

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСИЛИЛКАРБОДИИМИДОВ

© 2007 г. А. Б. Колесникова, М. Ю. Митрофанов,
Е. А. Грузинова, А. М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.10.2006 г.
Принята в печать 23.03.2007 г.

Изучены условия синтеза линейных полисилилкарбодиимидов на основе *бис*-(триметилсилил)карбодиимида. Разработан метод синтеза новых силилкарбодиимидосилазановых полимеров поликонденсацией *бис*-(триметилсилил)карбодиимида с метилфенилдихлорсиланом и циклосилазанами. Наибольшая ММ полимера, определенная методом ГПХ, достигала 10000. Строение полисилилкарбодиимидосилазанов подтверждено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹Н. Силазановые звенья встраивались в цепи полимеров в виде линейных и напряженных циклодисилазановых фрагментов. Методом ТГА показано, что силазановые фрагменты уменьшают потери массы новых полимеров при термодеструкции.

Кремнийорганические карбодиимиды успешно применяют в качестве соединений-предшественников трехкомпонентных керамических материалов. Благодаря строению основной цепи полисилилкарбодиимидов соотношение азота и кремния в них близко к двум, что позволяет получать обогащенную азотом керамику не только в среде амиака, но и при пиролизе в инертной атмосфере.

К настоящему времени относительно хорошо изучены предкерамические свойства разветвленных полисилилкарбодиимидов. На завершающей стадии синтеза такие полимеры, как правило, образуют сшитые нерастворимые продукты [1, 2]. Линейные полисилилкарбодиимиды изучены значительно меньше. Отмечают высокую термостойкость полидиорганосилилкарбодиимидов, способность выдерживать электронный удар [3, 4]. Однако систематические исследования процессов их термодеструкции отсутствуют.

Другой широко распространенной группой прекурсоров керамики на основе карбида и нитрида кремния являются полиорганосилазаны [5, 6], получаемые в различных поликонденсационных процессах. И в этом случае основные успехи связаны с синтезом разветвленных или полициклических продуктов [7]. Что же касается линей-

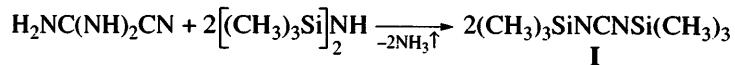
ных полимеров этого типа, то, несмотря на многочисленные попытки, получить относительно высокомолекулярные продукты удалось лишь полимеризацией с раскрытием дисилазановых циклов [8–10]. Поликонденсационные методы синтеза линейных кремнийазоторганических полимеров из-за большой склонности к циклизации подобных систем оказались малоэффективными. Развитие химии кремнийсодержащих карбодиимидов, содержащих в структуре молекул жесткий карбодиимидный фрагмент [11], позволяет более оптимистично оценить возможности использования поликонденсационных процессов для образования линейных кремнийазотсодержащих полимеров.

Цель настоящей работы – синтез реакцией поликонденсации линейных силилкарбодиимидных полимеров. Еще одной целью являлось изучение условий встраивания метилсилазановых фрагментов в полисилилкарбодиимидную цепь и получение линейных высокомолекулярных сополимеров.

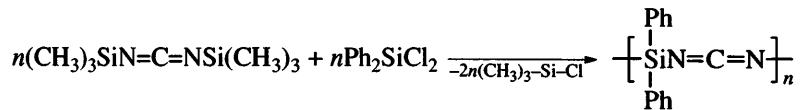
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одного из исходных продуктов был использован *бис*-(триметилсилил)карбодиимид (I), синтезированный по методике [11] из цианогуанидина и гексаметилдисилазана (ГМДС):

E-mail: abkolesnikova@mail.ru (Колесникова Александра Борисовна).



Линейные полисилилкарбодиимиды синтезировали пересилилированием соединения I в соответствии с работой [3] по схеме



В отличие от цитированного случая мы использовали предложенный метод для синтеза метилфенилсодержащих полимеров реакцией соединения I с метилфенилдихлорсиланом (**МФДХС**).

