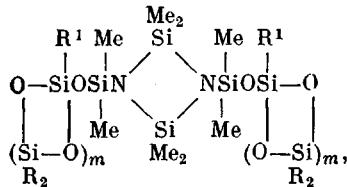


УДК 541.64:547.1'128

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ОРГАНОТРИЦИКЛОСИЛАЗАСИЛОКСАНОВ*Жданова Е. А., Свистунов В. С., Котрелев Г. В.*

Реакцию анионной полимеризации органотрициклосилазасилоксанов, содержащих в молекуле два силоксановых и один дисилазановый циклы, изучали в присутствии диаммонийной или дикалиевой соли полидиметилсилоксандиолов при различных температурах в растворе, в блоке и в твердой фазе. Установлено, что в растворе в присутствии аммонийного инициатора реакция протекает с разрывом связей Si—N и Si—O и приводит к образованию полимера, в котором соотношение растворимой и нерастворимой части зависит от молекулярной структуры исходного полисикла и его концентрации. Показано, что в процессе анионной полимеризации имеют место внутримолекулярные перегруппировки с расширением цикла. Проведена сравнительная оценка реакционной способности полисициклических соединений по данным скорости тепловыделения в процессе реакции. В блоке в присутствии аммонийного инициатора при 60–80° реакция приводит к образованию микрогелей. При 140° и выше в присутствии дикалиевой соли реакция развивается в направлении образования сетчатого полимера. В твердой фазе выход полимера незначителен. Обсуждаются некоторые детали механизма взаимодействия органотрициклических соединений с нуклеофильными соединениями.

Исследование анионной полимеризации некоторых органополисилоксанов показало, что в зависимости от условий проведения реакции и молекулярной структуры исходных мономеров могут быть получены растворимые или сетчатые полисициклические высокомолекулярные органосилоксаны [1, 2]. Представляло интерес изучить анионную полимеризацию полисициклических соединений, содержащих в молекуле кроме циклосилоксанных фрагментов также силазановые циклы, выяснить основные закономерности процесса анионной полимеризации таких циклов и возможность синтеза кремнийазотсодержащих полимеров с повышенной термической и термоокислительной устойчивостью. Для этой цели были использованы трициклические соединения с двумя силоксановыми циклами, имеющими различное органическое обрамление, и одним дисилазановым циклом [3]



где R=R'=Me, m=2(I) и m=3(II); R=Me, R'=Ph, m=2(III); R=Ph, R'=Me, m=2(IV).

При полимеризации соединения I в 43%-ном толуольном растворе при 60° в присутствии диаммонийной соли полидиметилсилоксандиола (ДАС) конечный продукт содержал 62% гель-фракции. С уменьшением концентрации мономера в растворе количество гель-фракции уменьшается и уже при концентрации <20% реакция не приводит к образованию нерастворимого продукта. Для соединений II–IV образования гель-фракции не наблюдали при изменении концентраций от 10 до 40%. Конверсия мономеров I и II по данным хроматографического анализа при концентрации 15% составляла 100 и 70% соответственно. При этом количество вы-

делившегося тепла в результате реакции составляло  $\sim 20$  и  $\sim 9$  ккал/моль. Анализ растворимых продуктов показывает, что при полимеризации органических силоксанов наряду с раскрытием силоксановых циклов происходит и раскрытие дисилазанового цикла. Так, в спектрах ЯМР появляется новый пик метильных протонов в более сильном поле по сравнению с пиком метильных протонов циклодисилазановой группировки и относящихся к метильным протонам в трисилиламиногруппе расширенного цикла или разветвленной молекулы, аналогично результатам, полученным в работах [4, 5].

