

УДК 542.91 : 547.1'128

ХИМИЯ

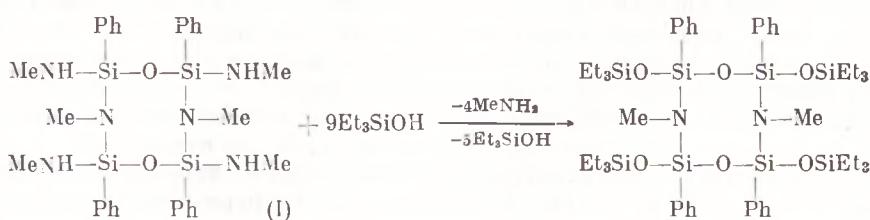
Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Н. ЕМЕЛЬЯНОВ, Е. В. РУДМАН

## ПОЛИОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАЗАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Пути синтеза нового типа кремнийорганических полимеров — полиоргансилоксазанов остаются недостаточно разработанными, несмотря на возрастающий интерес к ним.

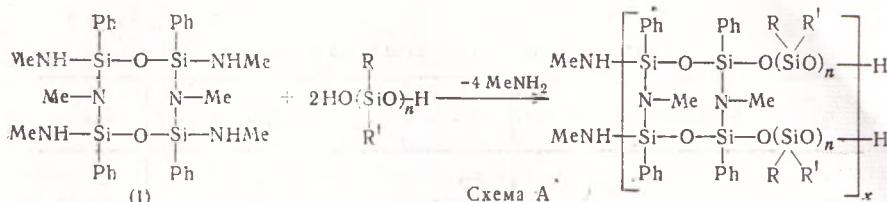
В настоящей работе изучена поликонденсация циклического 1,3,5,7-тетрафенил-1,3,5,7-тетра-(метиламино)-1,3,5,7-тетрасилен-2,6-диокса-4,8-ди-(метилазана) (I), содержащего третичные (силазановые) и вторичные аминогруппы с различными кремнийорганическими полигидроксисоединениями, как метод синтеза макромолекулярных соединений с циклическими силоксазановыми фрагментами в полимерных цепях.

Учитывая, что в подобных реакциях кроме силаминной группы может участвовать силазановая связь, нами была произведена оценка стойкости силазановой связи к атаке гидроксисилильной группой. С этой целью мы изучили конденсацию циклического силоксазана I с триэтилгидроксисиланом, причем последний был взят в избытке согласно уравнению реакции:



Конденсация проводилась при температуре не выше 130°, чтобы избежать гомоконденсации гидроксисилана, контроль за ходом процесса осуществлялся непрерывно по выделяющемуся метиламину. После прохождения реакции на 90% из реакционной смеси вакуумной разгонкой было выделено соответствующее тетра-(триэтилсилокси)-производное с выходом 71%, т. кип. 285°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4998, мол. вес 1000 (найден эбулиоскопически), вычислен 1035;  $MR_D$  найдено 294,6, вычислено 295,4. Его элементный состав также соответствовал рассчитанным значениям. В И.-К. спектрах полученного соединения сохранилась полоса поглощения, соответствующая валентным симметричным и асимметричным колебаниям силазановой связи (в области 573 и 943—921  $\text{cm}^{-1}$ ) и исчезла полоса в области 3400  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентным симметричным колебаниям вторичной аминогруппы. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что в этой реакции силазановая связь является устойчивой и структура циклосилоксазанового звена сохраняется в продуктах реакции.

Исследованные реакции конденсации I с  $\alpha, \omega$ -дигидроксиалкил-(арил)-силоксанами могут быть представлены схемой А, где приведенное элементарное звено полимеров соответствует найденному элементному составу продуктов реакции:



При проведении этих реакций в качестве гидроксилсодержащих мономеров были использованы: дифенилдигидроксисилан (II), 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксан (III), 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилдисилоксан (IV), 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксан (V), 1,9-дигидроксикаметилпентасилоксан (VI) и олигомерные  $\alpha, \omega$ -дигидроксикаметилпентасилоксан (VII) и  $\alpha, \omega$ -дигидроксиметилфенилдисилоксан (VIII), в которых среднестатистическое число силоксановых звеньев в молекулах было  $\sim 100$ .