Пересилилирование соединения I вели до прекращения выделения низкомолекулярных продуктов конденсации. В жидких продуктах реакции были хроматографически идентифицированы триметилхлорсилан и следы соединения I.

В табл. 1 приведены условия получения метилфенилзамещенных полисиликарбодиимидов. Выход полимеров количественный. При этом в составе полимеров оставалось значительное число концевых триметилсилильных групп и атомов хлора. Проведение реакции в присутствии высококипящего растворителя дифенилметана, добавленного в количестве 25 мас. %, способствовало образованию полимера наибольшей ММ (табл. 1). Высококипящий растворитель позволил обеспечить необходимый температурный режим поликонденсации, но при этом возросла сложность очистки полимера.

Неполное удаление хлора в процессе реакции обусловило гидролитическую нестабильность ее продуктов. При длительном хранении полимеров и в условиях их анализа протекали реакции между полимерными цепями и низкомолекулярными продуктами гидролиза. Это отражалось на кривых ГПХ и приводило, в частности, к уширению ММР. Использование 10%-ного избытка соедине-

ния I дало возможность резко понизить содержание остаточных хлорсилильных групп, однако отклонение от стехиометрии процесса привело к уменьшению ММ полимера до 1800. Значение коэффициента полидисперсности возросло до 3.8. ММ полимера уменьшалась и с увеличением времени синтеза, когда МФДХС добавляли в кипящую реакционную смесь (табл. 1).

Более успешной оказалась стабилизация полимера с помощью гексаметилдисалазана (**ГМДС**), который добавляли в небольшом количестве в реакционную смесь на заключительных стадиях процесса. Анализ спектров ЯМР ^1H показал, что в составе полимера существенно повышалось содержание триметилсилильных групп. Так, соотношение протонов триметилсилильных групп и протонов фенильной группы у атома кремния в цепи после стабилизации полимера возросло от 0.034 до 0.260. Коэффициент полидисперсности понизился до двух.

Полученные полимеры представляли собой вязкие жидкости, растворимые в бензоле, толуоле и не растворимые в алифатических растворителях.

Отмеченное выше увеличение содержания триметилсилильных групп при стабилизации высокомолекулярного продукта свидетельствовало о том, что ГМДС взаимодействовал с хлорсилильными концевыми группами цепей полимера. Это в свою очередь позволило предположить, что использование силазанов с большей функциональностью могло не только стабилизировать про-

Таблица 1. Поликонденсация соединения I с МФДХС с последующей стабилизацией ГМДС

Растворитель	Время реакции, ч	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Отношение интегральной интенсивности сигналов протонов в группах $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{PhSi}\equiv$
Нет	9	2.5	2.0	0.260
Дифенилметан	9	10.0	1.9	0.082
Нет	21.5	1.8	2.5	0.420

Таблица 2. Поликонденсация соединения I с МФДХС в присутствии различного количества ГМЦТС

Мольное соотношение силазан : силилкарбодиимид	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Отношение интегральной интенсивности протонов в группах $\text{MeSi}\equiv/\text{PhSi}\equiv$	
				теоретическое	из спектра ЯМР ^1H
0.17	96	5.4	1.6	1.20	1.15
0.25	98	9.2	1.2	1.50	1.38
0.33	100	10.0	1.2	1.80	1.46
0.45	99	10.7	Бимодальное	2.20	2.12
0.90	86	3.7	»	3.80	2.87

дукт, но и привело бы к встраиванию силазановых фрагментов в состав полимера.

Исходя из этого предположения, на следующем этапе исследования к взятым в стехиометрических количествах соединению I и МФДХС добавляли гексаметилциклотрисилазан (ГМЦТС) или октаметилциклотетрасилазан (ОМЦТС).

