

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. 'Abbe, G. Smets, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1359, 1967.
2. Y. U. Amerik, W. F. Reynolds, V. J. Guillet, Тезисы докладов Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт 3/31.
3. W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, J. Polymer Sci., 46, 317, 1960.
4. F. A. Boyey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 173, 1960.
5. D. Lim, J. Coupek, K. Juzl, J. Bába, S. Sýkora, B. Schneider, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo—Kyoto, 1966, preprint 3.1.13.
6. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
7. D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, J. Polymer Sci., 49, 152, 315, 1961.
8. D. Braun, M. Herner, U. Johnsen, W. Kern, Makromolek. Chem., 51, 17, 1962.
9. S. Bywater, D. Worsfold, Advances Chem., 52, 36, 1966.
10. Б. Л. Ерусалимский, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 113.

УДК 541.64:678.(675+84)-13

### СИНТЕЗ ПОЛИСИЛИЛМОЧЕВИН И ПОЛИСИЛИЛУРЕИЛЕНОВ

*Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков*

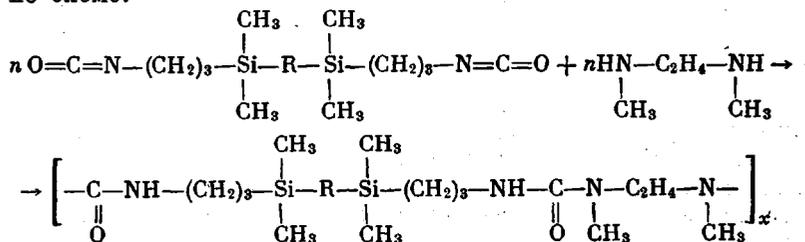
Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия кремнийорганических диизоцианатов, ставших доступными в последнее время [1], с аминами и гидразинами с целью получения полисилилмочевин и полисилилуриленов, ранее не описанных в литературе.

В качестве исходных компонентов для проведения этих исследований были использованы: 1,3-бис-(γ-изоцианатопропилдиметилсилил)алканы и 1,3-бис-(γ-изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, N,N'-диметилендиамин, N,N',N''-триметидиэтилен триамин, гидразин, метил- и фенилгидразин.

Следует отметить, что о взаимодействии указанных кремнийорганических диизоцианатов с моноаминами и некоторыми производными гидразина, приводящем к образованию дисилилмочевин и дисилилселилкарбазидов, сообщалось в [2, 3].

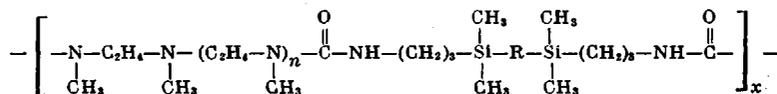
Получение полисилилмочевин осуществляли путем смещения эквимольных количеств кремнийорганических диизоцианатов с ди- или триаминами. После перемешивания реакционной массы при комнатной температуре в течение нескольких часов образующийся кристаллический продукт промывали серным эфиром и пересаждали из раствора в диметилформамиде петролейным эфиром.

Взаимодействие 1,3-бис-(γ-изоцианатопропилдиметилсилил)алканов и 1,3-бис-(γ-изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с N,N'-диметилендиамином приводит к образованию олигомерных полисилилмочевин по схеме:



(R=O, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

## Свойства полисилилмочевин



R	n	Выход, %	Т. пл., °С	уд. 0,5%-ного раствора в ДМФА при 20°	Найдено, %				Брутто-формула элементарного звена	Вычислено, %			
					C	H	N	Si		C	H	N	Si
O	0	74	60—63	0,056	49,78	9,51	14,35	14,40	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,43	9,34	14,44	14,42
CH <sub>3</sub>	0	58	107—110	0,073	52,35	9,92	14,02	14,47	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52,78	9,90	14,50	14,52
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0	63	89—92	0,077	53,51	10,21	14,01	14,51	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53,99	10,70	13,97	14,00
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0	65	56—58	0,075	54,87	10,38	13,48	13,12	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	55,04	10,21	13,52	13,51
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1	78	Смола	0,308	56,44	10,31	14,81	12,13	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56,01	10,61	14,75	11,90

Строение синтезированных полисилилмочевин подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектрами. В ИК-спектрах этих соединений наблюдается поглощение с частотой  $1650\text{ см}^{-1}$ , характерное для групп  $\text{C}=\text{O}$  полосы поглощения в области  $3350\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{NH}$ -групп) и  $1580\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{NH}$ -групп), а также полосы в области  $1270\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к группам  $\text{Si}-\text{CH}_3$ . Кроме того, во всех ИК-спектрах не обнаружено поглощения в области  $2270\text{ см}^{-1}$ , характерного для групп  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  исходных диизоцианатов.

