

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
имени А.Н.НЕСМЕЯНОВА

На правах рукописи

УДК 541.64:547.1'128

Ларкин Денис Юрьевич

СИНТЕЗ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЛИНЕЙНЫХ И
ЦИКЛИЧЕСКИХ СИЛАНОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2004

claf

Работа выполнена в группе мезоморфных кремнийорганических соединений
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Чернявская Н.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Неделькин В.И.
доктор химических наук, профессор
Гусельников Л.Е.

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Защита диссертации состоится *18 ноября* в *10⁰⁰* на заседании
Диссертационного совета К.002.250.02 при Институте элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991 Москва, ул. Вавилова,
д. 28

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС им. А.Н.
Несмеянова РАН

Автореферат разослан *18 октября* 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета К.002.250.02,
Кандидат химических наук

Рабкина Рабкина А.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Полисиланы – полимеры со связью кремний-кремний привлекают внимание исследователей ввиду наличия у них ряда специфических свойств. Уникальное свойство полисиланов – $\sigma\text{-}\sigma^*$ -сопряжение в цепи, которое проявляется широкой полосой поглощения в ближней УФ-области, смещающейся bathochromно с увеличением числа атомов кремния.

Полисиланы способны расщепляться под действием УФ-света с образованием активных силениновых частиц и образовывать карбид кремния при высоких температурах. Их используют для создания высокомолекулярных волокон и изделий из карбида кремния, как позитивные и негативные фоторезисты для фотолитографии, как фотоинициаторы полимеризации винилсодержащих соединений. Некоторые поли- и олигосиланы обладают жидкокристаллическими и термохромными свойствами, связанными с конформационными переходами в цепи.

Полидиметилсилан – простейший представитель полисиланов – вследствие своей нерастворимости и неплавкости находит лишь ограниченное применение, в основном в качестве керамикообразующего полимера. Существует два принципиально разных способа модификации полидиметилсилана – изменение органического обрамления у атома кремния или изменение основной цепи полимера путем введения различных развязок, таких как кислород, углерод, нарушающих его кристалличность. По первому способу получен ряд растворимых полисиланов с длинными алкильными, либо алкил-(арильными) заместителями с молекулярной массой до нескольких миллионов. По второму способу синтезированы линейные полиоксасиланы, полисилан-силоксаны и линейные поликарбосиланы.

Основной метод синтеза полисиланов – реакция Вюрца, не позволяет тонко регулировать структуру сополимеров, кроме того, результаты часто плохо воспроизводимы, а некоторые полимеры получаются с очень небольшим выходом.

Таким образом, задача разработки методов синтеза новых полисиланов с регулируемой структурой основной цепи и обладающих растворимостью и плавкостью является весьма актуальной.

Цель работы. Разработка научных основ методов синтеза линейных и циклолинейных перметилполисиланов, полисилан-силоксанов и поликарбосиланов различной структуры и дизайна основной цепи, которые, сохраняя



основные свойства полисиланов, обладали бы растворимостью и плавкостью. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать методы направленного синтеза олигосиланов линейного и циклического строения с функциональными группами у атома кремния;
- изучить реакционную способность и физические свойства перметил-олигосиланов циклического строения различной функциональности;
- разработать методы направленного синтеза и изучить свойства перметилполисиланов, перметилполисилан-силоксанов и поликарбосиланов циклолинейного строения основной цепи различными физико-химическими методами;
- изучить зависимость термо- и термоокислительной стабильности синтезированных полимеров от строения основной цепи, а также возможность использования этих полимеров в качестве прекурсоров SiC- и SiOC-керамических материалов;
- исследовать фотоиницирующие свойства новых полимеров в УФ-отверждаемых композиционных материалах.

Научная новизна и практическая ценность работы. Разработаны методы синтеза и выделения дифункциональных производных додекаметил-циклогексасилана. Методом РСА впервые установлено строение *цис*-1,3-дигидроксидекаметилциклогексасилана, *транс*-1,4-дигидроксидекаметилциклогексасилана, *транс*-1,4-дигидродекаметилциклогексасилана и декаметил-7-оксагексасиланорборана.

Впервые установлено, что дифункциональные циклогексасиланы способны образовывать мезофазу типа «пластический кристалл» и установлены температурные интервалы существования мезофазы.

Впервые изучена реакция хлордеметилирования тетракис(триметилсилил)силана пятихлористой сурьмой, получены и выделены в индивидуальном виде дихлор- и дигидроксипроизводные тетракис(триметилсилил)силана, для последнего проведено рентгеноструктурное исследование.

Впервые синтезирован и охарактеризован гомологический ряд α,ω -диаллилперметилолигосиланов.

По реакции Вюрца, гетерофункциональной поликонденсации и полиприсоединения синтезирован ряд новых циклолинейных полисиланов, полисилан-силоксанов и поликарбосиланов с циклогексасилановыми фрагментами в основной цепи.

Установлено образование кремний-карбидной структуры при пиролизе полимеров и показана перспективность полимеров как прекурсоров кремний-карбидной керамики.

Показано, что синтезированные полимеры являются эффективными фотоотвердителями пленок из винилсодержащих кремнийорганических каучуков типа СКТВ, причем механические свойства получаемых пленок выше, чем отвержденных по стандартной методике перекисью дикумила.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всероссийской конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение (Москва, 2000), 7-й Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2000» (Пермь, 2000), Всероссийском симпозиуме по химии органических соединений кремния и серы (Иркутск, 2001), 4-м Международном Симпозиуме по химии и применению фосфор- сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (Санкт-Петербург, 2002), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» (Улан-Удэ, 2002), 8-й Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2002» (Черноголовка, 2002), 8-й Международной научно-технической конференции по проблемам наукоемких химических технологий (Уфа, 2002), Молодежном конкурсе ИНЭОС РАН в 2003 г, Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry, Memorial Symposium dedicated to Professor Mark Vol'pin (Москва, 2003), Третьей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2004» (Москва, 2004), Международной конференции «Modern trends in organoelement and polymer chemistry», (Москва, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, тезисы 11 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 44 рисунка, 9 таблиц, список литературы содержит 177 ссылок.

Изложение основных результатов работы

1. Синтез дифункциональных олигосилов. В качестве исходного соединения для синтеза дифункциональных циклогексасилонов мы использовали додекаметилциклогексасилан. Взаимодействием последнего с SbCl_3 в четыреххлористом углеводе получена смесь, состоящая из ряда

хлорзамещенных циклических и линейных силанов. С целью достижения максимального выхода дихлорпроизводных циклосиланов было изучено влияние мольного соотношения додекаметилциклогексасилана, и пятихлористой сурьмы на состав реакционной смеси. Установлено, что максимальный выход дихлорзамещенных циклосиланов наблюдается при мольном соотношении додекаметилциклогексасилан – SbCl_5 равном 1:1.55 (табл. 1).

