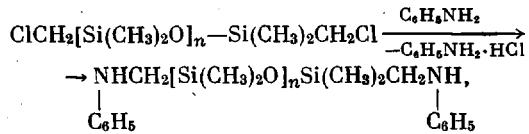


УДК 541.64 : 547.1'128

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
СИММЕТРИЧНЫЙ ТРИАЗИНОВЫЙ ЦИКЛ*К. А. Андрианов, В. В. Астахин, Д. С. Хасиева,
Н. П. Гашникова*

Аминированием α,ω -бис-(хлорметил)диметилсилоксанов синтезированы α,ω -бис-(фениламинометил)диметилсилоксаны, высокотемпературной поликонденсацией в расплаве которых с дифениламиноцианурхлоридом получены термостойкие олигомеры и изучены их свойства. Строение олигомеров подтверждено ИК-спектрами.

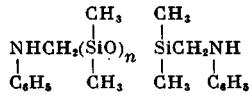
Настоящая работа посвящена выяснению возможности синтеза полисилоксанов, содержащих *симм*-триазиновый цикл, поликонденсацией дифениламиноцианурхлорида (ДФАЦХ) и различных α,ω -бис-(фениламинометил)диметилсилоксанов, содержащих различное число диметилсилоксановых групп в молекуле, синтезированных аминированием α,ω -бис-(хлорметил)диметилсилоксанов по схеме

где $n=4-9$.

В табл. 1 представлены свойства выделенных соединений.

В условиях высокотемпературной поликонденсации ДФАЦХ и α,ω -бис-(фениламинометил)диметилсилоксанов в расплаве были получены

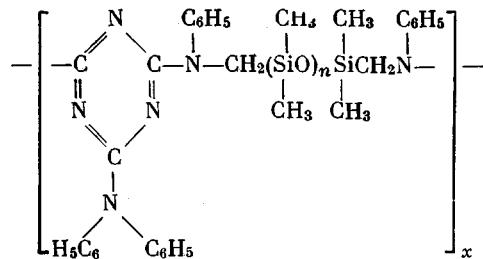
Таблица 1

 α,ω -Бис-(фениламинометил)диметилсилоксаны

n	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}, m.p.$	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %		Si, %		Мол. вес	
				найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
1 *	195—200/3	1,5362	—	7,87; 7,83	8,15	16,46; 16,29	16,30		
4	248—252/5	1,4840	1,0113	4,12; 3,95	4,93	25,23; 25,14	24,77	540	567
5	170—173/10 ⁻³	1,4800	1,0107	3,55; 3,67	4,36	26,81; 26,96	26,21	600	641
6	241—241,5/10 ⁻²	1,4730	1,0092	3,50; 3,96	3,92	27,02; 27,28	27,53	690	714
7 *	187—192/10 ⁻³	1,4640	1,0074	3,80; 3,90	3,54	28,11; 27,91	28,47	800	789
8	218—222/10 ⁻³	1,4620	1,0039	3,32; 3,05	3,24	28,81; 28,69	29,29	850	863
9	250—253/10 ⁻²	1,4520	1,9960	2,17; 2,64	2,97	29,00; 29,56	29,98	930	937

* Эти олигомеры описаны в [6,7].

олигомеры общей формулы



где $n=1, 4, 7, 8$ и 9 .

Для выяснения оптимальных условий поликонденсации провели ряд опытов на примере 1,3-бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксана.

