

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ОРГАНОЦИКЛОСИЛАЗАНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИОЛАМИ**

***К. А. Андрианов, Н. Г. Лекишвили, А. И. Ногайдели,  
Г. В. Котрелев, Р. Ш. Ткешалашвили***

Реакция органоциклосилазанов с гидроксилсодержащими соединениями приводит к разрыву связи Si—N с выделением аммиака и образованием низкомолекулярных продуктов [1–3]. При проведении этой реакции с дифункциональными гидроксилсодержащими соединениями в эквимольном соотношении циклодиол возможно образование высокомолекулярных веществ [4].

Таблица 1

Реакция органоциклотрисилазанов  $[R(R')SiNH]_3$  с дифенолами

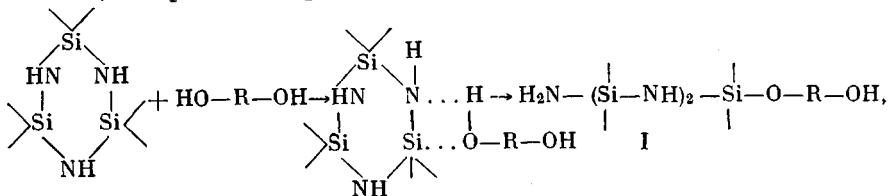
Циклотрисилазан		Диол	Мольное отношение циклотри- сила- зан : диенол	Темпера- тура реа- кции, °C	Время, часы	Коли- чество NH <sub>3</sub> , %	$\eta_{уд}^{***}$	$T_c$ , °C
R	R'							
Me	Me		3:1	130–160	1,0	98	0,12	38
Me	Ph		3:1	140–170	2,0	94	0,11	58
Ph	Ph		3:1	160–180	2,6	89	0,10	93
Me	Me		3:1	120–150	1,0	98	0,13	38
Me	Ph		3:1	140–170	2,2	95	0,12	—
Ph	Ph		3:1	160–180	2,5	85	0,09	—
Me	Me		1:1	130	0,52	101	1,29	8
Me *	Me *		1:1	130	0,6	100	0,75	—88
Me	Ph		1:1	140	1,0	106	0,85	27
Ph	Ph		1:1	170–180	2,0	84	0,32	—
Me	Me		1:1	130	0,5	100	1,01	—10
Me *	Me *		1:1	150	0,6	91	0,69	—
Me	Ph		1:1	140	1,2	97	0,50	30
Ph	Ph		1:1	160–170	2,2	81	0,23	—
Me	n-Bu		1:1	180	0,5	101	0,58	—13
Et	Et		1:1	180	0,8	100	0,60	—25
Me	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		1:1	180	1,0	100	0,45	—42
Me	Me		1:1	120–130	1,5	100	0,81	36
Me	Ph		1:1	130–150	2,0	98	0,40	56
Ph	Ph		1:1	170–180	3,0	97	0,34	—
Me *	Me *			140	1,5	103	0,48	—

\*  $[Me_2SiNH]_4$ . \*\* R =

\*\*\* Вязкость измеряли после вакуумирования продуктов полимеризации в течение 1 часа.

Нами исследована реакция полимеризационной поликонденсации диалкилциклосилазанов [5], метилфенил- и дифенилциклосилазанов [6] с диоксинафтalinами и полициклическим бисфенолом [7]; исходные вещества приведены в табл. 1. Реакцию проводили в блоке до прекращения выделения аммиака. Из экспериментальных данных видно (табл. 1, 2), что скорость реакции, вязкость и выход полимеров существенно зависят от строения диола и органоциклосилазана (размер цикла, величина органических групп, их донорно-акцепторных свойств) и соотношения реагентов. Наблюдаемый индукционный период (рис. 1), вероятно, свидетельствует об установлении стационарной концентрации переходного

комплекса, который далее распадается по схеме



где R — остаток дифенола.

