

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1964

УДК 541.64+66.095.264+678.84

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОПАРАФИЛАЗАНА*К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев*

Одним из нас было показано, что диметилцикlosилазаны в присутствии щелочных катализаторов, в отличие от диметилцикlosилоксанов, полимеризуются не с раскрытием циклов, а с образованием полимеров с циклической структурой звена цепи молекулы [1]. Ввиду резкого различия реакций полимеризации диметилцикlosилазанов и диметилцикlosилоксанов представляло интерес рассмотреть реакцию каталитической полимеризации на других соединениях этого класса и установить, является ли она общей для органоцикlosилазанов.

В данной работе объектом исследования был триметилтрифенилцикло-
трисилазан (ТЦС), который интересен тем, что в числе обрамляющих групп у атома кремния содержит метильный и фенильный радикалы. На примере этого соединения можно проследить не только распространимость реакции полимеризации, установленной для диметилцикlosилазанов, но и выяснить, какая из обрамляющих групп будет отщепляться от атома кремния в процессе полимеризации. Опыты показали, что при нагревании ТЦС в присутствии 1% KOH при 180° начинается реакция, которая сопровождается выделением бензола и незначительных количеств аммиака. Исследование кинетики реакции полимеризации ТЦС позволило установить, что аммиак выделяется в незначительном количестве и только в начале реакции. Бензол выделяется в большом количестве, и количество его зависит от времени проведения реакции, как видно из рис. 1.

Таблица 1

Количество выделившегося бензола и температура плавления полимеров, полученных при полимеризации ТЦС в различных условиях реакции

Температура реакции, °C	Продолжительность нагревания, часы	Т. пл. полимеров, °C	Количество выделившегося бензола, моли на моль исходного вещества
280	0,3	86	0,82
200	2,5	137	1,01
280	2,5	182–185	1,28
280	5	235	1,46
400	14	—	1,86

Температура плавления полученных полимеров и количество выделившегося бензола на одну молекулу ТЦС зависят от температуры реакции (табл. 1).

Исследование полимеров, полученных при различных температурах полимеризации, показало, что элементарный состав их резко меняется в

Таблица 2

Элементарный состав полимеров, полученных при полимеризации ТЦС в различных условиях реакции

Темпера- тура, °C	Продолжи- тельность наг- ревания, часы	Содержание, %			
		H	C	Si	N
280	0,3	6,29; 6,33	54,66; 54,63	25,20; 25,20	11,44; 11,59
200	2,5	6,30; 6,19	54,02; 53,91	26,54; 26,45	11,73; 11,82
280	2,5	6,21; 6,10	54,43; 51,43	28,08; 27,73	11,84; 11,72
280	5,0	6,08; 5,87	50,70; 50,89	30,26; 30,15	11,95; 11,09
400	14	5,90; 6,06	48,77; 48,71	35,28; 35,74	8,70; 8,24
Данные, рассчитанные для звена цепи		6,5	55	25,7	12,84

зависимости от условий полимеризации. При этом закономерно наблюдается увеличение содержания кремния и понижение содержания углерода по мере повышения температуры реакции и продолжительности нагревания (табл. 2).

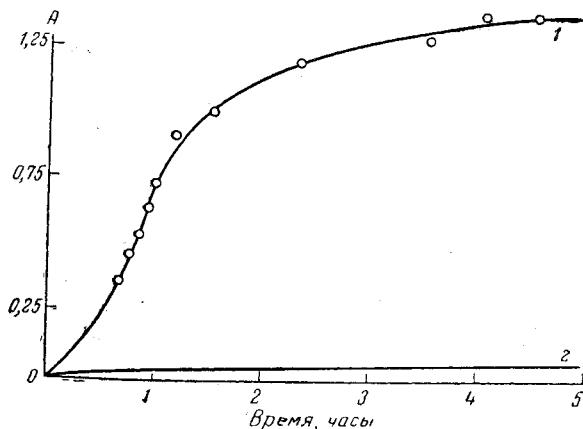
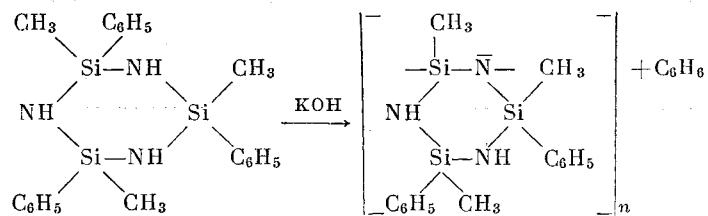


Рис. 1. Количество выделившегося бензола (1) и аммиака (2)

Температура реакции 280°. А — моли образующихся бензола и аммиака на моль ТЦС

Из экспериментальных данных видно, что реакция полимеризации ТЦС протекает по схеме:



Полученные полимеры имеют линейную или разветвленную структуру молекул. В начале реакции, т. е. при неглубокой степени полимеризации, состав их соответствует звену цепи полимера, указанного в схеме реакции. Дальнейшая полимеризация приводит к разветвлению молекул полимера, что видно из увеличения содержания кремния в полимере и понижения содержания углерода (табл. 2).

