

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1981

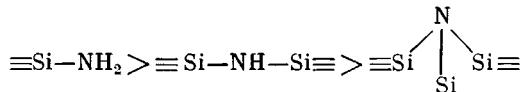
УДК 541.64:547.1'128

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛАЗОКСАНА С α , ω -ДИГИДРОКСИПОЛИДИОРГАНОСИЛОКСАНАМИ

**[Жинкин Д. Я., Копылов В. М., Шрагин И. С.,
Сырцова Ж. С., Алексеева Н. М.]**

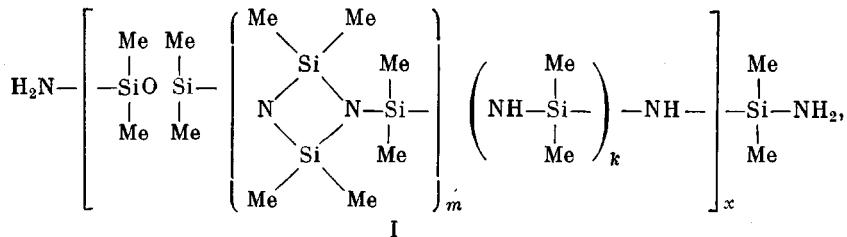
Изучено взаимодействие олигооргансилазоксана, содержащего циклодисилазановые фрагменты, линейные силазановые фрагменты и концевые NH_2 -группы, с α , ω -дигидроксиолигодифенилсилоксаном. Показано, что в зависимости от соотношения реагентов эта реакция может идти как по линейным силазановым фрагментам, так и с раскрытием дисилазановых циклов, что позволяет получать полимеры различного строения. Реакцией олигооргансилазоксана с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксаном получены полимеры, содержащие силазановые фрагменты. Исследована термоокислительная стабильность таких полимеров при 400° и показано, что она возрастает с увеличением числа силазановых фрагментов в полимерной цепи.

Известно, что наличие в полимерной цепи силазановых фрагментов с третичными атомами азота увеличивает термическую стабильность полимера [1]. В настоящее время предложен ряд способов введения таких фрагментов в полимерную цепь [1–6]. Ранее нами были описаны методы синтеза органосилазановых олигомеров, содержащих циклические силазановые фрагменты с третичными атомами азота, линейные силазановые фрагменты со вторичными атомами азота и концевые группы NH_2 [7]. Согласно лит. данным [8], все указанные типы силазановых фрагментов при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями по реакционной способности могут быть расположены в следующий ряд:



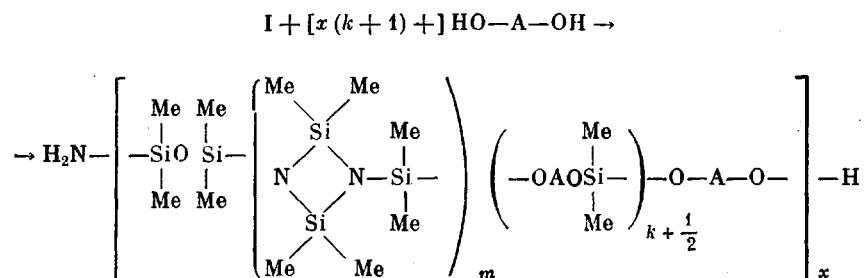
Такое различие в реакционной способности открывает возможность осуществления синтеза полимеров различного строения путем изменения соотношения используемого силазоксана и гидроксилсодержащего соединения.

В настоящей работе было проведено исследование взаимодействия олигооргансилазоксана (ОС) формулы

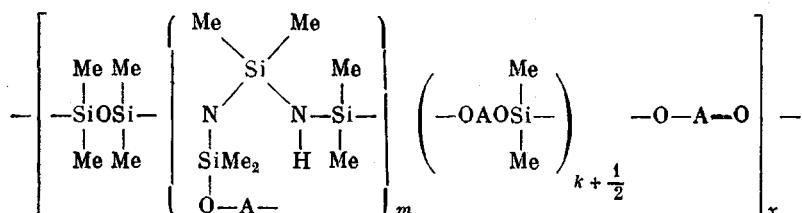


где $m=2, 4, k=1, 3$, с α,ω -дигидроксиполидиорганосилоксанами общей формулы $\text{HO}-\text{A}-\text{OH}$, где $\text{A}=-\{\text{-Si}(\text{R})_2\text{O}\}_p\text{SiR}_2-$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$, с целью определения направления реакций в зависимости от соотношения реагентов.

