

количества ДМФ (11 об.%) скорость процесса уменьшается (рисунок, а), а порядок по ингибитору падает (рисунок, в; таблица). Указанные эффекты аналогичны отмеченным выше при изменении температуры и обусловлены возросшей набухаемостью полимерной фазы и протеканием реакций роста и обрыва цепей в ее объеме. Полученные результаты качественно согласуются с окклюзионной теорией [5].

Таким образом, кинетические и топохимические особенности процессов гетерофазной радикальной полимеризации существенно зависят от термодинамического взаимодействия реакционной среды с выделяющимся полимером, его набухаемости, T_c и конкретных условий опыта, что необходимо учитывать при разработке количественной теории подобных процессов.

Авторы благодарят Г. П. Гладышева за обсуждение работы.

Поступила в редакцию
5 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

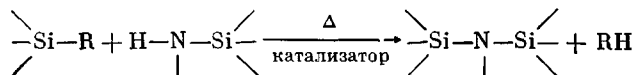
1. В. А. Попов, Н. Б. Островая, Г. П. Гладышев, Т. М. Туреханов, Высокомолек. соед., В18, 739, 1976.
2. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
3. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
5. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джекинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОСИЛАЗАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ АНИОННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОТРИСИЛАЗАНОВ

*Б. А. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов,
М. В. Константинова, И. И. Журавковская*

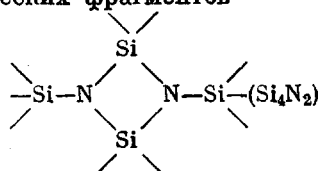
При анионной конденсации органосилазаны вступают в реакцию с отщеплением органического радикала у атома кремния по схеме



Эта реакция была использована для синтеза полиорганосилазанов на примере конденсации органоциклосилазанов [1], гексаорганодисилазанов и органоаминосилазанов [2, 3]. При этом было обнаружено, что фенильный радикал у атома кремния отщепляется легче, чем метильный. Представляло интерес осуществить реакцию анионной конденсации 1,1,1,5,5,5-гексаметил-3,3-дифенилтрисилазана (I), так как структура этого соединения позволяла надеяться, что в случае прохождения реакции по схеме полимеризации будет образовываться силазановый полимер со спироциклическими главными цепями молекул, в котором каждый атом азота будет связан с тремя атомами кремния.

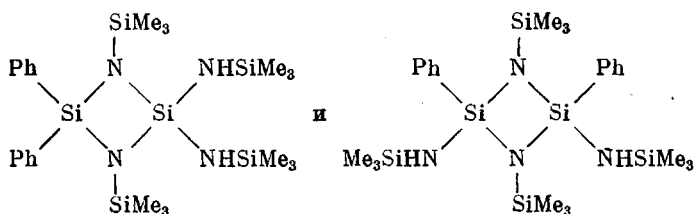
Конденсацию I осуществляли в присутствии каталитических количеств КОН с определением выделяющихся низкомолекулярных продуктов конденсации. Количество образующихся летучих продуктов реакции на

1 моль исходного соединения I составило: бензола — 1,33 (74% от теоретически), гексаметилдисилазана — 0,05, метана — 0,07, водорода — 0,012, аммиака — 0,015 молей. Из приведенных данных видно, что основным процессом, приводящим к росту полимерных молекул, является конденсация с отщеплением фенильного радикала; отрыв метильного радикала происходит в незначительной степени. Также в незначительной степени наблюдается реакция конденсации триметилсилазо-групп с выделением гексаметилдисилазана. В результате реакции получали твердый хрупкий полимер светло-коричневого цвета с температурой размягчения 400°. При растворении в бензоле количество гель-фракции составило 31%, молекулярная масса растворимой части 2600 (криоскопически в бензоле). ИК-спектры растворимой и нерастворимой частей полимера идентичны: полосы поглощения 880 и 1030 см^{-1} характеризуют наличие в полимере четырехчленных циклических фрагментов



[4]; полоса 955 см^{-1} соответствует колебаниям связей Si—N—Si в линейной цепи.

