилоксана

Условия старения вулканизатов	Радиационные вулканизаты **			Перекисные вулканизаты		
	$P, \text{ кГ/см}^2$	$L, \%$	$l, \%$	$P, \text{ кГ/см}^2$	$L, \%$	$l, \%$
Исходные	74—83	450—653	12—22	80—87	413—537	5—21
300°, 3 суток	—	—	—	44—48	165—200	3—6
300°, 10 суток	45	140	8	—	—	—
300°, 20 суток	35—42	85—105	8—9	—	—	—
330°, 2 суток	—	—	—	37—44	110—130	10
330°, 8 суток	43	40—50	4	—	—	—
380°, 2 часа	35	110	4	—	—	—
390°, 20 мин.	27	50	0	—	—	—

* СКТВ — диметилсилоксановый каучук с винильными звеньями; P — сопротивление разрыву; L — относительное удлинение; l — остаточное удлинение.

** По радиационным вулканизатам данные С. В. Аверьянова и И. Я. Поддубного.

жащими фрагментами, имеющими как борсилоксановые, так и бороксановые связи.

Результаты испытаний воскоподобных борсилоксанов, полученных по описанным методам и взятых в виде добавок к серийному диметилсилоксановому каучуку, приведены в табл. 2 и 3.

Радиационные вулканизаты, полученные на основе силоксанового каучука с добавкой воскоподобного борсилоксана, полученного по методу гидролитической поликонденсации, слипаются в монолит при комнатной температуре. Аналогичный результат для перекисных вулканизатов достигается после прогревания при 200° в течение 6 час.

В Институте кабельной промышленности А. А. Масленниковой проверены диэлектрические свойства резин на основе СКТВ с добавкой воскоподобного борсилоксана. Полученные при этом результаты показывают, что диэлектрические свойства этих резин после 14 суток увлажнения в воде при 20° сохраняются на высоком уровне.

Так, при повышении температуры от 20 до 180° удельное объемное сопротивление изменяется от $2,3 \cdot 10^{15}$ до $1,8 \cdot 10^{13} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Тангенс угла диэлектрических потерь в этих условиях изменяется от 0,003 до 0,010; диэлектрическая проницаемость сохраняется на уровне исходной величины (2,7).

Сочетание в резинах, полученных на основе серийного СКТВ с добавкой воскоподобного борсилоксана, высоких диэлектрических свойств со способностью к адгезии и аутогезии, а также с высокими физико-механическими показателями, термо- и морозостойкостью (по данным Института кабельной промышленности резины эластичны при -75°), позволило применить борсилоксаны для создания нового вида самослипающихся материалов, обладающих перечисленным комплексом свойств.

Выводы

1. Показано, что борсилоксаны с высоким содержанием бора могут быть получены в среде соляной кислоты и в водном растворе пиробор-

Таблица 3

Адгезия к металлам перекисных вулканизатов на основе СКТВ с добавкой воскоподобного борсилоксана

Металл	Величина адгезии, кГ/см^2	
	до прогревания	после прогревания при 200° в течение 12 час.
Железо	12—13	—
Медь	10—14	до 19
Алюминий	11—14	—
Сталь	—	до 26

нокислого натра. Борсилоксаны, полученные по обоим методам, отличаются высокой устойчивостью по отношению к атмосферной влаге.

2. Полученные борсилоксаны по данным ИК-анализа содержат связи В—О—Si и В—O—B, а также координационные связи между цепями, образованные атомами бора и кислорода соседних полимерных цепей.

3. Оптимальные добавки полученных борсилоксановых полимеров сообщают вулканизатам на основе серийного диметилсилоксанового каучука способность к адгезии и аутогезии (самослипание), улучшают физико-механические показатели вулканизатов, их термо- и морозостойкость.

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

Поступила в редакцию
11 XII 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, Б. И. Панченко, А. Л. Клебанский и др., Авт. свид. 215480, 1965; Бюлл. изобретений, 1968, № 13, 78.
4. А. Н. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 343.
5. А. П. Крещков, Д. А. Карапеев, В. Фюрст, Пласт массы, 1962, № 3, 63.
6. S. Anderson, R. L. Bohon, D. D. Kimpton, J. Amer. Ceramic Soc., Columbus, 38, 370, 1955.
7. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
8. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Труды совещания «Кремнийорганические соединения», вып. 3, НИИТЭХим, 1967, стр. 31.
9. Gmelins Handbuch, v. 8, s. 71—72; Acthe Aufgabe, 1962, Leipzig — Berlin. Verlag Chemie.
10. Л. Полинг, Общая химия, изд-во «Мир», 1964, стр. 116.
11. Л. И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, 1966.
12. Е. М. Шусторович, Природа химической связи, изд-во АН СССР, 1963.
13. W. Cleggard, J. Oil and Colour. Chemists' Assoc., 42, 625, 1959.
14. Е. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Успехи химии, 34, 397, 1962.
15. Н. А. Исаакова, В. Ф. Поликарпова, Р. А. Могилевская, Анализ продуктов СК, изд-во «Химия», 1964, стр. 203.
16. В. О. Рейхсфельд, Д. А. Ханходжаева, Ж. общ. химии, 37, 915, 1967.
17. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, А. Л. Клебанский и др., Авт. свид. 193717, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7, 96.
18. R. Cuttoff, Industr. and Engng Chem., 49, 1803, 1957.

NEW METHODS OF PREPARATION OF BOROSILOXANES WITH A HIGH BORON CONTENT

V. N. Grubér, A. L. Klebanskii, N. V. Kozlova,
E. V. Kuz'mina, G. A. Kruglova

Summary

Borosiloxanes with a high boron content ($B/Si = 1:5-11$) have been prepared by two methods: 1) by hydrolytic polycondensation in concentrated hydrochloric acid; 2) in sodium pyroborate solution. The first method is based on the interaction of dimethyldichlorosilane hydrolysis products-*a*,*ω*-dichloropolymethylsiloxanes-with the meta- and pyroboric acids formed during thermal dehydration of ortho-boric acid. In the second method the borosiloxane polymer is formed during hydrolysis of dimethyldichlorosilane in sodium pyroborate solution. Introduction of borosiloxanes thus prepared into the rubber stocks based on dimethylsiloxane rubber imparts to the vulcanizates adhesion and autohesion properties, improves their physico-mechanical characteristics and thermal stability. Borosiloxane additions also inhibit during a long period of time cross-linking of rubber stocks based on siloxane rubber and aerosil. Some consideration on the mechanism of formation of borosiloxanes are given.