

УДК 541.64:547(244+245)

## ОЛИГООРГАНОБОРСИЛОКСАНЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ И ОРГАНОТРИХЛОРСИЛАНОВ

© 1995 г. В. В. Вилуков\*, В. В. Киреев\*\*, М. А. Эрян\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 28.04.94 г.

Олигомерные органоборсилоксаны с высоким содержанием бора синтезированы взаимодействием фенилборной кислоты с органотрихлорсиланами и последующей гидролитической поликонденсацией образующихся бис-(органодинхлорсилан)фенилборатов или их сополиконденсацией с избытком органотрихлорсилана. Сопоставлением с модельными соединениями подтверждена полициклическая структура органоборсилана и установлена повышенная в сравнении с известными борсодержащими полисилосиланами гидролитическая стабильность этих олигомеров, а также полимеров на их основе.

Значительное место в работах К.А. Андрианова и его школы занимают элементосодержащие олигомерные и полимерные силосиланы [1, 2], причем особый интерес среди них представляют полисилосиланы с атомами бора в основной цепи макромолекул. Известно несколько способов получения таких полимеров: поликонденсация органосиланов или силосиланов с функциональными группами у атомов кремния (галоген, алкокси-, ацетоксигруппы) с борной кислотой и ее производными (эфир, ангидриды и т.п.); полимеризация циклосилосиланов в присутствии борной и органоборных кислот; взаимодействие производных борной кислоты и олигосилосиланов с концевыми функциональными группами (получение силосилановых вулканизаторов с атомами бора в узлах сетки).

При сохранении присущей полисилосиланам повышенной термостойкости их борсодержащие аналоги отличаются радиационной устойчивостью и более высокими адгезионными и когезионными характеристиками. Основным недостатком борсодержащих полисилосиланов является пониженная гидролитическая стабильность, обусловленная лабильностью связи Si-O-B.

Доступность и несомненная практическая ценность борсодержащих полисилосиланов предопределяют продолжающиеся поиски путей повышения их гидролитической стабильности. В настоящее время выявились три основных направления решения этой задачи: введение объемных заместителей к атомам бора и кремния с целью создания стерических препятствий для расщепления связи между ними; включение этой связи в состав циклических структур; использование электронодонорных заместителей, способных

компенсировать электронную ненасыщенность атома бора.

С учетом этих трех возможностей в настоящей работе исследованы особенности взаимодействия фенилборной кислоты с рядом органотрихлорсиланов, состав, строение и некоторые свойства образующихся олигомерных борсилосиланов (ОБС).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выделения и идентификации начальных продуктов взаимодействия фенилборной кислоты (ФБК) с органотрихлорсиланами сначала мы исследовали ее реакцию с метилтрихлорсиланом (МТХС) при значительном избытке последнего в условиях идеального смешения реакционной массы

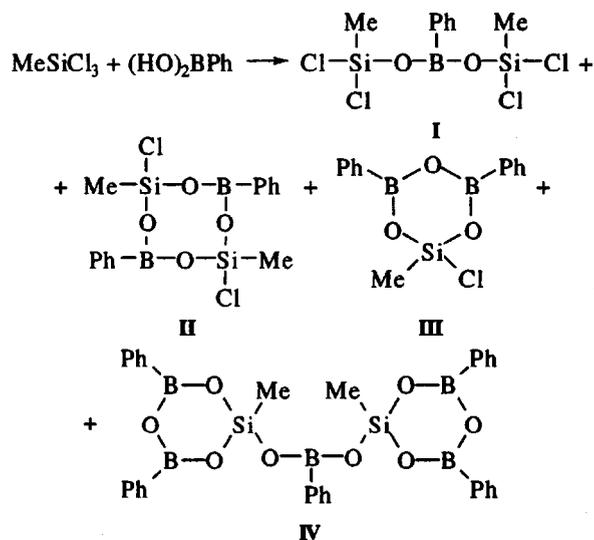


Таблица 1. Характеристики начальных продуктов взаимодействия ФБК и МТХС до и после метилирования

Соединение*	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ остаточное деление, Па	$n_D^{20}$	ММ**	Элементный анализ**, %				
				С	Н	В	Si	Cl
I	136	1.4412	-	27.29	3.14	3.11	15.96	41.01
	300			27.59	3.16	3.16	16.09	40.80
Ia	66 - 67	1.4574	260	54.22	8.32	4.05	21.32	-
	150		266	54.13	8.56	4.14	21.05	-
II	248 - 250	1.5522	-	41.98	4.01	5.16	14.00	18.05
	300			42.30	4.03	5.54	14.17	17.55
IIa	146 - 149	1.4867	360	54.09	6.17	6.22	15.61	-
	150		356	53.93	6.18	6.18	15.73	-
III	178 - 180	-	-	51.59	4.44	7.31	9.55	11.96
	300			51.57	4.30	7.27	9.26	11.74
IIIa	103 - 105	1.4712	280	59.24	5.41	6.14	10.11	-
	150		282	59.57	5.67	5.88	9.93	-
IV	-	-	650	60.02	5.02	8.55	8.31	-
			654	59.72	4.84	8.45	8.56	-

\* С буквой "а" – продукты метилирования соответствующих хлорсодержащих соединений.