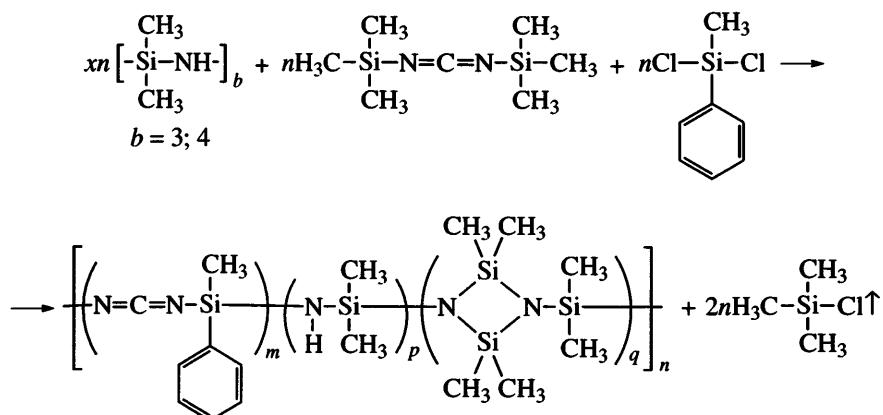
При этом мы добивались участия диметилсилазанов в формировании цепи полимера и максимального замещения хлора в хлорсилильных группах за счет высокого содержания силазанов в реакционной системе.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что полимер с наибольшей ММ (1×10^4 по данным ГПХ) и мономодальным ММР образовывался при мольном отношении (x) ГМЦТС к силилкарбодиимиду I, равном 0.33. Выход полимера оказался количественным. Хорошее совпадение величин отношений интегральной интенсивности сигналов протонов метильных и фенильных заместителей у атома кремния, рассчитанных по данным спектроскопии ЯМР ^1H полимеров, с вычисленными исходя из соотношения исходных продуктов (табл. 2) свидетельствовало о включении диметилсилазанильных фрагментов в продукты поликонденсации. Вероятность именно такого развития процесса подтверждала и мономо-

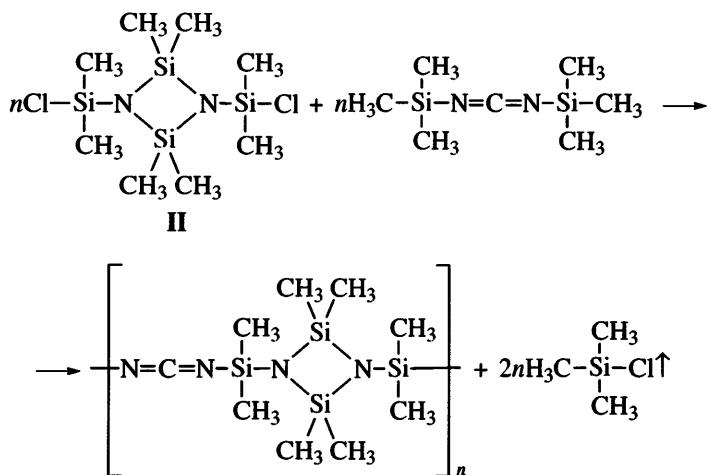
дельная кривая ГПХ полученного образца при довольно низком коэффициенте полидисперсности 1.2 (табл. 2).

Таким образом, наше предположение о возможном встраивании силазановых фрагментов по результатам проведенных экспериментов подтвердилось. Вместе с тем оставалось не ясным, каким образом и в виде каких структурных фрагментов силазановые звенья были включены в цепь полимера.

