

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 10

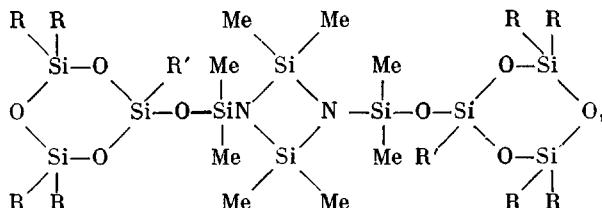
УДК 541.64:547.1.128

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ОРГАНОТРИЦИКЛОСИЛАЗАСИЛОКСАНОВ
И α , ω -ДИГИДРОКСИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Андранинов К. А., Котрелев Г. В., Жданова Е. А.,
Стрелкова Т. В., Оболонкова Е. С., Мартиросов В. А.,
Панков Н. И.

Исследована возможность синтеза полиорганосилазасилоксанов сетчатой структуры, содержащих в составе цепей макромолекул циклические группировки, методом анионной сополимеризации органотрициклосилазасилоксанов и α , ω -дигидроксидиметилсилоксанов. Показано участие последних в полимеризационном процессе за счет обменной реакции между протонами силенольной группы и катионом тетраметиламмония или щелочного металла. Изучены термомеханические и диэлектрические свойства, а также стойкость к термоокислительной деструкции полученных полимеров. Установлено, что заметную роль играют анионные перегруппировки с расширением циклодисилазанового кольца в процессе сополимеризации.

Полиорганосилазасилоксаны разветвленной и сетчатой структуры макромолекул, содержащие в составе цепей циклические группировки, обладают повышенной термической и термоокислительной устойчивостью [1]. В настоящей работе исследованы реакции сополимеризации органотрициклосилазасилоксанов (ОТЦС) и полидиметилсилоксандиолов (ПДМСД), приводящие к образованию подобных по структуре высокомолекулярных систем. Исходные ОТЦС имели общую формулу [3]



где R=R'=Me (I), R=Me, R'=Ph (II), R=Ph, R'=Me (III).

Особенность сополимеризации трициклических соединений и ПДМСД состоит в том, что второй компонент сам по себе не является полимеризационноспособным олигомером. Вовлечение в состав макромолекулы ПДМСД основано на реакции обмена между протоном гидроксильной группы и катионом силенолятов щелочных металлов или тетраметиламмония [2], в результате которой происходит перенос активных центров с катализатора на кремнийорганический диол и его участие в полимеризации совместно с ОТЦС.

Реакцию совместной полимеризации проводили в блоке в присутствии катализитического количества диаммонийной или дикалиевой соли ПДМСД при температурах 60—80° или 140° соответственно. На рис. 1, а приведены кривые нарастания удельной вязкости, а на рис. 2, а — выхода гель-фракций в ходе сополимеризации равномольных количеств I и ПДМСД различной длины в присутствии диаммонийного катализатора. Минимальное