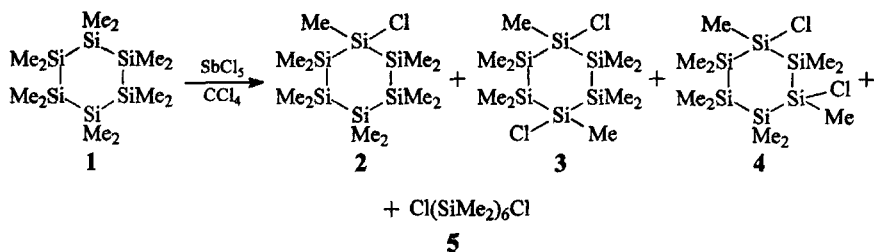


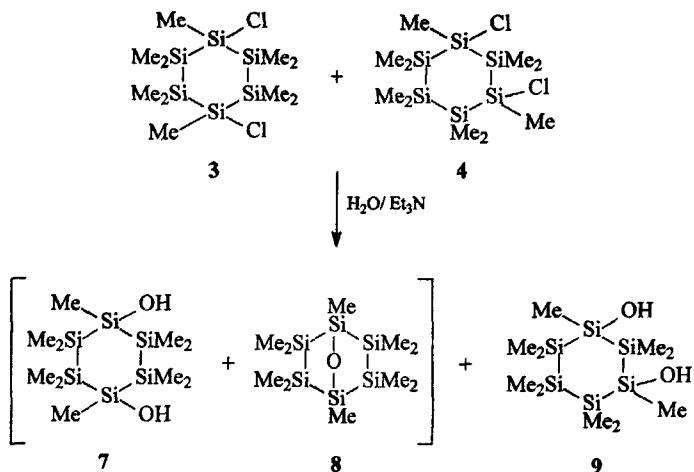
Таблица 1. Зависимость состава продуктов реакции хлордеметилирования от соотношения циклогексасилан : SbCl_5

Мольное соотношение 1 : SbCl_5	Состав продуктов реакции, %			
	1	2	3 и 4	5
1.00 : 0.10	93.6	5.9	0.4	0.1
1.00 : 0.25	76.2	21.9	1.5	0.4
1.00 : 0.50	48.4	43.8	7.3	0.5
1.00 : 0.75	20.4	62.7	16.3	0.6
1.00 : 1.00	1.3	64.1	33.6	1.0
1.00 : 1.40	1.1	19.2	78.5	1.2
1.00 : 1.50	0.3	9.6	88.6	1.5
1.00 : 1.55	–	6.2	92.0	1.8

Увеличение количества SbCl_5 приводит к появлению трудноотделимых 1,3,5-трихлорнонаметилциклогексасилана и 1,6-дихлордодекаметилгексасилана. Индивидуальный 1,3,5-трихлорнонаметилциклогексасилан (6) был получен с выходом 68% взаимодействием 1,3-дихлордодекаметилциклогексасилана с SbCl_5 в CCl_4 .

Было установлено, что 1,3- и 1,4-дихлордодекаметилциклогексасиланы обладают близкими физико-химическими свойствами, и их разделение

возможно только химическим путем. Наилучшие результаты дает способ, заключающийся в гидролизе изомерной смеси с последующим разделением продуктов дробной кристаллизацией:



Дробной кристаллизацией из петролейного эфира было выделено четыре кристаллические фазы, для которых было проведено рентгеноструктурное исследование. Установлено, что первая кристаллическая фаза, выделенная с выходом 45.1%, представляет собой *цис*-1,3-дигидроксидекаметилциклогексасилан (рис. 1).

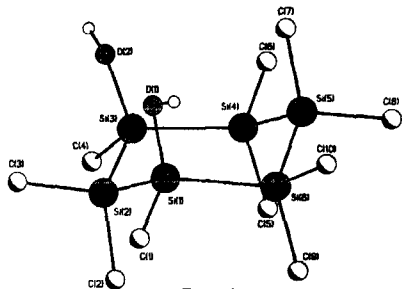


Рис. 1

Две другие кристаллические фазы, различающиеся кристаллоструктурными данными, представляют собой смесь, состоящую из декаметил-7-оксасиланорборнана и сокристаллов декаметил-7-оксасиланорборнана и

1,4-дигидроксидекаметилциклогексасилана в соотношении 1:2. (рис. 2). Четвертая кристаллическая фаза представляет собой чистый декаметил-7-оксасиланорборнан (рис. 3). Индивидуальные 1,3- и 1,4-дихлордекаметилциклогексасиланы были получены взаимодействием соответствующих гидроксипроизводных с ацетилхлоридом

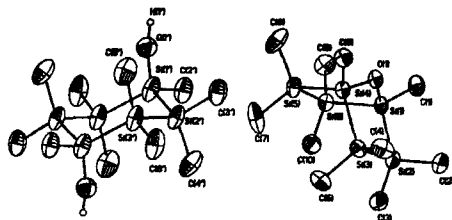


Рис. 2

при комнатной температуре. При хлорировании *цис*-1,3-дигидроксидекаметилциклогексасилана образуется смесь *цис*- и *транс*-1,3-дихлордекаметилциклогексасиланов в соотношении 1:1, что объясняется, по-видимому частичным обращением конфигурации у атома кремния.

Легкость образования дифункциональных производных циклогексасилана

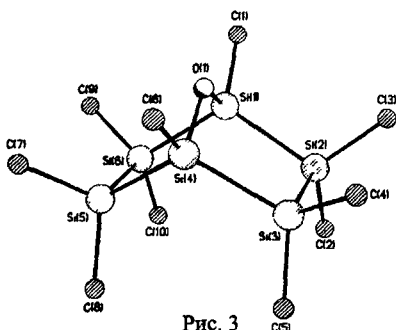
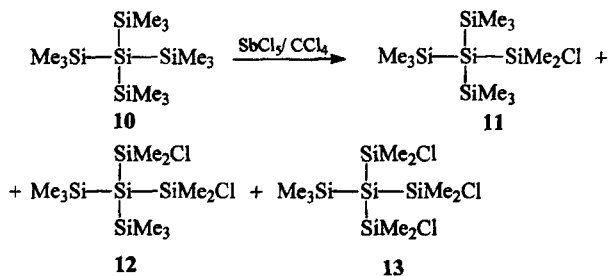


Рис. 3

подтолкнула нас исследовать разветвленные силаны на способность образовывать хлорпроизводные. В качестве объекта исследования нами был выбран тетракис-(триметилсилил)силан. Найдено, что тетракис(триметилсилил)силан под действием пятихлористой сурьмы дает смесь моно-, ди- и трихлорзамещенных силанов, причем соотношение между продуктами реакции существенно зависит от

соотношения тетракис(триметилсилил)силана и SbCl_5 . Установлено, что максимальное количество дихлорпроизводного в смеси наблюдается при соотношении тетракис(триметилсилил)силана и SbCl_5 , равном 1.8 (табл. 2).



Характерно, что из полученной смеси не удастся выделить дифункциональное производное дробной кристаллизацией и так же как и в случае дифункциональных циклосиланов, разделение смеси возможно при гидролизе продуктов реакции.

Дробной кристаллизацией продуктов гидролиза был выделен чистый ди(гидроксидиметилсилил)ди(триметилсилил)силан (**14**), молекулярная и кристаллическая структуры которого изучены методом РСА (рис. 4).

Взаимодействием последнего с ацетилхлоридом получен индивидуальный ди(хлордиметилсилил)ди(триметилсилил)силан.

Таблица 2. Зависимость состава реакционной смеси от соотношения тетракис(триметилсилил)силан-SbCl₅

Соотношение 10 : SbCl ₅	Состав реакционной смеси, %		
	10	11	12
1.0 : 0.2	87	13	—
1.0 : 0.4	63	37	—
1.0 : 0.6	44	56	—
1.0 : 0.8	38	62	—
1.0 : 1.0	26	63	11
1.0 : 1.2	9	67	24
1.0 : 1.4	—	60	40
1.0 : 1.6	—	47	53
1.0 : 1.8	—	34	66
1.0 : 3.2*	—	—	16

*— смесь содержит 84% соединения 13.

Для получения поликарбосиланов методом гидросилилирования нами были синтезированы гидридпроизводные циклосиланов.

