

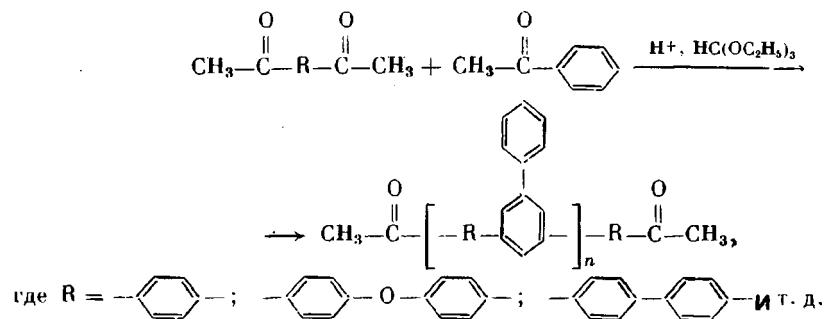
УДК 541.64:547.245

© 1992 г. М. М. Тепляков, О. Э. Шмакова, И. А. Хотина,
Б. А. Измайлов, А. Л. Русанов

**ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ
АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ
ОРГАНОСИЛАЗАНОВ**

На основе форполифениленов с концевыми ацетильными группами и 15% метилфенилсилазанового или метилвинилсилазанового олигомера при 250—300° получены трехмерные полимеры, не содержащие остаточных ацетильных групп и не уступающие по термостойкости полимерам, отверженным при 450° без отвердителя. Исследовано взаимодействие модельных соединений (4-ацетилдифенилоксида с триметилциклотрисилазаном и гексаметилдисилазаном) и показано, что модельная и основная реакция отверждения протекают при 250—300° с образованием кроме продуктов конденсации силиловых эфиров и нитрилов; это свидетельствует или о непосредственном присоединении по ацетильным группам или об образовании других реакционноспособных групп, приводящих к формированию сшитого полимера.

Полифенилены на основе ацетилароматических соединений получают двустадийным методом [1, 2], где на первой стадии реакцией полициклоконденсации синтезируют плавкие и растворимые форполифенилены с концевыми ацетильными группами



В целом реакция полициклоконденсации протекает довольно сложно, а реальные форполимеры содержат дефектные фрагменты, прежде всего дипиеноевые (β -метилхалконовые) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$ и поливиниловые [1, 2]. Вторая стадия — образование конечных тепло- и термо-

Таблица 1

Некоторые свойства полифениленов на основе форполифенилена
и метилфенилсилазанового олигомера I
(Время отверждения 4 ч)

T°	Количество отвердителя, %	Выход гель-фракции, %	D ₁₆₈₀ /D ₁₆₀₀ ^{**}	Температура (°С) потери массы при нагревании на воздухе (ТГА)		
				5%	20%	50%
250	15	99,0	0,20	400	460	500
300	15	99,7	0	450	520	580
350	15	99,8	0	460	540	570
300	25	98,9	0	440	520	570
300	10	95,7	0,23	380	400	450
300	—	96,0	0,33	260	430	500
450	—	99,0	0	430	520	560

Здесь и в табл. 2: * Нерастворимая при экстракции хлороформом. ** Отношение оптических плотностей полос поглощения группы C=O (1680 см⁻¹) и связи C=C бензольного кольца (1600 см⁻¹).

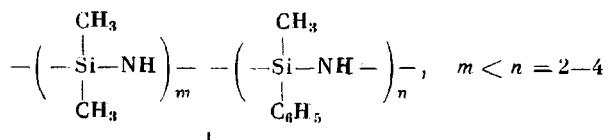
стойких полимеров — протекает при 400—450° [1]. Такая высокая температура сшивания является значительным недостатком для осуществления технологического процесса получения тепло- и термостойких изделий из форполифениленов, в частности путем прессования.

Одним из путей понижения температуры отверждения форполимеров с концевыми ацетильными группами при одновременной модификации свойств конечных полимеров является использование кремнийорганических структурирующих агентов, таких как гидридисиланы [3] и полиорганосилазаны [4], реагирующих с ацетильными группами.