Соединение I атакует новую молекулу цикла с образованием аналогичного комплекса и его дальнейшим распадом или конденсируется с новой

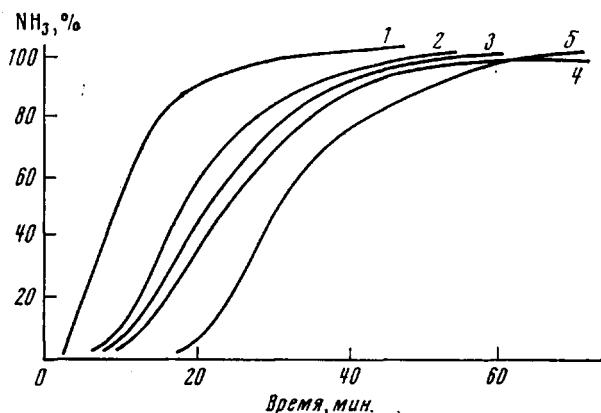


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося аммиака от времени реакции равномольных количеств 1,5-диоксинафталина и органических трисилазанов  $[\text{R}(\text{R}')\text{SiNH}]_3$  при температурах, указанных в табл. 1:  
 1 —  $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$ ; 2 —  $\text{R}=\text{Me}; \text{R}'=\text{Bu}$ ; 3 —  $\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$ ; 4 —  $\text{R}=\text{Me}; \text{R}'=\text{Ph}$ ; 5 —  $\text{R}=\text{Me}; \text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{17}$

молекулой диола. Таким образом рост полимерной цепи обусловлен как реакциями раскрытия цикла, так и конденсацией групп  $-\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ . При этом атака гидроксила возможна не только на циклическое соединение, но

Таблица 2

Выход и состав некоторых полимеров на основе 1,5-диоксинафталина и циклотрисилазанов  $[\text{R}(\text{R}')\text{SiNH}]_3$ \*

R	R'	Мольное отношение силазан : дифенол	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	Si	N	C	H	Si	N
Me	Me	1:1	90	53,36	7,31	22,98	6,74	52,98	7,23	23,24	7,73
Me	Ph	1:1	83	69,47	5,51	13,54	3,36	69,68	5,60	13,58	3,39
Et	Et	1:1	81	62,09	8,09	15,86	3,72	62,55	7,88	16,26	4,05
Me	Me	1:3	89	66,89	5,37	12,68	0	66,62	5,59	12,98	—
Me	Ph	1:3	88	73,08	5,24	9,87	0	73,34	5,07	10,09	—
Me	Ph	1:3 **	62	74,14	5,03	9,43	0	74,96	5,30	9,23	—

\* Температуры реакции даны в табл. 1.

\*\* Циклическое соединение на основе 1,8-диоксидифенила.

и на линейные участки цепи, содержащие NH-группы, что приводит к статистическому распределению структурных единиц в цепи макромолекул. Данные элементного анализа показывают, что количество атомов кремния в элементарном звене колеблется от одного до трех в зависимости от условий реакции, отношения реагентов и строения исходных мономеров