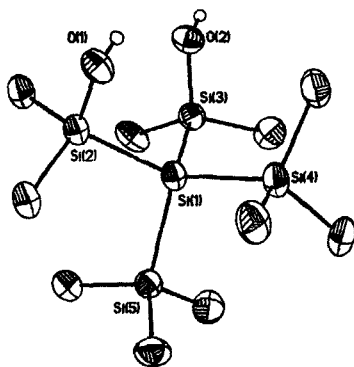


Рис. 4

Взаимодействием изомерной смеси 1,3- и 1,4-дихлордекаметилциклогексасиланов с LiAlH₄ была получена смесь, состоящая из 1,3- и 1,4-дигидродекаметилциклогексасиланов.

Нами была предпринята попытка их разделения дробной кристаллизацией. Добавление незначительного количества диэтилового эфира с последующим сильным охлаждением позволило

выделить из смеси 1,4-дигидродекаметилциклогексасилан в чистом виде. Повторная перекристаллизация изомера дает практически чистый *транс*-1,4-дигидродекаметилциклогексасилан, для которого было выполнено рентгено-структурное исследование (рис. 5).

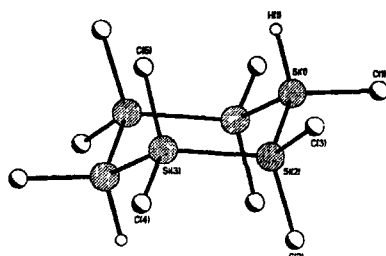
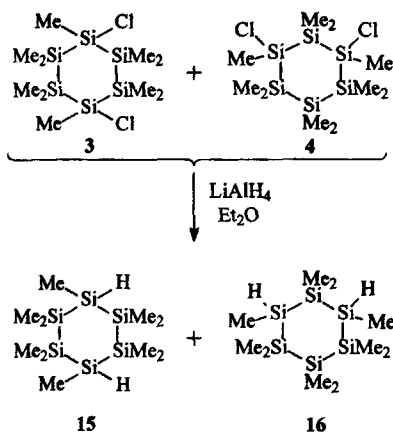
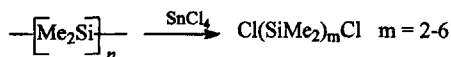


Рис. 5

1,3-дигидродекаметилциклогексасилан, полученный взаимодействием 1,3-дихлордекаметилциклогексасилана с литийалюминийгидридом, представляет собой вазелиноподобное вещество, легко растворимое в органических растворителях и неспособное к кристаллизации даже при пониженных температурах.

Линейные α,ω -дихлорперметилолигосиланы были получены взаимодействием полидиметилсилана с SnCl_4 при мольном соотношении 2:1 при температуре 210 °C в течение 1 часа.

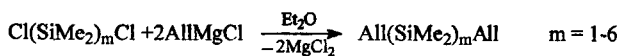


Свойства полученных соединений приведены в табл. 3.

Таблица 3. Некоторые свойства α,ω -дихлорперметилолигосиланов

Соединение	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C/Торр}$	ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.		
			Si_a	Si_b	Si_c
ClSi_aSiCl (17)	34.8	147-148	17.2	—	—
$\text{ClSi}_a\text{Si}_b\text{SiCl}$ (18)	37.6	85-86/10	24.9	-43.7	—
$\text{ClSi}_a\text{Si}_b\text{SiSiCl}$ (19)	16.3	110-112/5	26.2	-42.6	—
$\text{ClSi}_a\text{Si}_b\text{Si}_c\text{SiSiCl}$ (20)	9.1	95-96/0.5	26.2	-41.1	-41.6
$\text{ClSi}_a\text{Si}_b\text{Si}_c\text{SiSiSiCl}$ (21)	2.2	139-142/0.5	26.2	-40.8	-40.0

Взаимодействием α,ω -дихлорперметилолигосиланов с избытком аллилмагнийхлорида впервые получен гомологический ряд α,ω -диаллилперметилолигосиланов:



Некоторые свойства полученных соединений приведены в табл. 4.

Таблица 4. Некоторые свойства α,ω -диаллилперметилолигосиланов

Соединение	Выход, %	$T_{\text{кпл}}, ^\circ\text{C}/$ Torr	УФ, $\lambda_{\text{max}},$ нм	ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.		
				Si_a	Si_b	Si_c
$\text{All}-\text{Si}_a-\text{All}$ (22)	86	138-140	—	2.0	—	—
$\text{All}-\text{Si}_a\text{Si}-\text{All}$ (23)	60	74-76/10	223	-17.8	—	—
$\text{All}-\text{Si}_a\text{Si}_b\text{Si}-\text{All}$ (24)	82	47-49/0.5	230	-14.6	-47.2	—
$\text{All}-\text{Si}_a\text{Si}_b\text{SiSi}-\text{All}$ (25)	63	81-83/0.5	239	-14.0	-44.0	—
$\text{All}-\text{Si}_a\text{Si}_b\text{Si}_c\text{SiSi}-\text{All}$ (26)	74	100-102/0.5	254	-13.9	-42.2	-40.1
$\text{All}-\text{Si}_a\text{Si}_b\text{Si}_c\text{SiSiSi}-\text{All}$ (27)	50	133-137/0.5	262	-13.8	-42.0	-38.5

2. Термотропное фазовое поведение дифункциональных циклогексасиланов. Известно, что пяти- и шестичленные перметилолигосиланы способны образовывать мезофазу типа «пластический кристалл». В настоящей работе впервые исследована возможность образования мезофазы дифункциональными циклогексасиланами. Исследования проводились методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), дифракции рентгеновских лучей (РСА) и поляризационной микроскопией (ПМ). Найдено, что все исследованные дифункциональные циклосиланы, за исключением 1,3-дигидроксидекамтилциклогексасилана, остающимся кристаллическим вплоть до изотропизации, образуют мезофазу типа «пластический кристалл» в определенном интервале температур. Наибольший интервал существования мезофазы характерен для 1,3-дигидродекамтилциклогексасилана, наименьший – для 1,4-дигидродекамтилциклогексасилана, что, вероятно, связано с его более высокой симметрией по сравнению с 1,3-дигидропроизводным. Для 1,3-дигидроксидекамтилциклогексасилана характерна высокая термостабильность кристаллической фазы, что связано с присутствием в кристалле совершенной системы водородных связей. При нагревании до 160 $^\circ\text{C}$ фиксируется переход в

изотропный расплав без перехода в мезоморфное состояние. Данные о Ван-дер-Ваальсовых объемах молекул, температурах и энтальпиях фазовых переходов полученных циклосиланов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Температуры и энтальпии фазовых переходов синтезированных циклосиланов

