

## КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАЗИНЫ

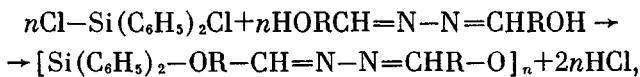
Г. С. Гольдин, Т. А. Балабина, А. Н. Ушакова

Синтезировано несколько алифатических [1, 2] и ароматических [2, 3] полиазинов сравнительно низкого молекулярного веса (400–20 000), некоторые из которых оказались относительно термостойкими. В качестве недостатка этих полимеров отмечена плохая растворимость в органических растворителях и высокие температуры плавления, которые обычно превышали температуру начала разложения [2]. Представляло интерес ввести в полиазинную цепь кремнийорганический фрагмент, так как известно, что модификация полимерных соединений таким фрагментом может привести к улучшению растворимости и понижению температуры плавления полимера, мало влияя на его термостойкость [4].

В качестве исходных реагентов для получения кремнийсодержащих полиазинов были использованы дифенилдихлорсилан (ДФДХС) и ароматические диолы с азинным фрагментом – 4,4'-диоксибензальазин (4,4'-ДОБА), 3,3'-диоксибензальазин (3,3'-ДОБА) и 2,2'-фиоксибензальазин (2,2'-ДОБА). Реакцию проводили в мягких условиях (20–130°) в растворе в ДМФА и в присутствии тетраэтилэтилендиамина (ТЭДА). Образовавшиеся полимеры высаждали серным эфиrom.

Лучшие результаты были получены в случае проведения поликонденсации при 80° в течение 2 час. при мольном соотношении ДОБА : ДФДХС = 1 : 1,5 – 1 : 2.

Данные элементного анализа и ИК-спектры показали, что в случае 4,4'-ДОБА и 3,3'-ДОБА получены кремнийсодержащие полиазины по уравнению



где R – соответствующий ароматический радикал.

В ИК-спектрах полимеров имеются полосы поглощения связей Si–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1430, 1125 см<sup>-1</sup>) [5, 6], Si–O–C (1090–1050 см<sup>-1</sup>) [6], C=N (1600 см<sup>-1</sup>) [7], а также полосы для моно- и 1,4-дизамещенных бензольных колец (в случае 4,4'-ДОБА) и для моно- и 1,3-дизамещенных бензольных колец (полимеры на основе 3,3'-ДОБА). Элементный состав полимеров во всех случаях был близок к составу элементарного звена кремнийсодержащего полиазина.

Кремнийсодержащие полиазины представляли собой порошкообразные продукты желто-оранжевого цвета, хорошо растворимые в ацетоне и ДМФА. Полиазины на основе 3,3'-ДОБА кроме того растворимы в бензоле и хлорированных углеводородах.

Полимеры имели удельную вязкость 2%-ного раствора в ДМФА 0,15–0,12. Температура течения полимера на основе 4,4'-ДОБА – 200–220°, на основе 3,3'-ДОБА – 150–160°.

Выход полимеров при *пара*-положении OH-групп в ДОБА значительно выше, чем для *мета*-изомеров. Попытки получения кремнийсодержащего полиазина на основе 2,2'-ДОБА не увенчались успехом, по-видимому, из-за пространственных затруднений.

Для полиазинов с *мета*-положением группировки  $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$  характерна лучшая растворимость, большая эластичность и более низкие температуры размягчения и течения, чем для полиазинов на основе 4,4'-ДОБА.

Изучение термостойкости полиазина на основе 4,4'-ДОБА с помощью дериватографа показало, что потеря веса начинается при 220–230°,

при  $300^\circ$  она составляет 10–11%, при  $500^\circ$  – 26–28%. Приблизительно такие же данные по термостойкости приведены в [2] для ароматических полиазинов без кремния, у которых между фенильными радикалами находится кислородный или сернистый мостик. Термостойкость таких полиазинов несколько ниже, чем у полиазина с дифенильным радикалом, и выше, чем у полиазинов, где фенильные радикалы разделены оксиэтильными группировками.

Кремнийсодержащие полиазины устойчивы к действию воды при комнатной температуре.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 4,4'-ДОБА квалификации «чистый», т. пл.  $268^\circ$  (с разлож.), 3,3'-ДОБА получали из *m*-оксибензальдегида и гидразин-гидрата в водно-спиртовой среде и перекристаллизовывали из спирта; т. пл.  $203$ – $205^\circ$ .

2,2'-ДОБА получали из салицилового альдегида и гидразин-гидрата в водно-спиртовой среде и перекристаллизовывали из спирта; т. пл.  $213$ – $214^\circ$ .

ДФДХС перед употреблением перегоняли, т. пл.  $199$ – $202^\circ/50\text{ tor}$ ,  $n_D^{20}$  1,5773.

ДМФА квалификации «чистый» перед использованием перегоняли, т. кип.  $153^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4295, влажность 0,09–0,10%.

ТЭДА перед употреблением перегоняли, т. кип.  $186^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4354, влажность 0,015%.

**Синтез кремнийсодержащих полиазинов.** В четырехгорлый стеклянный реактор, защищенный от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой, загружали ДОБА, ДМФА, ТЭДА и при перемешивании ДФДХС. Нагревали до  $80^\circ$  и перемешивали при этой температуре 2 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок соли ТЭДА (в опытах с 2,2'-ДОБА кроме соли выпадал исходный азин. Для его отделения от соли использовали обработку водой). Из фильтрата серным эфиром высаждали полимер, сушили при тех же условиях до постоянного веса.

Содержание азота в полимерах изменялось в пределах 6,0–7,0%, кремния – 6,7–7,3% (вычислено для  $C_{28}H_{20}N_2O_2Si$ , N 6,7; Si 6,7). Т. пл. определяли в капилляре.

Термомеханические кривые снимали на приборе типа весов Каргина при скорости нагревания 1 град/мин и удельной нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup>.

Термостабильность изучали на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин в атмосфере воздуха.

Поступила в редакцию  
19 I 1973

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Zimmerman, H. Lochte, J. Amer. Chem. Soc., 58, 948, 1936; 60, 2456, 1938.
2. Ю. В. Коршак, Диссертация, 1964.
3. C. S. Marvel, H. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4819, 1950; 81, 2668, 1959.
4. G. Greber, J. Prakt. Chem., 313, 461, 1971.
5. J. Carry, J. Byrd, J. Appl. Polymer Sci., 9, 295, 1965.
6. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 105.
7. Т. А. Сидорова, Л. И. Комарова, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 548.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

*A. M. Харланова, Ю. Е. Овчинников, Т. А. Корецкая,  
Г. С. Маркова*

В предыдущей работе показано, что структура полистиролсульфоната натрия (NaПССК) обладает специфическими особенностями, выражаяющимися в слоевом характере упаковки его молекул. Подобная упаковка макромолекул полиэлектролита с сульфогруппами, выходящими на поверхность слоев позволяет молекулам воды легко диффундировать в межслоевое пространство, образуя гидратные слои вокруг противоионов и ионогенных групп. Для подтверждения ранее сделанных выводов о структуре NaПССК была изучена оптическая дифракция с масок, построенных для различных