

УДК 541.64.547.245

## СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ<sup>1</sup>

© 2004 г. Н. А. Попова\*, Н. Н. Молоткова\*\*, М. Г. Кузнецова\*,

Т. В. Кириллова, А. М. Цирлин\*, Л. Л. Борисенко\*

\*Федеральное государственное унитарное предприятие

“Государственный научно-исследовательский институт химии  
и технологии элементоорганических соединений”

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

\*\*Открытое Акционерное общество

“Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова”

111024 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 08.01.2003 г.

Принята в печать 04.12.2003 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований по получению многокомпонентных форкерамических полимеров аммонолизом и реакцией с этилендиамином хлорсодержащих полититано- и полицирконкарбосиланов. Разработаны методы синтеза безгалоидных поликарбосиланов с содержанием металлов до 6% и азота более 4%. Методами спектроскопии ИК-Фурье и ЯМР <sup>1</sup>Н, <sup>13</sup>С, <sup>29</sup>Si изучены состав и строение полимеров в зависимости от типа исходного полиметаллокарбосилана и природы используемого азотсодержащего реагента. Предложен метод бескислородного отверждения волокон из полиметаллокарбосиланов.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди множества новых классов форкерамических полимеров, используемых для получения высокопрочной жаростойкой керамики, наиболее перспективными являются элементоорганические полимеры. В качестве SiC-образующих высокомолекулярных соединений в настоящее время широкое применение находят поликарбосиланы (ПКС) различной структуры. В связи с повышением требований к прочностным и термическим характеристикам современной конструкционной керамики особое развитие получают направления по синтезу многокомпонентных ПКС, модифицированных как тугоплавкими металлами, так и легкими элементами, такими как B, N, Al и т.д. [1, 2]. Введение этих элементов в состав макромолекул в виде атомов или наночастиц позволяет формировать стабильную мелкокристаллическую структуру, что существенно повышает жаропрочность конечной керамики, а также способствует снижению удельного веса и

улучшению смачиваемости при использовании модифицированных ПКС в качестве компонентов композиционных материалов (матриц, волокон, межфазных покрытий).

Повышение жаропрочности керамики достигается также путем исключения из состава ПКС кислорода с целью предотвращения образования кристобаллитов двуокиси кремния, которые нарушают однородность мелкозернистой β-SiC-структуры. Наиболее простой и распространенный способ отверждения ПКС заключается в окислении групп ≡Si—H, что приводит к образованию ≡Si—O—Si≡ межмолекулярных сшивок и является одной из основных причин попадания кислорода в состав керамической фазы [3]. Поэтому проблема разработки методов сшивки ПКС без введения дополнительного кислорода наряду с задачей получения многокомпонентной стабилизированной керамики на основе SiC является в настоящее время наиболее актуальной.

Ранее нами был разработан способ получения полиметаллокарбосиланов с атомами или наночастицами титана и циркония [4, 5]. Метод основан на высокотемпературном взаимодействии разбавленных растворов галогенидов Ti и Zr или их смешанных циклопентадиенильных комплекс-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33295).

E-mail: alexnina24@mtu-net.ru (Попова Нина Александровна).

сов с олигосилакарбосиленом, содержащим в основной цепи как полисилановые ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ), так и карбосилановые ( $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ ) структурные единицы. Олигосилакарбосилен – промежуточный продукт термической перегруппировки полидиметилсилана  $[-(\text{SiMe}_2)_n-]$  ( $n > 30$ ) в поликарбосилен. Нами было установлено, что используемые металлосодержащие соединения являются эффективными катализаторами данной реакции, поскольку позволяют на порядок сократить время завершения полисилан-карбосиленовой перегруппировки и формирования разветвленного ПКС по сравнению с термической конверсией полидиметилсилана в ПКС, проводимой в отсутствие металлосодержащего соединения [6]. Помимо проявления каталитической активности хлорпроизводные титана и циркония вступают во взаимодействие с кремнийорганической матрицей с образованием устойчивых металлосодержащих ПКС. При исследовании этой реакции методом ЯГР с использованием в качестве модельного металлосодержащего соединения пентакарбонила железа нами было показано [7], что в результате термодеструкции последнего и взаимодействия с реакционной массой атомы железа стабилизируются в полимерной матрице как в виде суперпарамагнитных частиц  $\text{Fe}^0$  размером около 1 нм, так и в виде внутриполимерных координационных соединений, где роль лигандов выполняют фрагменты макромолекул ПКС. На основании полученных ранее результатов исследований полититано- и полицирконокарбосиленов (ПТКС и ПЦКС) методами X-ray RED и EXAFS [7, 8] и с учетом имеющихся данных по синтезу металлонаполненных полимеров типа “класпол” [9] нами было обосновано наличие в ПТКС и ПЦКС металлических кластеров и комплексных структур с участием Ti и Zr.

К существенным недостаткам синтезируемых полиметаллокарбосиленов относится присутствие в полимерах атомов галогенов, содержание которых возрастает с увеличением степени легирования ПКС металлами, а также понижение, в ряде случаев, доли активных групп  $\equiv\text{Si}-\text{H}$ , необходимых для отверждения полимеров в процессе превращения в керамику.