\*\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Соединения I - III были выделены фракционной отгонкой под вакуумом, IV – двукратной экстракцией кипящим бензолом кубового остатка после отгонки соединений I - III (табл. 1). Попытки непосредственного определения молекулярной массы соединений I - III не привели к воспроизводимым результатам из-за частичного омыления связей SiCl и конденсации силанольных групп в процессе анализа. Поэтому реакцию массу обрабатывали метилмагниййодидом и выделяли метилированные производные I - III – соответственно Ia - IIIa (табл. 1).

Соединение Ia – бис-(триметилсилил)фенилборат было также синтезировано нами по методике [3] и оказалось полностью идентичным выделенному из метилированной реакционной смеси.

Строение всех представленных в табл. 1 веществ подтверждено их ИК- и ЯМР-спектрами. Так, ИК-спектры содержат полосы поглощения, характерные для связей В–О–Si (880 и 1340  $\text{cm}^{-1}$ ), В–О–В для соединений III и IV (1310 и 1380  $\text{cm}^{-1}$ ), В–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1430  $\text{cm}^{-1}$ ) и CH<sub>3</sub>–Si (800 и 1260  $\text{cm}^{-1}$ ). Полоса колебания связи кремний–хлор в области 500 - 700  $\text{cm}^{-1}$  имеет значительную интенсивность и с увеличением числа атомов Cl в ряду III–II–I расщепляется на два пика в области 490 - 540 и 570 - 690  $\text{cm}^{-1}$ .

На спектрах ЯМР<sup>1</sup>H соединений I - III имеются сигналы протонов метильных (0.4 - 0.6 м.д.) и фенильных радикалов (7 - 8 м.д.) с соотношением интенсивностей, близким к расчетному. Соотношение интенсивностей сигналов на спектрах

ЯМР<sup>13</sup>C соединений I - III также соответствует их структурам. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры I – бис-(метилдихлорсилил)фенилбората.

Образование соединений III и IV со связями В–О–В свидетельствует о том, что в условиях полного смешения исходных веществ и пяти-десятикратного избытка МТХС происходит частичная ангидризация ФБК с образованием неполного ангидрида НОВ(Ph)ОВ(Ph)ОН и взаимодействие с ним МТХС (образование III) или I (образование IV).

Для повышения выхода соединения I, исключения ангидризации ФБК и частичного гидролиза МТХС образующейся при этом водой процесс осуществляли путем параллельного введения раствора ФБК и МТХС (1 : 2) в реактор вытеснения со временем пребывания в нем реакционной смеси 20 - 60 с. В этом случае образования соединений III и IV не зафиксировано, а основным продуктом реакции является соединение I.

Соединение	I	II	III	IV
Выход соединения (%) при синтезе методом				
идеального смешения	33	25	10	32
при параллельном вводе	77 - 82	8	Нет	Нет

Аналогичным образом с использованием других органотрихлорсиланов RSiCl<sub>3</sub> (R = Et, n-Bu, n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, винил и CH<sub>2</sub>Cl) были получены первичные продукты их конденсации с ФБК с

