

УДК 541.64:547.1'128

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИДИОРГАНОСИЛОКСАНОВ  
С 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-КАРБОРАНОВЫМИ  
ЗВЕНЬЯМИ**

*Измайлов Б. А., Калинин В. Н., Жданов А. А.,  
Захаркин Л. И.*

Исследована реакция 1,7-бис-(гидрокси(диметил)силилметил)-*m*-карборана с  $\alpha,\omega$ -бис-(диметиламино)- и  $\alpha,\omega$ -диаминодиоргансилоксанами и установлено, что она протекает с образованием полидиоргансилоксанов со строго регулярным расположением 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-карборановых звеньев в цепи. Показано, что варьирование длины диоргансилоксанового блока между 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-карборановыми звеньями и вида органических радикалов у атомов кремния дает возможность в широких пределах изменять физико-механические свойства полимеров. Изучена термическая деструкция синтезированных полимеров.

В настоящее время известны полиорганокарборансилоксаны, содержащие связи  $C_{\text{кб}}-\text{Si}^1$  или систему связей  $C_{\text{кб}}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}$  (1, 2). Высокая лабильность связи  $C_{\text{кб}}-\text{Si}$  и низкая термическая стабильность системы связей  $C_{\text{кб}}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}$  делает известные полиорганокарборансилоксаны химически нестабильными и легко разрушающимися при термическом и термоокислительном воздействии [3–6]. Поэтому исследование возможностей синтеза и использования полиорганокарборансилоксанов другого строения представляет значительный интерес.

Исследовали реакцию 1,7-бис-(гидрокси(диметил)силилметил)-*m*-карборана (т. пл. 128,5–129°) [7] с диаминами, приведенными в табл. 1.

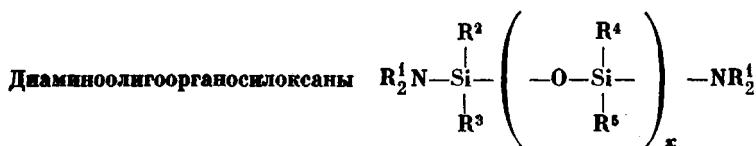
Конденсацию проводили в 60%-ном толуольном растворе при заданной температуре до прекращения выделения газообразных продуктов. Для перемешивания компонентов и удаления газообразных продуктов смесь продували аргоном со скоростью 0,2 л/ч. Полученные полимеры растворяли в толуоле, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высаждали 10-кратным избытком метанола. Осадок вновь растворяли в толуоле и переосаждали метанолом, после чего сушили до постоянного веса в вакууме 133 Па при 180°.

Было установлено, что конденсация диола с  $\alpha,\omega$ -бис-(диметиламино)-диоргансилоксанами протекает с выделением диметиламина, конденсация диола с  $\alpha,\omega$ -диаминодиоргансилоксанами — с выделением аммиака и образованием полидиоргансилоксанов со строго регулярным чередованием 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-карборановых звеньев и диоргансилоксановых блоков. Основное количество (60–70%) диметиламина и аммиака выделяется при нагревании реакционной массы при 60° за первые 30–40 мин. На рис. 1 показана зависимость количества выделившегося диметиламина и аммиака от строения исходного диамина. С увеличением сравнительной основности функциональных групп диамина в ряду  $(\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{NH}_2$  их активность в реакциях с диолом возрастает. Так,  $\alpha,\omega$ -бис-(диметиламино)диоргансилоксаны в указанных условиях активнее, чем соответствующие им  $\alpha,\omega$ -диаминодиоргансилоксаны.

Полимеры I–VIII (табл. 2) получали медленным добавлением к диамину эквимольных количеств диола в виде толуольно-эфирного раствора (3:1) при 40° с постепенным повышением температуры до 180° и проведением последующих операций, описанных выше. Эти полимеры представляют собой эластичные вещества, растворяющиеся в бензоле, толуоле, эфире, хлороформе.

<sup>1</sup>  $C_{\text{кб}}$  — условное обозначение атома углерода карборанового ядра.

