

2. Предложен подход к синтезу сополимеров для получения на их основе пластифицированных материалов с направленными физико-механическими свойствами.

Поступила в редакцию  
19 VII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Wartman, W. J. Feissell, Plast. Techn., 2, 9, 1956.
2. Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., Б12, 160, 1970.

УДК 541.64:547.245

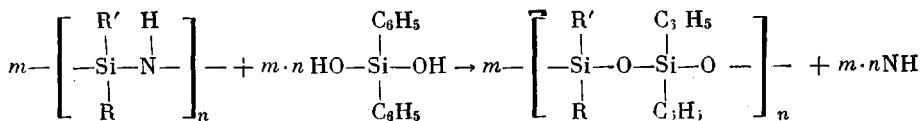
### О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИФЕНИЛСИЛАНДИОЛА С ЦИКЛОСИЛАЗАНАМИ

*И. В. Севастьянова, А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский  
В. Т. Козлов*

Кремнийорганические полимеры с ароматическими группами у атома кремния представляют значительный практический интерес вследствие их повышенной морозо- и термостойкости, а также стойкости к ионизирующему излучениям [1, 2]. Основным методом синтеза таких полимеров является каталитическая полимеризация циклических метилфенилсилоxанов или сополимеризация диметилсилоxановых и дифенилсилоxановых циклов [3–5]. Однако полимеры с высоким содержанием фенильных групп этим способом не были получены.

В развитие работ [6, 7] нами изучена возможность синтеза полимеров с повышенным содержанием фенильных групп путем конденсации дифенилсиландиола с различными циклосилязанами. В качестве исходных циклосилязанов были использованы гексаметилциклотрисилязан, октаметилциклотетрасилязан, 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилязан, 1,3,5-триметил-1,3,5-три-( $\gamma$ -трифторметил)циклотрисилязан и октаметил-1,5-дизацисициклотетрасилоxан.

Установлено, что при нагревании дифенилсиландиола с циклосилязанами протекает реакция гетерофункциональной конденсации с выделением амиака и образованием полимеров по следующей схеме:



где  $R = CH_3$ ;  $R' = CH_3, C_6H_5, CF_3CH_2CH_2$  и  $n = 3$  или  $4$ .

Реакция протекает с количественным выходом; свойства полученных полимеров приведены в таблице.

Полимеры I – III хорошо растворимы в толуоле, бензоле, гексане, хлороформе. Полимер IV в этих растворителях не растворяется, но медленно набухает; растворим он только в ацетоне.

По данным термогравиметрического анализа \*, термостойкость полимеров увеличивается с увеличением числа фенильных групп в полимере. (Содержание фенильных групп в полимерах определяли методом реакционной газовой хроматографии, основанным на определении бензола, образующегося при расщеплении полимера фосфорным ангидридом и водой. \*\*)

\* Исследование проведено В. М. Трофимовым.

\*\* Определение проведено В. М. Красиковой.

Для полимера II была определена радиационная стойкость  $1/G_R = 27,8$  при  $77^\circ K$ , где  $G_R$  — радиационный выход радикалов, определенный по линейным участкам кривых накопления радикалов в интервале доз облучения 1–80 Мрад. Интересно отметить, что метилфенилсилоксановый

### Свойства синтезированных полимеров

Полимер, №	Формула структурного звена полимера	Выход, %	Содержание фенильных групп, вес. %		$\eta_{D_4/2}$	$T_c, ^\circ C$	Потеря веса за 2 часа нагревания, %
			вычислено	найдено			
I	$-(CH_3)_2SiO-(CH_3)_2SiO-(C_6H_5)_2SiO-$	96,4	40,95	41,04	1,02	-53	15,5
II	$-(CH_3)_2SiO-(C_6H_5)_2SiO-$	98	56,61	55,8	1,64	-33	1,55
III	$-(CH_3)(C_6H_5)SiO-(C_6H_5)_2SiO-$	97,5	69,16	68,4	0,75	45	1,2
IV	$-(CH_3)(CF_3CH_2CH_2)SiO-(C_6H_5)_2SiO-$	98,6	43,50	42,85	0,68	-26	20

полимер с таким же содержанием фенильных групп оказался значительно менее стоек к ионизирующему излучению. Так, величина  $1/G_R$  такого полимера, определенная в тех же условиях, равна 11,1.

Полученные полимеры могут представить интерес в качестве материалов, обладающих высокой термо- и радиационной стойкостью.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Использованные в работе циклосилазаны были синтезированы по известным методам путем аммонолиза соответствующих диорганодихлорсиланов и имели следующие константы.

Гексаметилциклотрисилазан: т. кип.  $187^\circ$ ;  $d_4^{20} 0,9195$ ;  $n_D^{20} 1,4446$ . Октаметилциклотрасилазан: т. кип.  $227^\circ$ ; т. пл.  $96,5^\circ$ . 1,3,5-Триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилазан: т. пл.  $92-93^\circ$ . 1,3,5-Триметил-1,3,5-три-( $\gamma$ -трифтормопропил)циклотрисилазан, т. пл.  $68-69^\circ$ . Октацетил-1,5-диазациклотрасилоксан: т. кип.  $109^\circ/25 \text{ mm}$ , т. пл.  $97^\circ$ .

Товарный дифенилсиландиол был дважды перекристаллизован из смеси этанола с бензолом. Очищенный продукт имел т. пл.  $138-138,5^\circ$  и содержание гидроксильных групп 14,9% (вычислено 15,7%).

