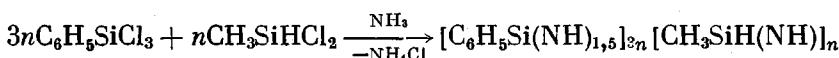
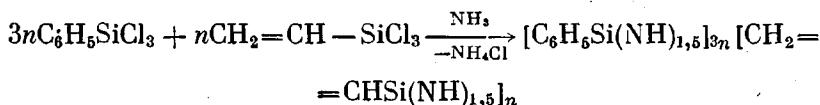


СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИАЗАНОВ

**Андранинов К. А. |, Хананашвили Л. М., Таланов В. Н.,
Степанова Л. В., Ильин М. М.**

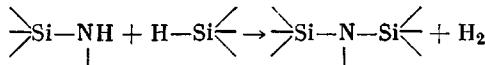
Полиорганосилазаны пространственного строения отличаются высокой термической стабильностью. Они могут быть получены реакцией аммонолиза органотрихлорсиланов и последующей термической конденсацией образующихся плавких и растворимых олигомеров для получения структурированного полимера [1—3]. Однако процесс отверждения органосилазановых олигомеров за счет конденсации аминогрупп идет трудно и требует длительного нагревания. Представляло интерес осуществить синтез органосилазановых олигомеров, содержащих реакционноспособные группы Si—CH=CH₂ и Si—H для их последующего отверждения реакцией гидридного присоединения.

Соаммонолиз фенилтрихлорсилана (ФТХС) и винилтрихлорсилана (ВТХС), а также ФТХС и метилдихлорсилана (МДХС) приводит к образованию низкомолекулярных плавких и растворимых олигомеров. Синтез осуществляли введением смеси органохлорсиланов в жидкий аммиак



ИК-спектры олигомеров подтверждают наличие связей Si—N—Si, Si—C₆H₅, а также Si—CH=CH₂ для фенилвинилсилесквиазанов и Si—CH₃ и Si—H для фенилметилгидридсилесквиазанов и указывают также на наличие в обоих случаях аминогрупп Si—NH₂.

Было показано, что как олигофенилвинилсилесквиазаны, так и олигофенилметилгидридсилесквиазаны в процессе нагревания при 200° способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Как видно из рис. 1, нарастание вязкости олигофенилметилгидридсилесквиазанов идет несколько быстрее. Хроматографический анализ выделяющихся газообразных продуктов конденсации олигофенилванил- и олигофенилметилгидридсилесквиазанов показал наличие аммиака. В обоих случаях ИК-спектры показывают значительное уменьшение концентрации групп Si—NH₂. Это дает основание считать, что основным процессом, приводящим к структурированию указанных олигомеров, является конденсация по аминогруппам. При конденсации олигофенилметилгидридсилесквиазанов обнаружено также выделение в небольших количествах водорода. Выделение водорода свидетельствует о том, что протекает реакция конденсации по схеме работы [4]



Видимо, этот процесс приводит к ускорению отверждения олигофенилметилгидридсилесквиазанов по сравнению с олигофенилванилсилесквиазанами.

Нами было также изучено отверждение смеси двух олигомеров без катализатора при 200°. Олигофенилвинилсилесквиазаны и олигофенилметилгидридсилесквиазаны брали в эквивалентном соотношении. Графическое изменение вязкости до момента появления гель-фракции в процессе отверждения также представлено на рис. 1. В результате нагревания был

получен хрупкий полимер с содержанием гель-фракции 90%. Хроматографический анализ выделяющихся газообразных продуктов показал, что отверждение происходит за счет реакций конденсации аминогрупп с выделением аммиака и дегидроконденсации (в меньшей степени). Этот же вывод подтверждают данные ИК-спектроскопии. Интенсивность полосы колебаний Si—H-связей меняется незначительно, а полосы поглощения групп Si—NH₂ почти исчезают. Содержание групп Si—H, определяемое по стандартной методике, меняется мало. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при нагревании смеси олигоорганосилесквиазанов при