В ИК-спектрах модифицированных циклическими силазанами полисилилкарбодиимидов присутствовали полосы поглощения в области 880–890 и 1030–1040 cm^{-1} , характерные для связи $\text{Si}-\text{N}(\text{Si})_2$ в напряженных дисилазановых циклах [12], а также полоса поглощения в области 930–940 cm^{-1} , соответствующая связи $\text{Si}-\text{N}(\text{H})$ в силазанах и полисилазанах [13]. На рис. 1 для сравнения приведены ИК-спектры и немодифицированного, и модифицированного циклосилазаном полисилилкарбодиимида. По данным спектроскопии ЯМР ^1H , все модифицированные полимеры включали диметилсилильные группы. Результаты анализа данных спектроскопии позволили предположить вариант встраивания силазановых звеньев в виде циклодисилазановых структурных фрагментов:



Для подтверждения структуры полимера был синтезирован 1,3-бис-(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазан (II) [14] и проведена его конденсация с соединением I:



На рис. 1 также представлены ИК-спектры исходного цикла II и продукта его конденсации с соединением I, стабилизированного ГМДС. Сравнение этих спектров со спектром полисилилкарбоди-

мидсилазана, полученного при значении $x = 0.33$, показало, что все они содержали полосы поглощения в области 880–890 и 1030–1040 cm^{-1} , а в спектрах полимерных продуктов присутствовала

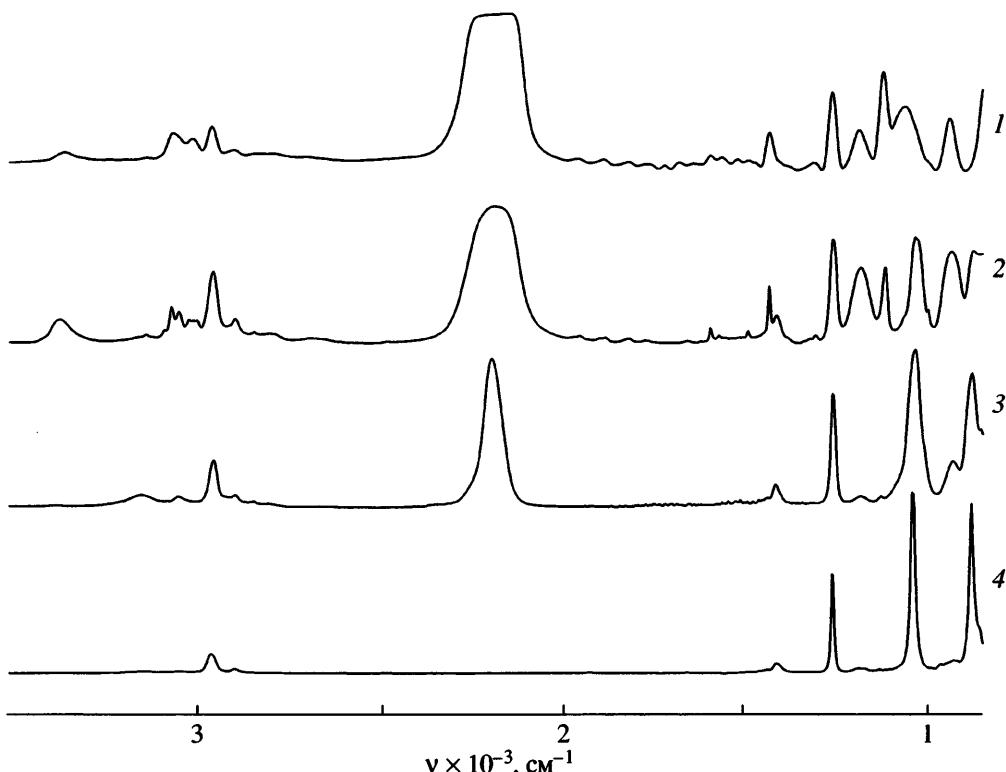


Рис. 1. ИК-спектры продукта конденсации соединения I с МФДХС, стабилизированного ГМДС (1), продукта конденсации соединения I с МФДХС, модифицированного ГМЦТС при мольном соотношении компонентов, равном 0.33 (2), продукта конденсации соединения I с соединением II, стабилизированного ГМДС (3), и циклического силазана II (4).

