

УДК 541.64:547.1'128

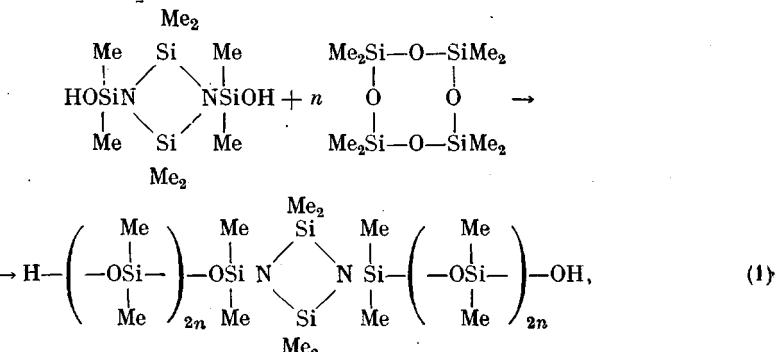
# СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N'-бис-[гидроксидиметилсилил]- тетраметилциклогексилязана с диметилциклооксанами

*Андрянов К. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А.,  
Перцова Н. В., Твердохлебова И. И., Кургинян Н. А.,  
Ларина Т. А., Хорошилова Е. Г.*

Исследована возможность синтеза полидиметилсилазосилоксанов методом сополимеризации  $N,N'$ -бис-(гидроксидиметилсилил) тетраметилцикло-дисилазана – циклодисилазандиола (ЦДСД) – с гексаметилциклотрисилоксаном и октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии силоксандиолята тетраметиламмония и при различном соотношении исходных мономеров. Установлено, что в процессе сополимеризации имеет место реакция перегруппировки ЦДСД с расширением цикла и переносом активного центра на атом азота с последующим присоединением диметилцикlosилоксана к активному центру. Показано, что в ходе реакции происходит присоединение концевых гидроксильных групп макромолекулы к циклодисилазановой группировке, что приводит к дальнейшему росту молекулярной массы и в некоторых случаях оканчивается образованием полимера с разветвленной структурой макромолекул.

Недавно был предложен новый метод синтеза кремнийорганических полимеров, основанный на сополимеризации органоциклоксилоксанов и кремнийорганических диолов в присутствии анионных инициаторов [1]. Представляло интерес расширить синтетические возможности этого метода с целью получения полимеров различной химической структуры. В настоящей работе в качестве диола был взят *N,N'*-бис-(гидроксидиметилсилил)тетраметилциклогексилазана — циклодисилазандиола (ЦДСД), а в качестве циклических соединений — гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС) и октаметилциклотетрасилоксан (ОМЦТС). Реакцию проводили при 60° в присутствии силоксандиолята тетраметиламмония. Кривые нарастания удельной вязкости в процессе реакции приведены на рис. 1, а некоторые характеристики полимеров после прогревания в течение 4 час. в вакууме 1 tor при 160° — в таблице. Данные таблицы, кроме характеристической вязкости и содержания азота в полимере, рассчитаны из кривых распределения по молекулярной массе, полученных методом ГПХ.

Теоретические основы метода предполагают следующую схему реакции образования полимера:



где  $n=10, 25, 50, 75, 100$ .

