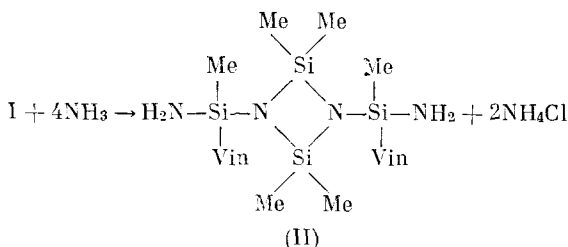
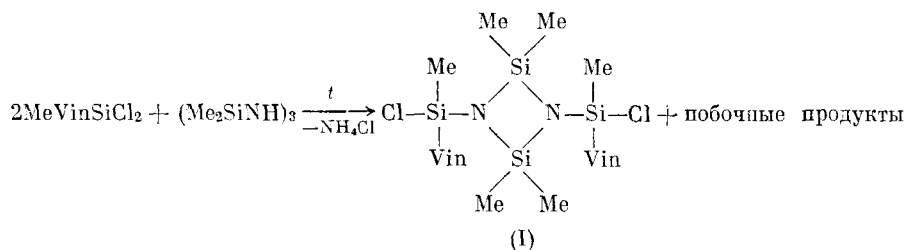


Академик К. А. АНДРИАНОВ, Н. А. ТЕБЕНЕВА,
И. М. ПЕТРОВА, Г. В. КОТРЕЛЕВ

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ N, N'-БИС-(ОРГАНОАМИНОСИЛИЛ)-ЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ С α , ω -ДИГИДРОКСИПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНАМИ

Полидиметилсилоксаны с концевыми гидроксильными группами оказались нестойкими к термическим воздействиям и при температуре выше 300° разрушаются с образованием низкомолекулярных циклических продуктов (¹). Циклодисилазановые группировки, введенные в линейную силоксановую цепь, могут явиться барьером для ступенчатой циклизации, тем самым препятствуя развитию процесса разрушения. Более того, если гидроксильные группы будут взаимодействовать со связью кремний — азот при высоких температурах, то это приведет к их исчезновению, т.е. исчезновению активных центров разрушения. Именно поэтому синтез и исследование свойств полимеров, включающих циклодисилазановые группировки в неорганической цепи, представляет теоретический интерес. Для синтеза таких полимеров нами использована реакция поликонденсации кремний-органических диолов и диаминов, известная в литературе (²).

В качестве исходных диаминов были использованы N,N'-бис-(диметиламиносилил)-тетраметилциклодисилазаны, полученные по методикам, описанным в работах (^{3, 4}), и N,N'-бис-(метил-виниламиносилил)-органодисилазан, полученный в результате реакций:



Элементный анализ выделенных продуктов соответствует предложенным формулам (табл. 1), однако хроматограммы и спектры я.м.р. указывают на то, что эти соединения являются смесью циклодисилазанов с различным соотношением и взаимным расположением диметилсилильных и метил-винилсилильных групп.

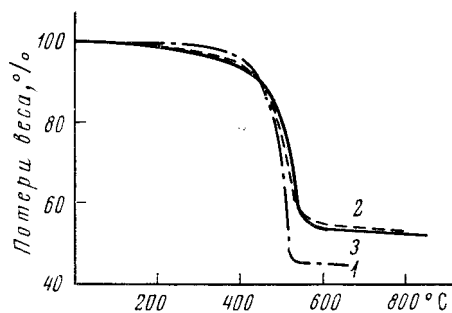


Рис. 1

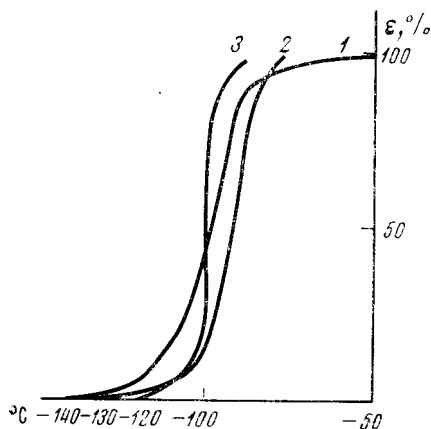
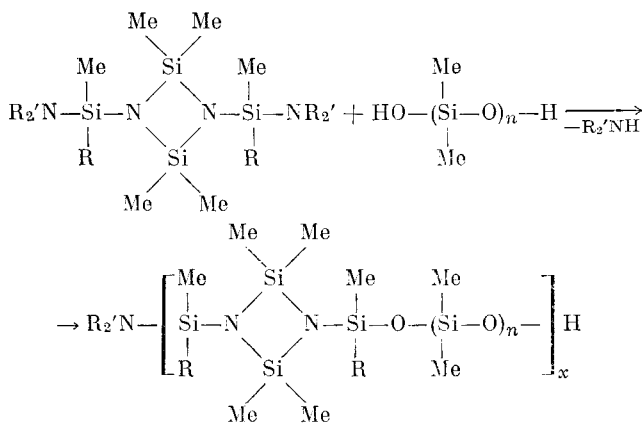