Таблица 3. Результаты ТГА в аргоне полисилилкарбодиимидов и полисилилкарбодиимидсилазанов

Мольное соотношение МФДХС : I : ГМЦТС	Температура, °C			Массовый остаток, %
	5%-ной потери массы	максимальной потери массы*	окончания потери массы**	
1 : 1 : 0	325	460	550	5
1 : 1 : 0 (в растворителе)	325	460	550	5
1 : 1 : 0.33	275	400	550	18
1 : 1 : 0.33***	275	400	550	12
1 : 1 : 0.9****	385	540	560	21

* Определено по максимуму на кривых ДТГ и ** по совпадению кривых ДТГ с нулевой линией.

*** ГМЦТС добавлен при капыванием в ходе синтеза.

**** Дополнительно вакуумирован 11 ч при 300°C.

также широкая и интенсивная полоса поглощения группы $-N=C=N-$ полисилилкарбодиимидов в области 2100–2300 cm^{-1} [1].

Таким образом, результаты синтеза циклонейного полимера регулярного строения подтвердили предположение о встраивании циклосилазановых фрагментов в основную силилкарбодиимидную цепь при взаимодействии соединения I, МФДХС и диметилциклосилазанов с образованием новых полимеров – циклонейных полисилилкарбодиимидсилазанов.

Мы изменили порядок введения реагентов в реакционную смесь при сохранении общего соотношения МФДХС : I : ГМЦТС равным 1 : 1 : 0.33.

Соединение I и ГМЦТС не реагировали друг с другом, и при добавлении к их кипящей смеси МФДХС реакция проходила так же, как в случае одновременной загрузки компонентов.

Продукты взаимодействия МФДХС и ГМЦТС с концевыми функциональными хлорсилильными группами [14] взаимодействовали с соединением I, однако скорость конденсации была меньше, чем при одновременной загрузке компонентов.

Продукты конденсации соединения I с МФДХС – олигомерные силилкарбодиимиды – вступали в реакцию с ГМЦТС с образованием полимеров. При этом большое количество ГМЦТС (до 30%) не реагировало и отгонялось по завершении синтеза. Возрастала полидисперсность продуктов.

Итак, именно при поликонденсации в условиях одновременного раскрытия силазановых циклов с присоединением хлорсиланов и пересилилиро-

вания в присутствии вторичных силиламиногрупп были получены высокомолекулярные продукты со сравнительно узким ММР. Одновременная загрузка реагентов обеспечивала образование со-полимеров с высоким содержанием силазановых звеньев.

Оптимальное количество циклотрисилазана составило 0.33 моля на 1 моль силилкарбодиимида I или МФДХС. Образовавшиеся полимеры представляли собой вязкие жидкости желтоватого цвета, хорошо растворимые в углеводородных растворителях.

Данные ТГА в аргоне (табл. 3) показывают, что введение силазановых фрагментов в структуру линейных полисилилкарбодиимидов позитивным образом отразилось на свойствах полимера. Так, температура начала потери массы превышала 350°C, а массовый остаток модифицированных полимеров на 7–13% выше, чем немодифицированных. Если учесть, что введение силазановых фрагментов расширяет возможность предварительной сшивки полученных систем за счет участия более активных заместителей у атомов кремния, то предложенный вариант синтеза полимеров, содержащих силилкарбодиимидные и циклодисилазановые группировки, имеет хорошие перспективы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker WM-250” (250.13 МГц), внутренний стандарт тетраметилсилан, в качестве растворителя использовали CDCl_3 и C_6D_6 .

ИК-спектры снимали на спектрометре "Bruker Equinox 55/S" в пленках и в растворах CCl_4 .

ГПХ-анализ осуществляли на приборе GTsP (Чехословакия), детектор – рефрактометр RIDK-102, колонки LiChrosphere 100, 300, Silasorb 600 (4×250 мм), элюент – толуол. ГЖХ проводили на хроматографе 3700 (Россия), детектор – катарометр. Длина колонок 2 м, диаметр 3 мм, газ-носитель гелий, скорость газа 30 мл/мин, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на "Chromaton N-AW".