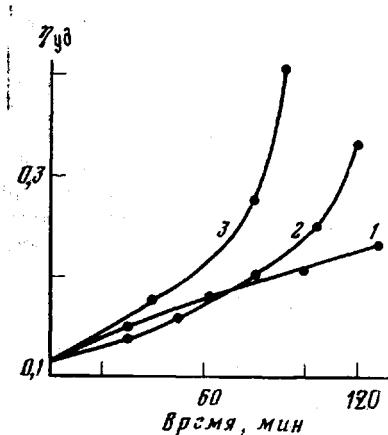


Рис. 1

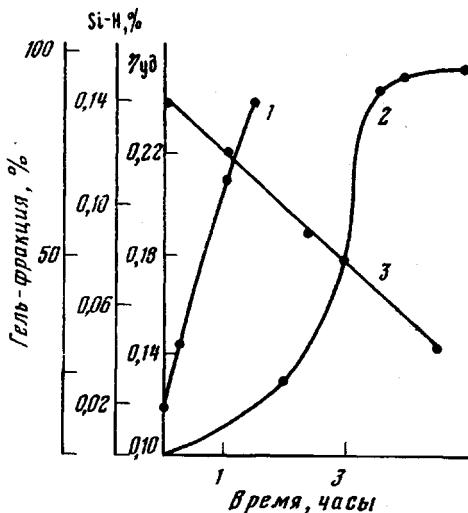


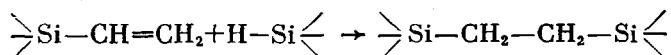
Рис. 2

Рис. 1. Изменение удельной вязкости 5%-ного раствора в толуоле в процессе отверждения олигофенилвинилсилесквиазанов (1), олигофенилметилгидридсилесквиазанов (2) и смеси олигофенилвинил- и олигофенилметилгидридсилесквиазанов (3)

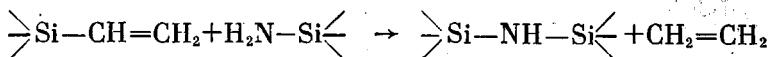
Рис. 2. Изменение удельной вязкости 5%-ного раствора в толуоле (1), содержания гель-фракции (2) и Si—H-связей (3) в процессе отверждения смеси олигофенилвинил- и олигофенилметилгидридсилесквиазанов в присутствии H₂PtCl₆·6H₂O

200° в отсутствие катализатора реакция гидридного присоединения практически не идет. Было также осуществлено отверждение смеси олигомеров в присутствии модифицированного катализатора Спайера (раствор H₂PtCl₆·6H₂O в ТГФ) при 120 и 200°. Графическая зависимость изменения удельной вязкости, а также содержания гель-фракции и Si—H-связей в процессе нагревания смеси при 120° представлена на рис. 2. В этом случае через 3,5 часа нагревания был получен полимер с содержанием гель-фракции 94%. Отмечено также резкое понижение содержания Si—H-связей; кроме того, выделяется незначительное количество аммиака и водорода.

При 200° реакция отверждения идет значительно быстрее. Так, уже через 0,5 часа был получен полимер с содержанием гель-фракции 96%, при этом наблюдается значительное уменьшение содержания связей Si—H. Выделяющиеся низкомолекулярные продукты состоят из аммиака, следов водорода и этилена. Таким образом, основным процессом, приводящим к структурированию в присутствии катализатора Спайера, является реакция гидридного присоединения



Кроме того, происходит конденсация по аминогруппам, а также по Si—H- и N—H-группам и отщепление винильной группы по схеме



ИК-спектры отверженных при 120 и 200° полимеров идентичны и подтверждают сделанные выводы. Слабая полоса поглощения в области 2170 см⁻¹ свидетельствует о наличии небольшого количества непрореагировавших связей Si—H. Интенсивности полос групп Si—NH₂ также значительно уменьшаются.

Полимеры, полученные реакцией поликонденсации олигофенилвинилсилесквиазанов, олигофенилметилгидридсилесквиазанов и их смеси, а также реакцией гидридного присоединения смеси олигомеров, были исследованы методом ТГА на воздухе. Кривые ТГА указанных полимеров практически совпадают (рис. 3). Потери веса начинаются при температуре 350° и при 500° не превышают 12%. Конечные значения потерь веса составляют 49%, что соответствует окислению полимеров до SiO₂.