Цель настоящего исследования – более детальное изучение реакций олигосилакарбосиленов с хлоридами и смешанными циклопентадиенильными производными титана и циркония, а

также анализ возможности синтеза безгалоидных ПМКС, способных к образованию межмолекулярных сшивок без участия кислорода. Представленный в настоящей публикации материал является начальным этапом решения поставленной задачи и посвящен разработке методов замещения нежелательных атомов галогена азотсодержащими группами, исследованию характера протекающих реакций, а также химических и физических свойств синтезированных N-производных полиметаллокарбосиленов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных олигосилакарбосиленов использовали олигомерную смесь продуктов общей формулы  $[(-\text{SiMe}_2)_a(-\text{SiHMe}-\text{CH}_2)_b]_c$  ( $M \sim 600-900$ ), полученную пиролитической перегруппировкой полидиметилсилана при 350–380°C.

Хлорсодержащие полиметаллокарбосилены получали по описанной ранее методике [5] путем капельного добавления разбавленных растворов  $\text{TiCl}_4$  и  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  к расплаву олигосилакарбосиленов при 270–350°C. Для дальнейших исследований использовали образцы полититанокарбосилена (ПТКС-Cl) полицирконокарбосилена (ПЦКС-Cl) с содержанием 1.0 мас. % Ti и 8.7 мас. % Cl, 5.8 мас.% Zr и 2.7 мас. % Cl соответственно (табл. 1).

Модельный образец ПЦКС-Cl с высоким содержанием циркония (18 мас. %) синтезировали взаимодействием олигосилакарбосиленана и бис-(циклопентадиенил)дихлорида циркония. Поскольку исходные соединения, промежуточные продукты синтеза и конечные полимеры не устойчивы на воздухе, синтез и выделение проводили в среде осуженного аргона. Растворители кипятили над бензофеноном с натрием и перегоняли непосредственно перед использованием.

В качестве азотсодержащих реагентов применяли  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Реакцию с аммиаком осуществляли двумя способами: барботированием газообразного  $\text{NH}_3$  через раствор полиметаллокарбосиленана в ТГФ при 0°C с последующим кипчением раствора для разложения комплекса ТГФ с  $\text{NH}_3$ , и также обработкой полиметаллокарбосиленана сжиженным аммиаком при -33°C с дальнейшей выдержкой при повышенной температуре. Для проведения реакций с этилендиамином к раствору полиметаллокарбосиленана при по-

Таблица 1. Основные полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах ПКС

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение
2955	Сильная	$\nu_{\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3)}$	1350	Слабая	$\delta_{\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}}$
2925	Средняя	$\nu_{\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2)}$	1250	Сильная	$\delta_{\text{Si}-\text{CH}_3}$
2888	Сильная	$\nu_{\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3)}$	1020	»	$\delta_{\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}}$
2100	»	$\nu_{\text{Si}-\text{H}}$	830	»	$\nu_{\text{Si}-\text{CH}_3}$
1600	Средняя	$\nu_{\text{N}-\text{H}(\text{NH}_3^+)}$	460	Средняя	$\delta_{\text{Si}-\text{Cl}}$
1406	»	$\delta_{\text{Si}-\text{CH}_3}$			

вышенной температуре и перемешивании прикапывали раствор этилендиамина. Образующиеся в результате синтезов осадки аммониевых солей отфильтровывали на закрытом фильтре Шота, растворитель отгоняли при атмосферном давлении, полимеры выделяли отгонкой под вакуумом при остаточном давлении 1 мм рт.ст. и температуре в парах 200–280°C.

Волокна  $d = 15\text{--}20$  мкм, отформованные из ПЦКС-Cl подвергали медленному ступенчатому нагреванию в среде газообразного осущенного аммиака при повышении температуры от 50 до 300°C с шагом 20°C с выдержкой на каждой ступени в течение 2 ч. Параллельно в тех же условиях испытывали пучки волокон, полученных формированием ПКС, не содержащего хлора. Температуру размягчения образцов контролировали на каждой ступени.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре "Perkin-Elmer-1710", образцы готовили в виде пленок из раствора гептана на окошках KBr или в виде таблеток, прессованных с KBr. Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  полимеров измеряли на спектрометре AM-360 фирмы "Bruker". В качестве растворителя использовали дейтеробензол. Химические сдвиги приведены относительно ТМС.

Количество атомов водорода, связанных с атомами кремния в полиметаллокарбосиланах определяли методом бромирования по разработанной ранее методике [10]. Содержание азота находили по методу Кельдаля гидролитическим расщеплением образца в кислой среде до образования аммиака с последующим кулонометрическим титрованием гипобромитом [11]. Определение количества хлора в полиметаллокарбосиланах так-

же основано на гидролитическом отщеплении и последующем кулонометрическом титровании электрогенерированным серебром [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Изучение особенностей взаимодействия олигосилакарбосиланов с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ и $\text{MCl}_4$

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов ПЦКС, полученных взаимодействием олигосилакарбосиланов с  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ , содержащих 2 и 18% циркония. На рис. 1 (спектр 2) помимо полос, характерных для валентных колебаний связей C–H в  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группах поликарбосилана наблюдается появление ряда новых полос поглощения, также относящихся к валентным ( $\nu = 2920 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационным ( $\delta = 1460$  и  $1320 \text{ см}^{-1}$ ) колебаниям связей C–H. Присутствие данных полос поглощения

