

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.1'128

© 1992 г. С. И. Доброда, В. В. Киреев, Б. И. Дьяченко,
А. В. Бринд, О. В. Лычковская, В. П. Рыбалко

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ОЛИГОАМИНОМЕТИЛСИЛСЕСКВИАЗАНОВ В РАСТВОРЕ**

Изучены процессы, протекающие в растворах олигоаминометилсилесквиазанов при их хранении. Найдена модель, описывающая зависимость стабильности растворов низкомолекулярных олигоаминометилсилесквиазанов от их концентрации в растворе, от содержания аминогрупп в исходном олигомере, а также от температуры.

Олигоорганосилесквиазаны $[RSi(NH)_{1,5}]_n$ представляют большой интерес в качестве исходных веществ для получения мелкодисперсных нитрида и карбида кремния, для модификации керамики, а также в качестве связующих для полимерных композиционных материалов. Для указанных целей наиболее перспективны олигометилсилесквиазаны $[CH_3Si(NH)_{1,5}]_n$, однако из-за высокой склонности к гелеобразованию выход растворимых олигомеров при аммонолизе CH_3SiCl_3 в среде толуола при -30° составляет лишь 16% [1].

Использование для синтеза олигометилсилесквиазанов (ОМССА) сольватирующих кислородсодержащих растворителей (ТГФ, диоксан) позволяет осуществлять аммонолиз метилтрихлорсилана при $35-50^\circ$ с выходом растворимых ОМССА до 90% [2]. Однако в этом случае удается получать растворы ОМССА с концентрацией не выше 10% — дальнейшее концентрирование приводит, как правило, к быстрому гелеобразованию.

Цель настоящей работы — выявление некоторых закономерностей процессов циклизации и поликонденсации в растворах ОМССА и установление возможностей получения стабильных концентрированных растворов этих олигомеров, пригодных для последующего практического использования.

Растворы исходных олигомеров получали аммонолизом метилтрихлорсилана в диоксане при 40° [2]. Концентрация образующихся после аммонолиза олигомеров в диоксане — 3 мас. %, содержание NH_2 -групп в олигомере ($[NH_2]_n$), определенное методом ПМР, составило 5 мас. %. Дальнейшее концентрирование растворов проводили на ротационном испарителе при температурах не выше 35° и остаточном давлении $\sim 1,46$ кПа.

В связи с невозможностью проведения количественного химического анализа ОМССА вследствие чрезвычайно высокой их термической и химической лабильности качественную характеристику ОМССА осуществляли по данным ИК-спектроскопии.

В качестве исследуемого параметра, характеризующего стабильность растворов ОМССА, нами было выбрано время гелеобразования t_g , определяемое визуально как время потери