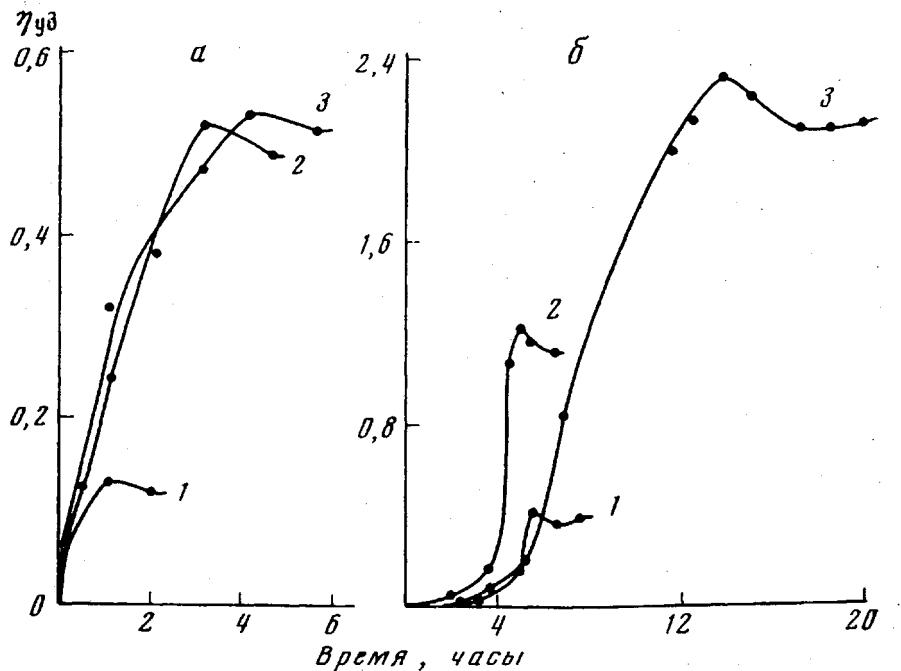


Рис. 1. Изменение удельной вязкости при сополимеризации ЦДСД с ГМЦТС  
(*a*) и ОМЦТС (*b*)

Мольное соотношение ЦДСД : циклосилоксан: *a* — 1 : 10 (1), 1 : 50 (2) и 1 : 100 (3);  
*b* — 1 : 25 (1), 1 : 50 (2), 1 : 75 (3)

Вовлечение ЦДСД в полимеризационный процесс происходит за счет быстрой обменной реакции



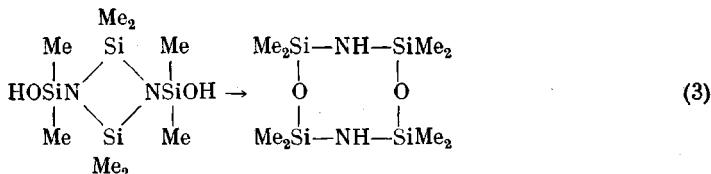
аналогичной, описанной в работе [2]. Поскольку концентрация диола по сравнению с концентрацией инициатора велика, то фактически имеет место перенос активных центров на ЦДСД. В результате раскрытие диметилциклосилоксанов происходит преимущественно за счет активных центров ЦДСД. Дальнейший рост цепи должен идти через присоединение силоксановых циклов к концевым группам молекулы до равновесной концентрации полимер — мономер. Таким образом молекулярная масса образующегося полимера должна полностью определяться соотношением ЦДСД : циклосилоксан. Действительно, как следует из экспериментальных данных (рис. 1), с уменьшением этого соотношения имеет место рост молекулярной массы. Однако молекулярные массы полученных полимеров превышают в 4–6 раз рассчитанные из схемы реакции (1). В ходе процесса наблюдали также выделение аммиака, количество которого в равновесном состоянии достигало 0,13–0,17 моля на 1 моль исходного ЦДСД. Если полученные полимеры нагревать далее при 160–200°, то наблюдается дальнейший рост молекулярной массы и выделение аммиака. По-видимому, наряду с полимеризацией некоторую роль играют реакции раскрытия циклодисилазанового кольца и дальнейшее взаимодействие гидроксильных групп со связью Si—NH—Si в линейных участках цепи.