Использованные в работе органохлорсиланы очищали перегонкой технических продуктов с последующим определением n_D^{20} и содержания титруемого хлора. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в тонком слое или в таблетке с КВг. Хроматографический анализ газообразных продуктов конденсации осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД: этилен — колонка $l=3\text{ м}$ с активированной Al₂O₃, газ-носитель N₂, 95%; водород — колонка $l=2\text{ м}$ с молекулярным ситом 13X, газ-носитель He, 40%; аммиак — колонка 2 м, заполненная хромосорбом W с 10% E-301+5% ПЭГ-1500, газ-носитель He, 50%. Определение Si—H-связей осуществляли при взаимодействии со спиртовым раствором KOH.

Олигофенилвинилсилесквиазаны. Смесь фенилтрихлорсилана и винилтрихлорсилана (мольное соотношение 3 : 1), растворенных в толуоле (1 : 5 по объему), вводили в жидкий аммиак при температуре -40° — -50° с последующей фильтрацией от осадка NH₄Cl и удалением растворителя при пониженном давлении. С выходом 76% был получен белый вязкий продукт с $T_c = 26^\circ$. Найдено, %: C 53,12; H 5,54; N 18,33; Si 22,74; M 680. Вычислено для [C₆H₅Si(NH)_{1,5}]_{3,n}[CH₂=CH-Si(NH)_{1,5}]_n—C₂₀H₂₄N₆Si₄, %: C 52,13; H 5,25; N 18,24; Si 24,38; M 461. ИК-спектр, см⁻¹: Si—C₆H₅ (710, 745, 1125, 1430, 1500, 1550, 1590, 3030, 3070); Si—CH=CH₂ (970, 1260, 1410, 1590, 3140); Si—N—Si (940, 940); N—H (1185, 3380, 3470).

Олигофенилметилгидридсилесквиазаны получали по аналогичной методике из фенилтрихлорсилана и метилдихлорсилана (мольное соотношение 3 : 1). С выходом 73% получен белый вязкий продукт с $T_c = 30^\circ$. Найдено, %: C 54,53; H 5,75; N 17,35; Si 24,88; M 560. Вычислено для [C₆H₅Si(NH)_{1,5}]_{3,n}[CH₃SiH(NH)]_n—C₁₉H_{24,5}N_{5,5}Si₄, %: C 51,60; H 5,58; N 17,42; Si 25,40; M 442. ИК-спектр, см⁻¹: Si—C₆H₅ (710, 745, 1125, 1430, 1500, 1550, 1590, 3030, 3050, 3080); Si—CH₃ (1260, 2920, 2960); Si—H (2410); N—H (1185, 3380, 3470); Si—N—Si (940, 940).

Отвержение олигоорганосилесквиазанов. Навески олигомеров помещали в две колбы, опущенные в одну и ту же баню со сплавом Вуда. Одна из колб была соединена с системой для улавливания выделяющихся газообразных продуктов реакции, а вторая колба соединена с обратным холодильником и предназначена для отбора проб при определении вязкости, гель-фракции и содержания связей Si—H. Перед началом опыта обе системы продували осущенным аргоном.

Олигофенилвинилсилесквиазаны. В две колбы поместили по 5,5 г олигофенилвинилсилесквиазанов и нагревали при 200° в течение 6 час. В результате реакции получили твердый хрупкий непрозрачный полимер с содержанием гель-фракции 75%. Найдено, %: C 52,34; H 5,28; N 16,35; Si 24,02.

Олигофенилметилгидридсилесквиазаны. В колбу 1 поместили 6,8 г, в колбу 2-10,2 г олигофенилметилгидридсилесквиазанов. Отвержение проводили при 200° в течение 2 час. В результате реакции получили твердый хрупкий непрозрачный полимер с содержанием гель-фракции 80%. Найдено, %: C 52,99; H 5,78; N 15,43; Si 25,53.