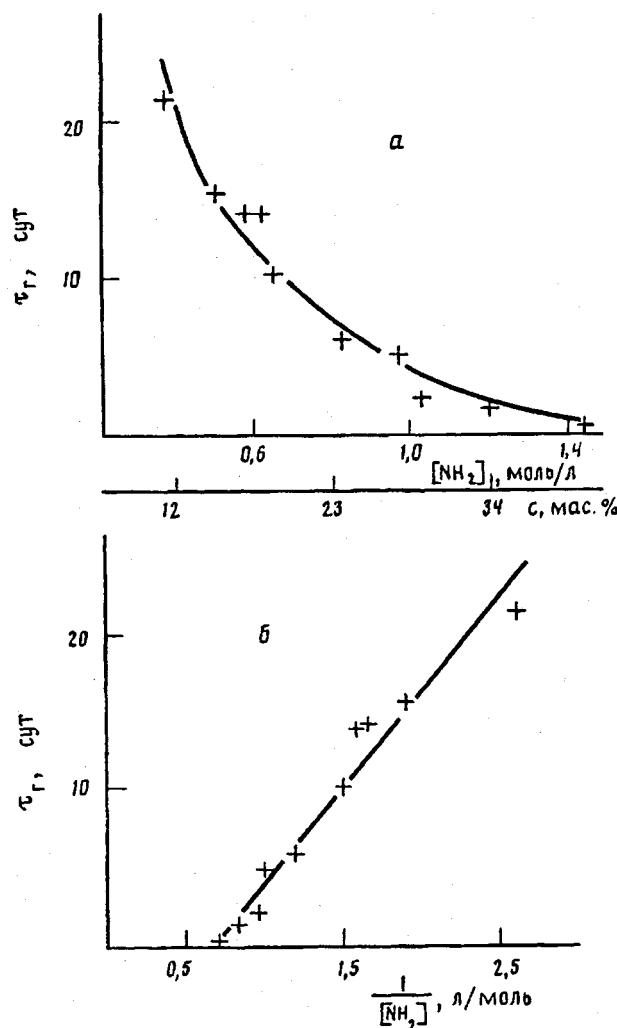


Рис.1. Зависимость времени гелеобразования растворов олигомеров $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_{1,5}]_n$ $[\text{CH}_3\text{SiNH}(\text{NH}_2)]_m$ различной концентрации в диоксане (а) и та же зависимость в координатах уравнения второго порядка (б)

текучести растворов, так как высокая адгезия ОМССА к стеклу и металлам не позволила применить методы вискозиметрии.

Обработку экспериментальных данных проводили с применением основных уравнений формальной кинетики [3].

При хранении растворов ОМССА возможно протекание реакций межмолекулярной поликонденсации и внутримолекулярной циклизации групп NH_2 . Поликонденсация в конечном итоге приводит к образованию геля, циклизация — растворимых продуктов. Первая реакция преобладает в концентрированных растворах, вторая — в разбавленных.

Исследование стабильности растворов низкомолекулярных ОМССА различных концентраций c , в которых преобладает реакция поликонденсации показало, что в интервале концентраций ОМССА от 11 до 40 мас. % существует сильная статически значимая нелинейная зависимость времени гелеобразования от начальной концентрации олигомера или в соответствии с принципом Флори [4] от начальной концентрации в растворе концевых групп $[\text{NH}_2]$ олигомера (рис. 1, а).

Указанная зависимость в рамках формальной кинетики может быть аппроксимирована с высокой точностью моделью вида¹

$$\tau_r = -7,64 + \frac{11,9}{[\text{NH}_2]} \quad (1)$$

$$R_\phi^2 = 95,6 > R_{0,01}^2 (8) = 58,5,$$

соответствующей протеканию процесса поликонденсации по второму порядку (рис. 1, б). Учитывая, что

$$[\text{NH}_2] = \frac{cd [\text{NH}_2]_{\text{0,1}}}{10 \cdot M_{\text{NH}_2}}, \quad (2)$$

где $d = 1,0294 + 0,0031 c$ — плотность раствора олигомера, г/см³; $[\text{NH}_2]_{\text{0,1}}$ — концентрация групп NH_2 в исходном олигомере, мас.%; $M_{\text{NH}_2} = 16$ — молярная масса группы NH_2 , г/моль, модель (1) можно представить как

$$\tau_r = -7,64 + \frac{1904}{c(1,0294 + 0,0031 c) [\text{NH}_2]_{\text{0,1}}} \quad (3)$$

При выполнении условия одинаковой степени завершенности поликонденсации в точке гелеобразования при всех концентрациях олигомера², т. е. $[\text{NH}_2]/[\text{NH}_2]_r = \text{const}$ и одинакового состава исходного олигомера можно записать [3]

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \left(\frac{[\text{NH}_2]}{[\text{NH}_2]_r} \right)^{n-1} - 1 \right\} = k [\text{NH}_2]^{n-1} \cdot \tau_r, \quad (4)$$

откуда

$$\tau_r = \frac{A}{k [\text{NH}_2]^{n-1}}, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{1}{n-1} \left\{ \left(\frac{[\text{NH}_2]}{[\text{NH}_2]_r} \right)^{n-1} - 1 \right\} = \text{const} \quad (6)$$

и $[\text{NH}_2]_r$ — концентрация групп NH_2 в растворе в момент появления геля.

Как видно из уравнения (5), величина времени гелеобразования в растворах разных концентраций (в пределах 11—40%) обратно пропорциональна концентрации функциональных групп в степени, на единицу меньшей порядка исследуемого процесса n .

Наличие свободного члена ($B_0 = -7,64$) в модели (1) в отличие от модели (5), очевидно, отражает известный факт ускорения гелеобразования при концентрациях выше предельной, соответствующей началу быстрого гелеобразования, что часто наблюдается в высококонцентрированных вязких растворах олигомеров с функциональностью, равной трем и выше. В нашем случае предельная концентрация групп NH_2 составляет 0,64 моль/л или $c = 42,9$ мас. % (рис. 1, б).

