

УДК 541.64:547.1'128

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНООЛИГОЦИКЛОСИЛАЗАНОВ
И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

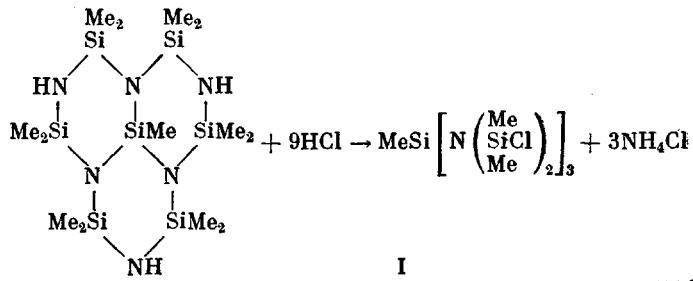
*Казакова В. В., Авдеева А. И., Жданов А. А.,
Акутин М. С., Осипчик В. С., Котрелев Г. В.*

Изучены реакции органоолигоцикlosилазанов с кислотами, спиртами, фенолами и силанолами различной функциональности и показано, что раскрытие циклических фрагментов олигомерных молекул по связи Si—N и конденсация функциональных групп в большинстве случаев сопровождаются перегруппировкой первичной и третичной аминогрупп во вторичные. При более высоких температурах заметное влияние оказывают катализитические реакции переаминирования и радикального замещения органических групп у атома кремния на силилиаминильные группы. Показана возможность синтеза кремнийазотсодержащих полимеров блочной структуры, а также пространственно-спиральных полимеров на основе органоолигоцикlosилазанов в присутствии щелочи, кремнийорганической перекиси или при действии γ -облучения.

Органоолигоцикlosилазаны (ОЦС) получены в результате катализической поликонденсации диметил-, метилэтил-, метилвинил- и метилфенилцикlosилазанов в присутствии 1% KOH [1–3]. Они имеют поликлиническую структуру и содержат группировки $(\equiv Si)_2 NH$ и $(\equiv Si)_3 N$. Для диметил- и метилэтилцикlosилазанов выделены в качестве промежуточных продуктов конденсации индивидуальные трициклические соединения [2, 4]. Молекулярные массы ОЦС составляют ~ 3000 , они хорошо растворимы в инертных растворителях и размягчаются при 150 – 300° в зависимости от ММ. Исходные органоцикlosилазаны обладают высокой реакционной способностью к протонодонорным соединениям. Химические свойства ОЦС не изучены. Однако известно, что индивидуальные органосилазаны с трисилизамещенным атомом азота проявляют сравнительно высокую устойчивость к алкоголизу и гидролизу [5, 6]. Поэтому представляло интерес исследовать, с одной стороны, устойчивость ОЦС к действию протонодонорных реагентов, а с другой – возможность использовать реакции этих олигомеров с полифункциональными гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями для синтеза полимеров и блок-сополимеров различной структуры.

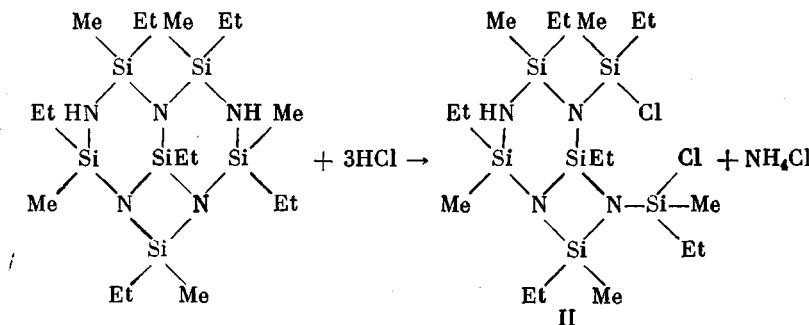
Большое значение представляет исследование отверждения ОЦС под действием протонодонорных реагентов с целью использования их в качестве связующих композиционных материалов.

Нами осуществлена реакция тридекаметилтрициклогептасилазана с газообразным HCl в растворе эфира



и из реакционной смеси выделено соединение I с выходом 51%.