В зависимости от соотношения реагентов эта реакция может идти с образованием как линейных, так и разветвленных полимеров. Силазановые связи фрагментов $=\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}=$ должны легче расщепляться гидроксилсодержащими реагентами, чем эндоциклические связи $=\text{Si}-\text{N}=$ дисилазанового цикла. Поэтому при мольном соотношении органосилазоксанового и гидроксилсодержащего олигомеров от $1:1$ до $1:[x(k+1)+1]$ соответственно, реакция должна идти в основном по концевым и линейным силазановым фрагментам, приводя к образованию полимеров следующего строения:



При большем количестве гидроксилсодержащего олигомера возможно расщепление силазановых связей циклодисилазановых фрагментов и образование разветвленных и спиральных полимеров



Подробно взаимодействие ОС с гидроксилсодержащими соединениями изучали на примере реакции с α,ω -дигидроксиолигодифенилсилоксаном (ДГДФС) формулы



Согласно изложенным представлениям, нерастворимый полимер в данном случае должен образовываться при мольном соотношении ОС : ДГДФС большем, чем $1:4$. Кроме того, так как реакция идет с разрушением связей $\text{Si}-\text{N}$ и с удалением азота в виде аммиака, то существует такое соотношение реагентов, при котором должно произойти полное разрушение силазановых фрагментов и образование полимера линейного строения, не содержащего азота. Для указанного силазоксанового олигомера такое соотношение равно $1:13,4$.

Реакцию ОС с ДГДФС изучали при 130° и числе молей ДГДФС, приходящихся на моль ОС (n), от $0,5$ до $13,4$. Контроль за ходом реакции осуществляли по выходу геля и по изменению удельной вязкости η_{ud} реакционной смеси в виде 1% -ного раствора в толуоле.

На рис. 1 приведена зависимость выхода геля от соотношения реагентов. Из рисунка видно, что, как и предполагалось, существует зона образования нерастворимых полимеров. Однако нижняя граница области гелеобразования несколько смещена в сторону более низких соотношений. Так, нерастворимый полимер образуется уже при $n=3,5$, и, следовательно, в этом случае реакция идет не только по линейным связям $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$, но и по циклодисилазановым фрагментам.

Раскрытие дисилазановых циклов при малых значениях n подтверждает анализ ПМР-спектров полимеров, полученных в результате реакции при $n=0,5; 1,0$ и $1,5$ (рис. 2), ПМР-спектры полимеров содержат три сигнала: сигнал протонов метильных групп циклодисилазановых фрагмен-

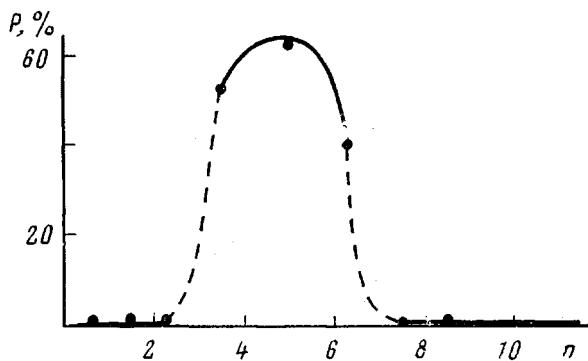


Рис. 1. Зависимость выхода геля P от соотношения реагентов в реакции ОС с ДГДФС

тов с химическим сдвигом $0,19 - 0,22$ м.д., сигнал метильных протонов линейных силазановых и силоксановых фрагментов с химическим сдвигом $0 - 0,03$ м.д и сигнал протонов фенильных групп с химическим сдвигом $7,00 - 7,60$ м.д. При увеличении n от $0,5$ до $1,5$ интенсивность сигнала метильных протонов циклодисилазановых фрагментов уменьшается.