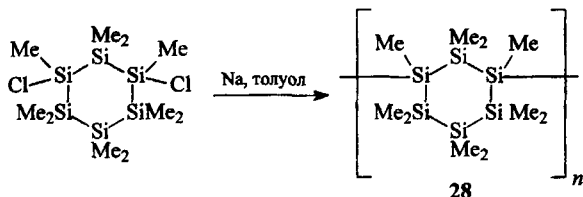
Цикло- силан	$\Sigma \Delta V, \text{Å}^3$	Температуры (°C) (энтальпии, Дж/г) фазовых переходов					Температура сублимации, °C
		Кристалл ↓ мезофаза	кристалл ↓ расплав	мезофаза ↓ расплав	мезофаза ↓ кристалл	расплав ↓ мезофаза	
1	387.8	79 (46) ^a 82 ^b 79-81 ^c	—	— ^a 200- 240 ^b >260 ^c	60 (47) ^a —	—	120 ^e 207 ^f
4	381.7	93 (47.1) ^a 90 ^b 98-102 ^c	—	— ^a 140 ^b 160 ^c	55 (43) ^a —	—	125 ^e 218 ^f
3	381.7	89 (44.9) ^a 90 ^b 97-103 ^c	—	132 (1.4) ^a 145 ^b 162 ^c	53 (42) ^a —	—	154 ^e 225 ^f
9	357.4	—	146 (92) ^a 155 ^b 133- 160 ^c	—	—	—	152 ^e 360 ^f
15	355.5	60 (52.1) ^{a,i} 50 ^b 66-71.5 ^c	73 (58.4) ^{a,h}	85 (3.9) ^a 72 ^b 87-90 ^c	9 (50) ^a —	42 (3.9) ^a —	143 ^e 226 ^f
16	355.5	— ^g	—	70 (2.2) ^a 65 ^b	—	11 (2.4) ^a —	100 ^e 201 ^f

^a По данным ДСК. ^b По данным РСА. ^c По данным ПМ. ^d Процесс изотропизации экранируется процессом сублимации. ^e Температура, при которой наблюдается потеря 2% веса. ^f Температура, при которой наблюдается потеря 70% веса. ^g Циклосилан не

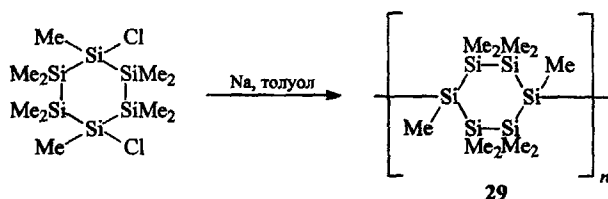
кристаллизуется.^{h, i} Проведены 2 последовательных нагрева образца: ^h и ⁱ – первый и второй нагрев соответственно.

3. Циклолинейные полисиланы, полисилан-силоксаны и поликарбосиланы. Один из способов модификации полидиметилсилана до настоящего времени заключался в изменении органического обрамления его основной цепи. Таким способом были получены плавкие, растворимые полимеры с высокой молекулярной массой. Принципиально иной способ модификации заключается в изменении структуры основной цепи полисилана путем введения в основную цепь циклических силановых фрагментов. Нами синтезирован ряд сополимеров с циклогексасилановыми фрагментами в основной цепи – полисиланов, полисилан-силоксанов и поликарбосиланов с использованием в качестве исходных соединений синтезированных дифункциональных циклосиланов.

Циклолинейные полисиланы. Взаимодействием 1,3-дихлордекаметилциклогексасилана с металлическим натрием в толуоле получен полимер структуры **28**, содержащий в основной цепи конденсированные силановые циклы:



Реакцию проводили при температуре 110 °С в течение 2,5 часов; полимер выделили осаждением в метанол. Переосажденный полимер, полученный с выходом 71%, представляет собой бесцветный аморфный по данным РСА порошок (рис. 6а), растворимый в ароматических и хлорированных углеводородах, строение которого подтверждено методами ¹H-, ²⁹Si ЯМР-, УФ- и ИК-спектроскопии. Характеристическая вязкость в толуоле при 25 °С составила 0.033 дл/г, средневесовая молекулярная масса и значение полидисперсности 7000 и 2.6 соответственно. Взаимодействие по аналогичной методике 1,4-дихлордекаметилциклогексасилана с металлическим натрием приводит к образованию полимера структуры **29**.



Выход полимера составил 81%. В отличие от 1,3-дихлордекаметилциклогексасилана, 1,4-дихлордекаметилциклогексасилан реагирует с образованием значительного количества нерастворимого в бензоле полимера (27.4%). Осаждение полимера из бензольного раствора после отделения нерастворимой части метанолом позволяет выделить растворимую полимерную фракцию (13.7%) и неосаждаемую низкомолекулярную фракцию (41.0%). Молекулярная масса растворимой фракции полимера составляет $M_w = 1800$, $M_w/M_n = 1.9$. На дифрактограмме растворимой фракции полимера **29** наблюдается два рефлекса с угловым положением 10.85° и 12.52° и аморфное гало с угловым положением $20-30^\circ$ (рис. 6б). Дифрактограмма нерастворимой фракции гомополимера **29** дополнительно содержит рефлексы с угловым положением 24.5° и 32.0° .

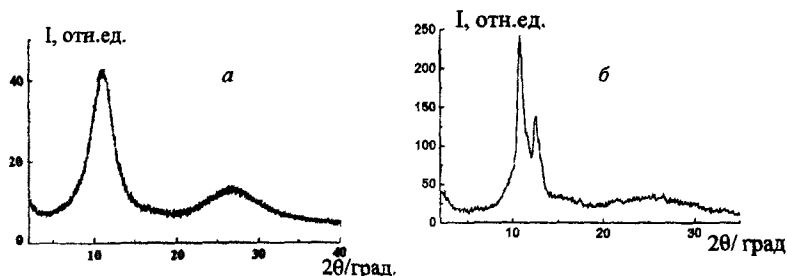
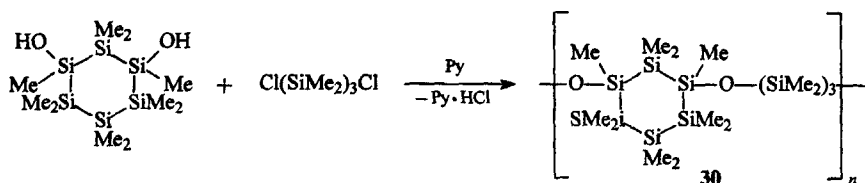


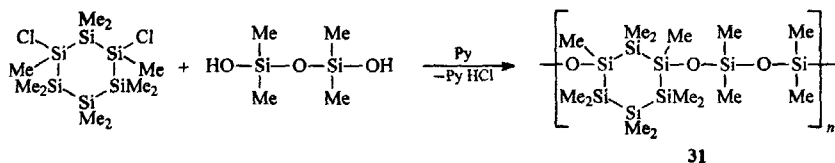
Рис. 6. Дифрактограммы полимеров **28** (а) и **29** (б) при комнатной температуре.

Циклолинейные полисилан-силоксаны. Гетерофункциональной поликонденсацией 1,3-дигидроксидекаметилциклогексасилана с 1,3-дихлоргексаметилтрисиланом в бензоле в присутствии пиридина в качестве акцептора хлористого водорода синтезирован сополимер структуры **30**, содержащий циклические и линейные олигосилановые фрагменты, связанные кислородным мостиком.



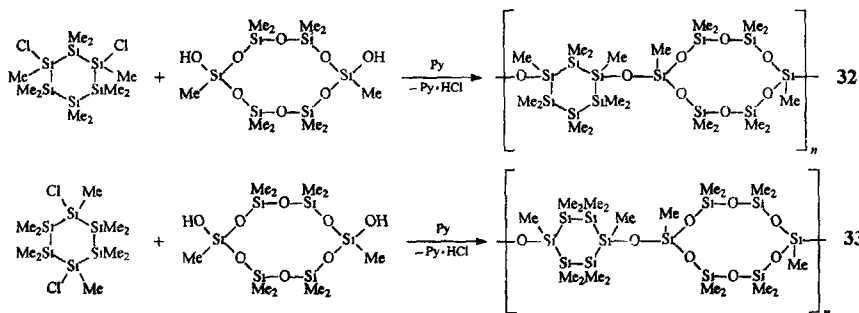
Выход сополимера после переосаждения составил 42%, средневесовая молекулярная масса и значения полидисперсности по данным гелепроникающей хроматографии составили 4700 и 1.5 соответственно, характеристическая вязкость полученного сополимера **30** в толуоле при 25 °С составила 0.1 дл/г.