Таблица 1



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	x	T <sup>°</sup> <sub>кип</sub>	Давление, кПа
IX	Me	Me	Me	Me	Me	1	147–148	101,3
X	Me	Me	Me	Me	Me	2	98–100	2,66
XI	Me	Me	Me	Me	Me	4	106–108	0,266
XII	Me	Me	Me	Me	Me	9	202–204	0,133
XIII	Me	Me	Me	Me	Me	79	—	—
XIV	Me	Me	Ph	Me	Ph	1	150–152	0,133
XV	Me	Ph	Ph	Me	Me	2	158–160	0,133
XVI	Me	Me	Ph	Me	Ph	2	212–215	0,133
XVII	H	Me	Ph	Me	Ph	1	146–148	0,133
XVIII	H	Ph	Ph	Me	Me	2	155–158	0,133
XIX	H	Me	Ph	Me	Ph	2	209–212	0,133

В ИК-спектрах полимеров I–VIII имеются характерные полосы валентных колебаний для связей В–Н карборана и связей Si–O–Si для линейных полидиоргансилоксановых блоков в области 2600 и 1020–1090 см<sup>−1</sup> соответственно. Для валентных и деформационных колебаний групп Si–CH<sub>3</sub>, валентных колебаний групп C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и деформационных колебаний связей Si–CH<sub>2</sub> в спектрах имеются полосы при 800–820 и 1260; 1430, 1630 и 1180–1220 см<sup>−1</sup> соответственно.

Варьирование длины диоргансилоксанового блока между 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-карборановыми звеньями и вида органических радикалов у атомов кремния дает возможность изменять в широких пределах физико-механические свойства полимеров.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые полимеров III–V, VI, VII при постоянно приложенной нагрузке на пуансон диаметром 4 мм. Характер термомеханических кривых полимеров зависит от величины и строения диоргансилоксанового блока. Для полимеров III–V, содержащих диметилсилоксановые звенья в блоке, высокоэластический участок отсутствует и T<sub>c</sub> полимеров заметно понижается с увеличением длины диоргансилоксанового блока. Для полимеров VI и VII, содержащих в диоргансилоксановом блоке метильные и фенильные радикалы, высокоэластический участок также отсутствует и полимеры имеют сравнительно высокие T<sub>c</sub>.

Ранее нами было показано [7–10], что наличие в 1,7-бис-диметилсилилметил)-*m*-карборановых звеньях метиленовых мостиков между карборановым ядром и атомами кремния уменьшает электроноакцепторное влияние карборанового ядра на атомы кремния, благодаря чему системы связей C<sub>6b</sub>–CH<sub>2</sub>–Si становятся менее полярными и, следовательно, более устойчивыми к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов в отличие от связей C<sub>6b</sub>–Si, которые в идентичных условиях легко расщепляются с выделением карборана. Сильное электроноакцепторное влияние карборанового ядра на метиленовую группу придает последней устойчивость также к термическим и термоокислительным воздействиям в отличие от систем связей C<sub>6b</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–Si, которые неустойчивы к термическим и термоокислительным воздействиям.

При изучении термической и термоокислительной деструкции полученных полимеров методом динамического ТГА на электронных термовесах В-60 фирмы «Setaram» было установлено, что температуры начала разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери в весе, лежат в узких интервалах температур: в аргоне при 375–425 и 520–575° соответственно (рис. 3, а); на воздухе при 340–380 и 430–570°