Из рис. 1 видно также, что верхней границе области гелеобразования соответствует значение $n < 7,7$. Максимум образования геля наблюдался при $n=5,0$ и составил 64% .

Анализ изменения $\eta_{\text{уд}}$ показывает (рис. 3), что при малых значениях n ($0,5 - 1,5$) не образуются полимеры с большой удельной вязкостью. Это можно объяснить дроблением цепей и образованием олигомеров с концевыми аминогруппами. При соотношениях реагентов, близких к области гелеобразования ($n=2,0$) или находящихся в этой области ($n=3,5; 4,2; 5,0$ и $6,3$), после 3–4 ч нагревания наблюдается резкое нарастание вязкости полимеров. Очевидно, в этом случае помимо линейных силазановых связей в реакцию вовлекаются циклодисилазановые фрагменты, что приводит к образованию разветвленных полимеров более высокой молекулярной массы и, в конечном счете, к образованию геля. При значениях $n > 7,7$ наряду с раскрытием дисилазановых циклов происходит разрушение линейных связей $\text{Si}-\text{N}$. Это приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и к образованию олигомеров с концевыми гидроксильными группами. Удельная вязкость в этом случае, также мала и составляет $0,02 - 0,08$.

Однако и при больших значениях n полного разрушения силазановых фрагментов не происходит. Это подтверждается данными по количеству выделившегося азота и результатами ИК-спектроскопии.

Зависимость количества азота (в процентах от его общего содержания в ОС), выделившегося в ходе реакции в виде аммиака, от соотношения реагентов представлена на рис. 4. Из рисунка видно, что при малых зна-

чениях n от 0,5 до 2,0 экспериментальная кривая совпадает с теоретически рассчитанной. При соотношениях, больших $n=3,5$ (нижней границы области гелеобразования), экспериментальная кривая начинает отставать от теоретической и даже при $n=13,4$ не превышает 70%. Оставшееся в полимере количество азота соответствует такой реакции по циклодиспазоновым фрагментам, при которой один из третичных атомов азота уда-

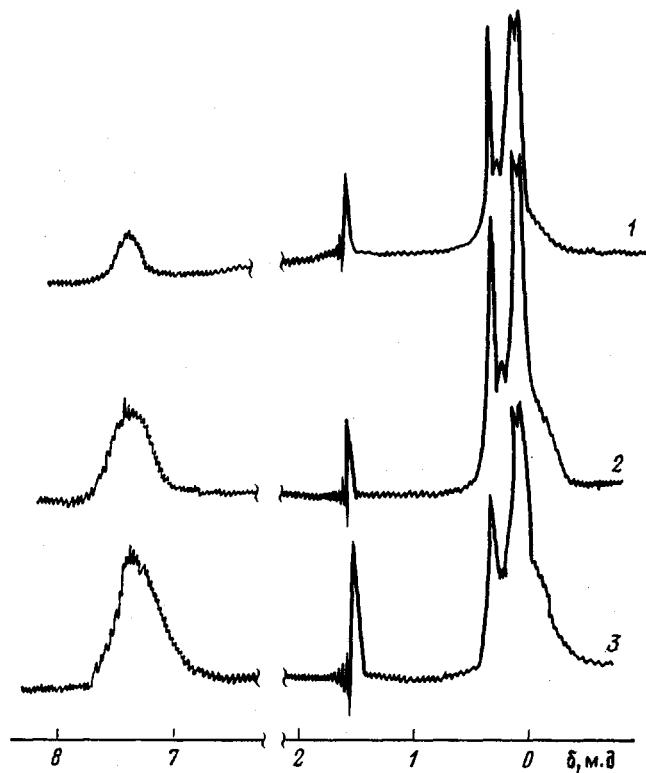
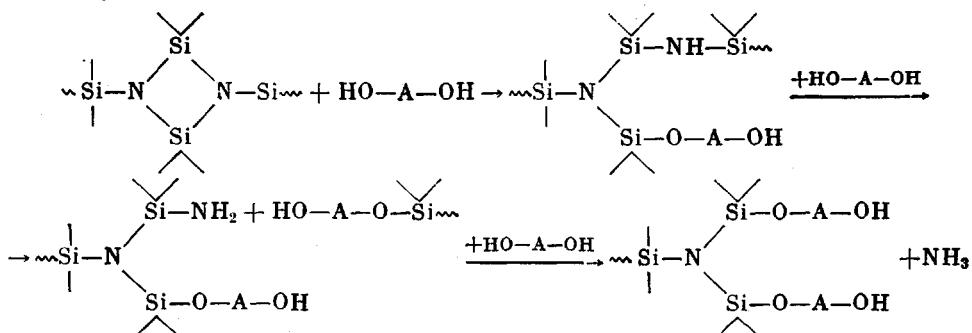