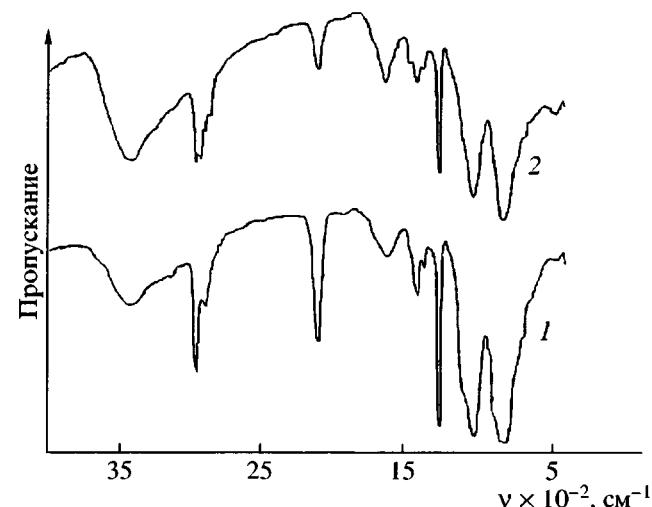
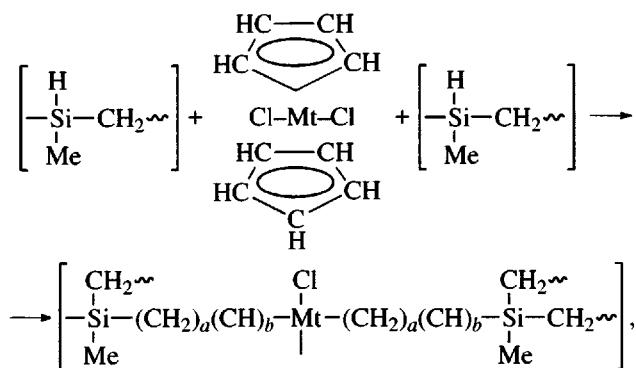


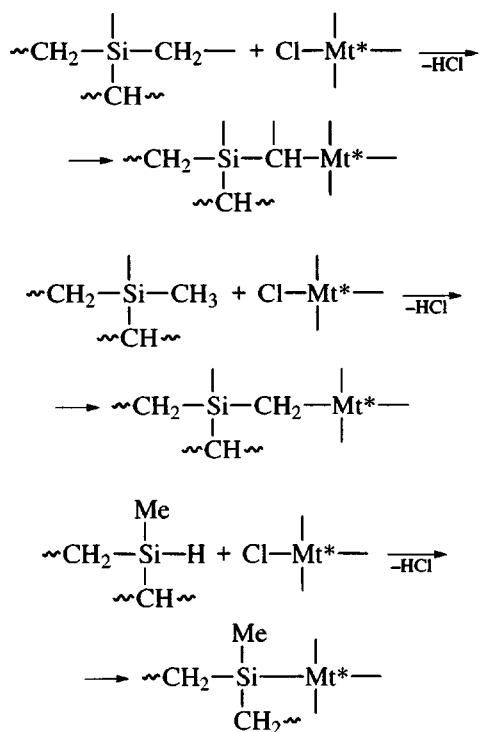
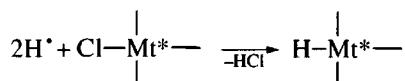
Рис. 1. ИК-спектры полимеров циркония, содержащих 2 (1) и 18% Zr (2).

свидетельствует о появлении в составе основного каркаса макромолекул поликарбосилана [~Si—CH<sub>2</sub>—Si—CH~] новых фрагментов, включающих последовательно соединенные группы CH или CH<sub>2</sub>. Полученные спектральные данные указывают на то, что в условиях высокотемпературной реакции помимо термической диссоциации, приводящей к полному отщеплению от металлокомплексообразователя циклопентадиенильных радикалов, имеет место раскрытие цикла, взаимодействие с водородными радикалами, образующимися в превращении полисилан —> поликарбосилан, и внедрение алифатической составляющей в структуру кремнийорганической матрицы. Определить, входят ли в состав органических мостиков атомы металлов, пока не представляется возможным. Наиболее вероятным местом присоединения продуктов дециклизации в ПКС-матрице является активная группа Si—H, хотя возможно участие в образовании межмолекулярных связей и групп CH<sub>2</sub> и CH.



где Mt = Ti, Zr. Подобные реакции, по-видимому, имеют место при синтезе ПЦКС-Cl с меньшим содержанием циркония (рис. 1, спектр 1), но подтвердить это спектральными методами не представляется возможным из-за низкой интенсивности колебаний полос связей C—H.

При синтезе хлорсодержащих полиметаллокарбосиланов с использованием хлоридов металлов и их смешанных комплексов на выходе из системы мы обнаружили выделение газообразного HCl, что указывает на восстановление групп Mt—Cl в восстановительной реакционной среде с участием как радикалов H<sup>·</sup> так и метильных (метиленовых), а также гидридсилильных групп:



Однако эти реакции идут не до конца, поскольку по данным элементного анализа хлор остается в синтезированных полимерах (табл. 2), что, видимо, связано с пространственными затруднениями. Так, в образце ПТКС-Cl (опыт 1) массовая доля хлора достигает более 8%.

В спектре ЯМР <sup>29</sup>Si образца олигосилакарбосилана (рис. 2а) наблюдаются сигналы, характерные для карбосилановой структуры и обусловленные резонансом атомов кремния, связанных с четырьмя атомами углерода (SiC<sub>4</sub>, δ = 0.2–0.3 м.д.), и атомов кремния, находящихся в окружении одного атома водорода и трех атомов углерода (HSiC<sub>3</sub>, δ ≈ -16 м.д.). Кроме того, имеются сигналы в области -41... -42 м.д., свидетельствующие о наличии полисилановых фрагментов (SiSiC<sub>3</sub> или SiSiC<sub>2</sub>H).