Для выяснения роли и характера этих реакций мы изучали поведение чистого ЦДСД в тех же условиях, в каких проводили сополимеризацию его с диметилциклосилоксантами. Опыты показали, что при нагревании ЦДСД в присутствии силанолята тетраметиламмония (0,05% в пересчете на  $\text{Me}_4\text{NOH}$ ) в толуоле при 60° происходит перегруппировка с расширением цикла

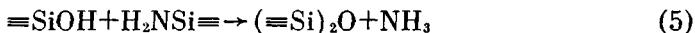
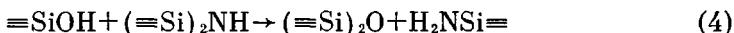
**Некоторые свойства полидиметилсилазасилоксанов**

Мольное соотношение ЦДСД:циклоисилоксан	Выход полимера, %	$[\eta]$ , $\text{dL/g}$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Содержание азота в полимере, %*
<b>ЦДСД:ГМЦТС</b>						
1:10	96	0,10	14,4	13,8	1,04	<u>1,14</u> 1,11
1:50	84	0,55	94	67,9	1,38	—
1:100	79	0,71	116	86	1,35	—
<b>ЦДСД:ОМЦТС</b>						
1:10	33	0,09	15,5	13,9	1,11	—
1:25	58	0,50	87,7	46	1,91	<u>0,40</u> 0,36
1:50	60	1,13	86,8	65	1,34	<u>0,18</u> 0,18
1:75	71	1,60	—	—	—	<u>0,40</u> 0,12

\* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

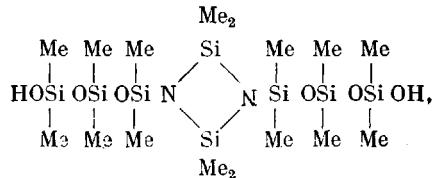


В отсутствие инициатора реакция (3) не идет. Каталитический эффект силанолята тетраметиламмония, возможно, обусловлен обменной реакцией (2). Из реакционной смеси был выделен октаметилциклотрасили-1,5-окса-3,7-азан с выходом 24% от исходного ЦДСД и олигомеры с широким интервалом температур кипения. В процессе реакции выделялся аммиак, общее количество которого составляло к концу реакции 0,1 моля на 1 моль ЦДСД. Следовательно, реакция перегруппировки осложнена побочными превращениями



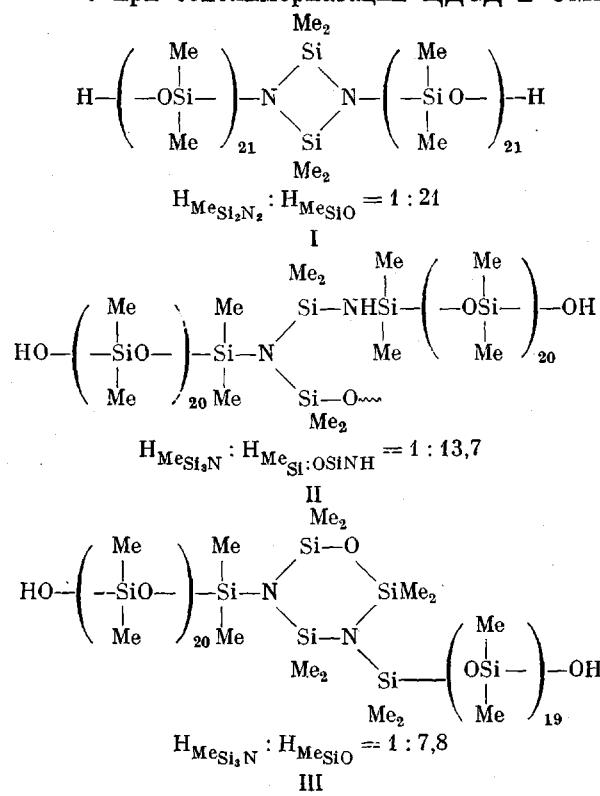
В ИК-спектрах олигомеров были найдены полосы поглощения при  $930-950 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для связи Si—N и отсутствующие в спектре ЦДСД, и полосы 1165, 1180, 3385, 3420  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания группы NH и валентные колебания связи N—H в группе  $=\text{SiNHSi}=$ . В спектре ПМР отсутствует пик метильных протонов с химическим сдвигом  $\delta=0,28$  м.д., имеющийся у исходного ЦДСД, и появляется новый пик с  $\delta=0,19$  м. д.