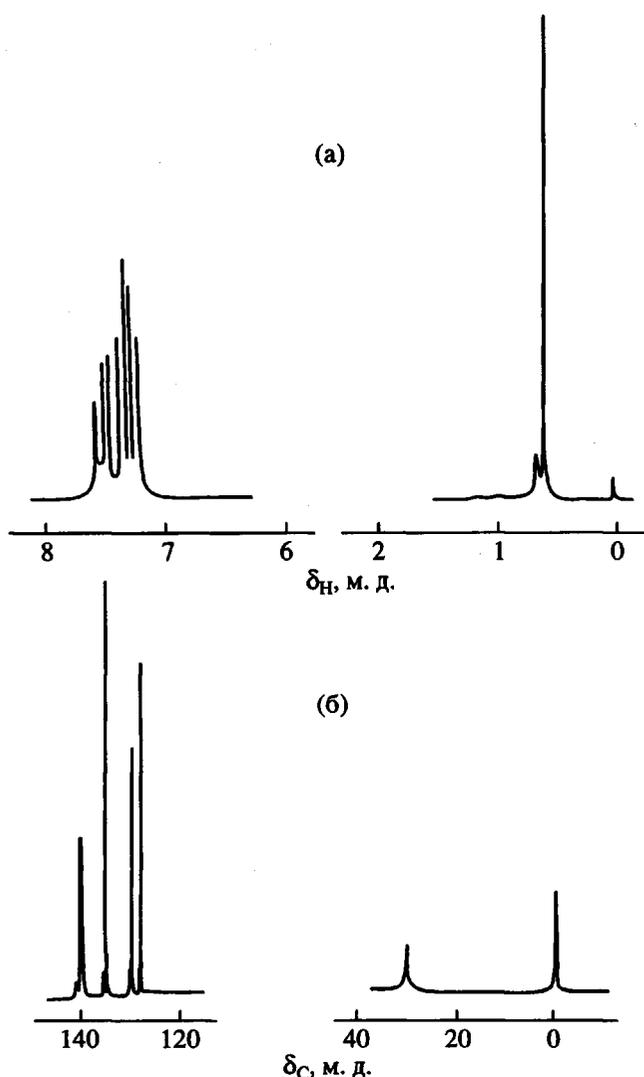


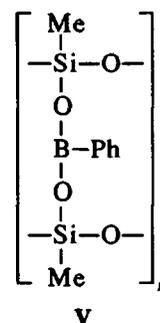
Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) бис-(метилдихлорсилил)фенилбората.

преимущественным содержанием соответствующих бис-(органоидихлорсилил)фенилборатов.

Гидролитическая поликонденсация соединения I или его аналогов с другими органическими радикалами в смесях воды и органических растворителей (диэтиловый эфир, бензол, толуол, 1,2-диметоксиэтан) приводит к образованию не содержащих хлора и групп OH олигомеров с  $M = 1000 - 2500$  (табл. 2). Отсутствие функциональных групп (по данным элементного анализа и ИК-спектров) наводит на мысль о полициклической структуре этих олигомеров.

Для подтверждения этого предположения олигометилборсилоксан (ОМБС) на основе соединения I с  $M = 1160$  (табл. 2) был подвергнут фракционированию дробным осаждением из раствора в толуоле *n*-гептаном, при этом было выделено че-

тыре фракции, отвечающие по составу полициклической силсесквибороксановой структуре



Как видно из табл. 3, около 30% общего состава ОМБС составляют соединения типа V с преобладающим содержанием гомолога с  $n = 4$  (фракция 2). Большая же часть ОМБС (продукт с  $M_n \sim 1300$ ) представляет собой желтоватый, размягчающийся до  $50^\circ\text{C}$  порошок, растворимый в большинстве органических растворителей. Пониженное содержание в нем бора и наличие до 0.5% групп SiOH свидетельствует о некоторой дефектности его структуры по сравнению с соединением V.

ЯМР- $^{11}\text{B}$ -спектры ОМБС представляют собой уширенный синглет с максимумом при 28.2 м. д. (рис. 2), соответствующий атомам бора в группировке  $\text{>SiO—B—OSi<}$ , что подтверждает приведенное ниже сопоставление хим. сдвигов сигнала атома  $^{11}\text{B}$  на спектрах некоторых борсодержащих соединений.

Соединение	ФБК $\text{B}(\text{OSiMe}_3)_3$ Ia			ОМБС
Хим. сдвиг сигнала $^{11}\text{B}$ , м. д. (относительно $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ )	33.5	12.8	28.7	28.8

Полициклическая структура ОМБС согласуется с ранее опубликованными результатами исследования их рентгеноэлектронных спектров, подтвердившими дополнительную стабилизацию связей в ОМБС за счет перераспределения электронной плотности между атомами бора и кислорода [4].

На рентгенограммах ОМБС наряду с двумя аморфными гало, характерными для силсесквиоксановых структур [5], присутствует небольшой дифракционный максимум при  $2\theta = 21^\circ 31'$ , причем его интенсивность значительно выше для фракции 2 (табл. 3).

При совместном гидролизе бис-(органоидихлорсилил)фенилборатов и соответствующих  $\text{RSiCl}_3$ , взятых в различных соотношениях, образуются ОБС, в которых соотношение B : Si может изменяться от 1 : 2 до 1 : 10. При этом по мере уменьшения в ОБС доли звеньев ФБК в них возрастает содержание групп SiOH и несколько повышается ММ (рис. 3). При соотношении ФБК :  $\text{RSiCl}_3 < 20$  образуются продукты, мало отличающиеся

по свойствам от олигоорганосилсесквиоксанов, синтезируемым гидролизом соответствующих  $\text{RSiCl}_3$  [6].

Гидролитическая поликонденсация соединения I или его аналогов с другими радикалами у атомов кремния сопровождается выделением  $\text{HCl}$ , создающим в водном слое умеренно- или сильноокислую среду в зависимости от количества воды. Так как гидролитическое расщепление связей  $\text{SiOB}$  наиболее интенсивно протекает в сильноокислой среде [7, 8], необходимо было выяснить возможность протекания этого процесса в выбранных нами условиях. Как видно из рис. 4 и табл. 4, уменьшение молярного соотношения вода : I ниже 20 (более 10%  $\text{HCl}$  в водной фазе) приводит к уменьшению молекулярной массы образующихся олигомеров вследствие гидролиза связей  $\text{SiOB}$ . Еще более резкое понижение ММ происходит при изменении порядка смешения реагентов: при постепенном добавлении воды в раствор I образуется олигомер с  $M_n$  лишь около 400. Уменьшение выхода олигомеров при значительном избытке воды (рис. 4) связано с возрастающей миграцией начальных продуктов гидролиза в водный слой.