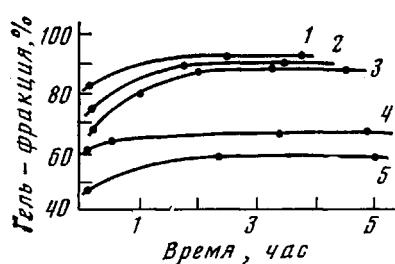
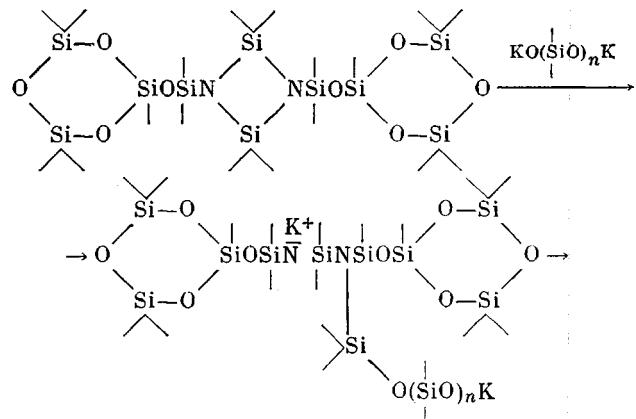


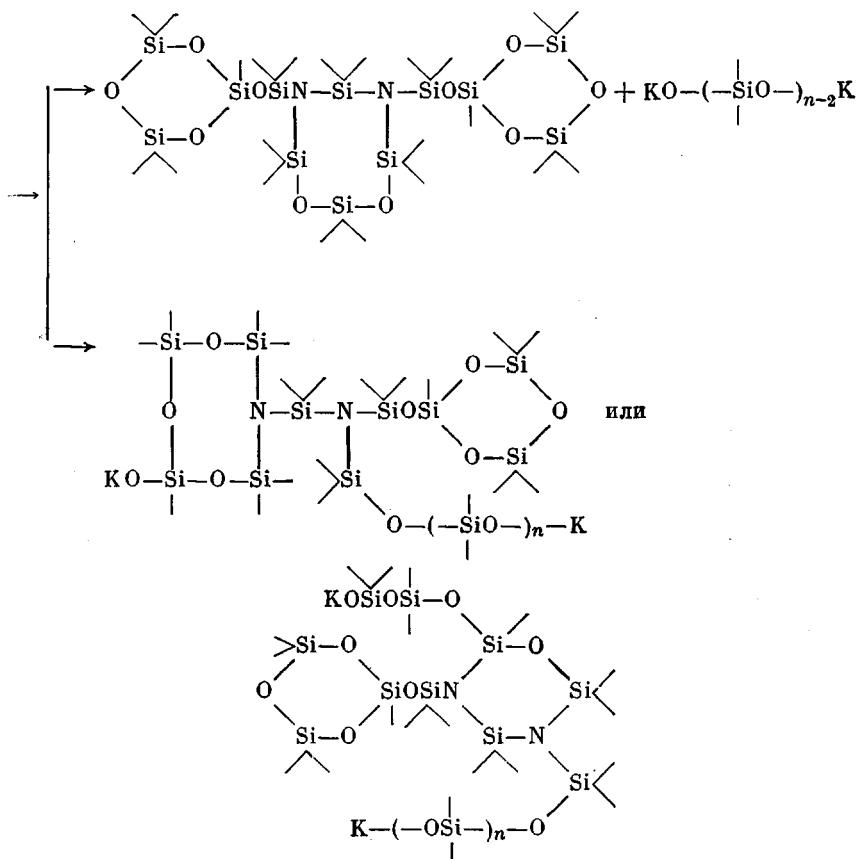
Рис. 1. Изменение выхода гель-фракции при полимеризации в блоке циклических соединений I (1–3) и IV (4, 5) в присутствии 0,03% калиевого катализатора при 140 (1, 4), 160 (2) 180° (3, 5)

лимером активного центра в результате образования объемных молекул мономера внутри образовавшегося геля.