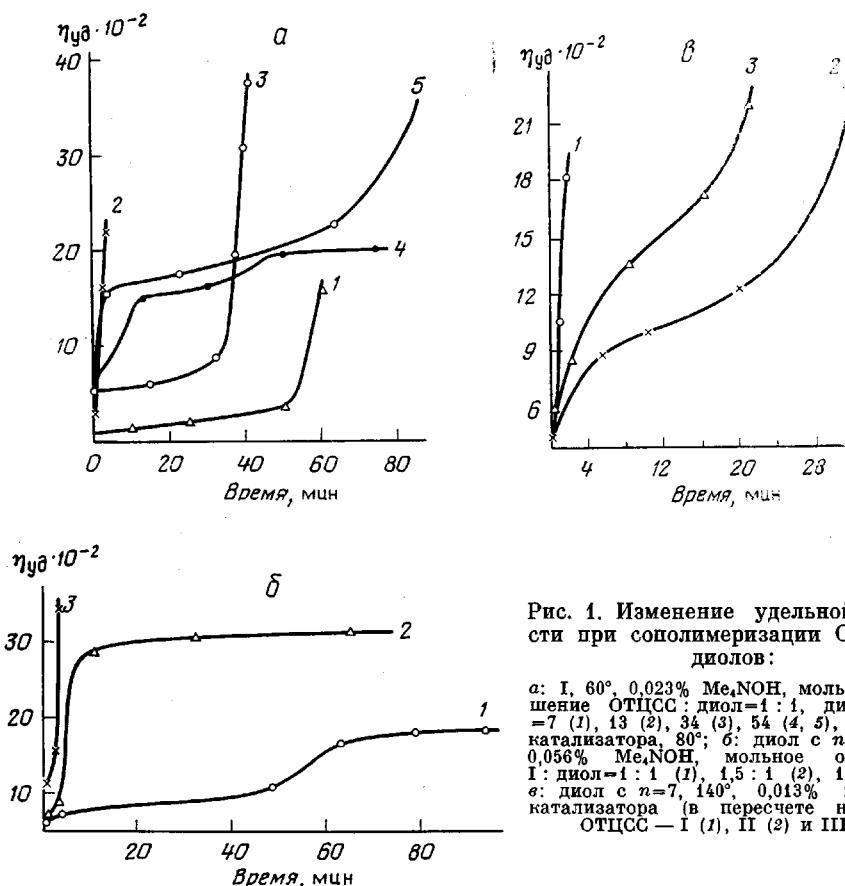
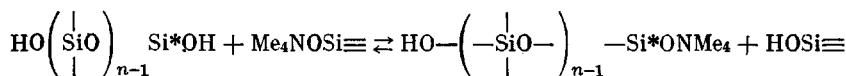


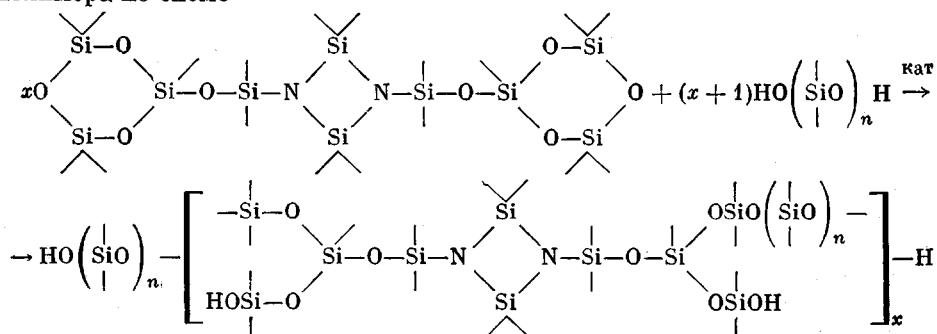
Рис. 1. Изменение удельной вязкости при сополимеризации ОТЦСС и диолов:

а: I, 60°, 0,023% Me_4NOH , мольное отношение ОТЦСС : диол = 1 : 1, диол с $n=7$ (1), 13 (2), 34 (3), 54 (4, 5), 5 — 0,05% катализатора, 80°; б: диол с $n=100$, 80°, 0,056% Me_4NOH , мольное отношение I : диол = 1 : 1 (1), 1,5 : 1 (2), 1,7 : 1 (3); в: диол с $n=7$, 140°, 0,013% калиевого катализатора (в пересчете на KOH), ОТЦСС — I (1), II (2) и III (3)

содержание гель-фракции в смесях соединения I и диолов с $n=7$, 13, 34 при полимеризации только трициклического соединения должно быть 55, 42 и 22%. Более высокое содержание гель-фракции в полимерах (рис. 2, а) свидетельствует об участии силоксандиола в полимеризационном процессе за счет быстрой обменной реакции