Было установлено, что с повышением температуры от 180 до 240° возрастает степень завершенности реакции (рис. 1); одновременно увеличи-

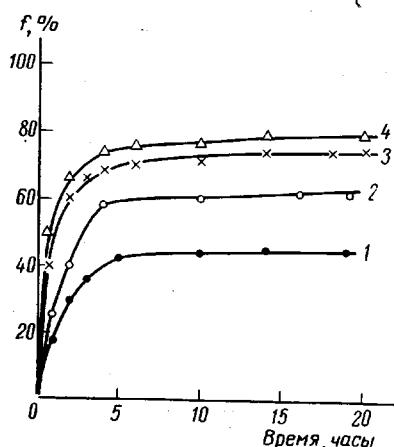


Рис. 1. Степень завершенности f при поликонденсации ДФАЦХ и 1,3-бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксана: 1 – 180 ; 2 – 200 ; 3 – 220 ; 4 – 240°

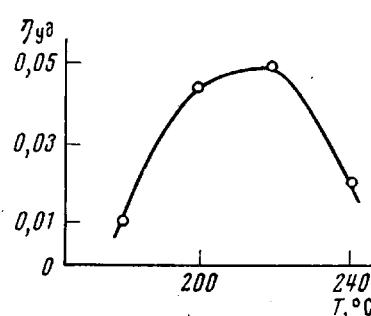


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости продукта поликонденсации ДФАЦХ и 1,3-бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксана от температуры

вается удельная вязкость олигомера, но при температурах выше 220° начинают преобладать деструктивные процессы, что приводит к снижению удельной вязкости (рис. 2).

Синтезированные олигомеры обладали хорошей растворимостью в ацетоне, бензole, толуоле, диоксане, диметилформамиде, но не растворялись в этиловом спирте и петролейном эфире.

Концевые группы α,ω -бис-(фениламинометил)силоксанов в ИК-спектрах характеризуются полосой 3420 см^{-1} ($\text{N}-\text{H}$), 1314 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$), 3055 , 1603 , 1504 , 692 см^{-1} (монозамещенные ароматические ядра), 2798 см^{-1} (CH_2-N) [1]. В ИК-спектре ДФАЦХ наблюдаются полосы $\text{C}-\text{Cl}$ (652 см^{-1}) и фенильных ароматических ядер (700 , 752 , 1040 , 1596 см^{-1}). Наблюдаемые в интервале 1320 – 1345 см^{-1} две полосы, по-видимому, могут быть отнесены к связям $\text{N}-\text{C}$ (арил) [2]. По литературным данным [3, 4], для симм-триазиновых колец характерны полосы 1556 и 1410 см^{-1} . В нашем случае к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ симм-триазинового кольца может быть отнесена полоса 1546 см^{-1} и, возможно, 1450 см^{-1} . Полосы 1500 и 1600 см^{-1} наиболее вероятно вызваны наличием ароматических ядер. ИК-спектр олигомера, полученного поликонденсацией кремнийорганического амида ДФАЦХ, в интервале 700 – 1200 см^{-1} является суммой спектров исходных соединений. В остальных областях спектра

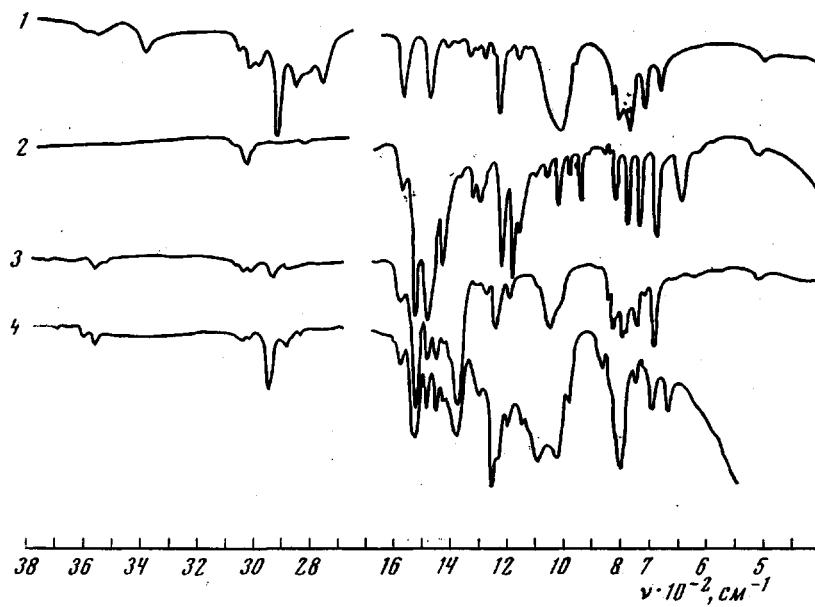


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — 1,3-бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксан; 2 — дифениламиноцианур-хлорид; 3 — олигомер I; 4 — олигомер V