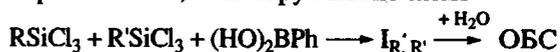
Протекание частичного гидролиза связей  $\text{SiOB}$  в сильноокислой среде в процессе синтеза подтверждают ЯМР-спектры (рис. 5): происходит понижение интенсивности сигналов протонов фенильных циклов и проявление неэквивалентности сигналов протонов метильных групп, так как часть из них оказывается у атомов кремния с группами  $\text{OH}$ . Аналогично происходит и расщепление сигналов атомов углерода метильных радикалов на спектрах ЯМР<sup>13</sup>C.

Однако после завершения формирования полициклической структуры в условиях гидролитической поликонденсации и выделения из реакционной массы олигомеры оказываются устойчивыми к пяти - восьмичасовому кипячению в дистиллированной воде, а также к действию разбавленной водной  $\text{HCl}$  при обычной температуре. При повышении концентрации  $\text{HCl}$  и температуры все ОБС подвергаются постепенному гидролизу: ниже приведена степень гидролиза ОБС при кипячении в течение 5 ч в 30%-ной  $\text{HCl}$ .

Соотношение В : Si в ОБС    1 : 2    1 : 3    1 : 5    1 : 10  
Степень гидролиза, %            39    31    10    5

Гидролитическая стабильность ОБС существенно повышается после термического отверждения. Так, пленки ОБС толщиной 0.5 мм на различных подложках (стекло, металлы, кремний), отвержденные нагреванием 1 ч при 190°C, выдерживают многосуточное кипячение в воде, а после термообработки на воздухе при 500°C приобретают устойчивость и к 37%-ной  $\text{HCl}$ .

Таблица 2. Выход и молекулярная масса олигоорганоборсилоксанов, синтезируемых по схеме



R	R'	В : Si в олигомере	Выход ОБС, %	$M_n$
$\text{CH}_3$	Нет*	1 : 2	90	1160
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	1 : 3	86	1220
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	1 : 5	84	1350
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	1 : 10	87	1700
$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1 : 5	86	1900
$\text{C}_6\text{H}_5$	Нет*	1 : 2	90	1650
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1 : 5	83	2300
$\text{CH}_2=\text{CH}$	Нет*	1 : 2	80	1250
$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	1 : 3	86	1350
$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_3$	1 : 5	85	1450
$\text{C}_2\text{H}_5$	Нет*	1 : 2	87	1250
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	Нет*	1 : 2	88	1500
<i>n</i> - $\text{C}_9\text{H}_{19}$	Нет*	1 : 2	85	2000
$\text{CH}_2\text{Cl}$	Нет*	1 : 2	88	1400

\* Гидролитическая гомоконденсация одного бис-(органодихлорсил)фенилбората (без добавок органотрихлорсилана).

Как можно судить по данным динамического ТГА и ДТА, термическое отверждение ОБС протекает как за счет перегруппировок циклов в полициклических структурах типа V, так и вследствие взаимодействия остаточных функциональных групп. Последнее подтверждают кривые ТГА ряда ОБС (рис. 6): по мере уменьшения содержания бора потеря массы до 200°C возрастает за счет конденсации силанольных групп.

Нагревание ОБС на воздухе выше 200°C сопровождается окислительными реакциями. В случае ОБС максимальная скорость преимущественного окисления связанных с атомом В фе-

Таблица 3. Фракционирование ОБС, синтезированного при молярном отношении  $\text{ФБК} : \text{МТХС} = 1 : 2$

Фракция, №	Массовая доля фракции, %	Найдено, %*		ММ	
		В	Si	найдено	вычислено**
Исходный ОБС	—	4.36	24.45	1160	—
1	1.5	4.67	23.40	690	714(3)
2	25.0	4.61	24.02	940	952(4)
3	3.5	4.60	23.67	1150	1190(5)
4	1.0	4.68	23.44	1440	1428(6)
5 (остаток)	65.0	3.90	24.62	1300	—

\* Вычислено для структуры типа V, % : В 4.62; Si 23.53.

\*\* В скобках приведены значения *n* в формуле V.