Смесь олигофенилвинилсилесквиазанов и олигофенилметилгидридсилесквиазанов. В колбу 1 поместили 9 г, а в колбу 2-8 г смеси олигоорганосилесквиазанов. Отвержение проводили при 200° в течение 4 час. В полученном полимере найдено, %: C 51,96; H 5,39; N 17,67; Si 25,25. Вычис-

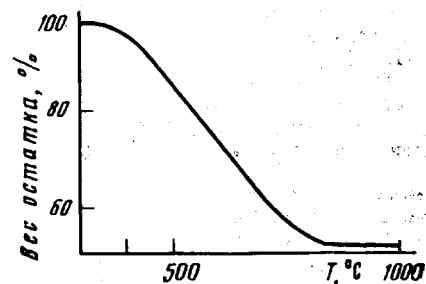


Рис. 3. ТГА отверженных полиорганосилесквиазанов (нагревание на воздухе со скоростью 7 град/мин)

лено для $[C_6H_5Si(NH)_{1,5}]_{6n}[CH_3SiH-(NH)]_n[CH_2=CHSi(NH)_{1,5}]_n-C_{39}H_{48,5}N_{11,5}Si_8$, %: C 51,87; H 5,41; N 17,84; Si 24,88.

Смесь олигофенилвинилсилесквиазанов и олигофенилметилгидридсилесквиазанов в присутствии катализатора Спайера. В колбу 1 поместили 8,8 г, а в колбу 2 – 15,6 г смеси олигоорганосилесквиазанов. Затем в обе колбы ввели ТГФ и после растворения содержимого ввели катализатор (раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в ТГФ) из расчета $5 \cdot 10^{-5}$ г-моль/100 г смеси олигомеров. Растворитель удалили вакуумированием и отверждали при 120° . В отверженном полимере найдено, %: C 53,10; H 5,63; N 16,75; Si 23,51. Вычислено для $C_{39}H_{48,5}N_{11,5}Si_8$, %: C 51,87; H 5,41; N 17,84; Si 24,88.

В полученном аналогично и отверженном при 200° продукте найдено, %: C 52,93; H 5,26; N 17,83; Si 24,33.

Все отверженные полимеры не размягчаются при нагревании до 300° (определение проводили на весах Каргина).

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

Поступила в редакцию
26 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 472.
2. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, В. М. Котов, Ж. общей химии, 35, 2176, 1965.
3. Д. Я. Жинкин, Г. Н. Мальнова, Ж. В. Гориславская, К. К. Попков, Ж. общей химии, 37, 2124, 1967.
4. W. Fink, Helv. chim. acta, 49, 1408, 1966.

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ В МОДЕЛИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Зайцев М. Г., Разумовская И. В.

Согласно работам [1–3], элементарным актом разрушения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров является термоактивационный разрыв напряженной макромолекулы в аморфной прослойке. Долговечность полимера τ при этом определяется известной формулой Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right] \quad (1)$$

Энергия активации макропроцесса разрушения U_0 для большинства полимеров оказывается примерно вдвое меньше энергии диссоциации химических связей D , характеризующей элементарный акт разрушения. В работе [3] отмечалось, что объяснение этому факту следует искать в особенностях микроструктуры и кинетики процесса разрушения полимера.

Кинетика разрушения полимеров теоретически исследована в работах [4–10]. В работах [5–10] не было получено различие между U_0 и D . В работе [4] в результате учета «разнодлинности» несущих цепей в аморфной прослойке значение U_0 оказалось на ~20% ниже значения D . Во всех этих работах силовая зависимость энергии активации элементарного акта разрушения (разрыва макромолекулы) принималась линейной. Вместе с тем, теоретические расчеты этой зависимости [3] показывают, что она нелинейна, и произвольный выбор интервала линейности предопределяет значение энергии активации макропроцесса U_0 .

В настоящей работе изучалась модель гомогенного разрушения полимера типа элемента разрушения Регеля [3]. Модель представляет собой совокупность разнодлинных цепей, закрепленных между двумя пласти-