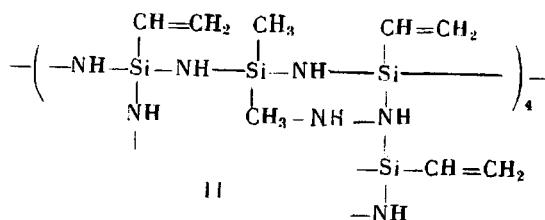
Ранее было показано [3], что использование некоторых полиорганосилазанов в качестве отвердителей форполимеров позволяет понизить температуру их отверждения без понижения термо- и теплостойкости. При этом во всех случаях в одном из компонентов присутствовали *o*-карборановые фрагменты, также способные к реакциям термического сшивания при высокой температуре [5].

В настоящей работе сделана попытка расширить круг полиорганосилазанов, используемых в качестве сивающих агентов и в определенной степени модifikаторов свойств конечных трехмерных полимеров, а также выяснить на примере модельных реакций вероятные пути протекания и возможность оптимизации процесса отверждения.

В качестве полиорганосилазанов были исследованы метилфенилсилазановый олигомер [6] брутто-формулы



и метилвинилсилазановый олигомер [7], строение которого может быть представлено упрощенной формулой



В табл. 1 представлены свойства конечных спицовых полимерных композиций на основе форполифенилена из 4,4'-дикарбонилдифенилокауда и ацетофенона, отверженного в присутствии олигомера I, в зависимости от количества полиорганосилазана и температуры. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что для получения термостойкого трехмерного полимера необходимо использовать 15% полиорганосилазанового отвердителя, а температура отверждения должна быть не менее 300°. Уменьшение количества отвердителя и понижение температуры процесса приводят к некоторому уменьшению выхода трехмерного полимера, судя по количеству нерастворимой в хлороформе части и по сохранению (по данным ИК-спектроскопии) остаточных ацетильных групп. Рост содержания полиорганосилазанового отвердителя свыше 15% не приводит к дальнейшему увеличению термоокислительной устойчивости полимера (табл. 1).

Наряду с силазаном I в качестве отвердителя был использован органосилазан II, содержащий боковые винильные группы.

Трехмерные полимеры (табл. 2) на основе форполимера и органосилазана II образуются при более низкой температуре, чем с участием органосилазана

Таблица 2

Отверженные полифениленовые композиции на основе форполифенилена и 15% олигомера II
(Продолжительность термообработки 4 ч)

T°	Выход гель-фракции, %	D ₁₆₈₀ /D ₁₆₀₀	Si*, %	Temperatura (°C) потери массы при нагревании на воздухе (TGA)		
				5%	20%	50%
250	99,3	0,17	3,9	400	480	530
280	99,6	0,08	7,9	420	520	560
300	99,8	0	8,3	430	525	570
350	99,8	0	14,7	425	530	570

* Рассчитано для отверженного полимера 8,4%.

Таблица 3

Степень превращения 4-ацетилдифенилокауда при автоконденсации и в случае конденсации с органосилазанами

Условия термообработки		Степень превращения по данным ТСХ, %			
T°	продолжительность, ч	в присутствии		в отсутствие силазана	
		ГМС	ЦТС		
250	4	2	10		14
300	1	38	46		21
300	4	87	90		60