Исключения B_0 , когда расчетная кривая выходит из начала координат, можно достичь лишь при описании экспериментальных данных моделью, соответствующей протеканию поликонденсации по четвертому порядку. Однако при переходе от второго порядка к третьему и четвертому наряду с уменьшением величины B_0 увеличивается кривизна аппроксимирующей зависимости. С учетом указанной выше предельной концентрации и плот-

¹ Здесь и ниже размерности коэффициентов в уравнениях опущены.

² В работе [5] показано, что гелеобразование наступает, когда доля растворимой части олигомера по отношению к исходному составляет ~ 50%.

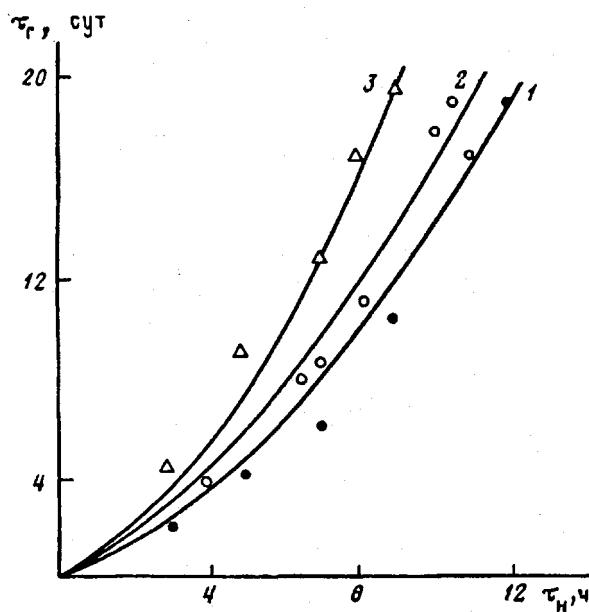


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования 40%-ных растворов ОМСАЛ от времени нагревания исходных 3%-ных растворов. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет по модели (8) для температур 45 (1), 50 (2) и 65° (3)

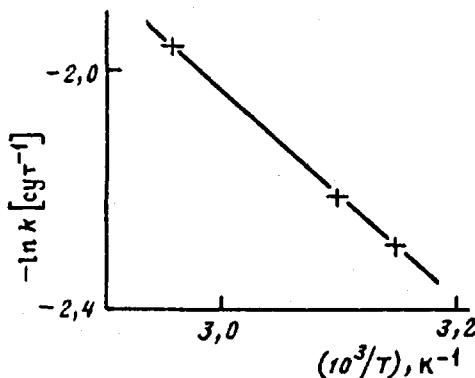


Рис. 3. Температурная зависимость констант скорости внутримолекулярной конденсации ОМССА в 3%-ных растворах

ности раствора при этой концентрации уравнение (3) после переноса оси ординат в точку предельной концентрации может быть преобразовано к виду

$$\tau_r = \frac{1904}{c(1,0294 + 0,0031 c) [\text{NH}_2]_{\infty}} - \frac{1904}{42,9 \cdot 1,162 [\text{NH}_2]_{\infty}} \quad (7)$$

Таким образом, существует сильная нелинейная зависимость времени гелеобразования τ_r от начальной концентрации олигомера c в растворе. Гелеобразование в концентрированных растворах олигометилциклоксилесквиазанов протекает за счет межмолекулярной гомофункциональной поликонденсации.

В связи с этим повышение стабильности концентрированных растворов ОМССА может быть достигнуто уменьшением содержания концевых групп

NH_2 , в олигомере, что может быть реализовано путем их внутримолекулярного взаимодействия с формированием фрагментов клетко-лестнично-подобного строения.

Дальнейшие исследования показали, что повышение стабильности растворов ОМССА может быть достигнуто предварительной выдержкой разбавленных растворов (концентрация до 5 мас. %) при повышенной температуре с последующим их упариванием до концентрации, пригодной для практического применения. При этом было установлено, что чем выше температура предварительного прогревания, тем выше достигаемый эффект стабилизации. В частности, после предварительного выдерживания 3%-ных растворов при 65° в течение 10 ч стабильность полученных из них 40%-ных растворов повышается с 0,2 до 23 суток.