На примере реакции I с II и III изучено влияние на ход конденсации температуры, природы растворителей и их концентрации в реакционной смеси. Во всех реакциях использовался ступенчатый температурный режим. Высокие скорости реакции на первой стадии конденсации позволили поддерживать температуру на уровне 70–80°, после достижения 50–60% конверсии температура постепенно повышалась до 160–200°, а в отдельных случаях до 220–250°. Как было найдено, реакция в блоке уже при 40–50% конверсии приводит к твердым растворимым продуктам и дальнейшая конденсация в твердой фазе проходит с весьма малыми скоростями и гетерогенно из-за Наиболее подходящими растворителями для синтеза полифенилдисилоксазановых полимеров явились метилпирролидон и 1,3-дифенилтетра-(циклогексилокси)-дисилоксан. Контроль за глубиной реакций осуществлялся непрерывно по выделяющемуся метиламину (см. рис. 1).

Как оказалось, реакция I с дифенилдигидроксисиланом проходит практически нацело за 22 часа при содержании в смеси 20–30 вес. % метилпирролидона (рис. 1, 1), увеличение количества растворителя до 50% снижает скорость конденсации — за то же время конверсия составила 89%. В результате конденсации I с дифенилдигидроксисиланом, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном (рис. 1, 2) и 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилдисилоксаном (рис. 1, 3) получены хорошо растворимые белые порошкообразные полимеры (некоторые свойства приведены в табл. 1).

В отличие от описанных случаев, конденсация I с  $\alpha, \omega$ -дигидроксидиметил-(метилфенил)-силоксантами, характеризующимися большой гибкостью силоксанового скелета, приводит к нерастворимым каучукоподобным продуктам. В этих реакциях наблюдалась зависимость величины конверсии конденсации в точке гелеобразования от длины цепи дифункционального компонента: чем длиннее цепь  $\alpha, \omega$ -дигидроксиалкиларилсилоксана, тем большей глубиной реакции необходимо достигнуть для переведения полимерной системы в нерастворимую форму. Как можно видеть из данных табл. 1, начало гелеобразования в реакциях I с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном отмечалось при конверсии конденсации  $P=62\%$ ,

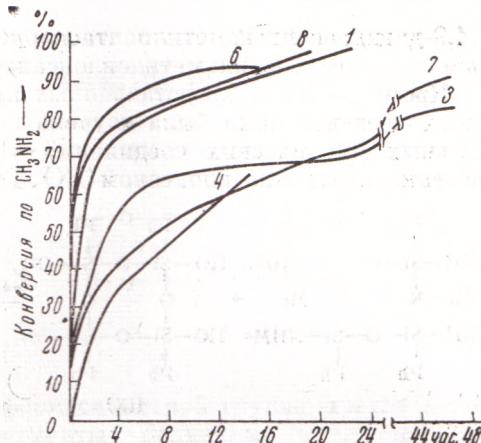


Рис. 1. Кривые завершенности конденсации циклического силоксазана I с различными полигидроксисилоксантами. Номера кривых здесь и на рис. 2 соответствуют нумерации реакций в табл. 1.

невозможности перемешивания. Для синтеза полифенилдисилоксазановых полимеров явились метилпирролидон и 1,3-дифенилтетра-(циклогексилокси)-дисилоксан. Контроль за глубиной реакций осуществлялся непрерывно по выделяющемуся метиламину (см. рис. 1).

Как оказалось, реакция I с дифенилдигидроксисиланом проходит практически нацело за 22 часа при содержании в смеси 20–30 вес. % метилпирролидона (рис. 1, 1), увеличение количества растворителя до 50% снижает скорость конденсации — за то же время конверсия составила 89%. В результате конденсации I с дифенилдигидроксисиланом, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном (рис. 1, 2) и 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилдисилоксаном (рис. 1, 3) получены хорошо растворимые белые порошкообразные полимеры (некоторые свойства приведены в табл. 1).