Рис. 2. ПМР-спектры полимеров, полученных реакцией ОС с ДГДФС: $n=0,5$ (1); 1,0 (2) и 1,5 (3)

ляется в виде амиака, а другой остается в молекуле полимера и становится центром ветвления



Полному завершению реакции препятствуют значительные стericеские трудности, возникающие при накоплении большого количества дифенилсилоксановых звеньев.

Предполагаемая структура полимеров подтверждается ИК-спектрами. В ИК-спектре полимера, полученного при $n=13.4$, имеются полосы погло-

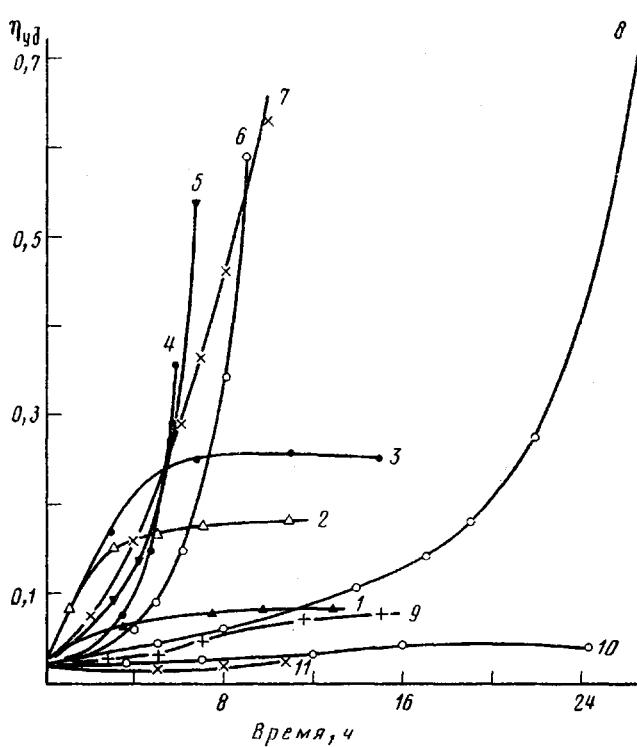


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости полимеров от времени реакции: $n=0,5$ (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 3,5 (4); 4,2 (5); 3,0 (6); 2,0 (7); 5,3 (8); 7,7 (9); 9,8 (10); 13,4 (11)

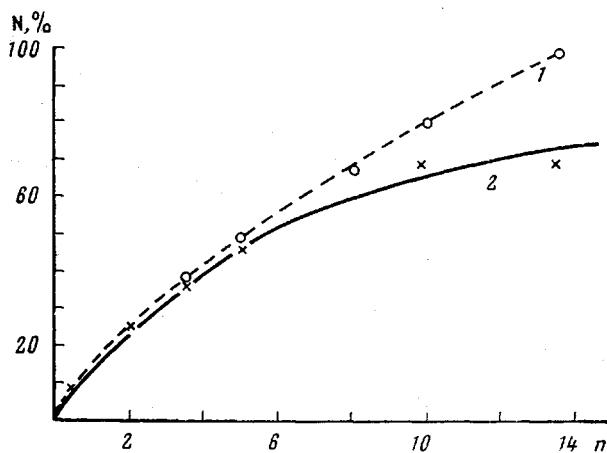


Рис. 4. Зависимость количества выделившегося азота от соотношения реагентов: 1 – теоретическая, 2 – экспериментальная кривая

щения, соответствующие связи Si–N в области 870 cm^{-1} , а также связи O–H в области 3600 cm^{-1} , и отсутствуют полосы поглощения в областях 3400 и 1190 cm^{-1} , характерные для группы NH в силазановом фрагменте.