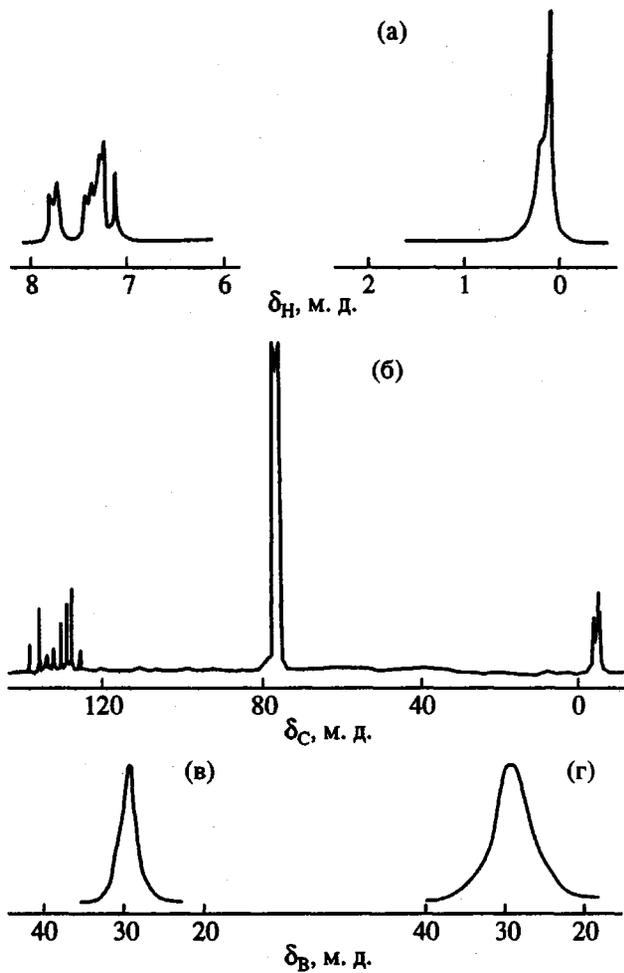


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а), ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) и ЯМР  $^{11}\text{B}$  (в, г) олигомера фракции 5 (табл. 3) (а, б, г) и модельного бис-(триметилсилил)фенилбората (в).

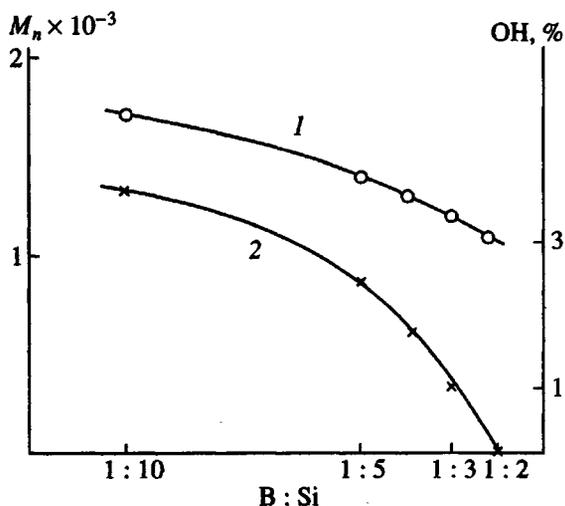


Рис. 3. Зависимости молекулярной массы (1) и содержания  $\text{OH}$ -групп (2) в ОМБС от соотношения в них  $\text{B} : \text{Si}$ .

нильных радикалов независимо от содержания бора в олигомере наблюдается при  $280^\circ\text{C}$ , а метильных – при  $450 - 480^\circ\text{C}$ . Ниже приведены относительные количества летучих продуктов термоокисления ОМБС с различным содержанием бора.

$\text{B} : \text{Si}$ в олигомере	1 : 2	1 : 3	1 : 5	1 : 10
Количество летучих (%), выделенных в интервале				
200 - 400 $^\circ\text{C}$	18	16	13	6
400 - 570 $^\circ\text{C}$	3	5	6	8
Суммарное количество летучих при 800 $^\circ\text{C}$ , %	36	28	22	19

Термоокислению фенильных радикалов в олиговинилборсилоксане предшествует частичное раскрытие двойных связей винильных групп с образованием этиленовых фрагментов, происходящее при  $160 - 190^\circ\text{C}$  без заметной потери массы (рис. 6). Термоокисление этиленовых мостиковых групп протекает при более высокой температуре ( $500 - 680^\circ\text{C}$ ), нежели метильных радикалов в ОМБС ( $400 - 570^\circ\text{C}$ ). Для олигофенилборсилоксана, содержащего фенильные радикалы у бора и кремния, количество газообразных продуктов термоокисления на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  достигает 45% (рис. 6), при этом сначала происходят термопревращения групп  $\text{Ph}$  у атома  $\text{B}$ , а затем – соединений с кремнием.

Термоокисление всех ОБС завершается при  $800^\circ\text{C}$  формированием борсиликатного остатка. В случае ОМБС таким образом удалось сформировать защитные пленки на стекле и металлах с достаточной эластичностью и малой пористостью. Отличительной особенностью таких защитных пленок является их способность выдерживать более 30000 циклов резкого нагревания и охлаждения в интервале  $20 - 450^\circ\text{C}$ .