В отличие от описанных случаев, конденсация I с  $\alpha, \omega$ -дигидроксидиметил-(метилфенил)-силоксантами, характеризующимися большой гибкостью силоксанового скелета, приводит к нерастворимым каучукоподобным продуктам. В этих реакциях наблюдалась зависимость величины конверсии конденсации в точке гелеобразования от длины цепи дифункционального компонента: чем длиннее цепь  $\alpha, \omega$ -дигидроксиалкиларилсилоксана, тем большей глубиной реакции необходимо достигнуть для переведения полимерной системы в нерастворимую форму. Как можно видеть из данных табл. 1, начало гелеобразования в реакциях I с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном отмечалось при конверсии конденсации  $P=62\%$ ,

Таблица 1  
Характеристика полиорганосилоксазанов

№ п.п.	Исходные компоненты	P, %	$\eta_{уд.}^*$	$d_1, \text{ \AA}$
1	I + II (схема А)	99	0,05	11,0
2	I + III	75	0,05	10,8
3	I + IV	87	0,20	10,7
4	I + V	67,5	Гелеобразование	9,2
5	I + VI	62	То же	9,7
6	I + VII	90	» »	9,0
7	I + VIII	91	» »	7,5
8	I + IX (схема Б)	98	0,10	12,0

\* 1% раствор в бензole.

с 1,9-дигидроксидекаметилпентасилоксаном — при  $P=90\%$ , а с олигомерным  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксаном ( $n \approx 100$ , схема А)  $P=91\%$ .

Кроме реакций, представленных на схеме А, для получения полиорганосилоксазанов нами была изучена поликонденсация двух тетрафункциональных циклических соединений — I с 1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилтетрацикlosилоксаном (IX). Реакция идет по уравнению:

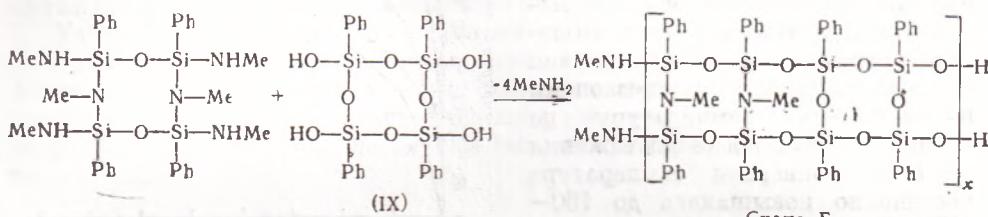


Схема Б

и достигает практически полной конверсии (рис. 1, 8). Полученный полифенилсилоксазановый полимер, несмотря на высокую функциональность исходных мономеров ( $f=4$ ) — хорошо растворимый в ароматических растворителях белый порошок, не плавящийся до начала разложения.

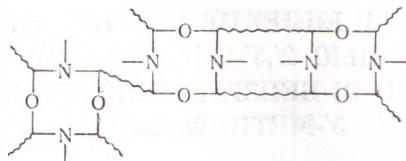
Все полученные по схемам А и Б полиорганоцикlosилоксазановые полимеры характеризовались сравнительно небольшой вязкостью. Их молекулярные веса, за исключением полимера, полученного по схеме Б, лежали в пределах 25 000—30 000. Молекулярный вес последнего по данным метода светорассеяния составлял 98 000—200 000.

И.-к. спектроскопический анализ синтезированных полимеров подтвердил сохранность структуры цикlosилоксазанового типа в полимерных цепях: интенсивность полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям связи  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$  в области  $943-921 \text{ cm}^{-1}$ , осталась практически неизменной.