Так как концентрация диола по сравнению с концентрацией катализатора велика, то фактически активные центры находятся на ПДМСД, который получает возможность взаимодействовать с молекулой ОТЦСС с раскрытием в ней циклических фрагментов. Одновременное протекание обменной реакции и реакции раскрытия циклов приводит к образованию полимера по схеме



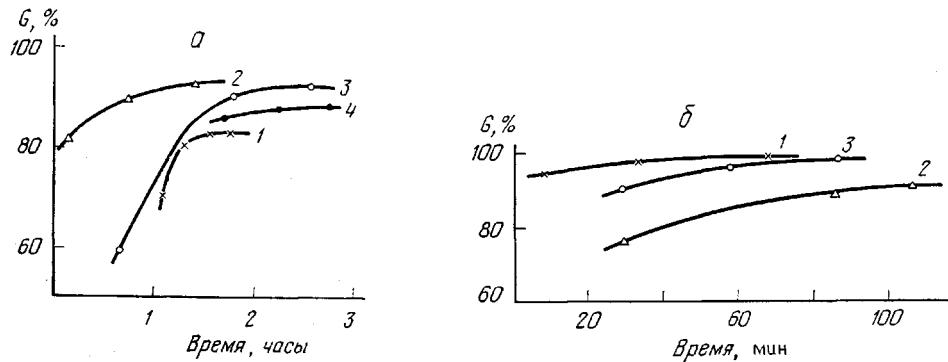


Рис. 2. Изменение выхода гель-фракции G при сополимеризации ОТЦСС и диолов в равномольном отношении:

а: 1, 60°, 0,023% Me_2NOH , диол с $n=7$ (1), 13 (2), 34 (3), 54 (4), 4 — 0,05% катализатора, 80°;
 б: диол с $n=7$, 140°, 0,013% калиевого катализатора, ОТЦСС — I (1), II (2) и III (3)

Сополимеризация протекает с образованием растворимого на начальной стадии полимера с последующим переходом его в структурированное состояние с высоким содержанием нерастворимого продукта. Это показывает, что в начале процесс развивается в направлении образования линейных, слабо разветвленных структур, а по мере накопления ответвлений, содержащих циклические фрагменты, происходит переход в трехмерную сетку. Скорость нарастания удельной вязкости и гель-фракции при совместной полимеризации в значительной степени зависит от длины кремнийорганического диола, а также от температуры, концентрации катализатора и соотношения исходных реагентов. Для диолов с $n=54, 100$ нарастание удельной вязкости идет более медленно, а структурирование в некоторых случаях не достигается (рис. 1, а, кривая 4, рис. 1, б, кривые 1, 2). Однако, как видно из рис. 1, а, б, изменение условий сополимеризации или увеличение концентрации трициклического соединения приводит к изменению скорости нарастания удельной вязкости и к образованию нерастворимого полимера.

При взаимодействии полициклических соединений I—III с органосилоксандиолами возможна реакция по связи $\text{Si}-\text{N}$, в результате которой атом азота будет частично или полностью замещаться на кислород с выделением аммиака и образованием полиорганосилоксанов или полиорганосилазасилоксанов, содержащих NH -группы. Однако выделения аммиака в процессе реакции не наблюдали, а содержание азота в гель-фракциях близко к вычисленному. В ИК-спектрах полосы поглощения в интервале $1180-1190 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие NH -группе, также не появлялись. Из этих данных видно, что атом азота как в промежуточных, так и в конечном продуктах является третичным. Чтобы установить, сохраняются ли при этом циклодисилазановые фрагменты или имеет место перегруппировка циклодисилазанового кольца с расширением цикла или образование трисилиаминосодержащих структур, были сняты спектры ПМР в процессе совместной полимеризации соединения I и диола с $n=7$ (рис. 3). В спектре ПМР исходной смеси наблюдали пики метильных протонов с химическими сдвигами 28,0 и 0,07 м.д. Из рис. 3 видно, что в ходе сополимеризации происходит уменьшение интегральной интенсивности пика с химическим сдвигом $\delta=0,28$ м.д. При этом появляется новый пик с химическим сдвигом $\delta=0,23$ м.д., интегральная интенсивность которого во времени увеличивается. Одновременно происходит уменьшение интегральной интенсивности пика с химическим сдвигом $\delta=0,13$ м.д., который относится к протонам метильных групп, обрамляющих силоксановый цикл. Это подтверждает раскрытие силоксанового кольца в процессе реакции сополимеризации. Интересно отметить, что отношение суммарной