Зависимость свойств образующихся при нагревании ОБС полимерных структур от режима термообработки иллюстрирует рис. 7: адгезионная прочность покрытий из ОМБС к стали после отверждения при  $200^\circ\text{C}$  немного уменьшается с увеличением содержания бора, однако после 20-минутного нагревания при  $500^\circ\text{C}$  адгезия пленки с максимальным содержанием бора возрастает почти в 4 раза, а с минимальным – падает до нуля (пленка рассыпается).

Покрытия из ОМБС обладают высокими оптическими параметрами (рассеивание  $0.3 - 0.6\%$ , энергетические потери при прохождении света  $0.8 - 2.5\%$ ), проявляют устойчивость к воздействию климатических факторов (пылеобдув, воздействие повышенной влажности). Они были успешно использованы вместо золотых покрытий для защиты некоторых элементов термокопировальных аппаратов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Исходные вещества

Фенилборную кислоту синтезировали из трибутилбората и фенилмагнийбромида; после выделения и очистки она имела  $T_{пл} = 210 - 212^\circ\text{C}$ . Использовали свежеперегнанные хроматографически чистые органотрихлорсиланы, характеристики которых соответствовали литературным данным [9, 10].

## Синтез олигомеров

**Взаимодействие метилтрихлорсилана и фенилборной кислоты в реакторе вытеснения.** 30.3 г (0.202 моля) МТХС и 12.2 г ФБК в 200 мл бензола параллельно подавали со скоростью соответственно 0.6 и 5.0 мл/мин и температуре  $35 - 40^\circ\text{C}$  в стеклянную трубку диаметром 12 и длиной 400 мм. Реакционную массу перемешивали в сборнике около 15 мин при  $20^\circ\text{C}$  и после отгонки бензола и разгонки остатка в вакууме получали 32 г I и 2.4 г II, характеристики которых приведены в табл. 2.

**Гидролитическая поликонденсация I.** Раствор 34.8 г (0.1 моля) соединения I в 200 мл диэтилового эфира при интенсивном перемешивании и температуре  $10 - 12^\circ\text{C}$  вводили за 10 мин в смесь 180 мл воды и 200 мл эфира. После завершения процесса органический слой промывали дистиллированной водой до pH 6 - 7, сушили силикагелем и после отгонки растворителя и вакуумирования при  $30^\circ\text{C}$  до постоянного веса получали 22.6 г олигомера белого цвета с  $M_n \sim 1000$ .

**Совместная гидролитическая поликонденсация I и фенилтрихлорсилана.** Раствор 34.8 г (0.1 моля) I и 63.5 г (0.3 моля) фенилтрихлорсилана в 200 мл бензола при интенсивном перемешивании и температуре  $5 - 10^\circ\text{C}$  вводили в смесь 470 мл воды и 300 мл эфира. После завершения гидролиза продукт выделили как выше и получили 20.9 г порошкообразного олигомера с  $M = 1900$  и содержанием групп SiOH 2.68%.

## Методы исследования

ИК-спектры записывали на приборе "Specord IR-75" в тонком слое вещества, в вазелиновом масле или в таблетках с KBr.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на приборе "Bruker MSZ-300", используя растворы образцов в дейтероацетоне; рабочие частоты для  $^1\text{H}$  300, 13 МГц, для  $^{13}\text{C}$  75.47 и 100.6 МГц. Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  регистрировали на приборе "Bruker WH-360" с рабочей частотой 115.5 МГц, внутренний стандарт - эфират трехфтористого бора.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Таблица 4. Влияние соотношения вода : SiCl на степень гидролиза ОМБС при синтезе

$\text{H}_2\text{O} : \text{SiCl}$	В : Si в олигомере*	Концентрация HCl в обрабатываемом водном растворе, %	Степень гидролиза (%) по данным	
			$^1\text{H}$ ЯМР	элементного анализа
5	1 : 2	33.6	45	46
10	1 : 2	18.4	40	40
16	1 : 2	11.9	25	23
20	1 : 2	9.6	0	2
30	1 : 2	6.5	0	0
10	1 : 3	18.4	30	29
10	1 : 4	18 : 4	20	18
10	1 : 5	18 : 4	10	9
16	1 : 3	11.9	10	11
16	1 : 4	11.9	10	8
16	1 : 5	11.9	0	2
20	1 : 3	9.6	0	0

\* Задавали соотношением I : MeSiCl<sub>3</sub> при синтезе ОМБС.

Молекулярные массы для низкомолекулярных соединений определяли криоскопически в бензоле, а для олигомеров - методом измерения тепловых эффектов конденсации на приборе "Hitachi-Perkin-Elmer 115" с использованием растворов в МЭК концентрации  $3 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$  моль/кг.

Кривые ДТА и ТГА получали на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин.