Этот результат показывает, что взаимодействие трициклического соединения с газообразным HCl протекает преимущественно с разрывом связи Si—N в группировке $(-\text{SiMe}_2)_2\text{NH}$. Поскольку в олигоцикlosилазанах присутствуют напряженные циклодисилазановые фрагменты с трисилилзамещенными атомами азота [3], для оценки относительной устойчивости этих фрагментов по сравнению с группировкой $(=\text{Si})_2\text{NH}$, входящей в шестичленный цикл, была проведена реакция гексаэтилпентаметилтрициклогексасилазана с газообразным HCl



и из реакционной смеси выделено соединение II с выходом 55 %. В случае реакции диметил- и метилфенилолигосилазанов с газообразным HCl не получено индивидуальных соединений, а степень замещения NH-групп на атомы Cl, если судить по элементному анализу конечного олигомера и по количеству выделившегося NH_4Cl , не превышала 30 %. Таким образом, группировка $(=\text{Si})_2\text{N}$, входящая в состав ОЦС, является не только относительно устойчивой к действию HCl в условиях опытов, но до некоторой степени стабилизирует более чувствительные к HCl фрагменты $(=\text{Si})_2\text{NH}$ полициклической молекулы.

Как известно, диметилолигосилазаны устойчивы к гидролизу в щелочных и нейтральных средах [1, 7]. Учитывая электронное влияние фенильной группы и стерический фактор, можно было ожидать высокой гидролитической устойчивости метилфенилолигосилазанов даже в кислой среде. Действительно, фенилсодержащие олигомеры после трехкратной промывки 5 %-ным раствором уксусной кислоты не изменяли химического состава и имели ту же температуру размягчения, что и до промывки. При кипячении метилфенилолигосилазанов с 10-кратным избытком метанола в растворе в бензоле в течение 30 ч не наблюдалось выделения аммиака и изменения физико-химических свойств олигомеров.

Высокая химическая устойчивость метилфенилолигосилазанов в интервале температур 20–100°, а также термостойкость, высокоплавкость, наличие функциональных NH-групп, способных взаимодействовать с протонодонорными реагентами при более высоких температурах, делают их перспективными в качестве основы для синтеза полимеров и блок-сополимеров.

Проведенные нами опыты по взаимодействию их с полифункциональными органическими и неорганическими кислотами, спиртами, фенолами, силанолами, взятыми в количестве 5–10 мол. %, показали, что эти олигомеры не образуют трехмерных полимеров при нагревании с указанными реагентами до 150–200°.

Чтобы выяснить, протекает ли взаимодействие функциональных групп реагентов с NH-группой по схеме

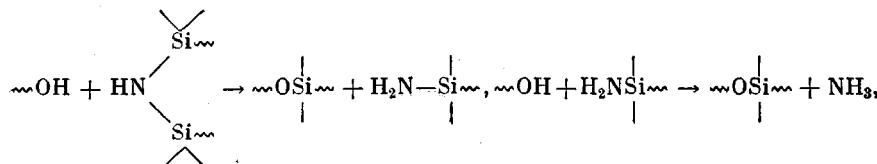


Таблица 1

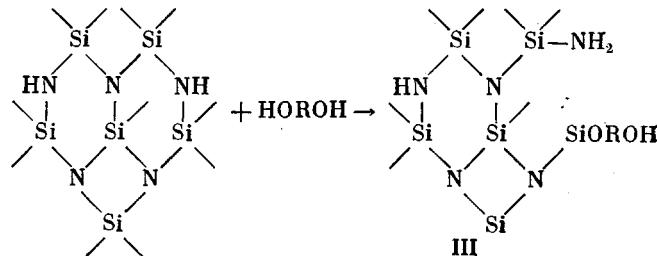
Взаимодействие метилфенилолигоциклоксилазана с протонодонорными реагентами при 180–200°