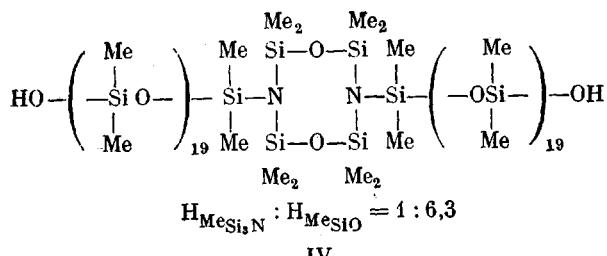
Чтобы исключить реакцию перегруппировки, нами было синтезировано соединение формулы



в котором гидроксильные группы отделены от циклодисилазановой группировки тремя атомами кремния. Нагревание его при  $60^\circ$  в присутствии силиколията тетраметиламмония приводит к выделению 0,13 моля аммиака на 1 моль этого соединения и образованию неперегоняемых олигомеров с низкой удельной вязкостью. В ПМР-спектре исчезает пик с  $\delta=0,27$  м.д. и появляется новый пик с  $\delta=0,18$  м.д. Сильная полоса поглощения 930—950  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре олигомера, а также полосы, характерные для группы  $=\text{SiNHSi}=$ , свидетельствуют о разрыве циклодисилазанового кольца. Однако при термическом воздействии (более  $200^\circ$  в течение 15 час.) олигомер не теряет растворимости в органических растворителях.

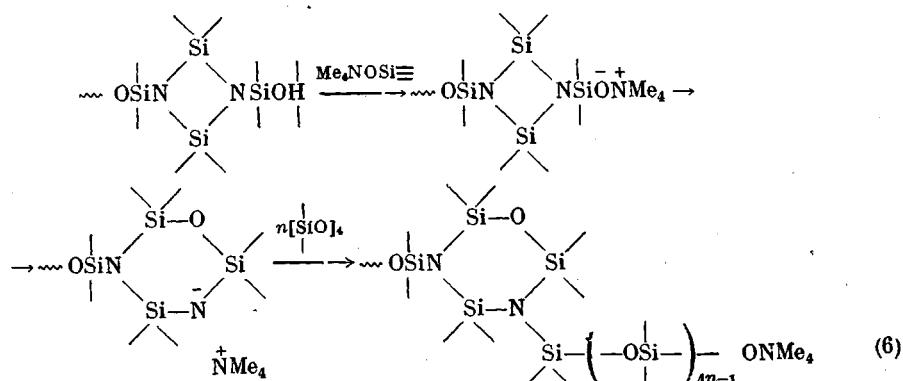
Переходя далее к сополимеризации ЦДСД и ГМЦТС (или ОМЦТС) при небольшом количестве циклосилоксана (соотношение 1:10), следует отметить аналогичные изменения в ИК- и ПМР-спектрах образующихся полимеров. В ПМР-спектрах обоих образцов найдены пики протонов метильных групп с  $\delta=0,18-0,20$  и  $0,05-0,08$  м.д. Соотношение интегральных интенсивностей этих пиков для образца, полученного при сополимеризации ЦДСД и ГМЦТС, равно 1:16,7, а для образца, полученного при сополимеризации ЦДСД и ОМЦТС, — 1:10,6. Из литературы известно, что химический сдвиг метильных протонов в полидиметилсилоксанах и силазанах имеет значение 0,01—0,08 м.д. [3, 4]. Для органоциклодисилазанов он может иметь значения в интервале 0,10—0,35 м.д. [5]. Для группировки  $(-\text{SiMe}_2)_3\text{N}$  в *трис*-( trimethylsilyl) амине и восьмичлененных метилциклодисилазасилоксанах наблюдали пики метильных протонов с  $\delta=0,17-0,23$  м.д. [6, 7]. Таким образом, в спектрах полученных полимеров пик с  $\delta=0,05-0,08$  м.д. относится к диметилсилоксановым и диметилсилазановым звеньям, а пик с  $\delta=0,18-0,20$  м.д. может относиться как к циклодисилазановой группировке, так и к группировке  $(-\text{SiMe}_2)_3\text{N}$  в расширенном цикле или в линейной цепи. Однако сопоставление соотношений интегральных интенсивностей соответствующих пиков для полимера, полученного при сополимеризации ЦДСД и ОМЦТС (1:10) и