Проведением полимеризации соединений I–IV в блоке в присутствии 0,03% дикалиевой соли полидиметилсилоксансила (ДКС) при 140° и выше удается избежать образования микрогелей. При этом образуется значительное количество гель-фракции и растворимые олигомеры. Как видно из рис. 1, повышение температуры ведет к некоторому снижению максимального количества гель-фракции. В то же время содержание гель-фракции зависит от органического обрамления силоксанового цикла (рис. 1). При концентрации инициатора 0,5% полимеризация протекала с образованием 44% нерастворимого продукта. Так же как при полимеризации в растворе, реакция в блоке затрагивает наряду с силоксановым и силазановым циклами, о чем свидетельствует появление новых пиков в спектрах ЯМР растворимой части (0,23 м.д для I, 0,19 м.д для II и 0,08 м.д для III и IV) и общее увеличение интегральной интенсивности пиков метильных протонов для метильных групп при атомах кремния, связанных с третичным азотом.

Так при полимеризации IV при 160° наблюдали увеличение интегральной интенсивности соответствующих пиков от 1,3 до 1,6. Процесс раскрытия силазанового цикла и дальнейшее превращение образовавшегося соединения можно представить следующим образом:





Из схемы видно, что при полимеризации органотрициклоцилазасилоксанов существенную роль могут играть перегруппировки с расширением цикла, вызванные взаимодействием образовавшегося активного центра на атоме азота с силоксановой связью. Способность участвовать в раскрытии силоксановой связи для такого активного центра подтверждена нами реакцией бис-(триметилсилил)амида натрия с триметилтрифенилциклотрисилоксаном, которая приводит к полному исчезновению исходного мономера. Вследствие повышенной электроположительности атома кремния в дисилазановом кольце и напряженности кольца реакция полимеризации, по-видимому, начинается в соответствии с приведенной схемой и только после этого начинается активное межмолекулярное взаимодействие с раскрытием силоксановых циклов и образованием сетчатого полимера. Введение объемистых групп, таких как фенильные, в молекулу мономера и повышение температуры реакции должно способствовать преимущественному протеканию реакций перегруппировки и циклизации. Действительно, полимеризация IV при  $200^\circ$  приводит к образованию только растворимых олигомеров. Для соединения II вследствие наличия менее активных восьмичлененных циклов реакция полимеризации оканчивается структурированием лишь при значительном увеличении концентрации инициатора.

Для соединения I была проведена полимеризация в твердой фазе при  $50^\circ$ , которая привела к образованию всего лишь 6–7% нерастворимого продукта. Количество выделяющегося при этом тепла пропорционально концентрации инициатора. Из приведенных в работе [6] данных рентгеноструктурного анализа I следует, что вследствие особенностей расположения молекул этого соединения в кристаллической решетке передача активного центра от одной молекулы к другой затруднена или практически невозможна.

Для выявления участия силазановой части молекулы в процессе полимеризации была изучена зависимость тепловыделения от концентрации соединений I – IV в растворе при постоянной концентрации ДАС при 60°. Было обнаружено, что уменьшение концентрации мономера приводит к увеличению количества выделяющегося тепла на единицу количества вещества, например для I от 12,3 до 58,8 ккал/моль при изменении концентрации от 30 до 0,2%. Такой высокий вклад в тепловой эффект реакции вряд ли возможен за счет раскрытия циклических фрагментов молекулы. Возможно, что существенный вклад в теплоту реакции вносит выделяющаяся энергия при образовании устойчивого соединения между активными