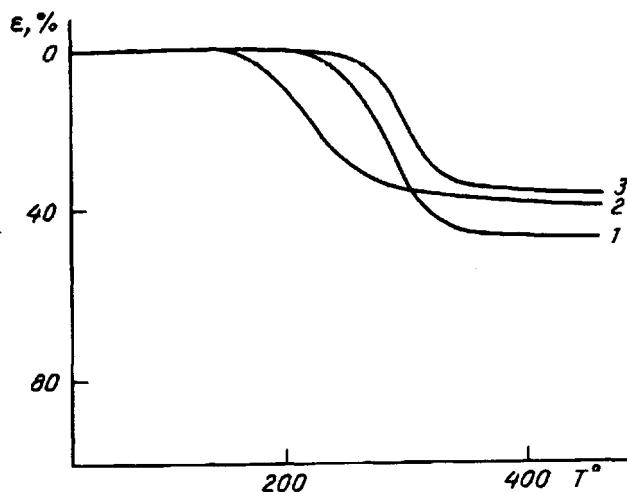
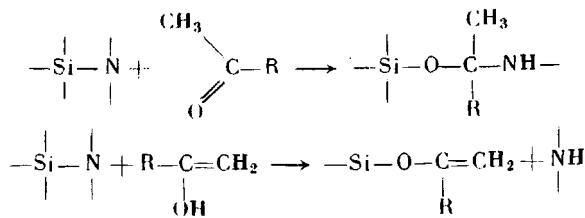


Рис. 1. Деформационные кривые образцов полифениленов, отверженных при 400 (1) и 300° (2, 3) в присутствии I (2) и II (3). Нагрузка 20 МПа

I, вероятно, из-за протекания дополнительного спшивания за счет реакционноспособных винильных групп.

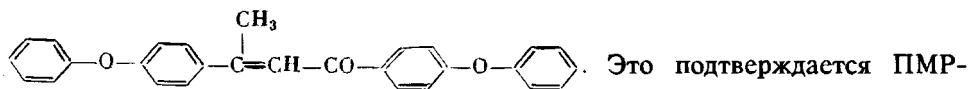
На рис. 1 приведены термомеханические кривые исследуемых термостойких композиций. Как видно, на основе ацетилсодержащих форполифениленов в случае их отверждения в присутствии полиорганосилазанов образуются более теплостойкие конечные полимеры, чем при термическом отверждении таких форполимеров при 450°. Наиболее устойчивыми к деформации при 20 МПа оказались полифенилены, отверженные полиорганосилазаном II с винильными группами.

С учетом полученных результатов представлялось целесообразным исследовать взаимодействие силазанов с ацетильными группами форполимеров. В работе [3] было сделано предположение, что это взаимодействие происходит по ацетильной группе, которая может реагировать как в кетонной, так и в енольной форме



В настоящей работе для этой цели использованы реакции модельных соединений, в качестве которых были выбраны 4-ацетилдифенилоксид (МА), триметилтрифенилциклотрисилазан (ЦТС) [8] и гексаметилдисалазан (ГМС) [9] (табл. 3). Прежде всего следует отметить исключительную термическую стабильность связи $-\text{Si}-\text{NH}$ силазанов [10], что позволяет

считать исследуемые силазаны стабильными при температурах до 300°. Что касается самого МА, то в условиях опыта при 250—300° он может вступать в реакцию автоконденсации с образованием 4,4'-диленоксидипиона



