

УДК 541.64:547.1'128

## ПОЛИОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНЫ

*Андринов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А.,  
Кургинян Н. А., Ларина Т. А., Копылов В. М.,  
Сырцова Ж. С., Хорошилова Е. Г.*

Исследована реакция катализитической дегидроконденсации 1,3-бис-(аминодиметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана с метилфенилсиланом с использованием в качестве катализатора триметилсиланолята калия при 80–300°. Полученные полиоргanoциклоцилазаны состоят из двух типов макромолекул: полужестких-линейных и разветвленных. Полиоргanoциклоцилазаны соответствуют два уравнения Марка–Куна–Хаувинка и бимодальное распределение. Температура 10%-ной потери веса для таких полимеров равна 470°; температура стеклования лежит в интервале 85–100°.

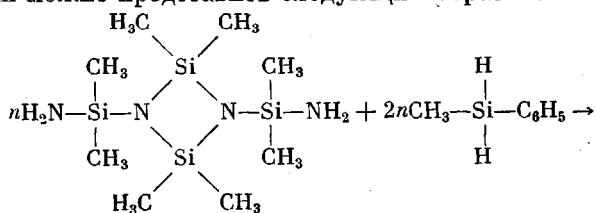
Специфической особенностью полисилазанов, затрудняющей получение полимеров с линейной структурой макромолекул, является большая склонность силазанов к циклизации.

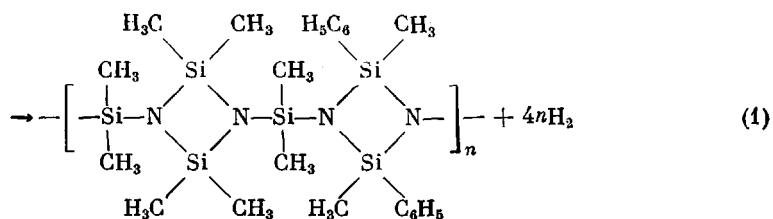
Изучение взаимодействия органоциклоцилазанов в присутствии нуклеофильных реагентов показало, что в отличие от органоциклоцилосиленов органоциклоцилазаны вступают не в реакции полимеризации, а в реакции перегруппировок и конденсации по группам  $-\text{NH}$  с выделением

аммиака и в реакции взаимодействия группы  $\begin{array}{c} \nearrow \\ \text{SiCH}_3 \\ \searrow \end{array}$  с  $\text{NH}$  [1, 2].

Такие реакции приводят к образованию органосилазанов полициклической структуры. Поэтому представляет значительный интерес изучение реакций термической соконденсации органоциклоцилазанов с органохлорсиланами [3] и реакций дегидроконденсации диорганосиланов с 1,3-бис-(аминодиорганосилил)тетраорганодисилазанами с использованием в качестве катализаторов гидридов металлов, которые приводят к образованию линейных органосилазановых полимеров, содержащих циклосилазановые фрагменты в цепи [4].

Цель настоящей работы – изучение молекулярных и конформационных превращений в процессе синтеза полиоргanoциклоцилазанов. Полимер был получен катализитической дегидроконденсацией 1,3-бис-(аминодиметилсилил)тетрадиметилциклоцилазана с метилфенилсиланом в присутствии триметилсиланолята калия. Выбор метода синтеза был обусловлен высокой реакционной способностью групп  $\begin{array}{c} \nearrow \\ \text{SiH} \\ \searrow \end{array}$  при взаимодействии с  $-\text{NH}_2$ , что позволяло проводить реакцию до высоких степеней конверсии. Схему реакции можно представить следующим образом:





В реакцию брали 0,05 моля 1,3-бис-(аминодиметилсилил)тетраметилциклоалазана, 0,1 моля метилфенилсилана и триметилсиланолята калия (0,38% от веса реакционной массы). Пробы (6 проб) отбирали через 230, 290, 340, 420, 500 и 570 мин. соответственно (табл. 1). Температуру постепенно повышали от 80 до 300°. Контроль за реакцией осуществляли по количеству выделившегося водорода. Все пробы пересаждены из циклогексана этанолом и высушены до постоянного веса. Проба 6 расщеплена на 16 фракций экстракцией коагервата в системе циклогексан (растворитель) – этанол (осадитель) (табл. 2). Для проверки влияния этанола на стабильность полимера полимер 20 дней выдерживали в системе циклогексан – этанол. За этот промежуток времени значение характеристической вязкости раствора полимера не изменилось. Этanol предварительно абсолютировали, циклогексан высушивали гидридом кальция и перегоняли.