$T_{\text{разм}}$, °	количество, ммоль	Метилфенилолигоциклоксилазан	Реагент (количество, ммоль)	Условия реакции		NH ₃ , моль/моль реагента	Характеристика продукта реакции
				T, °	время, ч		
146–157	1		HOOC(CH ₂) ₈ COOH (6,0)	180	5	0,03	8,6% гель-фракции
146–157	0,8		B(OH) ₃ (0,8)	200	5	0,04	$T_{\text{разм}}=210$ –218°
146–157	0,8		Глицерин (0,8)	200	5	0,14	$T_{\text{разм}}=169$ –180° (частично растворим в бензole)
146–157	0,8		Ph ₂ Si(OH) ₂ (0,8)	200	5	0,14	$T_{\text{разм}}=219$ –228°
175–185	1		HO[Si(Me) ₂ O] ₃ H (1,0)	180–200	7 мин	—	Нерастворим в бензole
110–115	0,5		HO[Si(Me) ₂ O] ₃ H (1,0)	180	1	—	38% гель-фракции

были проведены реакции метилфенилолигоциклоксилазана с себациновой и борной кислотами, глицерином, дифенилсиликандиолом и полидиметилсилоксандиолами в массе при 180–200° (использовали 50 мол. % указанных реагентов).

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, видно, что происходит изменение свойств реагирующей системы, при этом исходных реагентов в конечных продуктах реакции не обнаружено. В то же время количество выделившегося NH₃ (в молях на 1 моль функциональных групп) мало по сравнению с рассчитанным по приведенной выше схеме.

Аналогичное явление наблюдали в работе [8] при взаимодействии гексаэтилпентаметилтрициклосилазана с α , ω -дигидрооксиполидиметилоксаном, хотя в этой работе не было дано объяснения невысокой конверсии по выделяющемуся амиаку при сравнительно большом содержании гель-фракции в конечном продукте. Реакцию трициклического соединения, идентичного по основным элементам структуры метилфенилолигоциклоксилазану, можно рассматривать как модельную для исследуемой группы реакций. Она начинается с раскрытия одного из циклов OH-группой кремнийорганического диола с образованием связи Si–O и NH₂-группы по схеме



или

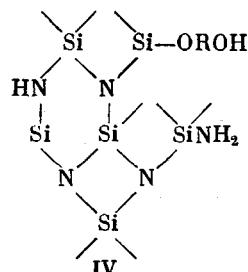


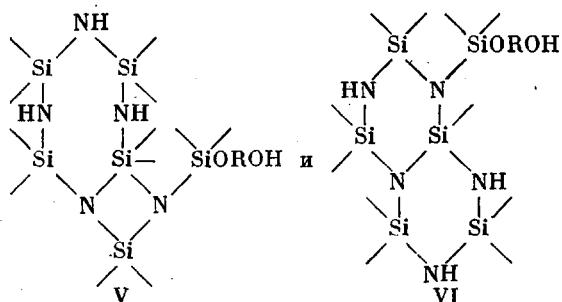
Таблица 2

Взаимодействие метилфенилолигоциклических силазанов с протонодонорными реагентами при 260°

Метилфенилолигоциклический силазан		Реагент (количество, ммоль)	Время реакции, ч	NH ₃ , моль/моль реагента	T° размягч полученного продукта
T° размягч	количество, ммоль				
215–220	1,2	B(OH) ₃ (1,2)	14	0,64	290–298
215–220	1,2	Глицерин (1,2)	12	0,62	220–230
215–220	1,2	Новолачная смола с M~1000, ~13,5% OH (1,2)	11	0,45	260–270 *
200–210	3 г	Резольная смола (0,45 г)	3	0,56	260–270
214–222	1,2	Ph ₂ Si(OH) ₂ (1,2)	5	0,50	258–274

* Нерастворим в бензole.

Промежуточные продукты III и IV, как показано в работах [9, 10], могут термически или катализитически перегруппировываться с образованием соединений



Далее эти соединения вступают во взаимодействие с OH-группой силоксандиола с разрывом связи Si—N и образованием связи Si—O и группы NH₂, которая снова участвует в перегруппировке с расширением цикла или конденсируется с OH-группой. Процесс продолжается до исчерпания OH-групп. Поскольку скорости конкурирующих реакций перегруппировки и конденсации с выделением NH₃ соизмеримы, конверсия по NH₃ в данном случае не превышает 50%. В результате рост ММ полимера происходит медленнее, чем для простых шести- и восьмичленных силазановых циклов, не содержащих группировок (≡Si)_nN, способных принимать участие вместе с NH₂-группами в термической перегруппировке.