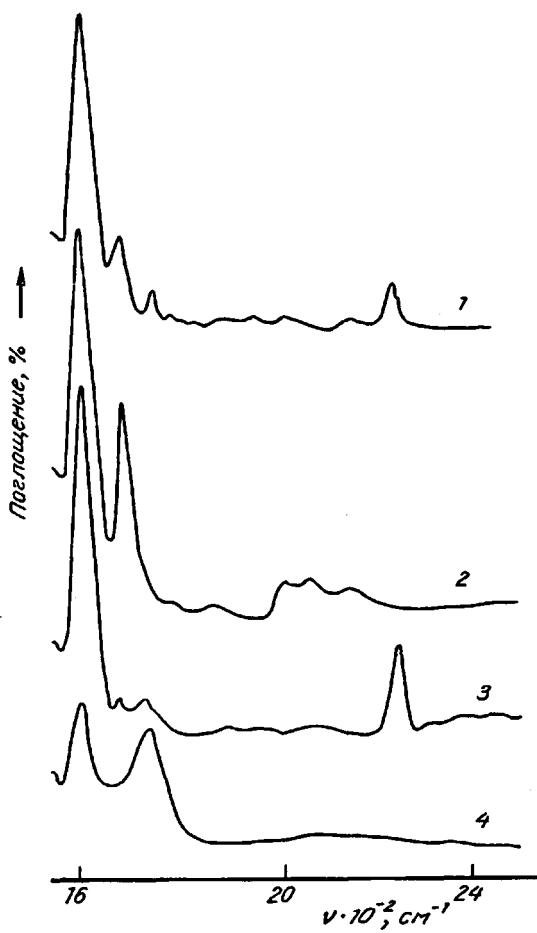


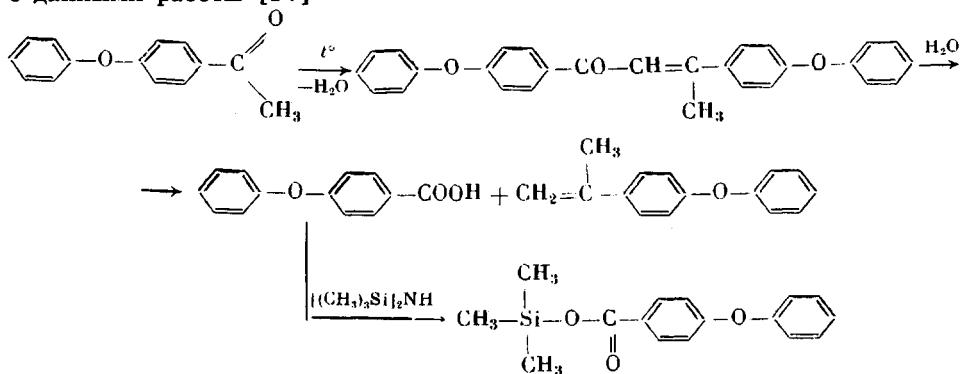
Рис. 2. ИК-спектры продукта конденсации МА и ГМС (1) и выделенных методом колоночной хроматографии фракции с $R_f = 0,3$ (2); 0,1 (3) и 0,45 (4). 2 — МА, 3 — нитрильное соединение, 4 — силиловый эфир

спектром, где наряду с синглетом при 2,5 м.д. появляется синглет при 2,1 м.д. Указанные сигналы относятся к метильным протонам ацетильной и дипноевой группы соответственно.

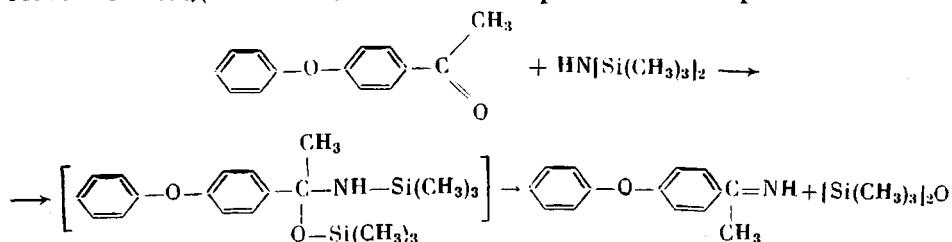
Известно, что термическое взаимодействие карбонильных соединений с силазанами или другими соединениями, содержащими связь $\text{—Si}(\text{R})\text{—N}(\text{R})\text{—}$, без использования катализаторов, происходит, судя по немногочисленным литературным данным, главным образом путем образования продуктов их присоединения, о чем свидетельствует, например, характер взаимодействия силилмочевин общей формулы $\text{Me}_3\text{Si—N(CH}_3\text{)}\text{—CO—NR}'\text{R}^2$ с бензальдегидом или другими альдегидами [11] с образованием силоксибензилмочевин строения $\text{Me}_3\text{Si—O—CH(Ph)—N(CH}_3\text{)}\text{—CO—NR}'\text{R}^2$.