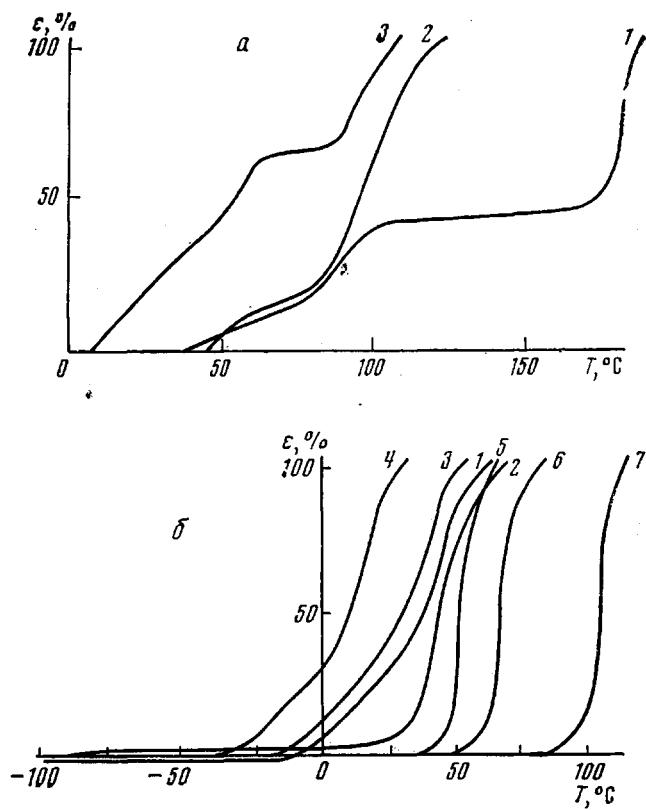


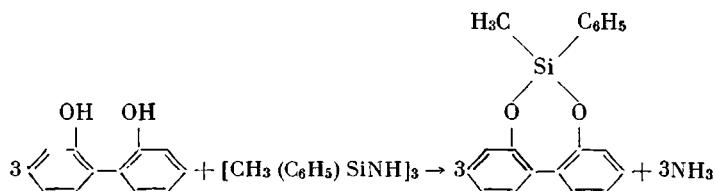
Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров при постоянной нагрузке 30 (а) и 100 г (б) и скорости нагревания 1 град/мин:

*a*: полимеры на основе  $(Me_2SiNH)_3$  и 1,5-диоксинафталина (1 : 1) (1); полициклического бифенола (1 : 2) (2); 2,7-диоксинафталина (1 : 1) (3); *b*: полимеры на основе 1,5-(1, 3) и 2,7-диоксинафталинов (2, 4—7) и силазанов: 1, 5 —  $[Me_2SiNH]_3$ , 2 —  $[Me(Ph)SiNH]_3$ , 3 —  $[Me(Bu)SiNH]_3$ , 4 —  $[Me_2SiNH]_4$ , 6 —  $[Me(Ph)SiNH]_3$ , 7 —  $[Ph_2SiNH]_3$ .

(табл. 2). Роль обменных реакций значительно повышается при увеличении мольной доли диола в исходной смеси. При трехкратном молярном избытке диола образуются хрупкие стеклообразные продукты с невысоким молекулярным весом следующего состава звена цепи полимера

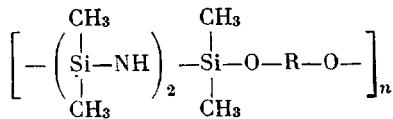
$[-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\text{R}-\text{O}]_n$ , где  $n=12-15$ .

В случае диолов с близким расположением ОН-групп образуются циклические соединения, например для случая триметилтрифенилцикло-трисилазана

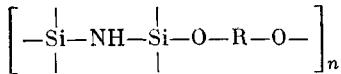


Это циклическое соединение было получено в диоксане при его кипении и перекристаллизовано из смеси петролейного эфира и серного эфира; т. пл. 99–100,5°.

Исследование полимеров, полученных из гексаметилциклотрисилазана и 1,5-диоксинафталина или полициклического бисфенола, показало (элементный состав и ИК-спектры), что они имеют следующее строение:



Полимеры из триметилтрифенил-, гексаэтилциклотрисилазанов и 1,5-диоксинафталина содержат в элементарном звене меньшее число силанизовых связей



Продукты полимеризационной поликонденсации октаметилтетрацикло- силазана с ароматическими диолами содержат 3,95–6% N (теоретич. ~9%),

а выход их составляет 73–74%, что, видимо, связано с сублимацией части тетрацикло- силазана из реакционной смеси.

В ИК-спектрах всех полимеров найдены полосы поглощения, характеризующие связи Si—N—Si (900 и 923  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  (арил) связи (998  $\text{cm}^{-1}$ ).

Большинство полученных полимеров представляют собой твердые резиноподобные вещества, эластические свойства которых зависят от величины кремнийорганического фрагмента в элементарном звене цепи макромолекулы и характера боковых органических радикалов. Полимеры с наибольшей вязкостью ( $[\eta]=0,87-0,75 \text{ дL/g}$ ) и хорошими эластическими свойствами получены на основе гексаметилциклотрисилазана и 2,7- или 1,5-диоксинафталина