В случае метилфенилолигоциклических силазанов при эквимольном соотношении полилигического олигомера к реагенту соотношение (≡Si)_nN и OH-групп резко возрастает. Кроме того, в олигомере всегда остается нуклеофильный катализатор, и, следовательно, скорость перегруппировки увеличивается. В реагирующей системе преобладает присоединение реагента к циклическому фрагменту молекулы олигомера с последующей перегруппировкой, а доля гетерофункциональной конденсации понижается, вследствие чего достигаются более низкие конверсии по NH₃ по сравнению с гексаэтилпентаметилтрициклогептасилазаном.

При 260° взаимодействие метилфенилолигоциклических силазанов с протонодонорными реагентами (табл. 2) заканчивается образованием более высокоплавких полимеров, чем исходный олигомер. Конверсия по выделяющемуся NH₃ в этих условиях превышает 0,5 моля на 1 моль функциональных групп, т. е. становится выше рассчитанной по приведенной схеме. По-видимому, здесь, как и при более низкой температуре, протекают

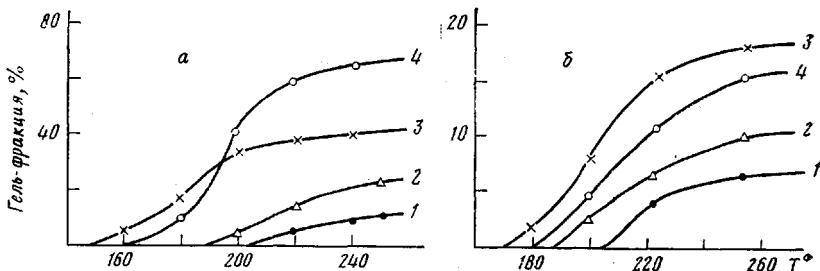


Рис. 1

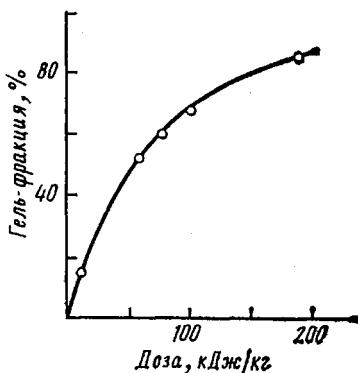


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества гель-фракции от температуры отверждения метилвинилолигосилазанов (а) и метилфенилолигосилазанов (б) без катализитических добавок (1) и в присутствии 2 вес.% B_2O_3 (2), KOH (3) и (Ме-трет-BuOOSiO)_n (4)

Рис. 2. Зависимость количества гель-фракции от дозы облучения в процессе отверждения метилвинилолигосилазана при 25°

реакции присоединения, перегруппировки и частичной конденсации с образованием полимера более рыхлой структуры с расширенными силазановыми циклами и большим количеством NH-групп. Однако одновременно происходит раскрытие связи Si—N силиламидами и дисилиламидами калия, присутствующими в системе. В результате образуется дополнительное количество NH₂-групп, которые конденсируются с выделением NH₃. Имеет место обратная тенденция к уплотнению структуры полимера за счет каталитических реакций переаминирования с образованием малых циклов. Кроме того, при этой температуре протекают радикальные реакции, инициируемые силиламидами калия по механизму, описанному в работе [3], о чем свидетельствует выделение небольших количеств бензола, водорода и метана.

Таким образом, изучение химических свойств ОЦС указывает на принципиальную возможность получения на их основе блок-сополимеров различной химической структуры в зависимости от строения и реакционной способности исходных реагентов. Синтез полимеров осложняется перегруппировкой, а при высоких температурах — переаминированием и радикальным замещением. Последнее обстоятельство препятствует образованию высокомолекулярных соединений трехмерной структуры при невысоком содержании протонодонорных реагентов, несмотря на высокую среднюю функциональность системы. В то же время полимеры с малым содержанием кислорода, и особенно полимеры с чисто силазановой структурой, представляют определенный интерес для получения термостойких материалов.