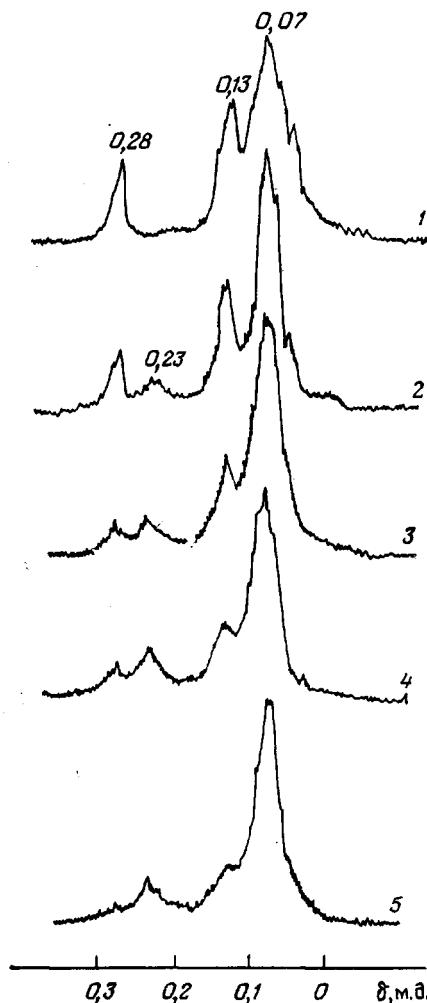


Рис. 3

Рис. 3. Изменение ПМР-спектров при сополимеризации I и диола с $n=7$, 60° , 0,023% Me_4NOH . Время сополимеризации, мин.: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 45, 5 – 60

Рис. 4. Зависимость T_c от расстояния между узлами сетки для полимеров, полученных в присутствии Me_4NOH при сополимеризации I и диолов с различным n : 1 – термомеханический метод (A – точка для сополимера на основе диола с $n=100$), 2 – метод диэлектрических потерь

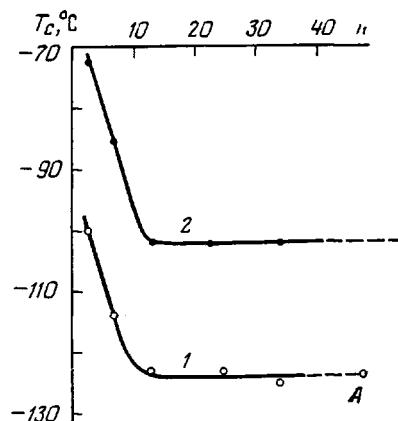


Рис. 4

интегральной интенсивности пиков с химическими сдвигами $\delta=0,28$ и $0,23$ м.д. к интегральной интенсивности остальных пиков метильных протонов возрастает от 1:7 до 1:4,4. Такое изменение соотношения интегральных интенсивностей возможно только при перегруппировке циклодисилазанового кольца указанным выше способом и ранее наблюдалось в работе [4].

При сополимеризации I и диола с $n=13$ также наблюдали появление пика с химическим сдвигом $\delta=0,23$ м.д. Реакция, приводящая к структурированию полимера, протекает в этом случае с высокой скоростью и поэтому не удается с помощью ПМР-спектров проследить развитие ее во времени. ПМР-спектр растворимого полимера вблизи точки структурирования показывает, что перегруппировка циклодисилазанового кольца в другую структурную единицу к этому моменту проходит на 25–30%.