Значения  $[\eta]$  фракций измеряли в бензоле при 20° в вискозиметре Уббелода с висячим уровнем. Средневесовые молекулярные массы определяли на приборе «Sofica» в  $\text{CCl}_4$  (инкремент показателя преломления  $dn/dc = 0,085$ ).

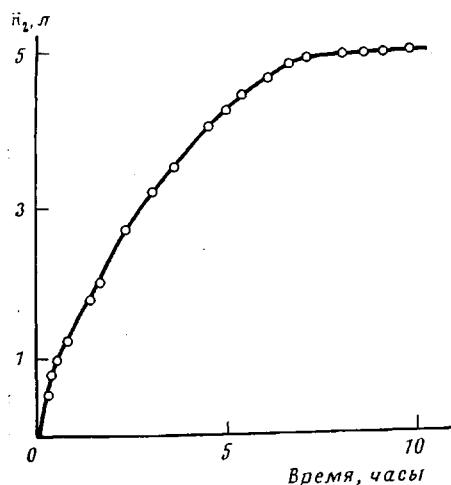


Рис. 1. Кривая выделения водорода в процессе синтеза

В процессе синтеза полиорганоциклоалазана наблюдается постепенный рост характеристической вязкости и молекулярной массы и постепенное увеличение  $T_c$  (табл. 1). Эта закономерность прослеживается в течение ~7 час. от начала реакции, при этом наблюдается практически 99,5%-ная конверсия по водороду (рис. 1). При дальнейшем прогревании реакционной смеси, однако, значения  $[\eta]$  и  $T_c$  практически не изменяются (табл. 1). По мере роста продолжительности реакции концентра-

ция концевых  $\text{SiH}_2$ -групп становится мала. В этом случае, по мере того, как замедляется основная реакция, представленная на схеме (1), большую роль начинает играть взаимодействие  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ -групп обра-

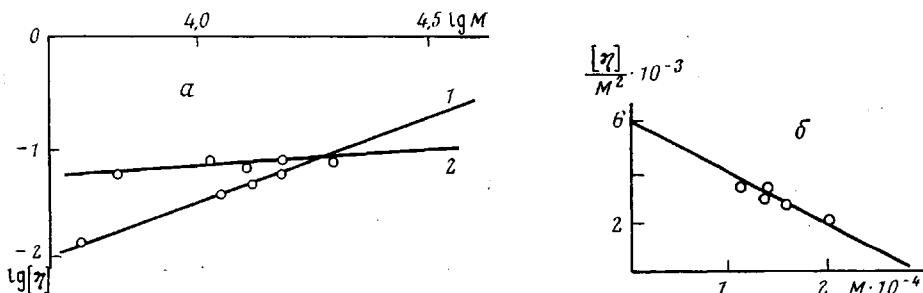
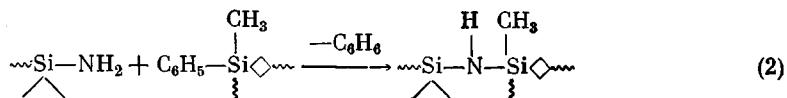


Рис. 2. Зависимость  $\lg M - \lg [\eta]$  (а) и  $[\eta] / M^2 - M$  (б)



Рис. 3. Гель-хроматографическая кривая распределения по молекулярным массам

зировавшихся макромолекул с концевыми группами  $\text{SiNH}_2$ , которое можно схематически изобразить следующим образом:



Действительно, с ростом продолжительности реакции было обнаружено выделение небольших количеств бензола. Структура макромолекул, образованных в реакции (2), должна отличаться от структуры макромолекул, представленных на схеме (1).

При изучении поведения в растворе фракций полиоргanoциклоисилазанов (проба 6 в табл. 1) было установлено, что части фракций соответствует уравнение Марка — Куна — Хаувинка ( $M = K - X$ ) следующего вида:  $[\eta] = 0,937 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,40}$  (рис. 2, а, прямая 1).

Значение  $a > 1$  дает основание предполагать, что в процессе синтеза образовались полужесткие макромолекулы. Рассчитанная по теории Ямакава [5, 6] величина сегмента Куна для этих фракций макромолекул равна 47,4 Å (рис. 2, б); это также свидетельствует о том, что в результате реакции образовались полужесткие макромолекулы.

Уравнение  $M - K - X$  для другой части фракций имеет следующий вид:  $[\eta] = 2,319 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,130}$  (рис. 2, а, прямая 2).