В спектре ЯМР <sup>29</sup>Si образца ПТКС-Cl (рис. 2б) помимо сигналов карбосилана обнаружен новый сигнал в области +27 м.д., по величине интегральной интенсивности сопоставимый с сигналами основных фрагментов полимера. С наибольшей степенью достоверности появление нового сигнала может объясняться образованием групп Si—Cl в составе структурных звеньев C<sub>3</sub>SiCl или C<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Полученные спектры демонстрируют также полное исчезновение в ПТКС-Cl полисилановых звеньев, входящих в структуру исходного олигосила-

Таблица 2. Условия синтеза, элементный состав и температура стеклования полиметаллокарбосиланов

Опыт, №	Поликарбосиланы	Условия синтеза			Элементный состав, %				$T_c$ , °C
		аминирующий агент	температура, °C	время, ч	Cl	N	металл	H в группе Si-H	
1	ПТКС-Cl*	-	275	8	8.7	-	~1 (Ti)	0.57	200
2	ПТКС-N	NH <sub>3</sub> (газ)	0; 66	2; 3	2.4	3.3	~1 (Ti)	-***	>300
3	ПЦКС-Cl**	-	275	21	2.7	-	5.8 (Zr)	0.62	180
4	ПЦКС-N-I	NH <sub>3</sub> (газ)	0; 66	2; 2.5	1.7	1.8	5.6 (Zr)	0.63	220
5	ПЦКС-N-II	NH <sub>3</sub> (газ)	0; 66	2; 3.5	0.33	3.35	5.8 (Zr)	0.62	255
6	ПЦКС-N-III	NH <sub>3</sub> (жидкость)	-33; 66	2.5; 3	0.18	4.24	5.5 (Zr)	0.61	270
7	ПЦКС-N-IV	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (5%)	275	2.5	0.95	3.67	5.3 (Zr)	0.67	195
8	ПЦКС-N-V	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (2%)	275	5.5	1.74	0.88	5.4 (Zr)	0.66	145

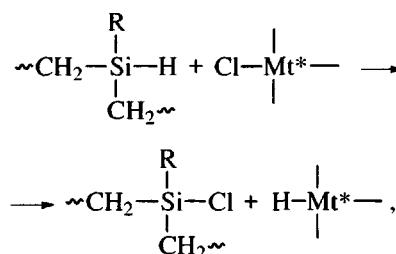
\* Синтезирован с использованием TiCl<sub>4</sub> и \*\* Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

\*\*\* В связи с нерастворимостью образца количество групп Si-H не определено.

карбосилана, что указывает на завершение внутримолекулярной перегруппировки. Некоторое увеличение содержания окисленных фрагментов  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  (сигналы в области 6.5 м.д.) можно объяснить сверхчувствительностью полиметаллокарбосиланов к следовому количеству кислорода.

В ИК-спектре того же образца (рис. 3) появляется новая полоса поглощения в области 460–480 см<sup>-1</sup>, отсутствующая в образце исходного олигомера (рис. 3, спектр 1), которая, по всей вероятности, обусловлена валентными колебаниями связей Si-Cl [13] (табл. 1). В спектре ПТКС-Cl также заметно уменьшается интенсивность полосы поглощения 2100 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний связи Si-H.

Полученные результаты однозначно указывают на появление в составе ПМКС-Cl новых групп  $\equiv\text{SiCl}$  ( $=\text{SiCl}_2$ ), что, вероятно, является результатом обменной реакции между атомами металлов и атомами кремния



где R = CH<sub>3</sub> или H.

### Взаимодействие хлорсодержащих полиметаллокарбосиланов с аммиаком

Как видно из табл. 2 и 3, обработка аммиаком позволяет полностью вывести галоген из состава полиметаллокарбосилана или существенно снизить его содержание.

В результате аммонолиза ПТКС-Cl, даже в условиях высокой степени закапсулированности хлорсодержащих фрагментов (табл. 2, опыт 1), возможно уменьшение количества хлора в полимере практически в 4 раза (опыт 2). Удаление хлора сопровождается внедрением азота в структуру полимера. В качестве побочного продукта в данной реакции был выделен хлористый аммоний. К особенностям полученных ПТКС-N (см., например, табл. 2, опыт 2) относятся их слабая растворимость, неспособность переходить в состояние расплава и формоваться в волокна, что свидетельствует об образовании высокоразвитой полимерной сетки.

Ограниченнная растворимость ПТКС-N в органических растворителях не позволяет получить качественный спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (рис. 2в), однако очевидно исчезновение сигнала с хим. сдвигом в области +27 м.д. и соответственно преобразование групп  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ . Полученный спектр не позволяет также сделать какие-либо однозначные заключения о формировании в ПТКС-N связей Si-N в составе фрагментов  $\equiv\text{Si}-\text{NH}-$  или  $\equiv\text{Si}-\text{N}=$ . В то же время в области -22 м.д. мы наблюдаем новый сигнал, указывающий на наличие новых