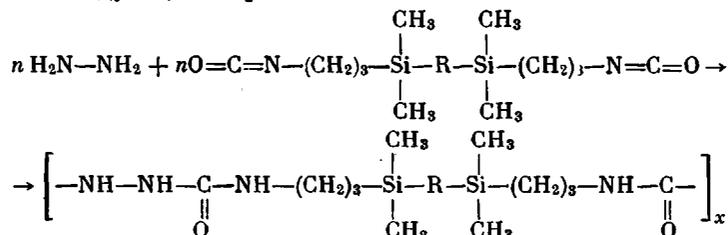
Некоторые свойства полученных полисилилмочевин приведены в табл. 1.

Полисилилмочевин представляют собой низкоплавкие кристаллические продукты. Температура плавления полисилилмочевин с увеличением углеводородного мостика между атомами кремния в элементарном звене олигомера от метиленового до пропиленового понижается с  $107\text{--}110^\circ$  до  $56\text{--}58^\circ$ , что может быть объяснено ослаблением сил межмолекулярного взаимодействия отдельных макромолекул полисилилмочевин.

Значения удельной вязкости 0,5%-ных растворов синтезированных олигомеров в диметилформамиде при  $20^\circ$  лежат в пределах  $0,056\text{--}0,077$ .

Полисилилмочевина, полученная из  $\text{N,N',N''}$ -триметилдиэтилентриамин и 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропилдиметилсилил)пропана, является вязкой смолой янтарного цвета, способной вытягиваться в длинные нити. Удельная вязкость ее 0,5%-ного раствора в диметилформамиде при  $20^\circ$  равна  $0,308$ .

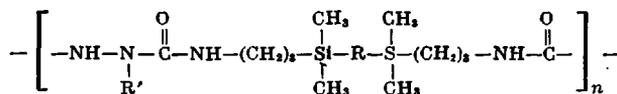
Реакцию гидразина (метил-, фенилгидразина) с кремнийорганическими диизоцианатами, осуществленную по вышеприведенной методике, можно представить следующим образом:



(R = O или  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

Полисилилуреилены, полученные из гидразина и диизоцианата с силоксановой группой, плохо растворимы в органических растворителях. Они имеют высокую температуру плавления  $190\text{--}194^\circ$  (с разл.). Наличие метильного радикала при азоте значительно понижает температуру плавления полисилилуреиленов (до  $60\text{--}61^\circ$ ). Некоторые свойства полученных олигомеров приведены в табл. 2.

## Свойства полисилилуруленов



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	гуд 0,5%-ного раствора в ДМФА при 20°	Найдено, %				Брутто-формула элементарного звена	Вычислено, %			
					C	H	N	Si		C	H	N	Si
O	H	92	190—194 (с разл.)	—	43,75	8,66	15,66	17,01	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,33	8,49	16,85	16,89
O	CH <sub>3</sub>	71	60—61	0,029	46,17	9,01	15,06	15,13	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,35	9,46	15,46	15,49
O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68	118—122	0,026	52,90	7,89	13,81	13,74	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,34	8,13	13,52	13,68
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	74	124—130	0,031	49,95	9,82	15,61	15,65	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50,23	9,53	15,65	15,68

Строение полисилилуруленов было подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектров. ИК-спектры показали наличие полосы поглощения в области 1660 см<sup>-1</sup>, характерной для группы С=О, а также полос поглощения в области 3320—3360 см<sup>-1</sup> (валентные колебания NH-групп) и 1580 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания NH-групп).

## Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 0,1 моля кремнийорганического диизоцианата, к которому при непрерывном перемешивании добавляли 0,1 моля гидразина (или амина). Через 3—4 часа выпавший твердый продукт отфильтровывали, промывали серным эфиром и дважды пересаждали из раствора в диметилформамиде петролейным эфиром. После сушки в вакууме при 3 мм синтезированные продукты подвергали исследованию (табл. 1 и 2).

## Выводы

Взаимодействием кремнийорганических диизоцианатов с ди- и три-аминами, а также гидразином и некоторыми его производными получены соответственно полисилилмочевины и полисилилурулены, не описанные в литературе.

Поступила в редакцию  
4 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Мионов, Ж. общ. химии, 38, 1179, 1968.
2. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Химия и применение кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, 1968, стр. 69.
3. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Ж. общ. химии, 39, 2313, 1969.

УДК 678.01:54:678.745

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОАМИДИРОВАНИЯ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Л. М. Левитес, Г. А. Габриэлян, Г. И. Кудрявцев,  
З. А. Роговин

В настоящее время большое внимание уделяется изучению химических реакций природных и синтетических полимеров. Эти реакции дают возможность не только ввести в макромолекулы полимеров различные реакционноспособные функциональные группы, но также позволяют значительно расширить возможности модификации свойств полимеров и области их применения.