С целью детального изучения реакции представляло интерес выделить промежуточные продукты конденсации при невысоких степенях конверсии. Для этого по достижении конверсии 35% по выделенному бензолу реакционная смесь была подвергнута фракционной разгонке, в результате чего была выделена фракция, которая представляла собой смесь изомерных циклодисилазанов формул



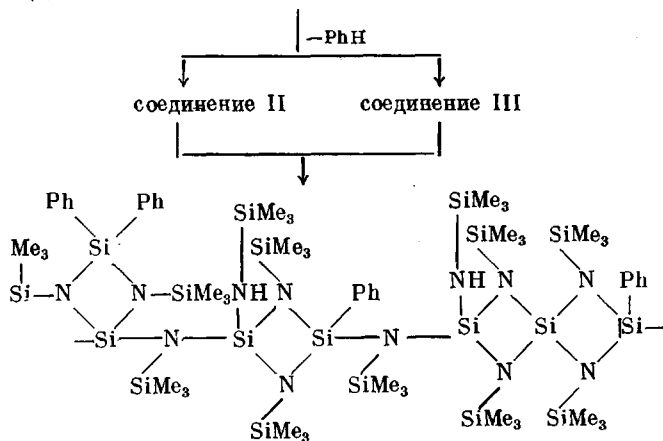
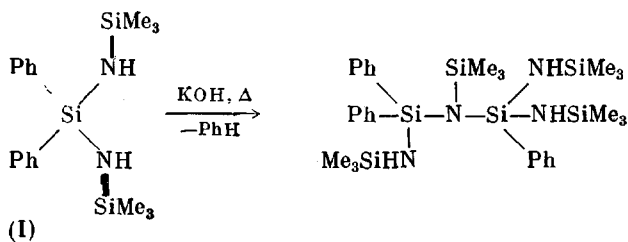
1,3-бис-(триметилсиллил)-2,2-бис-(триметилсилаза)-4,4-дифенилциклодисилазан (II)

1,3-бис-(триметилсиллил)-2,4-бис-(триметилсилаза)-2,4-дифенилциклодисилазан (III)

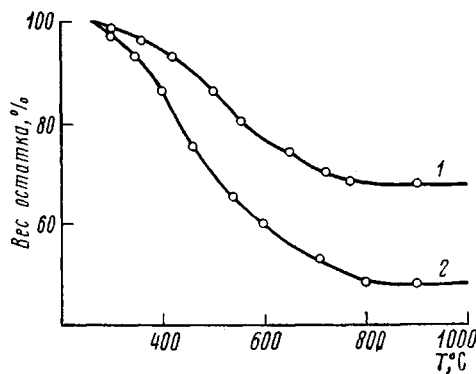
Соединение III может иметь *цис*- и *транс*-изомеры. Данные элементного анализа и определения молекулярной массы соответствуют предложенным формулам. ИК-спектр указывает на наличие четырехчленного силазанового цикла Si_4N_2 . На хроматограмме обнаружены три пика. ПМР-спектр подтверждает наличие протонов групп Si—Me и Si—Ph, однако сложная картина спектра в области метильных протонов позволяет сделать вывод о наличии в исследуемой фракции нескольких соединений. Приведенные данные дают основание утверждать, что выделенная фракция состоит из смеси соединений II и III. Попытки разделения этой смеси с целью выделения изомеров положения повторным фракционированием и перекристаллизацией успехом не увенчались.

Выделение промежуточных циклических продуктов конденсации свидетельствует о том, что процесс циклизации происходит уже на сравнительно ранних стадиях конденсации. По-видимому, при более глубоких степенях конверсии возможно образование спироциклических фрагментов.

Исходя из полученных результатов можно написать следующую схему реакции анионной конденсации соединения I:



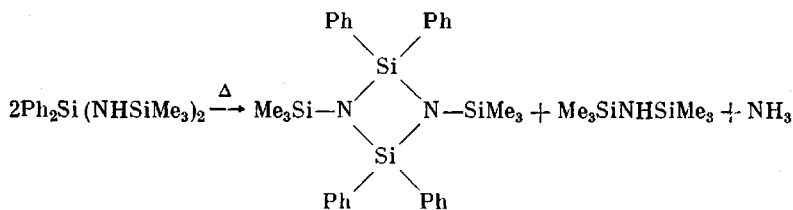
Приведенная формула не может в полной мере отразить всю сложность структуры полимера. Она отражает лишь тот факт, что в полимерной цепи имеются четырехчленные циклические и, предположительно, спироциклические фрагменты, а также участки с линейными связями Si-N-Si. Возможно также образование циклов большего размера, разветвлений и сшивок.



ТГА полимера при скорости нагревания на воздухе 5,6 град/мин: 1 - нерастворимая, 2 - растворимая части

Исследование термоокислительной стабильности полученного полимера по данным динамического ТГА на воздухе (рисунок) показало, что потери веса начинаются при относительно невысоких температурах, что связано с завершением реакции конденсации. Этим же обусловлены большие значения потери в весе для растворимой части полимера.

Представляло интерес осуществить реакцию термической конденсации I в отсутствие катализатора KOH. В ходе реакции выделяются жидкие продукты (гексаметилдисилазан со следами бензола) и аммиак. Реакция сопровождается циклизацией и приводит к образованию 1,3-бис-(триметилсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклодисилазана по схеме



Видно, что характер термической конденсации I совершенно отличен от конденсации в присутствии КОН как по характеру протекающих процессов, так и по строению получающихся продуктов.