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации 1,3-дихлордекамethylциклогексасилана и тетраметилдисилоксандиола-1,3 в бензоле в присутствии пиридина синтезирован сополимер **31**, содержащий чередующиеся циклические силановые и линейные силоксановые блоки:



Выход полимера составил 60%, средневесовая молекулярная масса и полидисперсность составили 8100 и 1.9 соответственно.

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации 1,3- и 1,4-дихлор-декаметилциклогексасиланов с 2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксаном в бензоле в присутствии пиридина синтезированы циклолинейные полисилан-силоксаны **32** и **33**, содержащие чередующиеся циклические силановые и циклические силоксановые фрагменты:



Значения средневесовых молекулярных масс и полидисперсности составили

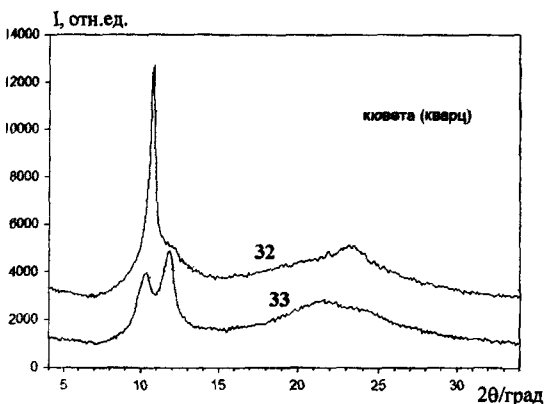
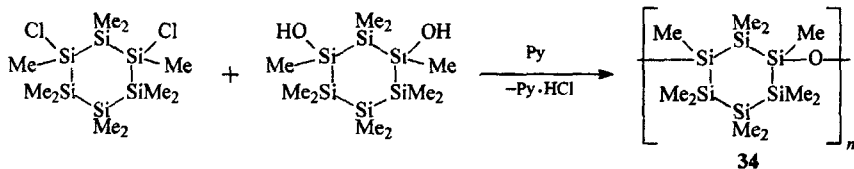


Рис.7

для сополимера **32** 25000 и 2.4, для сополимера **33** – 19500 и 1.8 соответственно. По данным РСА сополимеры **32** и **33** при комнатной температуре находятся в мезоморфном состоянии (рис. 7). При нагревании в капилляре полимер **32** становится прозрачным при 153-160 °С, на кривой ДСК наблюдается эндозффект с

максимумом при 158 °С, соответствующий переходу «мезофаза-изотропный расплав» с теплотой изотропизации 3 Дж/г. Полимер **33** не переходит в расплав вплоть до 280 °С, выше этой температуры наблюдается деструкция полимера. В то же время на кривой ДСК наблюдается эндозффект с теплотой 4.5 Дж/г с максимумом при 73 °С, что соответствует полимезоморфному фазовому переходу.

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации 1,3-дихлордекаметилциклогексасилана с 1,3-дигидроксидекаметилциклогексасиланом в бензоле в присутствии пиридина синтезирован полимер **34**, содержащий в основной цепи циклические силановые фрагменты, соединенные кислородными мостиками:

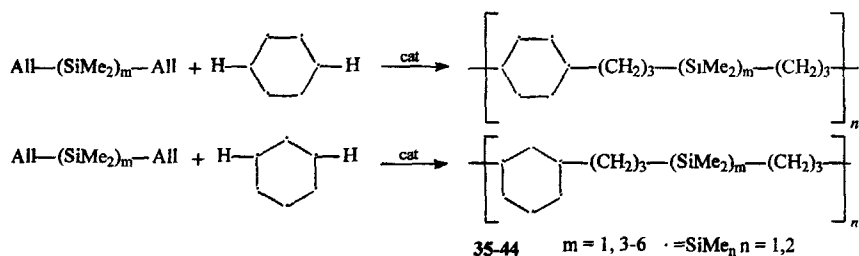


Выход полимера **34**, блокированного концевыми триметилсилокси-группами после переосаждения составил 51%. Полимер представляет собой вязкую жидкость, со средневесовым молекулярным весом 1500 и значением полидисперсности 1.4, строение которого подтверждено ^1H , ^{29}Si ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии. Известно, что на молекулярную массу образующегося полимера влияет тип используемого акцептора хлористого водорода. Использование в качестве акцептора органических азотсодержащих гетероциклических оснований, обладающих высокой нуклеофильностью,

например, 4-(диметиламино)пиридина, добавляемых к акцептору, позволяет повысить ММ полимера. Проведение указанной выше реакции в присутствии 4-(диметиламино)пиридина позволяет получить твердый, аморфный по данным РСА полимер с температурой размягчения около 51-53 °С и аналогичный по спектральным характеристикам жидкому полимеру, полученному без использования 4-(диметиламино)пиридина. Средневесовые значения молекулярных масс и значения полидисперсности полимера составили 1700 и 1.4 соответственно.

Циклолинейные поликарбосиланы. Поликарбосиланы были получены по реакции гидросилилирования взаимодействием α,ω -диаллилперметилолигосиланов с 1,3- и 1,4-дигидродекаметилциклогексасиланами в присутствии катализатора Карстедта. Реакции гидросилилирования с участием олигосиланов изучены недостаточно. Это связано как со способностью олигосиланов к раскрытию связи Si-Si, так и с возможностью их диспропорционирования. Известно так же, что устойчивость олигосиланов существенно зависит от природы органических групп, связанных с атомом кремния, поэтому было проведено исследование устойчивости исходных соединений к соединениям платины. Нагревание α,ω -диаллилперметилолигосиланов и 1,3- и 1,4-дигидродекаметилциклогексасиланов в запаянных ампулах при температуре 110 °С в течение 6 и 12 часов не вызывает по данным ЯМР-спектроскопии каких-либо изменений в структуре этих соединений.

Реакцию гидросилилирования между α,ω -диаллилперметилолигосиланами и дигидродекаметилциклогексасиланами проводили в запаянных ампулах при концентрации катализатора 2×10^{-5} моль катализатора (в пересчете на Pt) на моль гидроида при температурах от 90 до 110 °С в течение 12 часов; полученные поликарбосиланы представляют собой вязкие жидкости.



Не удалось провести реакцию полиприсоединения 1,2-диаллилтетраметилдисилана к дигидродекаметилциклогексасиланам: по данным ЯМР- и ИК-

спектроскопии в реакционной смеси присутствовали только исходные соединения. При увеличении длины олигосилановой цепи в диаллилолигосиланах возрастают выходы и молекулярные массы полимеров, причем по данным ЯМР-спектроскопии реакция полиприсоединения не сопровождается образованием аномальных звеньев. Строение синтезированных полимеров подтверждено методами ^1H , ^{29}Si ЯМР-, ИК-, и УФ-спектроскопии.

4. Исследование термо- и термоокислительной стабильности полимеров методом ТГА. Термогравиметрический анализ синтезированных полимеров проводился на воздухе и в аргоне в статическом или динамических режимах. В динамическом режиме образцы нагревались от комнатной температуры до 1000 °C со скоростью 5° в минуту. В статическом режиме образцы нагревались при фиксированных температурах 350, 500, 700 и 900 °C в течение 1 часа с последующим исследованием их коксовых остатков методом ИК-

спектроскопии с целью выявления изменений в структуре при пиролизе.