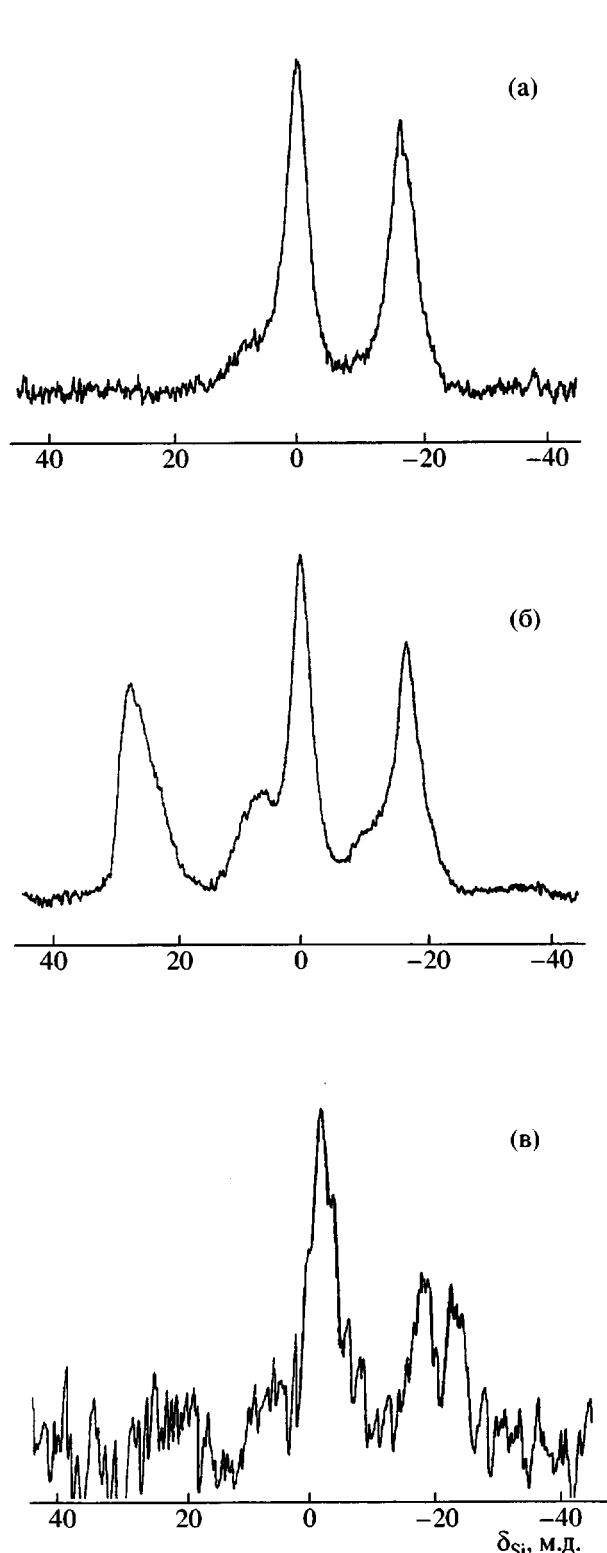


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигосилакарбосиленов (а), ПТКС-Cl (б) и ПТКС-N (в).

$\equiv\text{Si}-\text{H}$ -содержащих структур. Для идентификации состава этих структур в качестве модельного соединения нами был использован гидридполисилен-

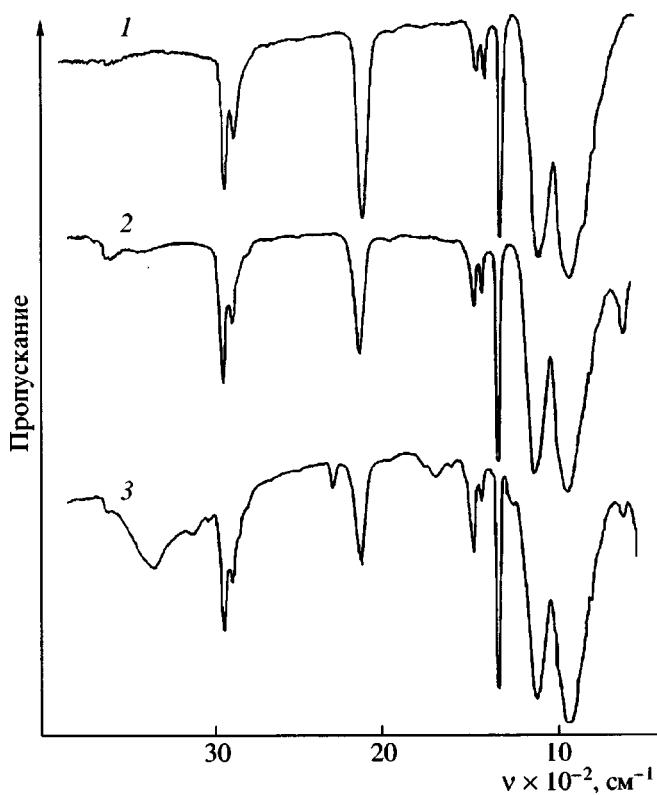


Рис. 3. ИК-спектры олигосилакарбосиленов (1), ПТКС-Cl (2) и ПТКС-N (3).

зан  $[(-\text{SiH}-\text{NH}-)_a(\text{SiR}^1-\text{NH}-)_b(\text{SiR}^2-\text{NH}-)_c]$  линейно-циклического строения. Сигналы, относящиеся к группам  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  в спектре этого полимера, смещены в более сильное поле (-18...-24 м.д.) по сравнению с гидридполисиленами (-15...-16 м.д.), что является косвенным подтверждением образования в структуре ПТКС-N звеньев [-HNSiH-]. Отмечено также уменьшение интегральной интенсивности сигналов фрагментов  $\text{HSiC}_3$  по отношению к фрагментам  $\text{SiC}_4$ , что указывает на возможность участия в реакциях гидридысильных групп.