Сополимеризацию эквимольных количеств трициклических соединений I–III и α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов в присутствии дикалиевой соли полидиметилсилоксандиола проводили при 140° . Наблюдали те же закономерности, что и при сополимеризации в присутствии диаммонийного катализатора (рис. 1, в и рис. 2, б).

Из рассмотренных результатов видно, что процесс сополимеризации сопровождается не только раскрытием силоксановых, но и дисилазановых циклов. Тот факт, что при этом не выделяется аммиак можно объяснить катализитическим характером раскрытия циклодисилазановой группировки

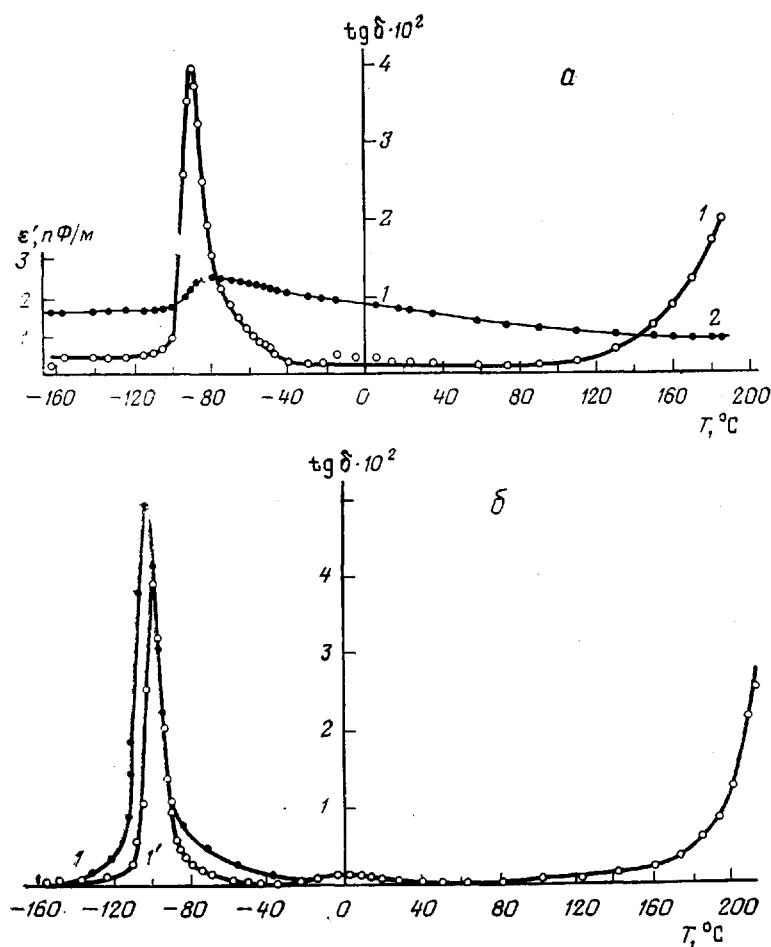


Рис. 5. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (1, 1') и ϵ' (2) для полимеров, полученных при сополимеризации ОТЦСС и диолов: а – диол с $n=7$ и I, б – диол с $n=34$ и I (1') или III (1')

с переносом активного центра на атом азота и его участием в процессе сополимеризации.

Скорость нарастания вязкости в процессе реакции будет определяться не только скоростью присоединения кремнийорганического диола к трициклическому соединению и длиной диола, но и соотношением скорости реакций присоединения, собственно полимеризации трицикла, и перегруппировки. Так, сополимеризация и полимеризация с участием длинных диолов ($n=54, 100$) проходит медленно вследствие низкой концентрации гидроксильных групп и циклических фрагментов. По-видимому, существенную роль играют реакции внутримолекулярной перегруппировки с расширением циклов и, как следствие, понижением их реакционной способности. Однако увеличение содержания трициклического соединения в смеси (рис. 1, б) оканчивается образованием трехмерной сетки. В случае короткого диола ($n=7$) и аммонийного катализатора существенную роль, возможно, играет реакция полимеризации трициклических соединений с участием в качестве атакующего центра – атома азота. При этом значительная часть кремнийорганического диола в момент начала структурирования не входит в состав полимерных молекул. Нарастание вязкости в начале реакции происходит медленно. Однако с накоплением разветвлений, содержащих циклические фрагменты, вязкость спонтанно возрастает и реакция оканчивается образованием трехмерного полимера.