Полисиланы. По данным динамического термогравиметрического анализа потеря массы полисиланов при пиролизе происходит в три этапа. Первый этап – от комнатной температуры до 250 °C характеризуется незначительной потерей массы полимеров в аргоне (около 2-3%) и небольшим привесом массы полимера на воздухе, что, по-видимому, связано со встраиванием кислорода в полимерную цепь. На втором этапе (250-500 °C) происходит интенсивная деструкция полимеров с выделением летучих продуктов. Третий этап (от

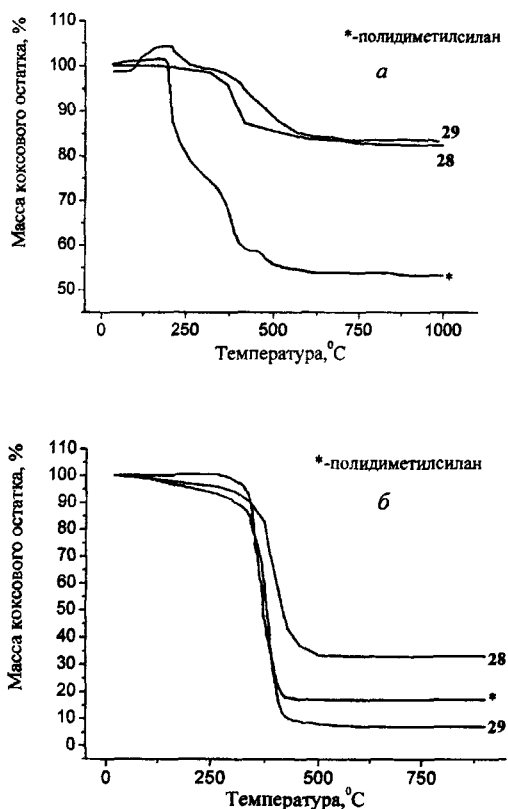


Рис. 8. Кривые ТГА полисиланов на воздухе (а) и в аргоне (б).

500 до 1000 °C) характеризуется незначительной потерей массы и формированием кремний-карбидной структуры остатка (рис. 8, 9а).

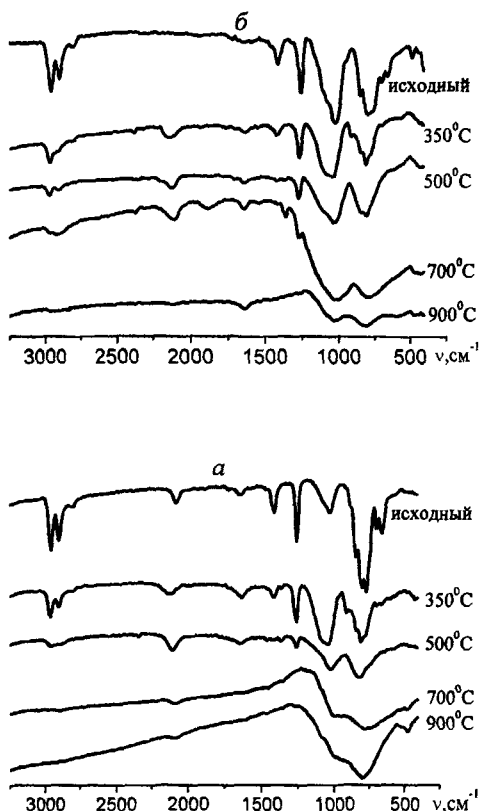


Рис. 9. ИК-спектры коксовых остатков полимеров 28 (а) и 34 (б)

газообразных продуктов пиролиза возрастает до 14.6%. В ИК-спектре наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности полосы Si-CH₃-связи (1260 см⁻¹) и увеличение интенсивности полосы Si-CH₂-Si-связи, кроме того интенсивность полосы Si-H-связи заметно возрастает, что указывает на более глубокую стадию перегруппировки. Кроме того, наблюдается значительная дегидрогенизация продукта: уменьшается интенсивность полос СН-колебаний (2952 и 2893 см⁻¹). Дегидрогенизация усиливается при нагревании до 700 °C: полосы поглощения СН- и Si-H-связей практически исчезают и начинается образование структуры карбида кремния (наложение широких полос при 781 и

Нагревание полимера 28 в статическом режиме при температуре 350 °C, т.е. в области наиболее интенсивной потери веса, показало, что доля газообразных продуктов составляет около 1.6%, остальное – вязкая жидкость, оседаемая в холодной части прибора, ИК-спектр которой идентичен твердому остатку. В ИК-спектре твердого бесцветного остатка наблюдается уменьшение интенсивности полосы Si-CH₃-связи в области 1402 и 1260 см⁻¹ по сравнению с исходным полимером и появление полос Si-CH₂-Si-связи (1070 см⁻¹) и Si-H-связи (2070 см⁻¹), что связано с протеканием перегруппировки Яджимы. При нагревании до 500 °C доля

996 см^{-1}), количество летучих продуктов пиролиза возрастает до 41.7%. При нагревании до 900°C наблюдается полное исчезновение полос поглощения C-H и Si-H -связей и образование кремний-карбидной структуры (широкая полоса при 796 см^{-1}). Плечи 989 и 1035 см^{-1} могут соответствовать либо $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$, либо Si-O-Si -группам. На наличие кислорода показывает так же слабая полоса 474 см^{-1} деформационных колебаний Si-O-Si -связей. По данным ИК-спектроскопии в исходном полимере присутствует некоторое количество силоксановых связей (широкая полоса 1021 см^{-1}), образующихся, по-видимому, при окислении полимера в процессе выделения, и которые могут давать при нагревании кварцеподобную структуру. ИК-спектры коксовых остатков при различных температурах приведены на рис. 9 а.

Полисилан-силоксаны. Из синтезированных полисилан-силоксанов на термо- и термоокислительную стабильность исследованы сополимер **32** и гомополимер **34**. Как и в случае полисиланов, потеря массы полимеров протекает в три этапа. Нагревание со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ до температуры 250°C не вызывает деструкции полимеров ни в аргоне, ни на воздухе.

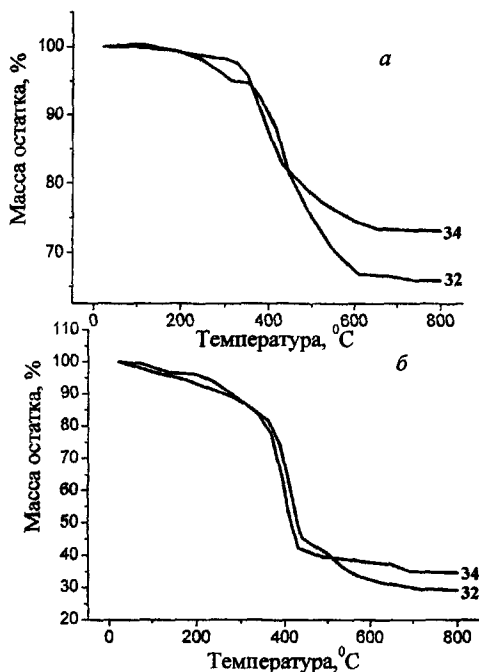


Рис. 10. Кривые ТГА полисилан-силоксанов на воздухе (а) и в аргоне (б)

потеря массы полимеров происходит в интервале температур от 250 до 400°C , при этом у сополимера **32** наблюдается существенно большая потеря массы, что связано с наличием силоксанового цикла, дающего летучие продукты при пиролизе. Дальнейшее нагревание вплоть до 1000°C не приводит к существенному уменьшению коксового остатка (рис. 10). При нагревании гомополимера **34** при 350°C в течение 1 часа не происходит потери веса полимера в виде газообразных продуктов. В ИК-спектре этого образца наблюдается появление