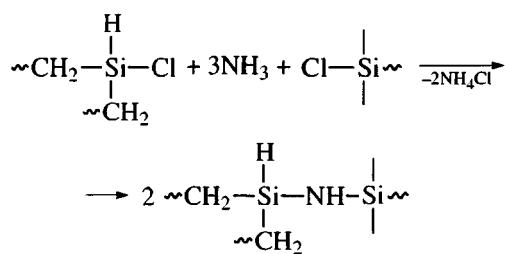
Как видно из рис. 3 и табл. 3, полоса, характеризующая колебания связей Si-Cl ( $\nu = 480 \text{ cm}^{-1}$ ) в ИК-спектре ПТКС-N, уменьшается в несколько раз, что хорошо согласуется с данными спектров ЯМР и элементного анализа. Одновременно в спектре ПТКС-N появляется новая полоса  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , которую можно однозначно отнести к деформационным колебаниям связей N-H групп  $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$ . Особенности спектральных характеристик фрагментов, включающих группы  $\equiv\text{Si}-\text{H}$ , обнаруженные методом ЯМР, проявляются и в ИК-спект-

Таблица 3. Относительное содержание различных групп в полиметаллокарбосиланах

Характеристическое отнесение*	Отнесение	Олигосиликарбосилан	ПТКС-Cl	ПТКС-N	ПЦКС-Cl	ПЦКС-N-I	ПЦКС-N-II	ПЦКС-N-III
$D_{2100}/D_{2950}$	Si-H	1.51	0.73	0.53	0.82	0.72	0.84	0.81
$D_{1406}/D_{2950}$	Si-CH <sub>3</sub>	0.27	0.38	0.42	0.31	0.38	0.47	0.63
$D_{1350}/D_{2950}$	Si-CH <sub>2</sub> Si	0.31	0.28	0.19	0.22	0.23	0.17	0.17
$D_{480}/D_{2950}$	Si-Cl	-	0.51	0.23	-	0.14	-	-

\* При расчете относительных интенсивностей характеристических полос в качестве внутреннего стандарта принята полоса 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

рах. Известно [14, 15], что положение полосы Si-H определяется составом и строением кремнийорганических соединений и может колебаться в области 2000–2300  $\text{cm}^{-1}$ , причем ее частота возрастает с увеличением степени замещения и способности заместителей к индукционному эффекту. В ИК-спектрах ПТКС-N помимо традиционной, характерной для исследуемых ПКС полосы с частотой 2100  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3), мы наблюдали появление новой, более слабой по интенсивности полосы с частотой колебаний 2260  $\text{cm}^{-1}$ , которая также относится к валентным колебаниям группы Si-H. Очевидно, что обнаруженное смещение обусловлено изменением природы заместителей при атоме кремния в группах =SiHCl и связано с появлением азота в составе ПТКС-N. Поскольку в ИК-спектре модельного гидридполисилазана гидридсилильные звенья характеризуются полосой в более высокочастотной области ( $\nu_{\text{SiH}} = 2130 \text{ cm}^{-1}$ ), смещение в спектре ПТКС-N является подтверждением данных ЯМР о формировании новых гидридполисилазановых фрагментов  $[-\text{HSiNH}-]$ .