Дальнейшее изучение возможностей синтеза полиорганосилазанов на основе ОЦС проводили с учетом особенностей химического поведения последних, и прежде всего с учетом возможности использования радикальных реакций и переаминирования. С этой целью исследовали влияние каталитических количеств KOH, B_2O_3 , кремнийорганической перекиси (Ме-трет-BuOOSiO)_n, а также γ -облучения.

Из данных рис. 1 видно, что степень отверждения ОЦС зависит от температуры и в отсутствие добавок при 250° для метилфенилолигосил-

лосилазанов составляет 5–7%, а метилвинилолигоциклюсилазанов – 10%.

Введение добавок способствует более интенсивному отверждению олигомеров. Так, для метилфенилолигоциклюсилазанов степень отверждения в присутствии KOH – 15–18%, в присутствии перекиси – 12–15%, а для метилвинилолигоциклюсилазанов в присутствии KOH – 38–40%, в присутствии перекиси – 60–63%. Оптимальная температура отверждения ОЦС при наличии 2 вес.% добавок 220–240°. Оптимальное количество добавки выбирали исходя из данных по содержанию гель-фракции в образцах, отверженных при 220°.

Соединение	едкий калий						кремнийорганическая перекись				
Количество добавок, вес. %	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	
Гель-фракция, вес. %	13	21	22	38	40	30	43	54	60	61	

Отвержение метилвинилолигоциклюсилазанов протекает более активно, чем метилфенилолигоциклюсилазанов, что обусловлено наличием винильной группы, способной присоединять радикалы по двойной связи с образованием поперечных связей между молекулами олигомера.

Радиационное отвержение ОЦС под действием γ -облучения проводили при 250°, дозы облучения составили 150–200 кДж/кг. Метилфенилолигоциклюсилазаны под действием γ -облучения практически не отверждаются, в то время как при дозе облучения 175 кДж/кг степень отверждения метилвинилолигоциклюсилазанов составляет 80–85%, причем с увеличением дозы степень отверждения повышается (рис. 2).

Характер процессов, происходящих при радиационном отверждении ОЦС, исследовали методом ИК-спектроскопии. По мере увеличения дозы облучения образцов метилвинилолигоциклюсилазанов интенсивность полос, характерных для деформационных колебаний CH_2 -группы в винильном заместителе (1395 см^{-1}) и валентных колебаний двойной связи $\text{C}=\text{C}$, сопряженной с силазановым циклом (1582 см^{-1}), уменьшается. Наблюдается также уменьшение интенсивности полосы поглощения, характерной для валентных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ (3418 см^{-1}). Эти данные показывают, что отвержение проходит вследствие полимеризации винильных групп, при этом стабилизация активных радикалов осуществляется за счет протонов NH-группы с образованием силазанильных радикалов. Последние в свою очередь могут участвовать в радикальном замещении метильных групп, что также приводит к образованию пространственно-спирального полимера.

Таким образом, экспериментальные данные по исследованию химических свойств ОЦС показывают, что синтез полиорганосилазанов и блок-сополимеров на основе олигоциклюсилазанов является сложной задачей, решение которой зависит от конкретных требований к свойствам конечных продуктов и определяется химической структурой олигомеров.

ГЖХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с катарометром (колонка $l=2,0 \text{ м}$ с СКТФГ-50 на хроматоне, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 70 до 250° со скоростью 16 град/мин). ГХ-анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором (колонка $l=4,0 \text{ м}$ с поропак-Q, газ-носитель – азот, 70°). Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре «Hitachi – Perkin – Elmer» (60 МГц), в качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан. ИК-спектры записывали на приборе UR-20 в таблетках с КBr.

Реакция тридекаметилтрициклогептасилазана с газообразным HCl. К смеси 20,9 г (0,044 моля) тридекаметилтрициклогептасилазана в 110 мл абсолютного эфира, предварительно охлажденной до –40°, при капывали 120 мл эфирного раствора, содержащего 14,3 г HCl. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок NH_4Cl отфильтровали в атмосфере аргона. Недискретной перекристаллизацией из гексана выделяли 14,8 г (51%) белого кристаллического вещества с $T_{\text{пл}}=178\text{--}179^\circ$.