полосы поглощения Si–H-связи в области 2140 см^{-1} , что связано с протеканием перегруппировки Яджимы. Нагревание до 500 °C вызывает потерю веса 14.6% и сопровождается уширением полос поглощения Si–CH₂–Si-связи в области 1030 см^{-1} и Si–C-связи в области 806 см^{-1} , что свидетельствует о начале формирования кремний-карбидной и кремний-карбид-оксидной структуры. Кроме того, происходит значительная дегидрогенизация продукта: уменьшение интенсивности полос поглощения CH-связи (2966 и 2903 см^{-1}) и Si–CH₃-связи (1251 см^{-1}). Нагревание при 700 °C характеризуется потерей веса 51.6% и формированием кремний-карбидной и кремний-карбид-оксидной структуры (широкие полосы поглощения при 801 и 1006 см^{-1}). Дальнейшее нагревание до 900 °C вызывает потерю 54.6% веса, полную дегидрогенизацию продукта (исчезновение полос C–H- и Si–H-связей) и окончательное формирование кремний-карбид-оксидной структуры (рис. 9 б).

Поликарбосиланы. Для поликарбосиланов с циклогексасилановыми фрагмен-

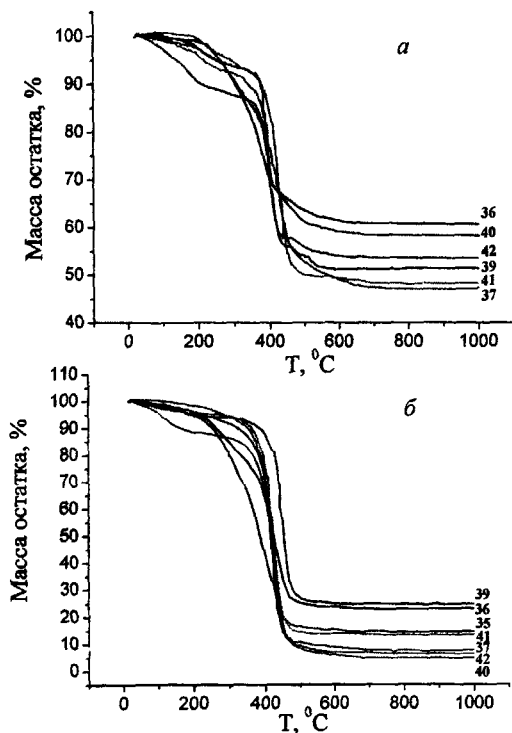


Рис. 11. Кривые ТГА поликарбосиланов на воздухе (а) и в аргоне (б).

тами в основной цепи температура начала потери массы составляет около 190 °C на воздухе и 150 °C в аргоне, что на $50\text{--}70\text{ °C}$ ниже, чем для полисиланов и полисилан-силоксанов, однако интенсивная потеря массы начинается при температурах выше 250 °C и продолжается до температур $450\text{--}500\text{ °C}$. Более низкая температура начала деструкции поликарбосиланов, вероятно, связана с наличием пропиленовых мостиков, понижающих термостабильность основной цепи полимера. При дальнейшем нагревании до 1000 °C величина коксового остатка практически не меняется (рис. 11).

5. Фотохимическая вулканизация силоксанового каучука олиго- и полисиланами. Ранее олиго- и полисиланы показали себя как эффективные фотоинициаторы сшивания гидроксилсодержащих низкомолекулярных кремнийорганических

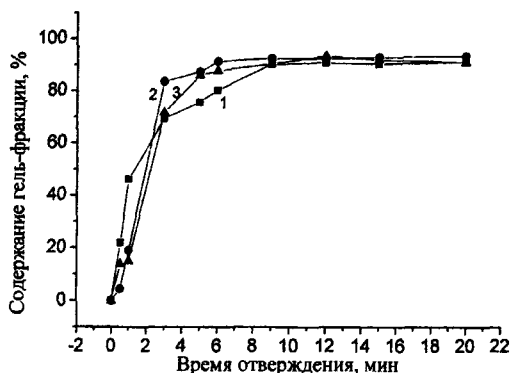


Рис. 12. Зависимость величины гель-фракции отвержденного каучука от времени

каучуков. Мы проводили вулканизацию высокомолекулярного каучука СКТВ-0.2мед, содержащего 0.2 % статистически распределенных по цепи винильных групп, синтезированных нами олиго- и полисиланами. Толуольный раствор каучука в смеси с фотоинициатором выли-

вали на подложку из фольги с таким расчетом, чтобы после высыхания получилась пленка толщиной около 0.5-0.7 мм, которая далее подвергалась воздействию полного света ртутной лампы высокого давления ДРТ-250 с расстояния 8 см с последующим определением содержания гель-фракции. С целью определения времени экспонирования пленок под УФ-светом и сравнительной оценки их прочностных свойств предварительные исследования проводились на модельном соединении — додекаметилциклогексасилане, который ранее применялся для вулканизации низкомолекулярных кремнийорганических каучуков. Додекаметилциклогексасилан хорошо совмещается с каучуком СКТВ-0.2мед, давая прозрачные пленки. Максимум поглощения УФ-света у него приходится на 254 нм, что делает возможным применение для фотовулканизации УФ-ламп практически любого типа. Исследование облученных пленок, содержащих 1 вес. % додекаметилциклогексасилана, показало, что гель-фракция после 9 мин облучения достигает 92% и далее изменяется незначительно (рис. 12, кривая 1).

Дальнейшие исследования проводились на низкомолекулярном полидиметилсилане (полученном экстракцией полидиметилсилана бензолом в аппарате Сокслетта в течение 25 часов), полисилан-силоксане **31**, полисилане **28**.

Низкомолекулярный полидиметилсилан, введенный в композицию в количестве 1 вес. %, дает мутные пленки, что, вероятно, связано с

микрофазовым расслоением компонентов из-за их плохой совместимости. Однако через 3 мин облучения пленка светлеет и происходит резкое увеличение содержания гель-фракции с 19 до 83%, которое далее изменяется незначительно (рис. 12, кривая 2).

Полисилан-силоксан 31, имеющий лучшее сродство к каучуку СКТВ-0.2мед и введенный в композицию в количестве 1 вес. %, дает практически прозрачные пленки, быстро отверждающиеся под УФ-светом (рис. 12, кривая 3).

Полисилан 28, введенный в количестве 1 вес. %, дает мутные пленки, которые частично светлеют только после 7 мин облучения. Исследования зависимости содержания гель-фракции от времени облучения не проводилось.

При исследовании пленок на механическую прочность они облучались в течение 12 мин, то есть при удвоенном времени для достижения максимальной величины гель-фракции по полимерным фотоинициаторам.

Найдено, что наибольшей прочностью на разрыв обладают пленки, отвержденные полисиланом 28, для которых прочность на разрыв в 2.3 раза выше, чем для пленок, отвержденных в стандартных условиях перекисью дикумила в количестве 1 вес.% в течение 6 часов при 200 °С (табл. 6).