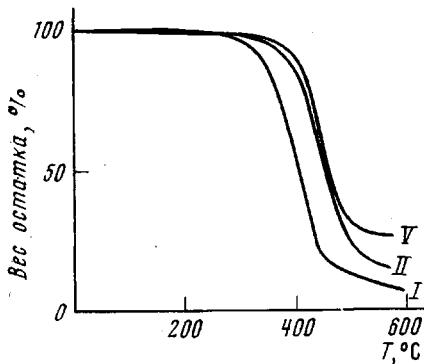


Рис. 4. Кривые динамического ТГА олигомеров I, II и V при скорости нагревания на воздухе 2,8 град/мин

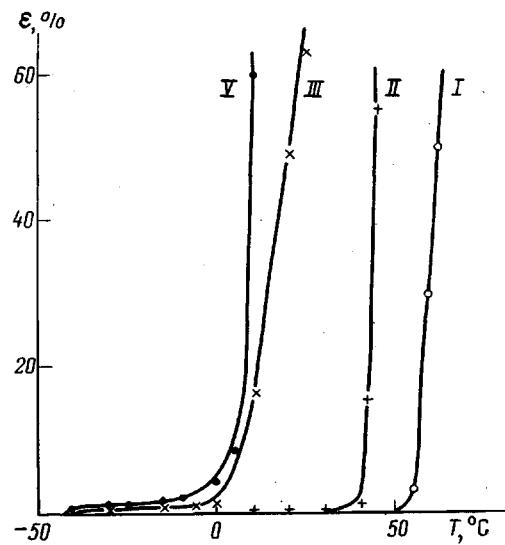


Рис. 5. Термомеханические кривые олигомеров I-III и V. Постоянно приложенная нагрузка 2,6 кГ/см²; скорость подъема температуры 2 град/мин

олигомера отсутствует полоса 652 cm^{-1} ($\text{C}-\text{Cl}$); полоса 1255 cm^{-1} является, по-видимому, результатом наложения полос 1260 cm^{-1} кремнийорганического амина и 1240 cm^{-1} ДФАЦХ; полоса 3420 cm^{-1} (NH) отсутствует. Для $\text{C}=\text{N}$ связей симм-триазинового ядра наблюдается такая же интенсивная, но несколько сдвинутая по частоте, полоса 1538 cm^{-1} . В области $1300-1350 \text{ cm}^{-1}$ в спектре олигомера отсутствуют полосы, наблюдавшиеся для исходных соединений, но появляется интенсивная новая полоса 1387 cm^{-1} . По-видимому, присоединением к триазиновому ядру вместо

хлора атома азота создается новая объединенная система, для которой в спектре появляется характерная группа полос в интервале 1380–1600 см⁻¹. Если исходный кремнийорганический амин имеет большее количество силоксанных звеньев, то в ИК-спектре олигомера группа полос, характерная для триазинового кольца, остается неизменной по характеру, но менее интенсивной; при этом в спектре сильно возрастает интенсивность полос силоксанной цепочки (1000–1100 см⁻¹), что отчетливо видно на рис. 3.

Анализ кривых ТГА * (рис. 4) показал, что триазинсодержащие кремнийорганические олигомеры устойчивы до 380–400° (табл. 2).