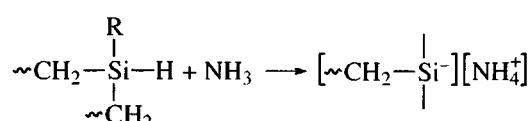


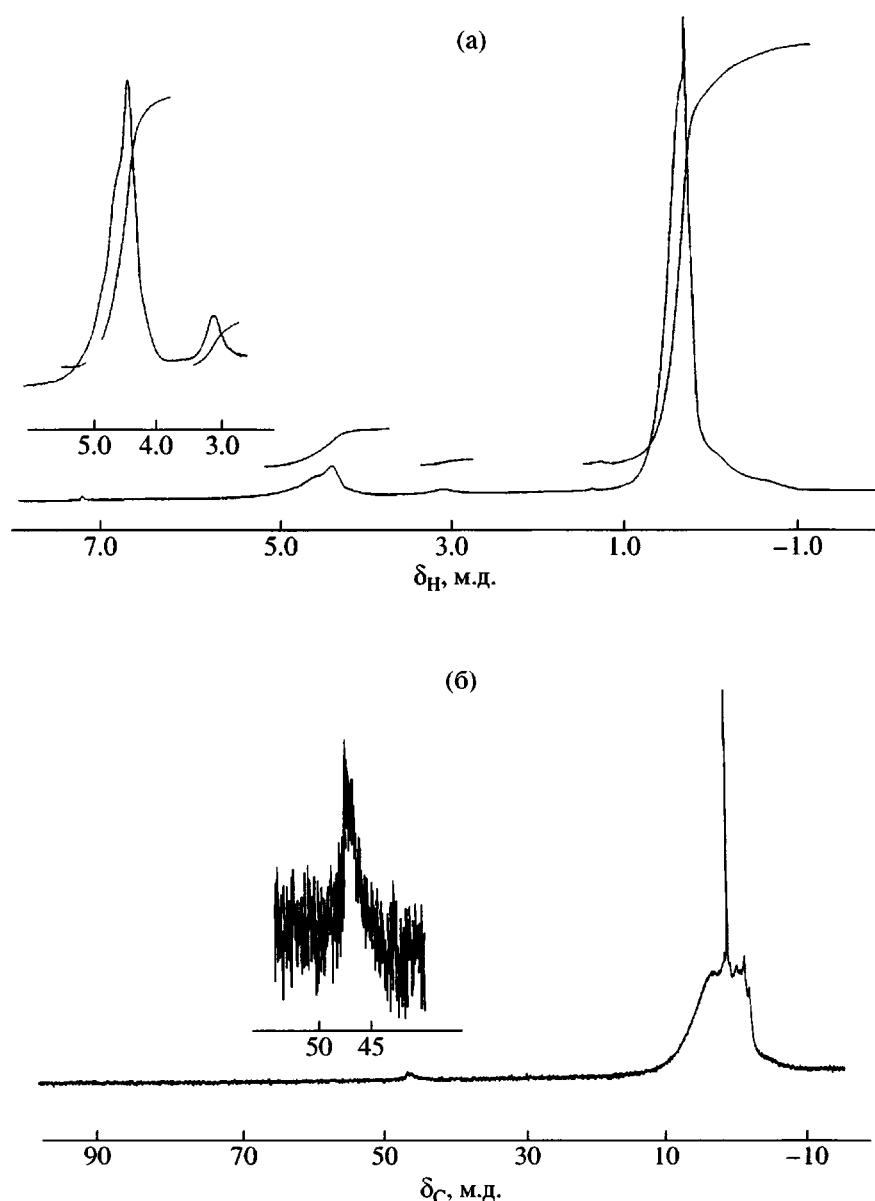
В образце ПТКС-N наблюдалось также существенное уменьшение относительного содержания групп ≡Si-H по сравнению с образцом ПТКС-Cl, что коррелирует с данными ЯМР и указывает на

участие гидридных атомов в протекающих процессах (табл. 3, рис. 3).

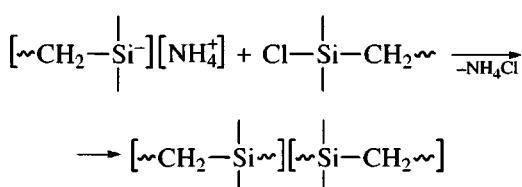
Оптимизация условий замещения атомов хлора в ПЦКС-Cl (табл. 2, опыты 3–6), позволяет понизить содержание Cl в ПЦКС-N до 0.33 мас. % (опыт 5). При проведении реакции в жидким аммиаке можно добиться полного удаления хлора (опыт 6). Все синтезированные полимеры сохраняли способность переходить в жидкое состояние и формоваться в тонкие нити.

Строение ПЦКС-N существенно отличалось от строения ПТКС-N. В ИК-спектре ПЦКС-N присутствуют новые полосы в области 3000  $\text{cm}^{-1}$ , а также характеристические полосы деформационных колебаний связей N-H в ионе  $\text{NH}_4^+$  (1500 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Одновременно в образце ПЦКС-N увеличивалась интенсивность колебаний полосы 1400  $\text{cm}^{-1}$ , что дополнительно свидетельствует о появлении аммониевых комплексов. Исчезновение полосы  $\nu = 480 \text{ cm}^{-1}$  указывает на нейтрализацию групп Si-Cl и совпадает с результатами элементного анализа. Обнаруженные отличия в строении ПЦКС-N и ПТКС-N мы объясняем присутствием в исходном ПЦКС-Cl в большом количестве функциональных групп ≡Si-H; это сказывается на особенностях протекания аммонолиза через образование промежуточных аммониевых комплексов, участвующих в последующей конденсации:

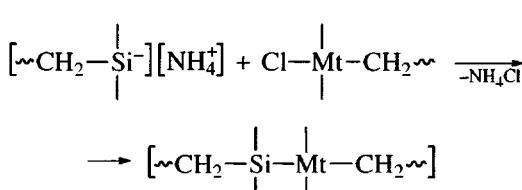




**Рис. 4.** ПМР- (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектр ПЦКС-Н-IV (б).



Образование солей аммония или аммониевых комплексов можно также объяснить присутствием циркония в качестве металла-комплексообразователя, способного формировать комплексные и сольватные структуры.



#### *Взаимодействие хлорсодержащих полиметаллокарбосиланов с этилендиамином*

Реакция ПЦКС-Сl с этилендиамином, проводимая в растворе, также приводит к снижению содержания хлора в ПЦКС, хотя полностью вывести галоидные заместители из состава поли-

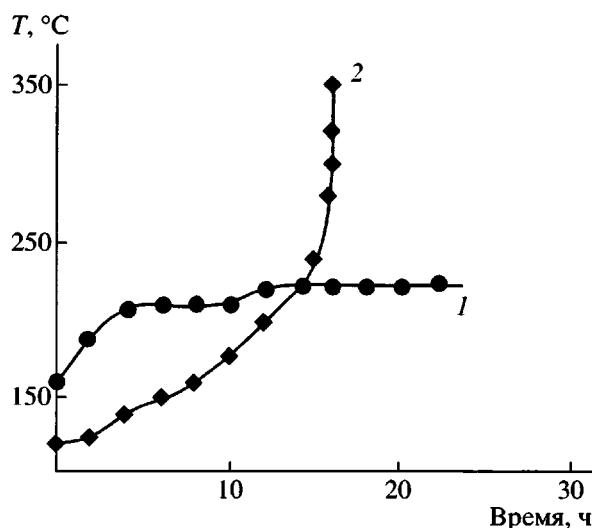


Рис. 5. Временная зависимость температуры размягчения волокон из поликарбосилана (1) и полицирконокарбосилана (2).