Реакцией ОС с α,ω -дигидроксиполидиметилсиликсаном (СКTH) при соотношениях реагентов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4 получены растворимые полимеры высокой молекулярной массы с удельной вязкостью 1,20 и выше. Реакция ОС с СКTH идет значительно труднее, чем с ДГДФС, поэтому ее

проводили при 150–200°. Как видно из рис. 5, с увеличением числа молей СКТН, приходящихся на 1 моль ОС, n' , скорость реакции уменьшается. Это связано с тем, что реакция по линейным и циклодисилазановым фрагментам проходит значительно труднее, чем по концевым аминным группам. Таким образом, проведенные исследования показывают, что силазановые фрагменты с третичными атомами азота могут быть введены в полимерную цепь реакцией предложенного олигоорганосилазоксана с дигидроксидиоргансилоксанами. При этом возможно образование разветвлений за счет раскрытия дисилазановых циклов.

Исследование термоокислительной стабильности полимеров по изменению массы в изотермических условиях при 400° показало, что введение

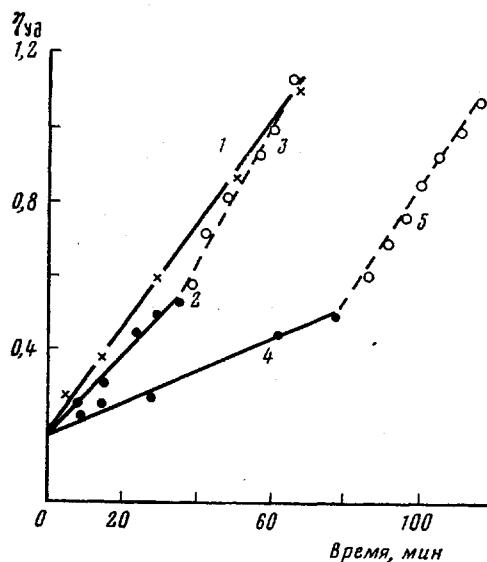


Рис. 5

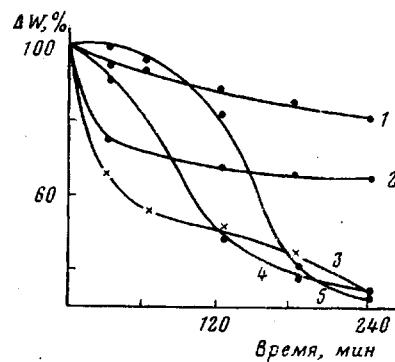


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость удельной вязкости полимеров от времени в реакции ОС с СКТН при 150 (1, 2, 4) и 200° (3, 5): $n'=1$ (1), 2 (2, 3), 4 (4, 5)

Рис. 6. Изменение массы полимеров ΔW при нагревании в изотермических условиях при 400°: 1 – ОС+ДГДФС ($n=2$); 2 – ДГДФС; 3 – ОС+СКТН ($n'=2$); 4 – СКТН; 5 – ОС+СКТН ($n'=1$)

силазановых фрагментов и увеличение их доли в полимерной цепи приводят к увеличению термостабильности полимера (рис. 6). Так, из рисунка видно, что через 1 ч потеря массы диметилсилазоксанового полимера, полученного при соотношении ОС : СКТН = 1 : 1, составила 3%, а при соотношении 1 : 2 – 18%. Потери массы СКТН за это же время составляют 44%. Для дифенилсилазоксанового полимера, полученного при мольном соотношении ОС : ДГДФС = 1 : 2, потери массы через 4 ч составляют 18%, для исходного ДГДФС – 35%.

Полученные данные согласуются с описанными в работе [1] результатами термогравиметрического анализа аналогичных полимеров.