Таблица 2

Синтезированные олигомеры

$$\left[- \begin{array}{c} \text{N} & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ | & \diagdown & | & | & | \\ -\text{C} & \text{C}-\text{N}-\text{CH}_2 & (\text{SiO})_n & \text{SICH}_2 & \text{N} \\ || & \diagup & | & | & | \\ \text{N} & \text{C} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{N} \\ || & \diagup & | & | & | \\ \text{H}_5\text{C}_4 & \text{C}_6\text{H}_5 & & & \end{array} - \right]_x$$

Обозначение олигомера	<i>n</i>	$\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в толуоле при 20°	Si, %		Внешний вид
			найдено	вычис- лено	
I	1	0,05	9,45 9,58	9,52	Белый порошок
II	4	0,04	17,37 17,58	17,28	Желтый порошок
III	7	0,093	21,40 21,70	21,70	Коричневая каучукоподобная масса
IV	8	0,093	22,17 21,94	22,78	То же
V	9	0,099	22,97 23,24	23,72	»

С увеличением числа диметилсилоксанных групп в элементарном звене олигомера температура стеклования олигомеров смещается в область более низких температур (рис. 5).

Экспериментальная часть

ДФАЦХ получали взаимодействием цианурхлорида с дифениламином в присутствии акцептора HCl при 0–5°, перекристаллизовывали из этанола; выход 78%, т. пл. 174–175° [5].

1,3-Бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксан получали по методике [6] взаимодействием хлорметидиметилхлорсилана с анилином с последующим гидролизом продукта реакции раствором едкого натра; т. кип. 195–200°/3 тор, n_D^{20} 1,5362; выход продукта 55%.

α,ω -Бис-(фениламинометил)диметилсилоксаны получали взаимодействием α,ω -бис-(хлорметил)диметилсилоксанов, синтезированных нами ранее, с анилином.

1,9-Бис-(фениламинометил)декаметилпентасилоксан. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 23,18 г 1,9-бис-(хлорметил)декаметилпентасилоксана (т. кип. 109–112°/3 тор, n_D^{20} 1,4220) и 46,56 г анилина. Смесь нагревали при перемешивании в течение 12 час. при 110–120°.

Реакционную смесь отфильтровывали от образовавшегося в результате реакции солянокислого анилина и осадок промывали толуолом. Фильтрат после отгонки толуола и избытка анилина фракционировали в вакууме; после повторной перегонки получено 13,3 г (46,7%) 1,9-бис-(фениламинометил)декаметилпентасилоксана с т. кип. 248–252°/5 тор.

* Кривые ТГА сняты Е. Баулиной.

Остальные α,ω -бис-(фениламинометил)диметилсилоксаны получены в аналогичных условиях.

Синтез олигомеров. Поликонденсацию ДФАЦХ с α,ω -бис-(фениламинометил)диметилсилоксантами проводили в термостатированной колбе ($220 \pm 2^\circ$), снабженной механической мешалкой, барботером для ввода азота и отводной трубкой для удаления из сферы реакции HCl, который поглощали титрованным раствором KOH в присутствии фенолфталеина. Степень завершенности реакции определяли обратным титрованием раствора KOH.

Компоненты загружали в реакционную колбу в соотношении 1:1. Поликонденсацию продолжали в среднем 18–20 час. Олигомеры очищали экстракцией петролейным эфиром в аппарате Сокслета, затем сушили в вакууме при 30° до постоянного веса.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская и З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, «Химия», 1967.
2. K. Katritzki, Quart Revs. London. Chem. Soc., 13, 353, 1959.
3. A. Cross, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. J. Dudley, J. Thurston, F. Shaefer, D. Holm-Hansen, C. Hull, P. Adams, J. Amer. Chem Soc., 73, 2982, 1951.
5. Р. А. Андреанов, Л. М. Волкова, Ж. общ. химии, 30, 2397, 1960.
6. К. А. Андреанов, В. В. Емельянов, И. М. Райгородский, Пласт. массы, 1965, № 7, 23.