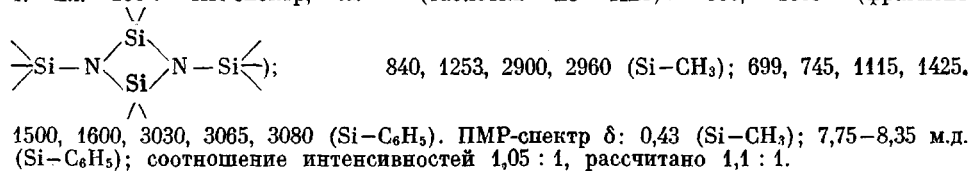
ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20; ПМР-спектры — на радиоспектрометре РС-60 с рабочей частотой 60 Мгц в растворе CCl_4 с использованием в качестве внутреннего стандарта циклогексана. Хроматографический анализ жидких фракций осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД на колонке, наполненной хромосорбом W с 10% SE-30, газообразных — на молекулярном сите 13X. Аммиак поглощали 4%-ным раствором борной кислоты и оттитровывали 0,1 н. раствором HCl.

1,1,1,5,5,5-Гексаметил-3,3-дифенилтрисилазан (I) получен соаммонолизом дифенилдихлорсилана с триметилхлорсиланом [5].

Анионная конденсация I. В колбу загружали 23,57 г (0,066 моля) I и 0,35 г (1,5 вес.%) КОН. Реакцию вели, постепенно поднимая температуру до 400°. Выделение жидких продуктов отмечено при 210°. Летучие продукты анализировали хроматографическим методом. Получен твердый хрупкий полимер, гель-фракция составила 31% (в бензоле). Для растворимой части полимера найдено, %: C 44,38; H 6,53; N 13,24; Si 35,12; H(N-H) 0,28. ИК-спектр, см^{-1} (в вазелиновом масле): 880, 955, 1030 (Si-N-Si); 725, 1120, 1430, 1500, 1600 (Si-C₆H₅); 800, 840, 1260, 1410 (Si-CH₃); 3400 (N-H). ПМР-спектр δ : 0,12 (Si-CH₃, сильно уширен) и 7,31-8,21 м.д. (Si-C₆H₅); соотношение интенсивностей 3,1 : 1,0.

В колбу загружали 15,16 г (0,042 моля) I и 0,22 г (1,43 вес.%) КОН. Колбу нагревали при температуре 210-300°, при этом через 9 час. конверсия по выделившемуся бензолу составляла 35%. Продукт реакции — вязкую темно-коричневую жидкость — разгоняли в вакууме. Помимо непрореагировавшего исходного трисилазана (32%) выделена фракция с т. кип. 265-270° 0,5 тор (20%) — смесь II и III. Найдено, %: N 9,41; H(N-H) 0,25; M 567 (криоскопически в бензоле). C₂₄H₁₂N₄Si₆. Вычислено, %: N 9,98; H(N-H) 0,36; M 561. ИК-спектр, см^{-1} (в тонком слое): 880, 930, 1018 (Si-N-Si); 3400 (N-H); 795, 840, 1260, 2900, 2960 (Si-CH₃); 700, 745, 1120, 1425, 1490, 1590, 3030-3080 (Si-C₆H₅). ПМР-спектр δ : 0,06-0,23 (Si-CH₃, сильно уширен) и 7,34-8,51 м.д. (Si-C₆H₅).

Термическая конденсация I. В колбу загружали 13,77 г (0,038 моля) I. при 340° наблюдали выделение жидких и газообразных продуктов. Конденсацию вели при 340-360° в течение 28 час. В результате реакции выделилось 2,59 г гексаметилдисилазана (0,42 моля на моль исходного I) с примесью бензола (~1%); хроматографически обнаружен также аммиак. Полученный белый кристаллический продукт (т. пл. 182-250°) был перегнан. Фракцию с т. кип. 219-222°/0,5 тор и т. пл. 200-250° в количестве 2,82 г перекристаллизовывали из гексана. Получено 2,75 г 1,3-бис-(триметилсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклодисилазана с т. пл. 256°; лит. данные [6]: т. пл. 260°. ИК-спектр, см^{-1} (таблетка из KBr): 860, 1008 (фрагмент



Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., 4, 1060, 1962.
2. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Н. Н. Макарова, Пласт. массы, 1966, № 12, 19.
3. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., А9, 624, 1967.
4. H. Bürger, E. Bogusch, P. Geumayer, Z. anorg. allg. Chem., 349, 124, 1967.
5. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, М. И. Школьник, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2052.
6. W. Fink, Helv. chim. acta, 51, 1743, 1968.