

УДК 541.63:539.2:547.1'128

ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ
И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

*К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, А. И. Ногайдели,
Н. В. Журавлева, Н. Г. Лекишвили, Ю. И. Толчинский,
В. И. Пущич*

Изучена реакция полимеризационной поликонденсации полициклических органоциклосилазанов с кремнийорганическими гидроксилодержащими соединениями. Установлено, что в результате этой реакции образуются полимеры разветвленной и сетчатой структуры макромолекул; исследована термическая и термоокислительная стойкость синтезированных полимеров.

Методом полимеризационной поликонденсации кремнийазотсодержащих гетероциклов с ароматическими и кремнийорганическими диолами были получены полимеры с сравнительно высокими молекулярными массами и интересными физико-химическими свойствами [1–3]. Изучение этой реакции на примере органоциклосилазанов и органоциклосилоксазанов показало, что она существенно зависит от структуры и реакционной способности исходных гетероциклов и диолов. В настоящей работе изучали реакцию более сложных, полициклических органоциклосилазанов с α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами, дифенилсиландиолом и тетрафенилтетрагидроксициклотетрасилоксаном.

Пентаметилгексаэтилтрициклогексасилпентазан [4] реагирует с органополисилоксандиолами в блоке при температуре 170–180° и равномольном соотношении исходных реагентов с выделением аммиака и образованием структурированного полимера. Если конверсия по аммиаку для trimethyltriethylcyclotrisilazane и диола с 42 силоксановыми звеньями в соответствии с общей схемой полимеризационной поликонденсации составляет ~100%, то в случае трициклического соединения она не превышает 50% (рис. 1). Кроме того, наблюдается большой индукционный период и медленное возрастание молекулярной массы за первые 6 час. реакции. По-видимому, здесь, как и в случае обычных органоциклосилазанов и силоксазанов, первоначально раскрывается силазановый цикл по связи Si—NH—Si с образованием связи Si—O и NH₂-группы, которая конденсируется с гидроксильной группой другой молекулы диола. Таким образом, рост цепи полимера обусловлен реакциями раскрытия силазанового кольца и конденсацией NH₂- и OH-групп. А так как в каждой молекуле трициклического соединения имеется два реакционных центра, расположенных в разных циклах, и каждый химический акт раскрытия силазанового кольца приводит к появлению новой, более реакционноспособной NH₂-группы, то сразу появляется возможность образования разветвленного олигомера. Однако реакция в целом развивается медленно и лимитируется медленной стадией раскрытия циклов. Кроме того, выделяющийся аммиак катализирует гомоконденсацию гидроксильных групп, понижая их концентрацию в реакционной смеси. Только через 6 час. после начала реакции начинает быстро расти молекулярная масса полимера, и через 8,5 час. достигается точка гелеобразования при конверсии по ам-

амиаку 39 %. С более коротким диолом (десять диметилсилоксановых звеньев) реакция развивается быстрее, и уже через 3 часа после начала процесса достигается точка гелеобразования при конверсии по амиаку 35 %. Однако молекулярная масса олигомеров в данном случае перед точкой гелеобразования ниже ($\eta_{ud} \approx 0,1$), чем для олигомеров на основе более длинноцепочного диола ($\eta_{ud} \approx 0,5$). С дифенилсиландиолом точка гелеобразования достигается через 4,5 часа при конверсии по амиаку 47 %, что, возможно, связано с более благоприятными условиями циклизации в процессе роста олигомерных молекул.

Для α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов после точки гелеобразования и до затухания реакции выделяется дополнительное не более 10 % амиака и содержание гель-фракции не превышает 70 %. Длительное прогревание при 220° и выше позволяет достичь конверсии по амиаку 85 % и повысить содержание гель-фракции до 85–86 %. Для дифенилсиландиола максимальное содержание гель-фракции приближается к 60 %.