Исследование термомеханических свойств полимеров показало, что он ведет себя как типичный неструктуренный полимер, и, несмотря на высокую температуру плавления полимера, не было обнаружено области высокоэластического состояния (рис. 2).

Экспериментальная часть

10 г ТЦС и 0,1 г едкого кали в колбе, емкостью 50 мл, нагревали с обратным холодильником в течение 14 час. Максимальная температура достигала 400°. Выделение метана не наблюдали. Выделяющийся аммиак поглощали водой и оттитровывали 0,5 н. H_2SO_4 . Общее количество выделившегося аммиака составляло 0,1 г (0,24 моля NH_3 на моль ТЦС). По окончании реакции бензол отгоняли и улавливали в колбочке, охлажденной смесью сухого льда с ацетоном. Количество отогнанного бензола составляло 3,6 г.

10 г ТЦС и 0,1 г едкого кали нагревали в колбе емкостью 50 мл в течение 2,5 час. при 280°. Выделяющийся в процессе реакции бензол отгоняли, конденсировали в холодильнике и собирали в приемнике, охлажденном сухим льдом с ацетоном. Общее количество уловленного бензола составляло 2,45 г; т. пл. полимера в капилляре 182—185°.

10 г ТЦС и 0,1 г едкого кали нагревали в течение 5 час. при 280°. Выделяющийся в процессе реакции бензол собирали в градуированной пробирке, а аммиак пропускали через склянку Тищенко с раствором серной кислоты, откуда периодически брали пробы и оттитровывали раствором едкого натра. Количество выделившегося бензола и аммиака в зависимости от времени указано в табл. 3; т. пл. полимера 237°.

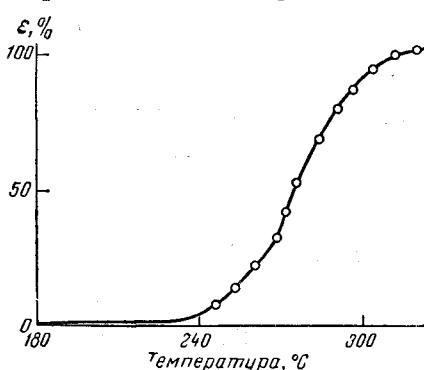


Рис. 2. Термомеханические свойства полимера, полученного нагреванием ТЦС при 280°

Таблица 3

Количество выделившегося бензола и аммиака в зависимости от продолжительности полимеризации ТЦС

Время	NH_3 , г	Молярное соотношение NH_3 : ТЦС	C_6H_6 , мл	Молярное соотношение C_6H_6 : ТЦС
0 час. 00 мин.	0	0	0	0
0 » 40 »	0,0056	0,013	0,8	0,36
0 » 45 »	—	—	1,0	0,46
0 » 50 »	0,0083	0,020	1,2	0,55
0 » 55 »	—	—	1,4	0,64
1 » 00 »	0,0113	0,027	1,6	0,73
1 » 10 »	0,0147	0,035	2,0	0,91
1 » 30 »	0,0171	0,041	2,2	1,00
1 » 45 »	0,0196	0,047	—	—
2 » 20 »	—	—	2,6	1,19
3 » 30 »	0,0218	0,052	2,8	1,28
4 » 00 »	0,0240	0,057	3,0	1,37
5 » 00 »	0,0240	0,057	3,0	1,37

10 г ТЦС и 0,1 г едкого кали нагревали в течение 2,5 час. при 200°. Выделилось 1,95 г бензола; т. пл. полученного полимера 137°.

10 г ТЦС и 0,1 г едкого кали нагревали в течение 20 мин. при 280°. За это время выделилось 1,58 г бензола; т. пл. полимера в капилляре равна 86°.

Выходы

Исследована реакция полимеризации триметилтрифенилциклогексилорисилацана в присутствии щелочи и показано, что она сопровождается выделением бензола и образованием полимеров с сохранением циклической структуры звена цепи молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Г. Я. Р у м б а, Высокомолек. соед., 4, 1060, 1962.

CATALYTIC POLYMERIZATION OF TRIMETHYLTRIPHENYLCYCLOTRISILAZANE

K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev

S u m m a r y

The catalytic polymerization of trimethyltriphenylcyclotrisilazane in the presence of alkali has been studied and it has been shown to be accompanied by elimination of benzene and the formation of polymers of cyclic structure. The properties of the polymers depend upon the temperature and duration of the reaction.