мерных продуктов не удалось (табл. 2, опыты 7, 8). Температура стеклования синтезированных полимеров составляет 145–195°C, что свидетельствует о большей гибкости цепей макромолекул в образцах ПЦКС-N-IV и ПЦКС-N-V по сравнению с ПЦКС-N-I–ПЦКС-N-III).

Сохранение во всех ПЦКС-N дефицитных гидридсилильных групп на достаточно высоком уровне (табл. 2), указывает на то, что реакция дегидридоконденсации  $\equiv\text{SiH}$  и  $-\text{NH}_2$  не является определяющей.

В ПМР-спектре ПЦКС-N-IV (рис. 4а) помимо сигналов, характерных для традиционного ПКС ( $\delta_{\text{C}-\text{H}} = 0.27$  м.д.,  $\delta_{\text{Si}-\text{H}} \sim 4.6$  м.д.) появляется широкий сигнал при  $\sim 3.1$  м.д., который можно отнести к протонам фрагмента  $-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ . Одновременно в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 4б) кроме широкого сигнала в области  $-7\dots+10$  м.д., соответствующего атомам углерода групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  при кремнии, наблюдается широкий сигнал в области 46 м.д., который можно отнести к группам  $\text{CH}_2$ , связанным с атомами азота. Полученные спектральные данные свидетельствуют о встраивании фрагментов этилендиамина в структуру ПЦКС, однако для более ясного понимания характера протекающих реакций требуется проведение дополнительных исследований.

Установленные особенности взаимодействия гидрированных и хлорированных полиметалло-

карбосиланов с аммиаком были использованы для выяснения возможности проведения бескислородного отверждения волокон, полученных формированием расплавов полимеров. Как следует из рис. 5, температура размягчения волокон, отформованных из немодифицированного ПКС и прогретых в течение 4 ч в атмосфере осущененного аммиака, повышается от 160 до 210°C. Дальнейшее прогревание не приводит к сшивке ПКС. Даже после выдержки при 200°C в течение 25 ч волокна не теряют способность оплавляться, причем температура размягчения остается на уровне не более 220°C. Ступенчатое прогревание в тех же условиях волокон, полученных формированием хлорированного ПЦКС-Cl (рис. 5) позволяет даже при наличии небольшого количества (до 2.7 мас. %) хлора в полимере получить нерастворимые сшитые волокна, способные подвергаться дальнейшему пиролизу с сохранением заданной формы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C. // Mater. Sci. Eng. 2000. V26. P.97.
2. Riedel R., Bill J., Kinzle B. // Appl. Organomet. Chem. 1996. V. 10. P.241.
3. Hasegawa Y., Okamura K. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 321.
4. Gubin S.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Kriventsov V.V., Zyuzin D.A., Popova N.A., Florina E.K., Tsirlin A.M. // Mendeleev. Commun. 1999. P. 59
5. Губин С.П., Цирлин А.М., Попова Н.А., Флорина Е.К., Мороз Э.М. // Неорганич. материалы. 2001. Т. 37. № 11. С. 1317.
6. Попова Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГНИИХТЭОС, 1992.
7. Губин С.П., Козинкин А.В., Афанасов М.И., Попова Н.А., Цирлин А.М. // Неорганич. материалы. 1999. Т. 35. № 2. С. 237.
8. Tsirlin A.M., Shcherbakova G.I., Florina E.K., Popova N.A., Gubin S.P., Moroz E.M., Riedel R., Kroke E., Steen M. // J. Eur. Cer. Soc. 2002. V. 22. P. 2577.
9. Кособудский И.Д., Кашина Л.В., Губин С.П., Петраковский Г.А., Пискорский В.П., Свирская Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 689.
10. Терентьев А.П., Бондаревская Е.Н., Кириллова Т.В. // Завод. лаб. 1967. Т. 33. № 2. С. 156.

11. Бондаревская Е.Б., Кириллова Т.В., Буянова Е.В., Саковец О.П. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 4. С. 755.
12. Кириллова Т.В., Трохаченкова О.П., Тарасянц Р.Р., Черных С.М. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 1. С. 159.
13. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.

## Synthesis of Nitrogen-Containing Polycarbosilanes

**N. A. Popova\*, N. N. Molotkova\*\*, M. G. Kuznetsova\*, T. V. Kirillova,  
A. M. Tsirlin\*, and L. L. Borisenko\***

\*Federal State Unitary Enterprise,  
State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

\*\*Join-Stock Company,  
Petrov Research Plastics Institute,  
Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia

**Abstract**—Multicomponent preceramic polymers were prepared by reaction of chloro-containing polytitano- and polyzirconocarbosilanes with ammonia or ethylenediamine. Methods of preparing halide-free polycarbosilanes containing up to 6% metals and more than 4% nitrogen were developed. Polymer composition and structure as dependent on the type of the parent polymetallocarbosilane and the nature of the nitrogen-containing reagent used were studied by FTIR and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{29}\text{Si}$  spectroscopy. A method of oxygenless curing of fibers based on polymetallocarbosilanes was proposed.