Полученные зависимости времени гелеобразования концентрированных растворов олигомеров от времени нагревания разбавленных растворов τ_r при различных температурах $\tau_r = f(\tau_n)$ статистически эффективны и закономерно меняются с температурой прогревания. Для температур предварительного выдерживания 45, 50 и 65° найдены следующие зависимости (рис. 2, кривые 1—3 соответственно):

$$\tau_r^{45} = -7,64 + \frac{7,83}{e^{-0,102} \cdot \tau_n}, R_\phi^2 = 96,8 > R_{0,01}^2 = 83,2$$

$$\tau_r^{50} = -7,64 + \frac{7,83}{e^{-0,110} \cdot \tau_n}, R_\phi^2 = 97,0 > R_{0,01}^2 = 87,9$$

$$\tau_r^{65} = -7,64 + \frac{7,83}{e^{-0,140} \cdot \tau_n}, R_\phi^2 = 99,5 > R_{0,01}^2 = 83,7$$

Интересно, что для каждой температуры экспериментальные данные могут быть аппроксимированы уравнением общего вида (8)

$$\tau_r = -7,64 + b_2 x \quad (8)$$

$$\left(b_2 = \frac{11,9}{[\text{NH}_2]} \text{ и } x = \frac{1}{e^{-k\tau_n}} \right),$$

учитывающим, что исчерпывание функциональных групп при внутримолекулярной конденсации (циклизации) может быть описано уравнением первого порядка [3]

$$[\text{NH}_2]_n = [\text{NH}_2] \cdot e^{-k\tau_n} \quad (9)$$

($[\text{NH}_2]_n$ — содержание концевых групп в разбавленном растворе олигомера после прогревания раствора, моль/л), а межмолекулярная поликонденсация, протекающая в концентрированных растворах, описывается моделью типа (1).

Для внутримолекулярной конденсации ОМССА в 3%-ных растворах температурная зависимость констант скорости k в уравнении $x = 1/e^{-k\tau_n}$ (рис. 3) может быть представлена выражением

$$k = A e^{-\Delta E / RT} \quad (10)$$

с энергией активации $\Delta E = 14$ кДж/моль. Низкое значение температурного параметра отражает наличие лимитирующей стадии при циклизации, обусловленной либо энергией конформационного поворота цепей [Si — NH — Si] для необходимой внутримолекулярной ориентации реагирующих концевых групп [6], либо эффектами специфической сolvатации [7].

Для 40%-ных растворов ОМССА, полученных из предварительно прогретых 3%-ных растворов (рис. 2) из уравнения (8) с учетом формулы (10) имеем

$$\tau_r = -7,64 + \frac{7,8316}{\exp \left[-22,38 \cdot \exp \left(-\frac{14000}{RT} \right) \tau_n \right]} \\ R_\phi^2 = 97,9 > R_{0,01}^2 (22) = 44,2 \quad (11)$$

Учитывая изложенное и принимая во внимание зависимости (7) и (11), конечную модель, описывающую взаимосвязь стабильности растворов ОМССА различных концентраций c от времени τ_n и температуры T_n стабилизации, можно представить в виде

$$\tau_r = -7,64 + \frac{1904}{c (1,0294 + 0,0031 c) [\text{NH}_2]_m \cdot \exp \left[-22,38 \exp \left(-\frac{14000}{RT} \right) \tau_n \right]}$$

Таким образом, найдена эмпирическая модель, описывающая зависимость времени гелеобразования низкомолекулярных олигометилсилесквиазанов от концентрации их в растворе, содержания аминогрупп в исходном олигомере, температуры и времени нагревания исходного 3%-ного раствора для осуществления преимущественно внутримолекулярной конденсации указанных функциональных групп и повышения тем самым стабильности олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burns G. T., Angelotti T. P. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 2609.
2. Доброва С. И., Дьяченко Б. И., Деев В. Б., Рыбалько В. П., Киреев В. В. А. с. 1609794 СССР. 1990.
3. Эмануэль Н. М., Кнорре Т. Д. Курс химической кинетики. М., 1974.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 76.
5. Айлер Р. К. Химия кремнезема. М., 1982.
6. Справочник химика. Т. 1. М., 1964. С. 376.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
09. 12. 91

S. I. Dobrova, V. V. Kireev, B. I. D'yachenko,
A. V. Brind, O. V. Lychkovskaya, V. P. Rybalko

FEATURES OF POLYCONDENSATION OF OLIGOAMINOMETHYLSILSESQUIAZANES IN SOLUTION

Summary

The processes proceeding in oligoaminomethylsilsesquiazanes (OAMSSA) solutions under keeping have been studied. The model describing the dependence of stability of solutions of low-molecular OAMSSA on their concentration in solution, on the content of amino groups in the initial oligomer and on temperature is proposed.