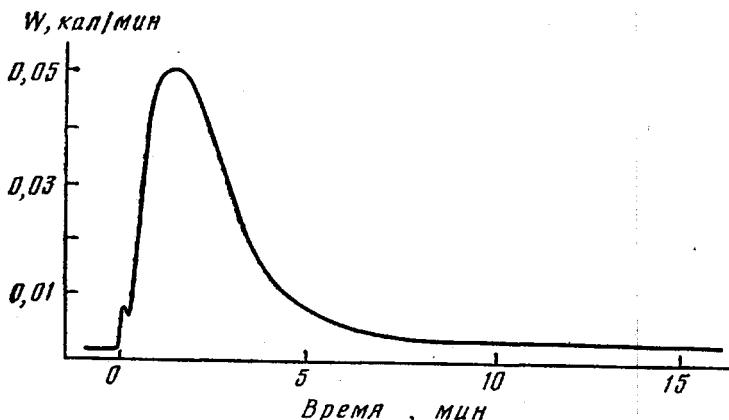


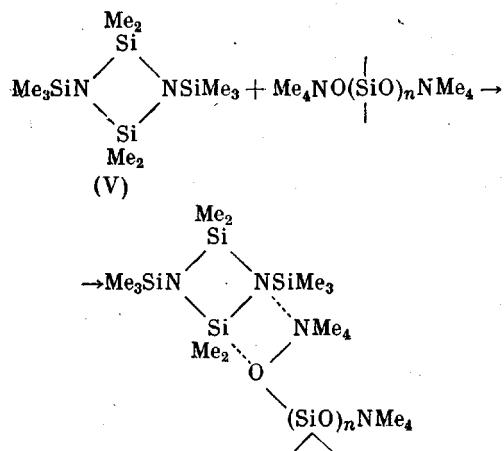
Рис. 2. Изменение скорости  $W$  тепловыделения при взаимодействии соединения V ( $2,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л) с аммонийным инициатором ( $0,0564 \cdot 10^{-4}$  мол.%). (Здесь и на рис. 3–6 объем реакционной системы 0,3 мл)

ми группами инициатора и силазановым циклом. При этом некоторое влияние могут оказывать следы воды. Это подтверждается специальным опытом, проведенным в насыщенном водой растворителе. Однако возрастание тепловыделения во влажном растворителе было незначительным и его нельзя отнести за счет возможной реакции гидролиза силазанового цикла. Кроме того, реакция гидролиза для таких систем в щелочной среде протекала крайне медленно, а скорость тепловыделения во влажном растворителе оставалась такой же, как и в сухом.

Так как для трициклических соединений можно определить только общую конверсию по мономеру, а не отдельных циклических фрагментов, нам казалось необходимым провести модельные реакции как на смесях циклодисилазана и органосилоксанов, так и на чистом циклодисилазане с целью выявления отдельных деталей механизма реакции и разделения тепловых эффектов при полимеризации трициклических соединений на отдельные составляющие. При этом мы предполагали, что количество тепла, выделяющегося при раскрытии силоксановых частей молекул мономеров I – IV не будет существенно отличаться от соответствующих величин для чистых органоциклосилоксанов.

Исследование реакции циклодисилазановой системы с диаммонийным инициатором проводили на примере N,N'-бис-( trimетилсилил) тетраметилциклодисилазана (V). Была получена концентрационная зависимость тепловыделения от концентрации V и инициатора. Оказалось, что при уменьшении концентрации V при постоянной концентрации инициатора удельное тепловыделение и конверсия возрастают, так же как для соединений I – IV, а с уменьшением концентрации инициатора при постоянной концентрации мономера удельное тепловыделение и конверсия V уменьшается. При этом на хроматограмме в соответствии с количеством прореаги-

ровавшего цикла V появляется новый пик, время выхода которого соответствует восьмичленному силазасилоксановому циклу, количество которого пропорционально концентрации инициатора. По-видимому, на первой стадии образуется переходный комплекс инициатора с четырехчленным силазановым циклом по схеме:



Скорость образования этого комплекса настолько высока, что удается наблюдать небольшой пик на кривой тепловыделения (рис. 2). Распад