Термогравиметрические исследования образцов выполняли на дериватографе (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 К/мин до 950°C в атмосфере аргона.

Хлорсиланы перегоняли; толуол, гексан осушали и перегоняли над CaH_2 .

Бис-(trimethylsilyl)карбодиimid (I) синтезирован из цианогуанидина и гексаметилдисилазана с катализатором сульфатом аммония по методике, предложенной Востоковым [11]. Соединение I идентифицировали методом ГЖХ, продукт имел $T_{\text{кип}} = 161\text{--}163^\circ\text{C}$ (по лит. данным [11] $T_{\text{кип}} = 163\text{--}164^\circ\text{C}$).

Гексаметилдисилазан, гексаметилциклотри- и октаметилциклотетрасилазан получали аммонолизом хлорсиланов по стандартной методике [15].

После разгонки смеси силазанов выделяли ГМЦТС (чистота подтверждена методом ГЖХ), $T_{\text{кип}} = 182\text{--}185^\circ\text{C}$, ОМЦТС – $T_{\text{кип}} = 70\text{--}75^\circ\text{C}/300$ Па (по лит. данным [15] $T_{\text{кип}} = 138^\circ\text{C}/60.6$ кПа и $255^\circ\text{C}/100$ кПа соответственно).

ГМДС получали перегонкой (чистота подтверждена методом ГЖХ), $T_{\text{кип}} = 123\text{--}126^\circ\text{C}$ (по лит. данным [15] $T_{\text{кип}} = 125.4\text{--}125.6^\circ\text{C}$).

Синтез 1,3-бис-(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклогодисилазана (II)

Конденсацию диметилдихлорсилана и смеси циклосилазанов проводили по методике [14].

Перегонкой продуктов выделили 7.11 г (выход 23%) соединения II с $T_{\text{кип}} = 243^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 65\text{--}67^\circ\text{C}$ (по лит. данным [14] $T_{\text{кип}} = 153\text{--}154^\circ\text{C}/6.1$ кПа и $66\text{--}67^\circ\text{C}$ соответственно). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.: 0.36 (с, 12Н, CH_3), 0.39 (с, 12Н, CH_3).

Синтез линейного полисилилкарбодиимида поликонденсацией соединения I с метилфенилдихлорсиланом

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, подачей аргона, термометром, дефлегматором с прямым холодильником с 5.59 г (0.03 моля) соединения I, загружали 5.73 г (0.03 моля) МФДХС. Реакционную смесь кипятили 9 ч, максимальная температура 230°C . (Состав летучих продуктов анализировали методом ГЖХ.) Полимер выдерживали до постоянной массы в вакууме (300 Па при 60°C). Получили 4.8 г полимера.

В полимер добавляли 0.7 мл ГМДС (15 мас. %). Смесь нагревали до 160°C за 10 ч, выдерживали полимер до постоянной массы в вакууме для удаления остатка ГМДС (300 Па при 60°C). Получили 5.33 г стабилизированного ГМДС полимера с $M_n = 2.5 \times 10^3$ (ГПХ).

Синтез полисилилкарбодиимида силазана поликонденсацией соединения I с МФДХС и гексаметилциклотрисилазаном

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, подачей аргона, термометром, дефлегматором с прямым холодильником, загружали 4.66 г (0.025 моля) соединения I, 4.78 г (0.025 моля) МФДХС и 1.83 г (0.0083 моля) ГМЦТС (во всех синтезах соединение I и МФДХС брали в эквимольном соотношении, изменяя лишь количество ГМЦТС (табл. 2). Реакционную смесь кипятили 16 ч, максимальная температура 230°C . Состав летучих продуктов анализировали методом ГЖХ.