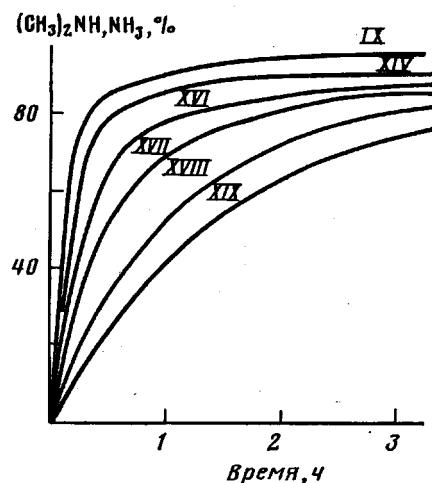


Рис. 1

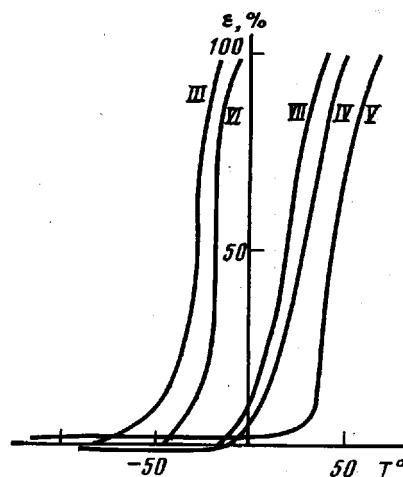


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества выделившегося диметиламина и аммиака от времени реакции равномольных количеств диола и диаминов. Числы у кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров при постоянной нагрузке 100 г и скорости нагревания 1 град/мин. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам соединений в табл. 2

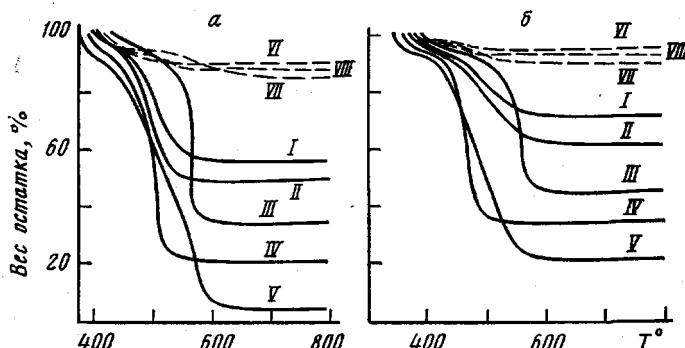


Рис. 3. Кривые ТГА при нагревании полимеров в аргоне (а) и на воздухе (б) (скорость нагревания 5 град/мин)

соответственно (рис. 3, б). В то же время максимальные потери в весе этих полимеров закономерно увеличиваются с увеличением диорганосилоксанового блока. Так, при нагревании до 900° полимер I теряет в весе 43% в аргоне, 28% на воздухе, полимер II — 50 и 38%, полимер III — 65 и 55%, полимер IV — 88 и 65%, полимер V — 95 и 78% соответственно. Введение в диорганосилоксановый блок метилфенилсилоксановых звеньев заметно уменьшает потери в весе полимеров. Так, наименьшие потери в весе (9—10% в аргоне и 5—6% на воздухе) у полимеров VI и VIII (12—13 и 7—8% соответственно). Полимер VII, содержащий в диорганосилоксановом блоке чередующиеся диметил- и дифенилсилоксановые звенья, имеет потери в весе 10—15% в аргоне и 9—10% на воздухе.

Было установлено, что при термической деструкции полимеров одновременно происходят два основных процесса: деструкция основной цепи полимеров в интервале температур 377—630°, приводящая к образованию олигомерных осколков и низкомолекулярных органосилоксановых продуктов (циклов, линейных), и разрывы связей C-Si и C-H, сопровождающиеся образованием и выделением водорода (для полимеров I—V в интервале температур от 440—450 до 660—670° с максимумом при 580—630°; для полимеров VI—VIII — от 370—380 до 660—670° с максимумом при 490—510 и 620—630°) и метана (для всех полимеров в интервале темпе-

Таблица 2

Состав и свойства полидиоргансилоксанов с 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-карборановыми звеньями

Обозначение полимера	Формула звена полимера	Выход, %	[η] **, дл/г	$M_w^{***} \cdot 10^4$	$T_c^\circ$	Элементный состав, % ****			
						C	H	B	Si
I	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Me} \end{array}\right)_2- \end{array}$	93	0,97	171	-40	$\frac{32,30}{31,96}$	$\frac{8,52}{8,49}$	$\frac{23,60}{23,97}$	$\frac{25,30}{24,91}$
II	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Me} \end{array}\right)_3- \end{array}$	91	0,78	158	-83	$\frac{32,40}{32,02}$	$\frac{8,40}{8,44}$	$\frac{21,20}{20,58}$	$\frac{26,20}{26,74}$
III	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Me} \end{array}\right)_5- \end{array}$	90	0,96	313	-85	$\frac{32,30}{32,10}$	$\frac{8,40}{8,38}$	$\frac{16,00}{16,05}$	$\frac{29,80}{29,20}$
IV	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Me} \end{array}\right)_{10}- \end{array}$	87	0,98	330	-90	$\frac{32,60}{32,20}$	$\frac{8,30}{8,30}$	$\frac{10,00}{10,35}$	$\frac{32,80}{32,28}$