показывает, что в данном случае структура I реализована быть не может и, следовательно, пик с  $\delta=0,18$  м. д. относится к метильным протонам в структурах III и IV с возможной примесью структуры II.

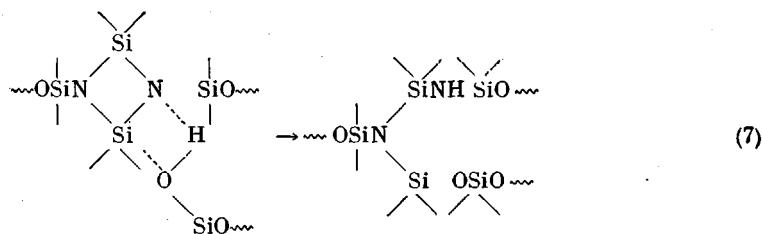
Образование полимера со структурой III (или IV) можно представить следующим образом:



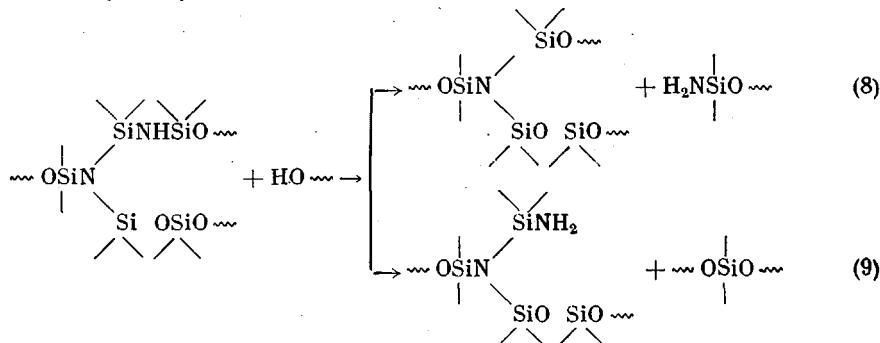
По-видимому, на начальных стадиях процесса образуются полимеры со структурой I, III и IV. Однако структура I ввиду напряженности цикло-дисилазанового кольца постепенно переходит в II в результате раскрытия его активной концевой группой полимера. В свою очередь структура II может приводить к разветвленной или за счет каталитической перегруппировки к линейной структуре. Разветвленный полимер в процессе длительного нагревания при  $200^{\circ}$  должен был бы переходить в неплавкое нерастворимое состояние, что экспериментально осуществить не удалось для полимеров с относительно небольшим содержанием диметилсилоксановых звеньев. Следует отметить, что соотношение тех или других структур в полимере в значительной степени зависит от реакционной способности и концентрации диметилсилоксанового цикла. Так, в случае более реакционноспособного ГМЦТС влияние реакции перегруппировки ощущается в меньшей степени, чем для ОМЦТС, удельный вес структур III и IV меньше, что и подтверждается спектрами ПМР.

и реагенче, то и подтверждается спектрами ЯМР.