Поликонденсация гексаметилциклотрисилазана с дифенилсиландиолом (полимер II). В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для отвода аммиака, загружали 5,2 г (0,024 моля) дифенилсиландиола и 2,0 г (0,026 моля) гексаметилциклотрисилазана. Реакционную смесь нагревали при  $110-120^\circ$  и постоянном интенсивном перемешивании в течение 12 час. Выделяющийся аммиак поглощали титрованным раствором серной кислоты. По окончании выделения аммиака реакционную массу выдерживали при  $200-220^\circ/1 \text{ mm}$  в течение 6 час. Получали 6,4 г каучукоподобного полимера; выход 98%. Найдено, %: С 61,4; Н 5,72; Si 20,74.  $C_{14}H_{16}O_2Si_2$ . Вычислено, %: С 61,8; Н 5,88; Si 21,58.

Последующие реакции проводили в аналогичном приборе в описанных выше условиях.

Полимер III — т. размягч.  $\sim 75^\circ$ , выход 97,5%. Найдено, %: С 66,98; Н 5,29; Si 16,92.  $C_{19}H_{18}O_2Si_2$ . Вычислено, %: С 67,71; Н 5,64; Si 17,55.

Полимер IV — выход 98,6%. Найдено, %: С 53,97; Н 4,75; Si 15,19; F 15,92.  $C_{16}H_{17}F_3O_2Si_2$ . Вычислено, %: С 54,38; Н 4,80; Si 15,81; F 16,1.

Полимер I — выход 96,4%. Найдено, %: С 55,21; Н 5,62; Si 23,87.  $C_{16}H_{22}O_3Si_3$ . Вычислено, %: С 55,49; Н 5,78; Si 24,27.

### Выводы

Установлена возможность получения полиорганосилоксанов с высоким содержанием фенильных групп путем гетерофункциональной конденсации дифенилсиландиола с циклосилазанами и изучены некоторые свойства синтезированных полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Harrington, Rubber Age, 81, 971, 1957.
2. K. Polmanteer, J. Appl. Polymer Sci., 1, 3, 1959.
3. К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
4. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Тезисы сообщений на международном симпозиуме по химии кремнийорганических соединений, Прага, 1965.
5. O. F. Johansson, пат. США 2994687, 1961.
6. А. И. Пономарев, И. В. Севастьянова, Авт. свид. 223338, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
7. А. И. Пономарев, И. В. Севастьянова, Авт. свид. 283575, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА

*С. Н. Харьков, Л. И. Миронова, А. С. Чеголля,  
Е. П. Краснов*

К настоящему времени наиболее подробно исследованы свойства ароматических полимеров, содержащих в полимерной цепи бензольные ядра [1, 2]. Значительно менее изучены свойства ароматических полиамидов нафталинового ряда, при этом имеющиеся сведения отличаются краткостью и подчас противоречивостью [3, 4]. Так, Стэрр [3] считает, что введение нафталинового кольца повышает термическую стабильность ароматических полиамидов на 50—80°; отмечено, что интенсивное разложение поли-*m*-фенилен-2,6-нафтиленамида на воздухе наблюдается лишь при 500°. С другой стороны, Дайн-Харт и сотр. [4] отмечают, что поли-1,5-нафтилентерефталамид разлагается уже при 320°. Можно предположить, что введение нафталиновых колец с помощью нафтилендиаминов приводит к резкому ухудшению термических свойств полиамидов. Однако в [5] показано, что ароматические полиамиды на основе 1,4-нафтилендиамина, терефталевой и изофталевой кислот не теряют в весе при нагревании на воздухе до 400° и не обнаруживают заметных деформаций при нагревании до 600°. Можно было ожидать, что использование вместо 1,4-нафтилендиамина более симметричного 1,5-нафтилендиамина позволит получать полимеры с еще более высокими термическими характеристиками.

В настоящей работе исследованы основные закономерности синтеза и свойства ароматических полиамидов на основе 1,5-нафтилендиамина, терефталевой и изофталевой кислот.

Из таблицы видно, что в зависимости от химического строения полимера влияние растворителей проявляется по-разному. Так, при получении поли-1,5-нафтилентерефталамида (ПНТА) способ проведения реакции поликонденсации и исследуемый растворитель оказывают незначительное влияние на вязкость полимера. По-видимому, это обусловлено тем, что ПНТА во всех случаях почти мгновенно выпадает из раствора. Поли-1,5-нафтиленизофтalamид (ПНИА) обладает лучшей растворимостью и в процессе синтеза выпадает только при проведении реакции эмульсионным способом, поэтому влияние растворителей в этом случае проявляется более резко. Наиболее высокомолекулярный ПНИА получали в диметилацетамиде (ДМАА), а полимер с наименьшей вязкостью получали в тетрагидрофуране (ТГФ) и циклогексаноне (ЦГ). Любопытно, что хотя ПНИА медленнее выпадает из реакционной массы при эмульсионной поликонденсации, вязкость его была примерно в 2 раза ниже, чем у ПНТА, выпадающего мгновенно. Очевидно, это связано с тем, что в условиях эмульсионной поликонденсации терефталоилхлорид меньше подвергается гидролизу, чем изофталоилхлорид.

В качестве растворителей были исследованы также DMAA и N-метилпирролидон (МП), содержащие 4% LiCl. Известно [6, 7], что добавление