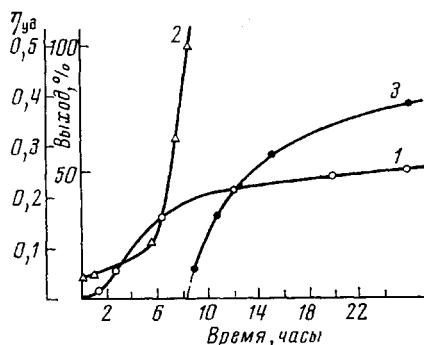
Данные ИК-спектров, снятых на различных этапах реакции пентаметилгексаэтилтрициклических силазана и $\text{HO}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_{42}\text{H}$

Рис. 1. Изменение во времени количества выделившегося амиака (1), удельной вязкости растворимого полимера (2) и выхода гель-фракции (3) в процессе полимеризационной поликонденсации пентаметилгексаэтилтрициклического силазана и $\text{HO}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_{42}\text{H}$

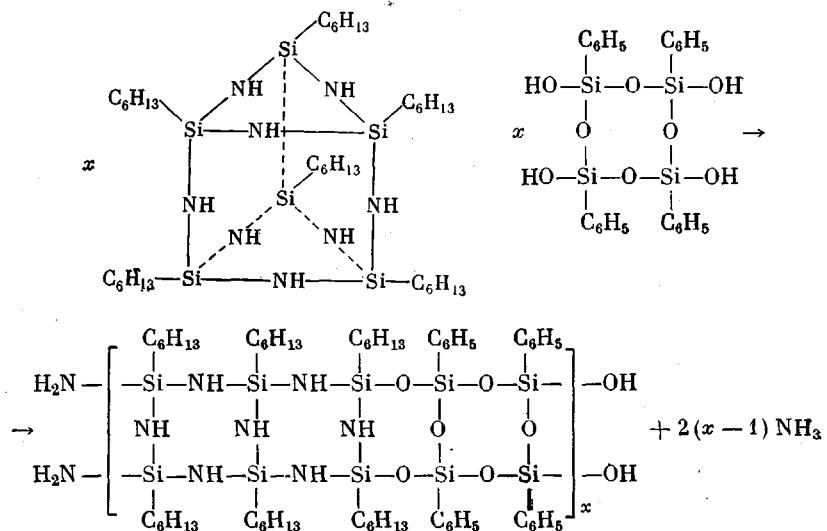
ли трициклического соединения, включающий четырехчленный цикл с двумя третичными атомами азота, связанный через этилсилильный мостик с третьим третичным атомом азота, не изменяется в процессе реакции. Так, полосы поглощения 900, 930, 965 cm^{-1} , характерные для эндо- и экзоциклических связей Si—N в четырехчленном цикле и для связи Si—N в линейных силазаноединениях, не меняются ни по положению, ни по интенсивности. Наличие NH_2 -групп, деформационным колебаниям которых соответствует пик 1550 cm^{-1} , спектроскопически обнаруживается только через 3–4 часа после начала реакции, что свидетельствует о высокой реакционной способности этих групп. Последующее их накопление идет одновременно с понижением концентрации OH- и NH-групп, что легко прослеживается по изменению интенсивности соответствующих полос поглощения. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и для длинноцепочных полидиметилсилоксандиолов, однако в данном случае за реакцией невозможно следить по изменениям ИК-спектров (ввиду «разбавления» системы силоксановыми связями изменения интенсивностей указанных полос лежат в пределах ошибки метода).

Изучение реакции взаимодействия гексилсилесквиазана T_6 с α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаном ($n=42$) показало, что трехмерная полимеризационная поликонденсация развивается для них сравнительно быстро. Большое число центров ветвления в сложной молекуле пространственного циклосилазана приводит к структурированию системы при 180° за 10 мин., а при 150° система структурируется за 2 часа.

Продукты полимеризационной поликонденсации сложных циклических систем с кремнийорганическими диолами до гелеобразования представляют собой вязкие растворимые жидкости, которые после структурирования образуют каучукоподобные вещества, температура стеклования последних с увеличением длины силоксановой цепочки сдвигается в область отрицательных температур, а модуль эластичности уменьшается.