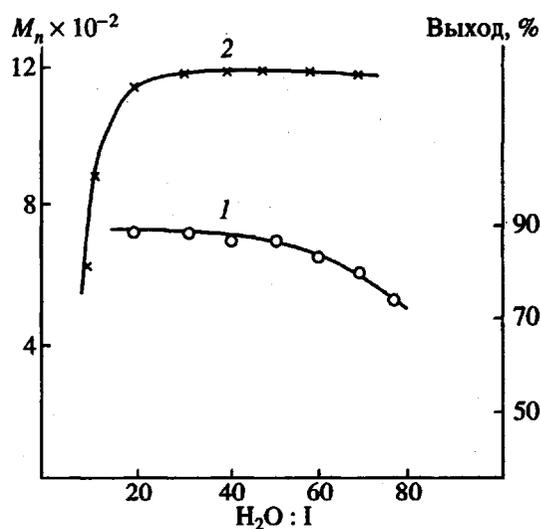


Рис. 4. Зависимости выхода (1) и молекулярной массы ОМБС (2) от молярного соотношения вода : соединение I при синтезе.

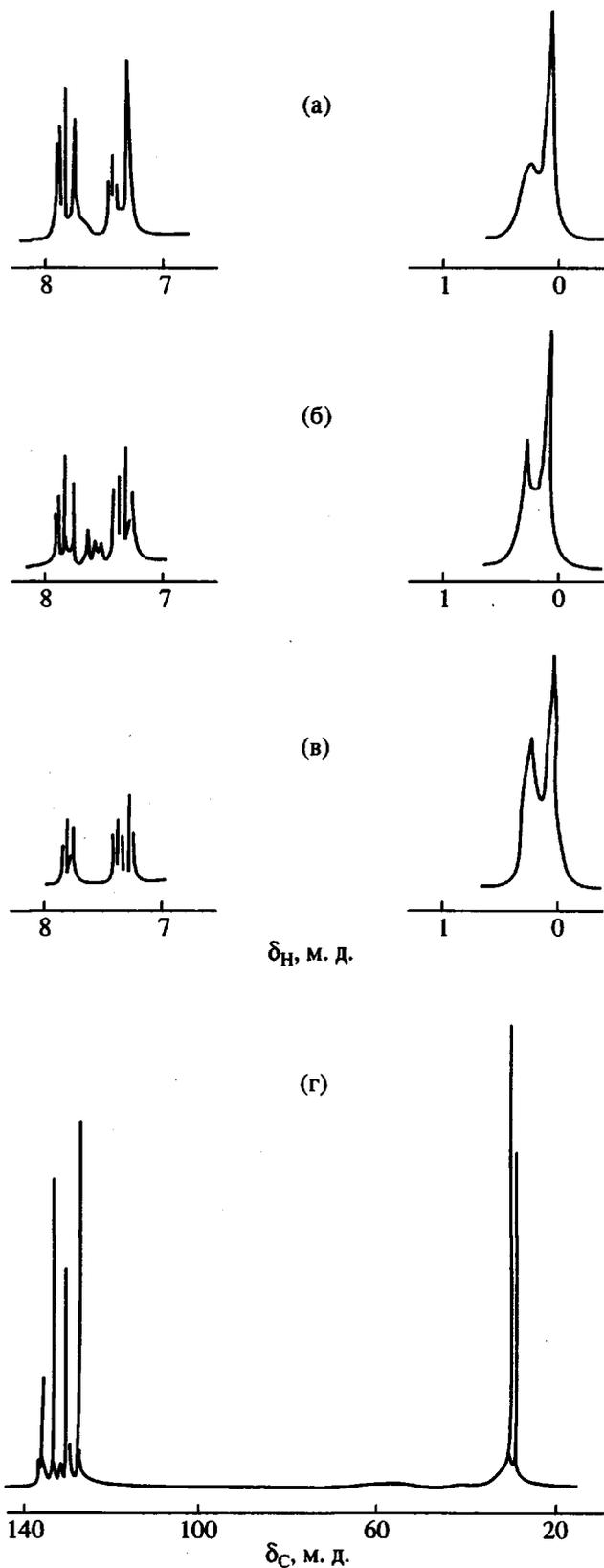


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а - в) и  $^{13}\text{C}$  (г) олигометилборосилоксанов, синтезированных при молярном соотношении вода : I = 25 (а), 15 (б) и 10 (в, г).