Полимер выдерживали до постоянной массы в вакууме (300 Па при 60°C). Получили 5.91 г (выход 100%) светло-коричневого вязкого полимера, растворимого в органических растворителях, $M_n = 1 \times 10^4$ (ГПХ).

Найдено, %: C 53.49; H 6.58; Si 25.63; N 16.86.

Для $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{Si}_{11}\text{N}_{16}$

вычислено, %: C 53.21; H 6.12; Si 23.55; N 17.13.

Синтез полисилилкарбодиимида поликонденсацией соединений I и II

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, подачей аргона, термометром, дефлегматором с прямым холодильником, загружа-

ли 2.98 г (0.016 моля) соединения I и 5.30 г (0.016 моля) соединения II. Нагревали 21 ч до 230°C. Состав летучих продуктов анализировали методом ГЖХ. Получили 4.4 г (88%) олигомерных продуктов.

К олигомерам добавляли 1 мл ГМДС (30 мас. %), нагревали до 160°C за 5 ч, выдерживали полимер до постоянной массы в вакууме (300 Па при 60°C). Получили 4.13 г стабилизированного ГМДС олигомера с $M_n = 660$ и бимодальным ММР (ГПХ).

Найдено, %: C 35.76; H 8.58; Si 36.26; N 14.73.

Для $C_9H_{24}Si_4N_4$

вычислено, %: C 36.00; H 8.00; Si 37.33; N 18.67.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riedel R., Kroke E., Greiner A., Gabriel A.O., Ruwisch L., Nicolich J., Kroll P. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2964.
2. Weinmann M., Horz M., Berger F., Muller A., Muller K., Aldinger F. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 659. № 1–2. P. 29.
3. Klebe J.F., Murray J.G. Pat. 3352799 USA. 1967.
4. Панкратов В. А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 12. С. 1185.
5. Мазаев В.А., Котрелев Г.В., Жданов А.А., Казакова В.В., Миклин Л.С., Домашенко Т.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 3. С. 416.
6. Riedel R., Passing G., Schonfelder H., Brook R.J. // Nature. 1992. V. 355. № 6362. P. 714.
7. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny Ch., Lecomte E., Fasel C., Riedel R. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 26. № 4–6. P. 97.
8. Duguet E., Schappacher M., Soum A. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 458. № 1–2. P. 9.
9. Duguet E., Schappacher M., Soum A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4835.
10. Bouquey M., Brochon C., Bruzaud S., Mingotaud A.-F., Schappacher M., Soum A. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 521. № 1–2. P. 21.
11. Востоков И.А., Дергунов Ю. И., Гордецов А.С. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 47. № 8. С. 1769.
12. Wannagat U., Bogusch E., Geymayer P. // Monatsh. 1971. B. 102. S. 1825.
13. Котрелев Г.В., Митрофанов М.Ю., Грузинова Е.А., Петров В.С., Лазовская Е.В., Горелова М.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 916.
14. Fink W. // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. P. 1011.
15. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.

Synthesis and Modification of Polysilylcarbodiimides

A. B. Kolesnikova, M. Yu. Mitrofanov, E. A. Gruzinova, and A. M. Muzafarov

*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

e-mail: abkolesnikova@mail.ru

Abstract—Conditions for the synthesis of linear polysilylcarbodiimides on the basis of bis(trimethylsilyl)carbodiimide have been investigated. The method of preparing new silylcarbodiimidesilazane polymers via the polycondensation of bis(trimethylsilyl)carbodiimide with methylphenyldichlorosilane and cyclosilazanes has been developed. The highest molecular mass of the polymers achieves 10 000, as evidenced by GPC measurements. The structure of polysilylcarbodiimidesilazanes has been examined by IR spectroscopy and ^1H NMR studies. Silazane units are incorporated into polymer chains as linear and stressed cyclodisilazane fragments. TGA experiments have revealed that silazane fragments reduce weight losses of the new polymers in the course of thermal degradation.