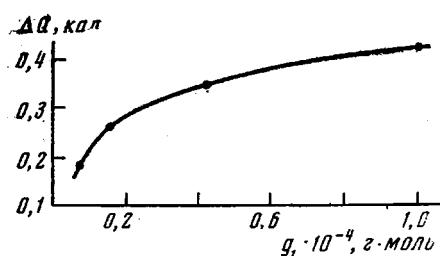


Рис. 3

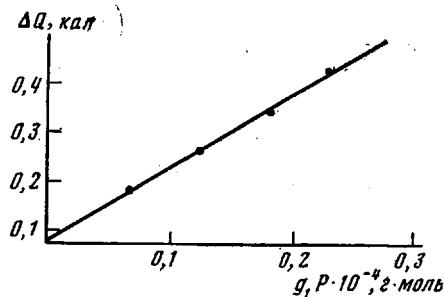
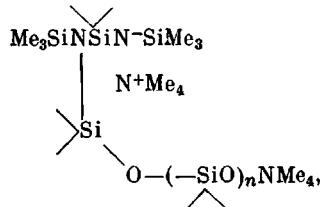


Рис. 4

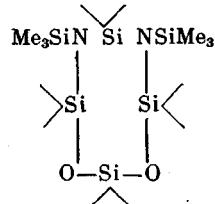
Рис. 3. Концентрационная зависимость теплового эффекта  $\Delta Q$  взаимодействия соединения V с аммонийным инициатором ( $0.0564 \cdot 10^{-4}$  мол. %)

Рис. 4. Зависимость  $\Delta Q$  от  $g_1 P$

промежуточного комплекса вследствие его неустойчивости происходит с выделением тепла и образованием соединения



которое далее превращается в устойчивый цикл.



Последний, так же как и исходный циклодисилазан, обладая сильноэлектроположительным атомом кремния, расположенным между двумя атомами трисилизамещенного азота, может образовывать устойчивый комплекс с активной группой инициатора. На основании полученных экспериментальных данных (рис. 3) было составлено уравнение, связывающее общий тепловой эффект  $Q$  с вкладом тепловых эффектов раскрытия силазанового цикла  $q_p$  и комплексообразования  $q_k$ :  $Q = q_p g_1 P + q_k g_2$ , где  $P$  и

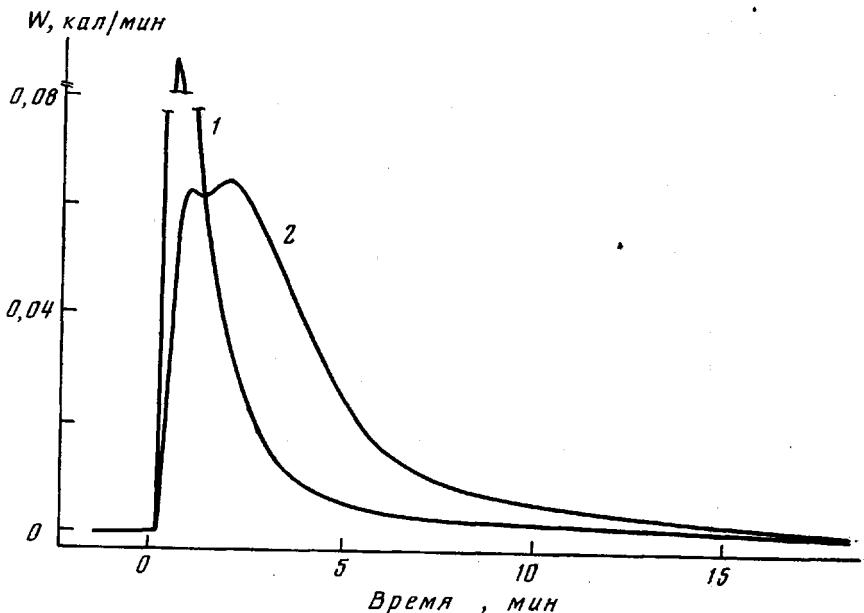


Рис. 5. Тепловыделение при полимеризации в растворе при 60° соединения II (48 моль/л) (1) и смеси  $D_4$  (0,33 моль/л) с V (2)

$g_1$  — конверсия и количество молей мономера соответственно,  $g_2$  — количество молей активных групп инициатора. Графическое решение уравнений для различных концентраций V позволило определить  $q_p$  и  $q_k$ , равные 14,8 и 14,2 ккал/моль соответственно (рис. 4).