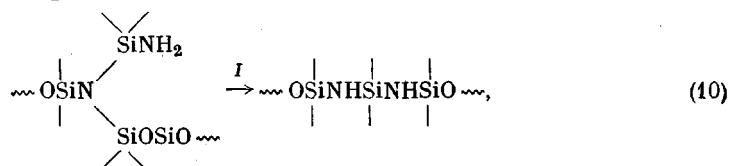
Изучение реакции сополимеризации при небольших соотношениях ЦДСД : циклосилоксан спектроскопическими методами осуществить невозможно ввиду сильного разбавления системы связями Si—O. Однако, по-видимому, основные закономерности течения реакции сохраняются и при этих соотношениях, т. е. в данном случае имеет место реакция обмена с переносом реакционного центра на ЦДСД и последующее присоединение диметилсилоксановых циклов или обмен, перегруппировка с переносом реакционного центра на атом азота и последующее присоединение диметилсилоксановых циклов. Одновременно происходит раскрытие циклодисилазановой группировки гидроксильной группой с образованием связи Si—NH—Si по схеме



Взаимодействие концевых гидроксильных групп со связью Si—NH—Si может идти двумя путями



Реакция (8) приводит к разветвленной системе. В случае реакции (9) возможна перегруппировка



которая приводит к линейной структуре макромолекул.

Оценка гидродинамических и конформационных параметров полидиметилсилазилоксанов, полученных при сополимеризации ЦДСД и ОМЦТС, взятых в мольном соотношении 1 : 25, 1 : 50, 1 : 75, по данным поведения их в разбавленном растворе показала, что макромолекулы их имеют преимущественно линейную структуру [8]. При соотношении 1 : 25 и 1 : 50 мы наблюдали мономодальное распределение как на кривых распределения по молекулярным массам, полученных фракционированием, так и на кривых, полученных методом ГПХ. Наличие мономодального распределения свидетельствует о том, что образцы полимеров содержат один тип макромолекул. При введении в систему 75 молей ОМЦТС на 1 моль ЦДСД наблюдали бимодальное распределение на кривой ММР, что, как показано в работе [8], обусловлено образованием двух типов макромолекул — линейной и разветвленной структуры.

При сополимеризации ЦДСД и ГМЦТС также образуются разветвленные молекулы, что видно, во-первых, из сравнительно низких значений характеристической вязкости при большой молекулярной массе (таблица) и, во-вторых, полимер, полученный при соотношении 1 : 100, теряет растворимость после прогревания в течение 10 час. при 200°. Удельный вес разветвленных структур при сополимеризации ЦДСД с ГМЦТС должен быть выше, чем с ОМЦТС, ввиду большей реакционной способности первого, так как в этом случае соотношение скоростей реакции (1) и реакции перегруппировки выше, чем для ОМЦТС, и, следовательно, на начальных этапах процесса образуется полимер с циклодисилазановыми группировками. Далее в результате реакций (7) и (8) идет образование разветвленных макромолекул.

Изучение термомеханических свойств полученных полимеров показало, что температуры стеклования их близки к температуре стеклования чистого полидиметилсилоксана и равны  $-115$ — $-120^\circ$ . Из рис. 2, на котором приведены кривые термоокислительной деструкции, видно, что полидиметилсилазасилоксаны начинают терять в весе при температурах выше  $300^\circ$ . При  $450^\circ$  протекает основной процесс термоокислительной деструкции.

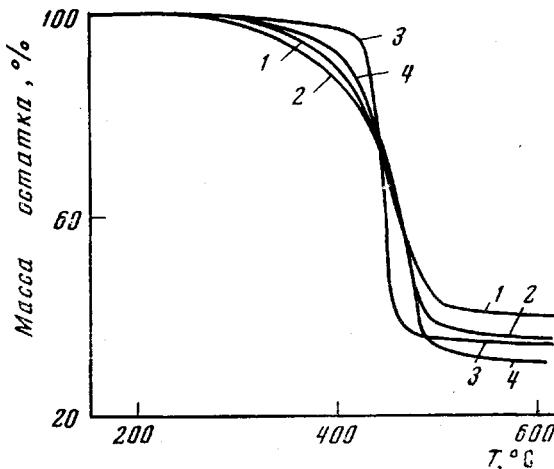


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полидиметилсилазасилоксанов, полученных при сополимеризации ЦДСД и  $n[\text{Me}_2\text{SiO}]_m$ :