Следовательно, наряду с макромолекулами, имеющими полужесткую структуру, образуются макромолекулы, которые в растворе образуют более компактную структуру — разветвленные макромолекулы. На кривой ГПХ (рис. 3) и кривой распределения по характеристическим вязкостям (рис. 4) наблюдается бимодальное распределение. Появление второго максимума в высокомолекулярной области и одновременно совпадение диапазона молекулярных масс для прямых 1 и 2 на рис. 2 свидетельствует о том, что рост макромолекул второго типа происходит

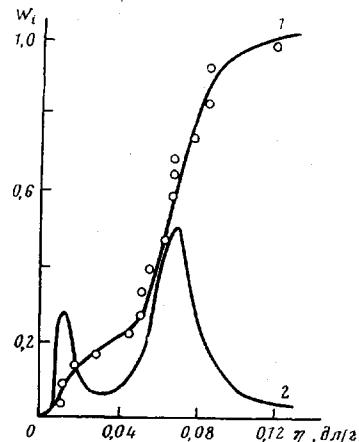


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по характеристическим вязкостям

Таблица 1

Изменение  $[\eta]$  и температуры стеклования в процессе поликонденсации

Проба, №	Время отбора проб, мин.	$[\eta]$ , д.л/г, (бензол, 20°)	$T_c$ , °C	Проба, №	Время отбора проб, мин.	$[\eta]$ , д.л/г, (бензол, 20°)	$T_c$ , °C
1	230	0,07	—	4	425	0,07	—
2	290	0,07	85	5	500	0,08	95
3	355	0,07	85	6	570	0,09	100

Таблица 2

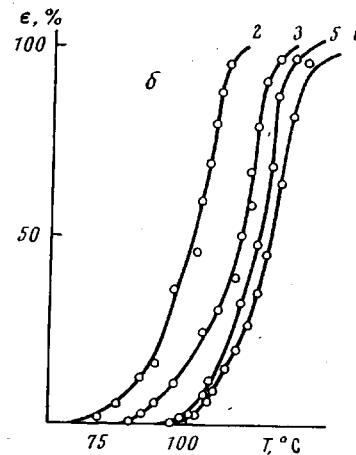
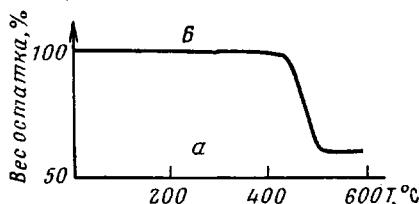
## Молекулярно-массовые и вязкостные параметры фракций

Фракция, №	$[\eta]$ , $\text{дл}/\text{г}$ (бензол, 20°)	$M_w \cdot 10^3$	$\Sigma W_i$	Фракция, №	$[\eta]$ , $\text{дл}/\text{г}$ (бензол, 20°)	$M_w \cdot 10^3$	$\Sigma W_i$
1	0,01	—	0,027	9	0,06	15,0	0,469
2	0,01	—	0,084	10	0,07	6,5	0,565
3	0,02	5,5	0,126	11	0,07	—	0,627
4	0,03	—	0,168	12	0,07	12,5	0,668
5	0,05	11,0	0,221	13	0,08	19,5	0,728
6	0,05	—	0,260	14	0,09	10,5	0,820
7	0,05	13,0	0,317	15	0,09	15,0	0,910
8	0,06	13,0	0,385	16	0,12	—	0,975

одновременно с ростом макромолекул первого типа, но скорость их образования неодинакова на различных этапах синтеза.

Полученные полиорганоциклогексилазаны обладают повышенной термической устойчивостью. Как видно из рис. 5, а, температура начала потери в весе при прогревании полимера на воздухе равна 450°, температу-

Рис. 5. Термогравиметрическая (а) и термомеханические (б) кривые проб полимера в процессе поликонденсации. Номера кривых соответствуют номерам проб в табл. 1; б – постоянно приложенная нагрузка 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм



ра 10%-ной потери веса равна 470° и мало меняется с увеличением продолжительности синтеза.

Сочетание высокой термостабильности (рис. 5, а) с незначительной температурой стекловидности (табл. 1, рис. 5, б) делает полиорганоциклогексилазаны перспективными с практической точки зрения.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 III 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., 4, 1060, 1962.
2. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, J. Organomet. Chem., 7, 217, 1967.
3. W. Fink, Helv. chim. acta, 51, 978, 1968.
4. W. Fink, Pat. США 3498949, 1964.
5. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 395, 1976.
6. В. Н. Цветков, И. И. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пеккер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.