Найдено, %: C 24,09; H 6,75; Si 29,85; N 7,00; Cl 31,32. $\text{Si}_7\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Cl}_6$. Вычислено, %: C 24,12; H 6,23; Si 30,38, N 6,67, Cl 32,85.

Реакция гексаэтилпентаметилтрициклогексализана с газообразным HCl. К смеси 10 г (0,020 моля) гексаэтилпентаметилтрициклогексализана в 40 мл абсолютного эфира, предварительно охлажденной до –40°, при капывали 55 мл эфирного раствора, содержащего 4,5 г HCl. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч.

Выпавший осадок NH_4Cl отфильтровали. При перегонке реакционной смеси в вакууме выделили хроматографически чистую фракцию с $T_{\text{кип}}=203-205^\circ$ (400 Па) и $n_D^{20} 1,4873$ в количестве 6,3 г (55%).

Найдено, %: C 36,60, H 8,62, Si 30,19; N 9,84; Cl 14,34. $\text{Si}_6\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 37,39, H 8,49; Si 30,87, N 10,26, Cl 12,99.

Реакция метилфенилолигосилазана с $\text{B}(\text{OH})_3$. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и системой для улавливания NH_3 , помещали 2 г (1,2 ммоля) метилфенилолигосилазана с т. размягч. $215-220^\circ$ и 0,074 г (1,2 ммоля) $\text{B}(\text{OH})_3$. Поликонденсацию осуществляли при 260° в атмосфере аргона до прекращения выделения NH_3 . Общее количество выделившегося NH_3 составляло 2,3 ммоля (0,64 моль $\text{NH}_3/\text{моль функциональных групп}$). В результате получили твердое, растворимое в бензole вещество с $T_{\text{размягч}}=290-298^\circ$. Найдено, %: C 44,38, H 6,05, Si 28,94, N 9,06, В 0,76.

Остальные реакции метилфенилолигосилазана с протонодонорными реагентами проводили по приведенной выше методике.

Гель-фракцию образцов контролировали путем экстрагирования кипящим ацетоном в аппаратах непрерывного действия в течение 5-6 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Румба Г. Я. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 4, № 7, с. 1060.
2. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Козан Л. О. Химия гетероциклич. соед., 1967, № 2, с. 364.
3. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Толчинский Ю. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1290.
4. Андрианов К. А., Румба Г. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, № 7, с. 1313.
5. Buch R. P., Lloyd N. C., Pearce C. A. J. Chem. Soc. A, 1969, № 2, р. 253.
6. Котрелев Г. В., Жданова Е. А., Зачернюк А. Б., Пражина Т. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 4, с. 847.
7. Андрианов К. А., Румба Г. Я. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1964, № 6, с. 733.
8. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Ногайдели А. И., Журавлева И. В., Лекишвили И. Г., Толчинский Ю. И., Пушич В. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 451.
9. Buch R. P., Lloyd N. C. J. Chem. Soc. A, 1969, № 2, р. 257.
10. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Тебенева Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 2, с. 353.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.III.1983

CHEMICAL PROPERTIES OF ORGANOOLIGOCYCLOSILAZANES AND SYNTHESIS OF POLYMERS ON THEIR BASIS

Kazakova V. V., Avdeeva A. I., Zhdanov A. A., Akutin M. S.,
Osipchik V. S. Kotrelev G. V.

Summary

The reactions of organooligocyclosilazanes with acids, alcohols, phenols and silanols of various functionality have been studied. The opening of cyclic fragments of oligomer molecules along Si-N bond and condensation of functional groups are shown to be accompanied in most cases by rearrangement of primary and tertiary amine groups into secondary ones. At higher temperatures the effect of catalytic reactions of trans-amination and radical substitution of organic groups near silicon atom by silylaminyl groups is increased. The possibility to synthesize the silicon-nitrogen-containing polymers of block structure and three-dimensional crosslinked polymers on the basis of organooligocyclosilazanes in the presence of alkali, organosilicon peroxide or under the action of γ -irradiation is shown.