1 —  $m=3$ ,  $n=100$ ; 2 —  $m=4$ ,  $n=25$ ; 3 —  $m=4$ ,  $n=50$ ; 4 —  $m=4$ ,  $n=75$

В работе использовали хроматографически чистые диметилцикlosилоксаны. ГМЦТС имел т. пл.  $64^\circ$ ; ОМЦТС — т. кип.  $175$ — $177^\circ$ . ЦДСД получен по методике, описанной в работе [9]; он имел т. пл.  $125^\circ$ .  $N,N$ -бис-(1,1,3,3,5,5-гексаметил-5-гидрокси-трисилоксанил)-2,2,4,4-тетраметилциклоисилазан получен по методике [9].

0,0517 г ЦДСД (0,00017 моля) и 3,9068 г ГМЦТС (0,017 моля) в 80%-ном растворе в толуоле в присутствии  $1,90395 \cdot 10^{-4}$  г (0,005% в пересчете на  $\text{Me}_4\text{NOH}$ ) силоксандиолиата тетраметиламмония  $\text{Me}_4\text{NO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{Me}_4$  нагревали при  $60^\circ$ , отбирая пробы на вязкость. Аналогично проводили сополимеризацию при двух соотношениях ЦДСД и ГМЦТС. Сополимеризацию ЦДСД с ОМЦТС проводили в блоке в тех же условиях.

ПМР-спектры снимали на приборе Hitachi R-20 при частоте  $60$   $M\text{g}\mu$  в  $\text{CCl}_4$  с внутренним эталоном — тетраметилсиленом. ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-20.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, Б. А. Астапов, Авт. свид. 529181, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 35, 62.
2. К. А. Андрианов, А. И. Чернышев, В. А. Темниковский, В. В. Ястребов, В. М. Коньков, Ж. теорет. и эксперим. химии, 5, 678, 1975.
3. G. Engelhardt. J. Organomet. Chem., 11, 243, 1968.
4. Б. Д. Лаврухин, К. А. Андрианов, Э. И. Федин, Organ. Magn. Resonance, 7, 298, 1975.
5. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Е. А. Жданова, Т. В. Стрелкова, М. И. Панков, Докл. АН СССР, 233, 348, 1977.
6. W. L. Budde, J. Phys. Chem., 73, 3718, 1969.
7. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, В. В. Казакова, Н. А. Тебенева, Докл. АН СССР, 233, 353, 1977.
8. К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Т. А. Ларина, П. А. Кургинян, Г. В. Котрелев, Н. А. Тебенева, Н. В. Перцова, Е. Г. Хорошилова, Высокомолек. соед., A19, 2300, 1977.
9. W. Fink, Helv. chim. acta, 52, 1833, 1969.

COPOLYMERIZATION OF N,N'-*bis*-(HYDROXYDIMETHYLSILYL)-  
TETRAMETHYLCYCLODISILAZANE WITH DIMETHYLCYCLOSIOXANES

*Andrianov K. A., Kotrelev G. V., Tebeneva I. A., Pertsova N. V.,*  
*Tverdokhlebova I. I., Kurginyan P. A., Larina T. A., Khoroshilova E. G.,*

S u m m a r y

The possibility has been examined of synthesizing polydimethylazasiloxanes by copolymerization of N,N'-*bis*-(hydroxydimethylsilyl)tetramethylcyclodisilazane – cyclodisilazanediol (CDSD) – with hexamethylcyclotrisiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of tetramethylammonium siloxanediolate and at different ratios of starting monomers. It has been found that copolymerization involves rearrangement of CDSD with increase in the cycle size and transfer of the active center to the nitrogen atom followed by addition of dimethylcyclosiloxane to the active center. During the reaction the end hydroxyl groups of the macromolecule are added to the cyclodisilazane group, which leads to further growth of the molecular mass and in some cases results in formation of polymer with a branched structure of macromolecules.