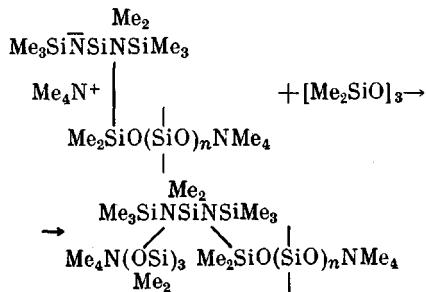
При подстановке полученных значений  $q_p$  и  $q_k$  и теплоты раскрытия силоксановых циклов в тепловой баланс полимеризации смесей цикла V с 2 молями гексаметилциклотрисилоксана ( $D_3$ ) и октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) было получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных (таблица).

Конверсия отдельных циклов сильно зависит от их реакционной способности. Несмотря на высокую реакционную способность V, концентрация силоксановых циклов, во-первых, выше, а во-вторых, такой реакционноспособный цикл как  $D_3$  вовлекается в процесс за счет образовавшихся ак-

#### Экспериментальные данные по тепловыделению при полимеризации циклов I и II и их моделей

Исходное соединение	Количество вещества, г	Конверсия, %	Количество выделившегося тепла, ккал	
			найдено	вычислено
I	0,0471	100	1,3	—
V+2[Me <sub>2</sub> SiO] <sub>3</sub>	0,0179+0,0281	22,3 и 75	0,77	0,78
II	0,0450	70	0,33	—
V+2[Me <sub>2</sub> SiO] <sub>4</sub>	0,0136+0,0259	32 и 20	0,37	0,38

тивных центров на атоме азота



В результате конверсия  $\Delta_3$  превышает конверсию  $V$ , в то время как конверсия менее реакционноспособного  $\Delta_4$  меньше конверсии  $V$ . Эти дан-

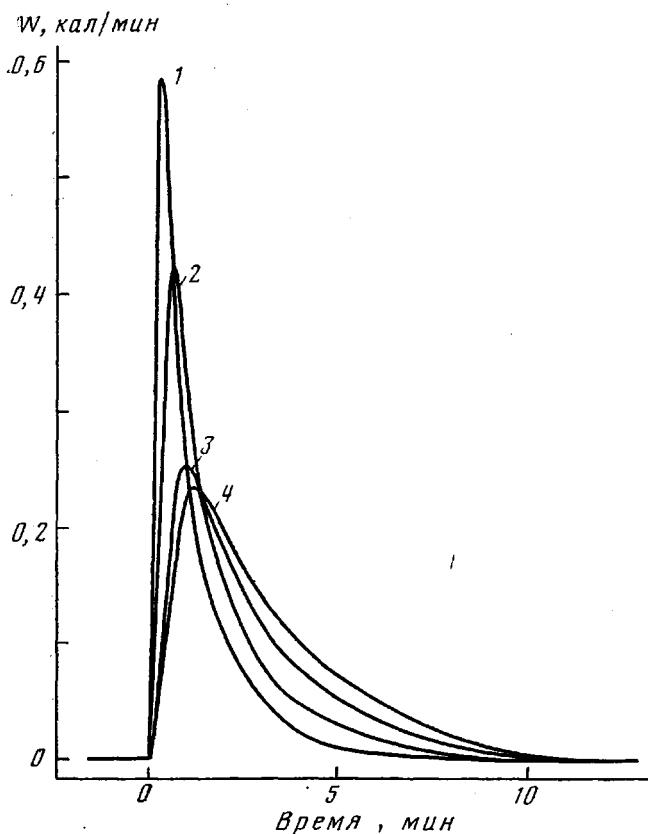


Рис. 6. Дифференциальные кривые тепловыделения при полимеризации в растворе при 60° соединений I (1), IV (2), III (3) и II (4). Концентрация мономеров 0,37, моль/л количество инициатора –  $0,0564 \cdot 10^{-4}$  мол.%