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрические кривые полимеров (здесь n на рис. 2): 1 — $R=Me$, $n=15$; 2 — $R=Vin$, $n=22$; 3 — $R=Vin$, $n=40$

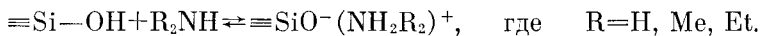
Рис. 2. Термомеханические кривые тех же образцов полимеров

Конденсация N,N' -бис-(диорганоаминосилил)-циклодисилазанов с α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами протекает с выделением амина и образованием полимеров по схеме:



где $R=Me, Vin$, $R'=H, Me, Et$.

Конечная вязкость 1% растворов получаемых полимеров в бензоле зависит от условий реакции и природы амина (табл. 2). Более длительный прогрев реакционной массы при температуре реакции и выше приводит к структурированию продуктов реакции. По-видимому, в процессе реакции возможен разрыв циклодисилазанового кольца под действием нуклеофильных частиц, которые образуются по реакции:



Более основные амины должны увеличивать скорость структурирования и действительно циклодисилазаны с диэтиламиногруппами приводят к образованию нерастворимых полимеров ранее, чем с диметиламиногруппой и с первичной аминогруппой (табл. 3).

На рис. 1 и 2 приведены данные потерь веса при термоокислительной деструкции и термомеханические кривые синтезированных полимеров. Из этих данных видно, что процесс термоокислительной деструкции с за-

Таблица 1

Свойства метилвинилциклодисилазанов

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Si, %	C, %	H, %	N, %	Cl, %
I	45	110—113/5	$\frac{31,91}{31,59}$	$\frac{33,07}{33,77}$	$\frac{6,87}{6,82}$	$\frac{7,79}{7,88}$	$\frac{20,29}{19,94}$
II	43	72—78/2	$\frac{35,47}{35,79}$	$\frac{37,92}{37,27}$	$\frac{8,91}{8,98}$	$\frac{17,69}{17,76}$	—

Примечание. Над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

Таблица 2

Условия поликонденсации и свойства полимеров

R	R'	n	Растворитель	Т-ра реакции, °С	Время реакции, час	$\eta_{уд}$
Me	Et	40	В блоке	70	14	0,44
	Me	15	» »	90—110	21	0,47
	H	15	» »	100	39	0,21
Vin	H	40	В блоке	100	13	0,17
			n-Ксилол	120	6	0,57
			o-Ксилол	120	23	0,71

Таблица 3

Время структурирования продуктов конденсации в зависимости от природы аминогруппы

R	R'	n	Т-ра реакции, °С	Время структ., час
Me	Et	15	90	1,8
	»	34	90	13
	Me	15	110	23,5
	»	60	90	30
	H	34	90—120	26

Примечание. Реакцию проводили в блоке.

метной скоростью протекает при температурах выше 450°. Температуры стеклования полимеров зависят от длины диметилсилоксановых фрагментов между циклодисилазановыми группировками и лежат на 10—30° ниже температуры стеклования чистых полидиметилсилоксанов. Это, вероятно, связано с увеличением межмолекулярных расстояний главных цепей молекул в результате вводимых объемных тетраметилциклодисилазановых группировок.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, В. С. Папков и др., Высокомолек. соед., т. А11, 2030 (1969).
² Пат. США, кл. 260—46, 5р 3 702 317. ³ W. Fink, Helv. chim. acta, v. 51, 1011 (1968).
⁴ L. W. Breed, R. L. Elliott, J. C. Wiley, J. Organomet. Chem., v. 24, 315 (1970).