Структура конечных полимеров, таким образом, будет в основном зависеть от длины кремнийорганических диолов, которые определяют расстояние между узлами трехмерной сетки а также влияют на соотношение скоростей различных реакций в полимеризационно-обменном процессе и, следовательно, на распределение узлов ветвления линейных и циклических фрагментов в полимере. Некоторое влияние оказывают структура и органическое обрамление исходного ОТЦС.

Термомеханические исследования, проведенные по принятой методике [5] при нагрузке 100 г, свидетельствуют о существенном влиянии длины диола на величину T_c . Как и следовало ожидать, при $n \approx 10$ наблюдается повышение T_c по сравнению с полимерами на основе диолов с $n > 10$, для которых величина T_c соответствует T_c линейного ПДМС [6] (рис. 4).

Аналогичная зависимость T_c синтезированных полимеров от величины n наблюдается при изучении температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 5, а). Исследование проводили с использованием моста переменного тока Р-589 при частоте 1000 Гц. Следует отметить, что релаксационный максимум полимера, полученного при сополимеризации III и диола с $n=34$, незначительно смещен в область более высоких температур по сравнению с максимумом, полученным для полимера на основе I и диола с $n=34$ (рис. 5, б).

Изучение термоокислительной деструкции синтезированных силокснов показало, что основной процесс деструкции идет в интервале 400—450°; это свидетельствует о сравнительно высокой их термоокислительной устойчивости.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 XII 1977

Литература

1. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, А. И. Ногайдели, И. В. Журавлева, Н. Г. Лекишвили, Ю. И. Толчинский, В. И. Пущич, Высокомолек. соед., A19, 451, 1977.
2. К. А. Андрианов, А. И. Чернышов, В. А. Темниковский, В. В. Ястребов, В. М. Конышев, Теорет. и эксперим. химия, 5, 678, 1975.
3. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Е. А. Жданова, Т. В. Стрелькова, Н. И. Панков, Докл. АН СССР, 233, 349, 1977.
4. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Н. А. Тебенева, Н. В. Перцова, И. И. Твердохлебова, П. А. Кургинян, Т. А. Ларина, Е. Г. Хорошилова, Высокомолек. соед., A20, 692, 1977.
5. Б. Л. Цеглин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 3, 352, 1956.
6. I. A. Barrie, M. I. Fredrickson, R. Sheppard, Polymer, 13, 431, 1972.

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF ORGANOTRICYCLOSILAZASILOXANES! AND α, ω -DIHYDROXYDIMETHYLSILOXANES

**Andrianov K. A., Kotrelev G. V., Zhdanova E. A.,
Strelkova T. V., Obolonkova E. S., Martirosov V. A., Pankov N. I.**

Summary

The possibility to synthesize polyorganosilazasiloxanes of a crosslinked structure containing in macromolecular chains the cyclic groups has been studied by means of the anionic copolymerization method of organotricyclosilazasiloxanes and α, ω -dihydroxydimethylsiloxanes. As it is shown, the latters participate in the polymerization process due to the exchange reaction between the protons of silanol group and the cation of tetramethylammonium or alkaline metal. It has been found that the noticeable role is played by anionic rearrangements along with the cyclodisilazane ring expansion in the copolymerization process. The thermomechanical and dielectrical properties have been studied as well as stability to the thermo-oxidative degradation of the polymers obtained.