ные дают некоторое представление о соотношении раскрытия силоксановых и силазановых циклических фрагментов в трициклических силазасилоксанах при их полимеризации. Однако разница здесь заключается в том, что процесс раскрытия силоксановых циклов в I – IV может осуществляться внутримолекулярно и, по-видимому, протекает с более высокой скоростью, чем межмолекулярная реакция, приведенная выше. Интересно в связи с этим отметить, что при сополимеризации V с циклосилоксанами мы имеем два максимума на кривой тепловыделения, чего не наблюдается при полимеризации циклов I – IV (рис. 5).

Сравнительно невысокие конверсии циклических фрагментов при катализитической полимеризации силазасилоксанов косвенным образом подтверждают образование устойчивого соединения между активными концевыми группами и электроположительным атомом кремния, находящимся между двумя трисилизамещенными атомами азота в расширенном цикле или в разветвленной молекуле.

В результате имеет место дезактивация активных групп и прекращение роста цепи, т. е. прекращение процесса полимеризации.

Как видно из рис. 6, скорость тепловыделения уменьшается в ряду I>>IV>III>II, что, возможно, связано с различной реакционной способностью циклической силоксановой части молекулы этих соединений.

Изучение термоокислительной устойчивости полученных полисилазасилоксанов показало, что основной процесс деструкции идет при температуре выше 400°. Ранее было показано, что введение в силоксановую цепь силазановых фрагментов значительно повышает термическую стабильность таких полимеров [7, 8]. Результаты настоящей работы дают возможность понять причину термической устойчивости органосилазасилоксанов. Во-первых, более электроположительные атомы кремния в этих полимерах, связанные с третичным азотом, образуют устойчивые комплексы с различными примесями нуклеофильной природы и повышают энергию активации процесса деструкции и, во-вторых, сам атом азота является центром разветвления, что в значительной мере затрудняет процесс деполимеризации.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
11 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Высокомолек. соед., A16, 1435, 1974.
2. К. А. Андрианов, И. Ю. Клементьев, В. С. Тихонов, Докл. АН СССР, 241, 834, 1978.
3. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Е. А. Жданова, Т. В. Стрелкова, 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. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Е. А. Жданова, Т. В. Стрелкова, Е. С. Оболонко-ва, В. А. Мартыров, Н. И. Панков, Высокомолек. соед., A20, 2355, 1978.
6. В. Е. Шкловер, П. Адъясурэн, Ю. Т. Стручков, Е. А. Жданова, В. С. Свищунов, Г. В. Котрелев, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 241, 377, 1978.
7. 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.
8. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Н. Г. Лекишвили, Ю. И. Толчинский, Г. В. Котрелев, Сообщения АН ГрузССР, 78, 97, 1975..

#### ANIONIC POLYMERIZATION OF ORGANOTRICYCLOSILAZASILOXANES.

Zhdanova Ye. A., Svistunov V. S., Kotrelev G. V.

#### Summary

The anionic polymerization of organotricyclosilazasiloxanes having two siloxane and one disilazane cycles in the molecule has been studied in the presence of diammonium and dipotassium salts of polydimethylsiloxane diols at different temperatures in solution, in bulk and in solid phase. It was found that in solution with ammonium-type initiator the reaction was accompanied by the rupture of Si—N and Si—O bonds resulting in the formation of the polymer with the ratio of soluble and unsoluble fractions depending on the molecular structure of the initial polycycle and its concentration. It was shown that during the anionic polymerization the intramolecular transformations with the extension of the cycle proceeded. The reactivities of polycyclic compounds were comparatively estimated from the data on the heat evolution rate. The reaction in bulk with ammonium initiator at 60–80° results in the microgels formation. At 140° and higher temperatures in the presence of dipotassium salt the network polymer is formed. In the solid phase the yield of a polymer is low. Some details of the mechanism of the interaction of organocyclosilazasiloxanes with nucleophilic compounds are discussed.