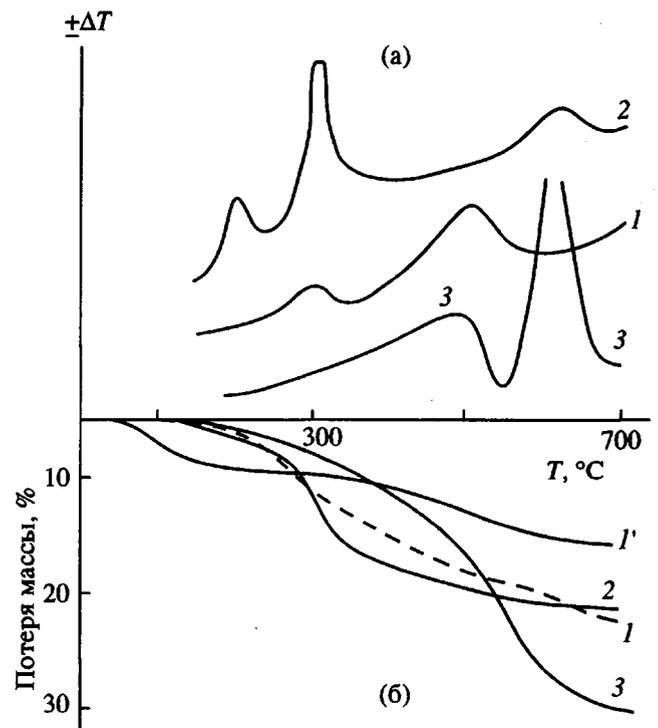


Рис. 6. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) олигоорганоборосилоксанов, синтезированных на основе метил- (1, 1'), винил- (2) и фенилтрихлорсилана (3). Соотношение бор : кремний в олигомерах 1 : 2 (1 - 3) и 1 : 10 (1').

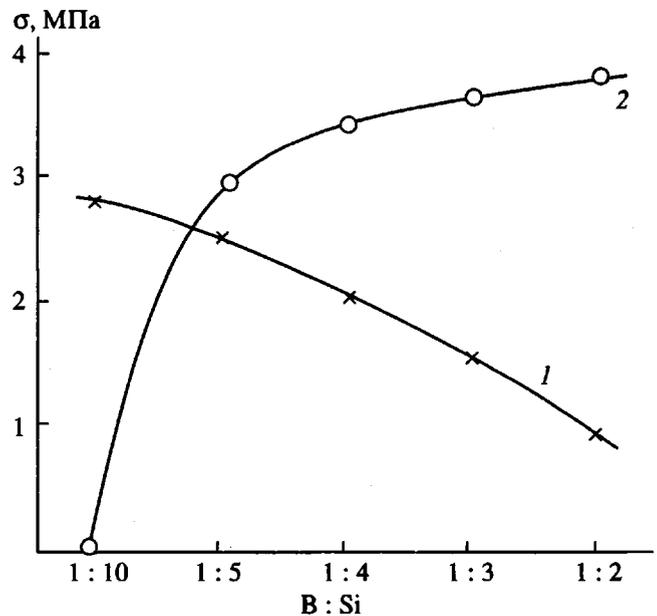


Рис. 7. Зависимость адгезионной прочности ОМБС по отношению к стали от соотношения B : Si. 1 - олигомеры обработаны в течение 1 ч при 200°C, 2 - то же + 20 мин при 500°C.

Адгезионную прочность определяли на универсальном динамометре "Инстрон-1122" методом плоско-параллельного сдвига со скоростью 1 мм/мин. Использовали 20%-ные растворы олигомеров в изопропанол; подложка – пластины из инструментальной стали У8А размером 40 × 20 мм и толщиной 2 мм, полированные до 10-го класса чистоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
3. Гридина В.Ф., Клебанский А.Л., Барташев В.А. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 7. С. 1283.
4. Вилуков В.В., Комолова Л.Ф., Киреев В.В., Разумовская И.В., Чичагова Ю.Л., Шевцова Н.Ф., Эрян М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 773.
5. Овчинников А.А., Спектор В.Н., Камарицкий Б.А., Тоньшин А.М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 228. № 6. С. 1422.
6. Kireev V.V. // Collection Reviews "Advances in Polymer Chemistry". Moscow: Mir-publishers, 1986.
7. Андрианов К.А., Ермакова М.Н., Остапенко О.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 9. С. 2007.
8. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975.
9. Кораблина Т.П., Клейновская М.А., Щелкунова М.А. Разделение смесей кремнийорганических соединений. Л.: Химия, 1986.
10. Алексеев П.Г., Арутюнов Б.А., Поварнин П.И. Теплофизические свойства кремнийорганических соединений. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1993.

## Oligomeric Organoboronsiloxanes Based on Phenylboric acid and Organotrichlorosilanes

V. V. Vilyukov\*, V. V. Kireev\*\*, and M. A. Eryan\*\*

\* Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

\*\* Mendeleev University of Chemical Engineering, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Abstract** – Oligomeric organoboronsiloxanes with high boron contents were synthesized by the reaction of phenylboric acid with organotrichlorosilanes, followed either by a hydrolytic polycondensation of the resulting *bis*-(organodichlorosilyl)phenylborates or by their copolycondensation with excess organotrichlorosilane. A comparison with the results of model calculations confirm a polycyclic structure of organoboronsiloxanes. The oligomers (and the related polymers) exhibit increased hydrolytic stability as compared to the known boron-containing polysiloxanes.