Таблица 6. Механические свойства плёнок, полученных вулканизацией каучука СКТВ-0.2 мед

Отвердитель	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, кг/см ²
Додекаметил-циклогексасилан*	1.70	167.0	2.53
Додекаметил-циклогексасилан**	0.9	151.0	1.45
Полидиметилсилан*	1.95	168.0	2.80
Полисилан-силоксан 31*	1.67	169.6	2.61
Полисилан 28*	2.75	185.4	3.74
Перекись дикумила*	1.17	1023.0	0.070
Перекись дикумила**	0.6	45.0	2.00

* – толщина плёнки 0.5-0.7 мм, ** – толщина пленки 2 мм

Кроме того, относительное удлинение при разрыве пленки, отвержденной полисиланом 28, заметно выше, чем для других инициаторов. Однако при увеличении толщины пленок с 0.5-0.7 мм до 2 мм прозрачность композиции резко снижается, глубина фотоотверждения падает (пленка не светлеет в течение 12 мин при двустороннем облучении) и механические свойства

ухудшаются. Полную прозрачность сохраняют только пленки, содержащие в качестве отвердителя додекаметилциклогексасилан.

Рентгеноструктурные исследования выполнены Корлюковым А.А. (Лаб. Рентгеноструктурных исследований ИНЭОС) и Матухиной Е.В. (Московский Государственный Педагогический Университет). Масс-спектрометрические исследования выполнены Плешковой А.П. (Лаб. Механизмов химических реакций ИНЭОС). Термогравиметрические исследования полимеров проведены Бузиным М.И. (Лаб. Физики полимеров ИНЭОС), спектральные исследования выполнены Кононовой Е.Г. (Лаб. Молекулярной спектроскопии ИНЭОС), Воронцовым Е.В. и Петровским П.В. (Лаб. ЯМР ИНЭОС), механические свойства пленок исследовались Гриценко О.Т. (Институт Синтетических Полимерных Материалов).

Выводы

1. Синтезирован ряд дифункциональных декаметилциклогексасианов $X_2Si_6Me_{10}$ ($X=Cl, H, OH$).

Дробной кристаллизацией разделены 1,3- и 1,4-дигидроксидекаметилциклогексасиланы и впервые выделен *транс*-1,4-дигидродекаметилциклогексасилан.

Методами ЯМР и РСА установлено строение, молекулярная и кристаллическая структура синтезированных циклогексасианов.

2. Изучено термотропное фазовое поведение дифункциональных циклогексасианов. Впервые показано, что дифункциональные циклогексасиланы способны образовывать мезофазу типа «пластический кристалл», установлены температурные интервалы существования мезофазы.

3. Впервые взаимодействием тетракис(триметилсилил)силана с пятихлористой сурьмой синтезированы хлорпроизводные тетракис(триметилсилил)силана. Впервые получен ди(гидроксидиметилсилил)ди(триметилсилил)силан и методом РСА установлена его молекулярная и кристаллическая структура.

4. Взаимодействием α,ω -дихлорперметилолигосианов с аллилмагни-хлоридом впервые синтезирован гомологический ряд α,ω -диаллилперметилолигосианов и изучены некоторые их свойства.

5. По реакциям Вюрца, гетерофункциональной поликонденсации и полиприсоединения синтезирован ряд циклолинейных гомо- и сополимеров – полисиланов, полисилан-силоксанов и поликарбосиланов с циклогексасилановыми фрагментами в основной цепи. Изучено строение и свойства синтезированных полимеров. Впервые показано, что некоторые полисилан-силоксаны способны образовывать мезофазу.

6. Изучена термо- и термоокислительная стабильность синтезированных полимеров. Методом ИК-спектроскопии изучена динамика процесса пиролиза в зависимости от температуры и показана перспективность таких полимеров как прекурсоров кремний-карбидной и кремний-карбид-оксидной керамики.

7. Показано, что синтезированные полимеры являются эффективными фотоинициаторами отверждения композиционных материалов на основе винилсодержащих кремнийорганических каучуков. Пленки, отвержденные олигосилановым фотоинициатором под УФ-светом, имеют механические характеристики в два с лишним раза превышающие механические характеристики пленок, отвержденных по стандартной методике перекисью дикумила.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. А.И.Чернявский, Д.Ю.Ларкин, Н.А.Чернявская, *Седьмая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2000», 4-8 сентября, 2000, Пермь. Тезисы докладов*, с. 47.
2. Д.Ю.Ларкин, А.А.Корлюков, Н.А.Чернявская, М.Ю.Антипин, А.И.Чернявский, *Всероссийский симпозиум по химии органических соединений кремния и серы, 2-7 декабря, 2001, Иркутск. Тезисы докладов*, с. 59.
3. Н.А.Чернявская, Д.Ю.Ларкин, И.А.Колесова, А.И.Чернявский, *13-я Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XIII), 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV), 26-31 мая, 2002. Санкт-Петербург. Сб. научных трудов*, с. 204.
4. Д.Ю.Ларкин, А.А.Корлюков, Н.А.Чернявская, М.Ю.Антипин, А.И.Чернявский, *13-я Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XIII), 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений*

- “Петербургские встречи” (ISPM-IV), 26-31 мая, 2002, Санкт-Петербург. Сб. научных трудов, с. 356.
5. А.И.Чернявский, Д.Ю.Ларкин, Н.А.Чернявская, *Всероссийская конференция с международным участием “Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе”*, 20-25 августа, 2002, Улан-Удэ. Тезисы докладов, с. 179.
 6. Д.Ю.Ларкин, Н.А.Чернявская, А.И.Чернявский, *Восьмая международная конференция по химии и физико-химии олигомеров “Олигомеры VIII”*, 9-14 сентября, 2002, Черноголовка. Тезисы докладов, с. 75.
 7. Н.А.Чернявская, Д.Ю.Ларкин, М.И.Бузин, Е.Г.Кононова, А.И.Чернявский, *VIII международная научно-техническая конференция по проблемам наукоемких химических технологий “Наукоемкие химические технологии — 2002”*, 7-11 октября, 2002, Уфа. Тезисы докладов, с. 210—211.
 8. Н.А.Чернявская, А.Б.Васильев, Д.Ю.Ларкин, А.И.Чернявский, Б.Г.Завин, *Всероссийская конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение»*, 1-4 февраля 2000, Москва. Тезисы докладов, с. С60.
 9. D.Yu.Larkin, N.A.Chernyavskaya, A.I.Chernyavskii, *Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry Memorial Symposium dedicated to Professor Mark Vol'pin (1923-1996). May 18-23, 2003, Moscow, Russia. Book of Abstracts*, p. 199.
 10. Д.Ю.Ларкин, Н.А.Чернявская, А.И.Чернявский, *III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004»*. 27 января–1 февраля, 2004, Москва. Тезисы устных и стендовых докладов, т. 1, с. 103.
 11. D.Yu.Larkin, N.A.Chernyavskaya, A.I.Chernyavskii, *International conference “Modern trends in organoelement and polymer chemistry”*. May 30 – June 4, 2004, Moscow. Abstracts, p. P47.
 12. A.Korlyukov, D.Larkin, N.Chernyavskaya, M.Antipin, A.Chernyavskii, *Mendeleev Commun*, 2001, 195.
 13. А.И.Чернявский, Д.Ю.Ларкин, Н.А.Чернявская, *Изв. АН, Сер.хим.*, 2002, 165.
 14. A.I.Chernyavskii, D.Yu.Larkin, N.A.Chernyavskaya, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **679**, 17.
 15. А.И.Чернявский, Д.Ю.Ларкин, М.И.Бузин, Е.Г.Кононова, Н.А.Чернявская, *ЖПХ*, 2004, 77, 289.

Принято к исполнению 14/10/2004
Исполнено 15/10/2004

Заказ № 373
Тираж 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

19330

РНБ Русский фонд

2005-4
12908