В случае конденсации МА с ЦТС и ГМС при 300° в течение 4 ч в запаянных ампулах в аргоне была получена смесь продуктов, из которой методом колоночной хроматографии выделены три основные фракции. В продукте реакции помимо исходного МА ($R_f = 0,3$) (рис. 2) обнаружено соединение с $R_f = 0,15$, по данным элементного анализа содержащее 8,4% Si и не содержащее азот. В ИК-спектре этого соединения наблюдается полоса поглощения при 1730 cm^{-1} , относящаяся

к группе $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\text{CO}-$ [12, 13]. Образование такого соединения происходит, по-видимому, в результате приведенных ниже реакций, поскольку термическая конденсация МА дает 4,4'-дифеноксициллон, легко гидролизующийся выделяющейся водой с образованием соответствующей карбоновой кислоты [2], которая может вступать во взаимодействие с силазаном в соответствии с данными работы [14]

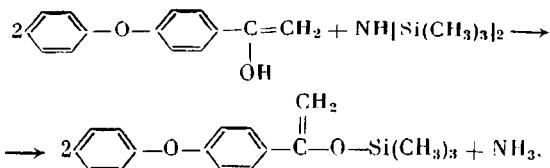


Помимо указанных продуктов была выделена фракция с $R_f = 0,45$; в ИК-спектре этого соединения присутствует полоса 2240 см^{-1} , относящаяся к нитрильной группе (рис. 2). Можно предположить несколько вероятных путей образования соединения с нитрильной группой. Так, из работы [15] известно, что нагревание ацетофенона и тексаметилдисилазана при 165° в присутствии каталитических количеств ZnCl_2 или смеси порошков цинка и кадмия приводит к образованию иминов и силоксановых соединений. Можно предположить, что в отсутствие катализатора взаимодействие карбонильного соединения и силазана может реализоваться при 300° по схеме



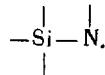
Вероятно, имин при длительном нагревании может превращаться в 4-циандифенилоксид. Это предположение подтверждается данными об образовании ароматических нитрилов из иминов при аммонолизе карбонильных соединений [16].

Наряду с рассмотренными выше реакциями ГМС и ароматического кетона не менее вероятным представляется взаимодействие указанного силазана с енольной формой кетона. В поддержку такого направления свидетельствуют данные работы [17]. При этом реакция предположительно протекает по схеме



Силоксановое соединение, содержащее алкиленовую группировку, в условиях проведения реакции, видимо, подвергается превращениям с образованием других, более сложных продуктов, которые остаются на старте колонки при хроматографическом разделении реакционной смеси.

Проведенное исследование показало, что несмотря на сложность и неоднозначность процессов, протекающих при взаимодействии ацетилсодержащего форполифенилена с полиорганосилазанами в интервале температур 250—300°, трехмерные термо- и теплостойкие полимеры образуются как за счет участия кремнийорганического отвердителя в образовании полимерной сетки, так и за счет реакций различных реакционноспособных групп, например нитрильных, возникающих при взаимодействии ацетильных групп форполимера с активной связью



4-Ацетилдифенилоксид перекристаллизовывали из этилового спирта; $T_{\text{пл}} = 48^\circ$ (по лит. данным [18] $T_{\text{пл}} = 45^\circ$). Триметилфенилциклотрисилазан (циклоизомер): $T_{\text{пл}} = 115^\circ$ (по лит. данным [8] $T_{\text{пл}} = 116^\circ$). Гексаметилдисилазан: $n_D^{20} = 1,410$ (по лит. данным [9] 1,4078). Форполифенилен на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона получали в соответствии с методикой [1]; $\bar{M}_n = 1990$; $\eta_{\text{пп}} = 0,13$ дL/g; количество концевых групп 1,6—1,8 (по данным ПМР); $T_{\text{пл}} = 170$ —210°.