На основании полученных данных можно было ожидать, что с увеличением функциональности исходных реагентов в реакции полимеризационной поликонденсации должна увеличиться скорость трехмерного процесса и выход гель-фракции. Поэтому интересно было изучить взаимодействие гексилсилесквиазана T_8 [5] с тетрафенилтетрагидроксициклотетрасиоксаном. В тех же условиях она протекает за 15 час. с конверсией по аммиаку 70% и выходом гель-фракции ~15%. В 40%-ном растворе и диоксане при 95–100° за 15 час. эта реакция происходит с конверсией по аммиаку до 93% и образованием растворимых продуктов. При охлаждении раствора из него выпадают кристаллические вещества с температурой плавления 220–250°, которые не содержат по данным ИК-спектров функциональных групп и по элементному анализу представляют смесь гексилфенилсилесквиоксазанов T_8 и T_{10} . После отделения этих продуктов (выход 7–8%) и удаления растворителя был получен полимер, образование которого можно представить следующей идеальной схемой



Однако неполное выделение аммиака, присутствие сравнительно большого количества свободных амино- и гидроксильных групп (по ИК-спектрам) свидетельствуют о дефектности приведенной структуры, а низкое значение вязкости ($\eta_{sp} \approx 0,1$) при ММ 218 000 (светорассеянием) при коэффициенте асимметрии $Z \approx 5$ свидетельствует о разветвленной структуре полимерных молекул. По внешнему виду полимер представляет собой белый аморфный (по данным рентгеноструктурного анализа) порошок и имеет температуру стеклования по термомеханической кривой ~100° (нагрузка 100 г на пуансон диаметром 4 мм), при этом область высокогоэластического состояния отсутствует. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что полимеризационная поликонденсация сопровождается процессами циклизации и приводит к образованию разветвленного полимера с циклическими фрагментами в основной и боковых цепях макромолекул.

Исследование термической и термоокислительной стойкости полученных нами полимеров показало, что эти свойства определяются структурой и химическим составом синтезированных полиорганосилоксазанов (рис. 2). Как показывают данные ТГА и ДТА, начальный процесс деструкции полимера на основе пентаметилгексаэтилтрициклосилазана и $\text{HO}[\text{Si}(\text{Me})_2 \cdot \text{O}]_{10}\text{H}$ лежит в пределах 240–420° при термоокислении и 400–480° в инертной среде, а для продукта взаимодействия T_8 и тетрагидроксициклотетрафенилциклотрасиоксана – 290–410° на воздухе и 340–400° в инертной среде. Наиболее интенсивно процесс деструкции обоих полимеров проте-

кает в температурном интервале 470–520° и имеет высокие энергии активации в инертной среде (57 и 69 ккал/моль соответственно). Интересно отметить, что полимер, содержащий четырехчленные N-силилзамещенные силазановые циклы в узлах полимерной сетки, оказался наиболее

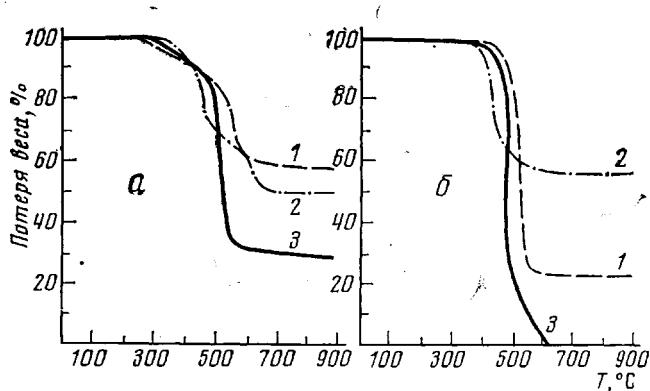


Рис. 2. Кривые ТГА при нагревании со скоростью 5 град/мин на воздухе (а) и в среде гелия (б)

Полимер на основе: 1 — пентаметилгексаэтилтрицикличесилазана и $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{10}\text{H}$, 2 — гексасилилсилазана, T_b и тетрагидроокситетрафенилциклотетрасилоксана, 3 — октаметициклотетрасила-2,6-диаза-4,8-диоксана и $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{10}\text{H}$

стойким к термоокислительной деструкции. Так, после прогревания его в атмосфере кислорода в интервале 600–900° потеря в весе незначительны и масса остатка составляет 56%, что значительно превышает те же показатели линейных полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3366593, 1969; РЖХим, 1969, 6C454П.
2. К. А. Андрианов, И. Г. Лекишвили, А. И. Ногайдели, Г. В. Котрелев, Р. Ш. Ткешелашвили, Высокомолек. соед., Б16, 496, 1974.
3. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. В. Котрелев, И. Г. Лекишвили, Б. А. Комарцкий, А. П. Крылов, Высокомолек. соед., Б17, 315, 1975.
4. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, А. О. Коган, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 2, 364.
5. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, В. М. Котов, Ж. общ. химии, 35, 2176, 1965.