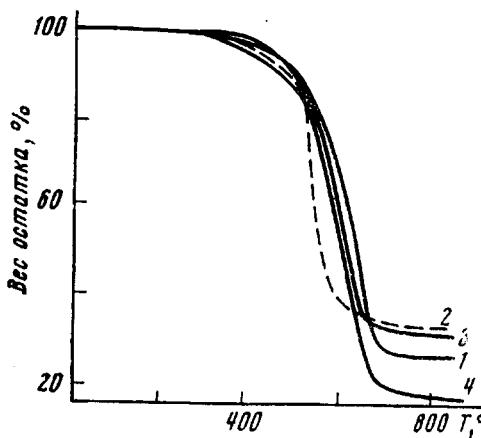


Рис. 3. Кривые ТГА полимеров на основе равномольных количеств  $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$  (1–3) и  $[\text{Me}(\text{Ph})\text{SiNH}]_3$  (4) и бисфенолов: 1 — 2,7-, 3, 4 — 1,5-диоксинафталин; 2 — полycиклический бисфенол

в соотношении 1:1 (рис. 2). С метилфенил- и дифенилциклотрисилазанами образуются полимеры с более высокими температурами стеклования (табл. 1). В случае органоцикло- силазанов с большими алифатическими радикалами у атома кремния наблюдали образование очень вязких жидкостей.

Все синтезированные полимеры растворимы в бензole, толуоле, хлороформе, не растворяются в предельных углеводородах.

Характер термомеханических кривых полимеров зависит от соотношения исходных веществ, от объема радикала и характера ароматического диола. При увеличении постоянно приложенной нагрузки (от 30 до 100 г на штансон диаметром 4 мм) высокоэластический участок отсутствует, и  $T_c$  полимеров заметно понижается (рис. 2). Для полимеров типа  $[-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}-]_n$  высокоэластический участок отсутствует, и полимеры имеют сравнительно высокие температуры стеклования (табл. 1).

Данные ТГА (дериватограф, скорость нагревания на воздухе 4,5 град/мин) показывают, что полимеры на основе гексаметилциклотри-

сиазана и ароматических диолов (1:1) имеют потери веса при 400° лишь 2—5% (рис. 3), а полимеры с метилфенильными радикалами у атома кремния в полимерной цепи имеют такие же потери веса при 280—350°.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Тбилисский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
20 III 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. А. Телешева, В. С. Тихонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 446.
2. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, В. Б. Лосев, Изв. АН СССР, Отд. химич. н., 1963, 950.
3. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, Т. М. Антонова, Ф. И. Вишневский, Пласт. массы, 1969, № 8, 21.
4. R. L. Elliot, L. U. Breed, Polymer Preprints, 5, 587, 1964.
5. E. Hasson, B. Smith, Acta Chem. Scand., 3, 48, 1949.
6. Англ. пат. 650822; Chem. Abstrs, 46, 2564, 1952; K. Huzava, E. Hojimoto, Chem. Abstrs, 53, 4176, 1959.
7. W. Jackson, J. Caldwell, Industr. and Engng. Chem., Product Res. and Development, 2, 246, 1963.

---

УДК 541.64:546.221

## О МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМИЛА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Д. Х. Китаева, В. Ф. Цепалов, К. З. Гумаргалиева,  
Г. П. Гладышев

В работе [1] было показано, что некоторые неорганические сульфиды обнаруживают стабилизирующий эффект при высокотемпературном старении силиконовых каучуков и предложено несколько возможных вариантов механизма действия этих сульфидов.

Известно, что стабилизирующее действие органических сульфидов связано с безрадикальным разрушением гидроперекисей, образующихся в ходе окислительной деструкции полимеров [2]. Механизм их действия был изучен на низкомолекулярных гидроперекисях, в частности на гидроперекиси кумила (ГПК).

Настоящая работа проведена с целью выяснения способности ряда неорганических сульфидов безрадикально разрушать гидроперекиси и обрывать цепи окисления. Исследование проводили в соответствии со схемой тестирования, предложенной ранее [3]. В качестве модельной гидроперекиси использовали ГПК. Модельной реакцией служила реакция инициированного окисления кумола в хлорбензоле (при объемном отношении 1:2).

### Экспериментальная часть

Раствор ГПК в кумоле (0,72 M), свободный от ингибирующих примесей, получали окислением кумола по методике [3].

Кумол (технический) и динитрил азодиномасляной кислоты (ДАК) очищали по методике [3].

Хлорбензол марки ч.д.а. дважды перегоняли, предварительно осушив  $P_2O_5$ .

Гидрохинон марки ч. очищали двукратной перекристаллизацией из воды и трехкратной вакуумкой в вакууме.