Исходные вещества. Олигоорганосилазоксан получали методом, описанным в работе [7]. Продукт представляет собой вязкую жидкость; содержание азота 15,3%, содержание активного водорода Н_a 0,46%, доля метильных групп циклодисилазановых фрагментов 42,0%. ДГДФС получали конденсацией дифенилсиландиола. Содержание гидроксильных групп в используемом ДГДФС составляло 4,91%, вычисленная средняя степень конденсации – 3,4. Исходный дифенилсиландиол был очищен перекристаллизацией из бутанола, его константы соответствовали литературным данным. В качестве α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана был использован промышленный образец СКТН с $M=30\,000$ и $\eta_{уд}=0,18$. Используемый толуол сушили кипячением над гидридом кальция и затем перегоняли.

ДГДФС не совмещается с ОС при комнатной температуре, поэтому реакцию проводили в две стадии. Вначале к реакционной смеси добавляли толуол и прогревали при 80–100° до образования гомогенной системы. Затем растворитель удаляли в вакууме и в дальнейшем проводили конденсацию при 130°. Реакцию ОС с СКТИ проводили в массе при 150–200°.

Удельную вязкость растворов измеряли по стандартной методике с помощью вискозиметра типа Оствальда с временем течения растворителя 177 с. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 по стандартной методике. Спектры ПМР записывали на приборе PC-60 с рабочей частотой 60 МГц при комнатной температуре. Образцы растворяли в CCl_4 . Химические сдвиги измеряли относительно внутреннего эталона – циклогексана (ЦГ) – и пересчитывали в δ -шкалу относительно тетраметилсилана с использованием $\delta_{\text{ЦГ}}=1,44$ м.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Тебенева Н. А., Петрова И. М., Котрелев Г. В. Поликонденсация N,N' -бис-(оргanoаминосилил)-циклодисилазанов с α,ω -дигидроксиполидиметилсиликсанами.— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 5, с. 1101.
2. Pat. 1813171 (GFR). Printed in Chem. Abstrs, 1969, v. 71, 102005.
3. Fink W. Linear Silicon-Nitrogen Polymers Based on Cyclodisilazane Structure.— J. Paint Technol., 1970, v. 42, № 542, p. 220.
4. Pat. 1955906 (GFR). Printed in Chem. Abstrs, 1971, v. 75, 64633.
5. Pat. 1294682 (Brit.). Printed in Chem. Abstrs, 1973, v. 78, 137011.
6. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Твердохлебова И. И., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Хорошилова Е. Г. Сополимеризация N,N' -бис-(гидроксидиметилисилил)-тетраметилциклодисилазана с диметилциклосиликсанами.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 692.
7. А. с. 657038 (СССР). Способ получения органосилазоксовых олигомеров / Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Шрагин И. С., Овчинников В. А., Жинкин Д. Я., Ястребов В. В., Алексеева Н. М., Жаворонков И. П.— Опубл. в Б. И., 1979, № 14.
8. Андрианов К. А., Куртый М., Хайдук Л., Копылов В. М., Приходько П. Л., Сырцова Ж. С., Школьник М. И. Реакции органосилазанов со спиртами.— Ж. общей химии, 1977, т. 47, № 3, с. 600.

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

Поступила в редакцию
26.VI.1980

INTERACTION OF OLIGOORGANOSILAZOXANE WITH α, ω -DIHYDROXYDIORGANOSILOXANES

Zhinkin D. Ya., Kopylov V. M., Shrugin I. S.,
Syrtsova Zh. S., Alekseeva N. M.

Summary

The interaction of oligoorganosilazane containing cyclodisilazane fragments, linear silazane fragments and end NH_2 -groups with α,ω -dihydroxyoligodiphenylsiloxane has been studied. It is shown that depending on the ratio of reagents this reaction can proceed both with the participation of linear silazane fragments and with opening of disilazane cycles with a formation of polymers of various structure. The polymers containing silazane fragments were synthesized by the reaction of oligoorganosilazoxane with α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxane. The thermooxidative stability of such polymers at 400° was studied and its enhancing with an increase of the number of silazane fragments in the polymer chain was shown.