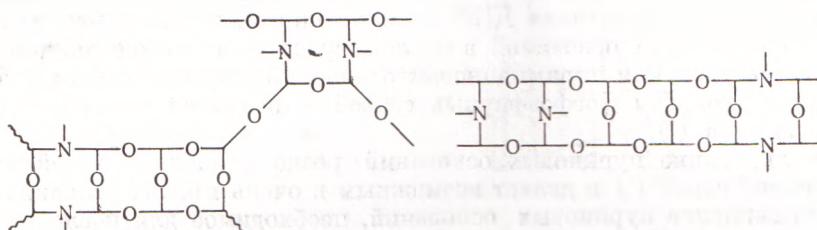
Для изучения молекулярной структуры синтезированных полисилоксазанов нами был использован рентгенографический метод, позволяющий по найденной величине межплоскостного расстояния  $d_1$  судить о степени жесткости полимерной цепи. Результаты, полученные из дебаеграмм и дифрактограмм, приведены в табл. 1. Как следует из этих данных, наибольшая величина межплоскостного расстояния характерна для молекулярной цепи, построенной из циклических тетрасилоксазановых и тетрасилоксазановых единиц — 12,0 Å (полимер № 8, полученный по схеме Б). При переходе от системы двух конденсирующихся между собой циклов к системе: «цикл — линейный  $\alpha,\omega$ -дигидроксисилоксан» наблюдается постепенное уменьшение величины  $d_1$ . С увеличением длины цепочки линейного силиксана, что сопровождается повышением ее гибкости, величина  $d_1$  продолжает закономерно уменьшаться от 12,0 до 7,5 Å. Интересно отметить,

что соответствующая величина для жесткой лестничной цепи полифенил-силескиоксанового полимера равна  $\approx 13 \text{ \AA}$ , а для линейного полидиалкилсилоксанового полимера, соответственно около  $7,5 \text{ \AA}$ .

Учитывая эти данные, результаты и.к. спектроскопического анализа и молекулярновесовых исследований, а также принимая во внимание растворимость и небольшие значения вязкостных характеристик полимеров, можно полагать, что полиорганосилоксазановые полимеры, полученные по схеме А, имеют преимущественно разветвленную структуру с чередованием в ответвлениях циклических фрагментов с линейными



а полимеры, полученные по схеме Б, структуру лестничного и циклоразветвленного типов



где узловые точки соответствуют фенилсилильной группе, третья валентность азота — Me, а линейные фрагменты — полиалкил-(арил)-силоксановой цепи.

Что касается образования нерастворимых полиорганосилоксазанов, полученных по схеме А (табл. 1, полимеры №№ 4—7), то введение в конденсацию с I дигидроксисилоксанов с очень гибкой силоксановой цепью обусловило в связи с большей подвижностью разветвлений более легкое межмолекулярное взаимодействие дальнего порядка, приводящее к гелеобразованию.

Исследование термоокислительной деструкции полученных полимеров показало, что температура начала разложения (1—2% потери в весях) полиорганосилоксазанов зависит от содержания метильных групп в полимере. Как можно видеть из рис. 2, самой низкой термостабильностью в исследованном ряду полимеров характеризуются полидиметилциклофенилсилоксазаны (кривые 6 и 7). С заменой в полиорганосилоксазанах диметилсилоксановых цепей на метилфенильные и дифенилсилоксановые температуры начала разложения повышаются до 400—450° (кривые 1, 3, 8). Наиболее высокая температура начала термоокислительной деструкции наблюдалась у полимеров с наиболее жесткой макромолекулярной цепью, которые по своей структуре ближе всего к двухтяжевым молекулам лестничного типа (рис. 2, 8).

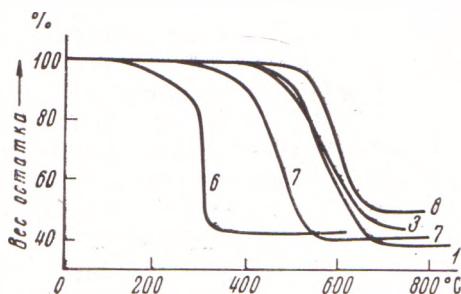


Рис. 2. Потери веса полиорганосилоксазанов при термоокислительной деструкции