Термообработку форполифениленов с полиорганосилазанами проводили в конденсационных пробирках в токе аргона при 400° в течение 4 ч или путем прессования при 300° и удельном давлении 100 МПа. Гель-фракцию определяли экстракцией в хлороформе в течение 10 ч. Модельные соединения термообрабатывали в запаянных ампулах, заполненных аргоном. Продукты конденсации растворяли в хлороформе и делили на колонке с Al_2O_3 . ТГА проводили на термоанализаторе STA-50 (Англия) при скорости нагревания 5 град/мин. Термомеханические кривые снимали на плоскостном пластометре ПП-1 при постоянной нагрузке 20 МПа и скорости нагревания 10 град/мин. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20; образцы веществ готовили в виде таблеток с КBr. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах «Силуфол». Содержание непрореагированного 4-ацетилдифенилоксида в смеси определяли с помощью калибровочной кривой, полученной методом количественной тонкослойной хроматографии по растворам чистогоmonoацетила в хлороформе [19]. ПМР-спектры снимали на приборе «Bruker WP-200-SY» 200, 13 МГц; использовали растворы в CDCl_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дворикова Р. А.//Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 227.
2. Тепляков М. М.//Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 334.
3. Teplyakov M. M., Khotina I. A., Dmitrenko A. V., Kovalev A. I., Korshak V. V., Ismailov B. A.//Makromol. Chem. 1990. В. 191. N 4. S. 801.
4. Teplyakov M. M., Khotina I. A., Dmitrenko A. V., Korshak V. V., Ismailov B. A., Mykushev V. D.//Makromol. Chem. 1990. В. 1991. N 4. S. 807.
5. Бекасова Н. И.//Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 107.
6. Вишневский Ф. Н., Гориславская Т. В., Жинкин Д. Я., Климентов Б. Н., Мальнова Г. Н., Скороходов И. И.//Пласт. массы. 1973. № 9. С. 18.
7. Скороходов И. И., Дицент В. Е., Жинкин Д. Я., Левитанская Г. Н., Корнеева Г. К. //Пласт. массы. 1967. № 10. С. 39.
8. Гориславская Т. В., Мальцева Г. Н., Жинкин Д. Я., Андронов В. Ф., Айнштейн А. А.//Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 10. С. 2204.
9. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Кочкин Д. А., Беляев В. И.//Журн. общ. химии. 1954. Т. 24. № 12. С. 2202.
10. Жинкин Д. Я., Семенова Е. А., Соболевский М. В., Андрианов К. А.//Пласт. массы. 1963. № 12. С. 16.

11. Козюков В. П., Козюков Вик. П., Орлов Г. И., Миронов В. Ф.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 1. С. 230.
12. Freeman T. P./J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 22. P. 5954.
13. Brook A. G., Gilman H./J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 8. P. 2322.
14. Андрианов К. А., Астахин В. В., Никифоров Б. П./Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 3. С. 914.
15. Duffant N., Dupin J. P./Bull. Soc. Chim. France. 1966. N 10. P. 3205.
16. Мехтиев С. Д. Нитрилы. Баку, 1966. С. 380.
17. Gasparini J. P., Gassend R., Maire J. C., Elguero J./J. Organomet. Chem. 1981. V. 208. N 3. P. 309.
18. Kipper H./Ber. 1905. V. 38. P. 2490.
19. Перри С., Амос Р., Брюэр П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М., 1974. С. 172.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
Российской Академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.02.92

M. M. Teplyakov, O. E. Shmakova, I. A. Khotina,
B. A. Izmailov, A. L. Rusanov

**CURING OF POLYPHENYLENES ON THE BASE
OF ACETYLAROMATIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE
OF ORGANOSILAZANES**

S u m m a r y

Three-dimensional polymers without residual acetyl groups and of the same thermostability as those cures at 450° without a curing agent have been synthesized from prepolymers having the end acetyl groups and 15% of methylphehylsilazane or methylvinylsilazane oligomer at 250-300°. The interaction of model compounds (4-acetyl diphenyloxide with trimethylcyclotrisilazane and hexamethyldisilazane) was also studied. Both the model and main reactions were shown to proceed at 250-300° with the formation besides the condensation products of silyl esters and nitriles pointing out either the immediate addition to acetyl groups or the formation of other reactive groups resulting in the formation of the crosslinked polymer.