Таблица 2 (продолжение)

Обозначение полимера	Формула звена полимера	Выход, %	[η] **, дл/г	$M_w^{***} \cdot 10^3$	$T_c^\circ$	Элементный состав, % ****			
						C	H	B	Si
V	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Me} \end{array}\right)_{80}- \\   \\ \text{Me} \end{array}$	85	1,27	450	-122	$\frac{32,80}{32,36}$	$\frac{8,10}{8,47}$	$\frac{1,50}{1,73}$	$\frac{37,00}{36,94}$
VI	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Ph} \end{array}\right)_2- \\   \\ \text{Me} \end{array}$	88	0,79	190	-17	$\frac{46,30}{45,95}$	$\frac{7,40}{7,32}$	$\frac{18,30}{18,79}$	$\frac{20,10}{19,53}$
VII	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} & \text{Me} & \text{Ph} & \text{Me} \\   &   &   &   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Me} \end{array}\right)-\left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{SiO} \end{array}\right)-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \end{array}\right)- \\   \\ \text{Me} \end{array}$	90	0,80	230	-45	$\frac{44,60}{44,40}$	$\frac{7,30}{7,45}$	$\frac{17,30}{16,65}$	$\frac{21,00}{21,63}$
VIII	$\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me} \\   &   \\ -\text{SiCH}_2-\text{B}-\text{CH}_2\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{Ph} \end{array}\right)_3- \\   \\ \text{Me} \end{array}$	85	0,93	200	-6	$\frac{49,10}{48,97}$	$\frac{7,00}{7,08}$	$\frac{14,90}{15,19}$	$\frac{20,30}{19,74}$

\* В = —СВ<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C—. \*\* Вязкость определяли в толуоле при 25°. \*\*\* ММ определяли методом светорассеяния в хлороформе. \*\*\*\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

ратур от 575–580 до 700–710°) и приводящие к структурированию. Структурирование замедляет, а при достижении определенной частоты спивания полностью прекращает деструкцию основной цепи полимера. Замена в диорганосилоксановом блоке метильных радикалов на фенильные активизирует процессы структурирования, что в свою очередь уменьшает потерю в весе полимеров.

При термоокислительной деструкции полимеров на воздухе наблюдаются такие же качественные и количественные закономерности распада, что и при термической деструкции.

Таким образом, из полученных данных видно, что полидиорганосилоксаны с 1,7-бис-(диметилсилилметил)-*m*-карборановыми звеньями по термической стабильности превосходят подобные полимеры с 1,7-бис-(диметилсилилпропил)-*m*-карборановыми звеньями и не уступают подобным полимерам с 1,7-бис-(диметилсилил)-*m*-карборановыми звеньями, однако превосходят последние по химической устойчивости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974, с. 193.
2. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 69.
3. Королько В. В., Милешкевич В. П., Каган Е. Г., Лебедева В. И., Дмоховская Е. Б. В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л.: Химия, 1975, с. 106.
4. Андрианов К. А., Астапов Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1357.
5. Андрианов К. А., Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И., Астапов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 895.
6. Королько В. В., Вечерская В. И., Милешкевич В. П., Ильина Н. Д. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 3, с. 596.
7. Kalinin V. N., Izmailov B. A., Kazantsev A. A., Myakushev V. D., Zhdanov A. A., Zakhar'kin L. I. J. Organomet. Chem., 1981, v. 216, № 3, 295.
8. Калинин В. Н., Измайлов Б. А., Казанцев А. А., Захаркин Л. И., Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 616.
9. Измайлов Б. А., Калинин В. Н., Мякушев В. Д., Жданов А. А., Захаркин Л. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, № 7, с. 1558.
10. Калинин В. Н., Измайлов Б. А., Казанцев А. А., Жданов А. А., Захаркин Л. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 4, с. 859.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.II.1982

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYORGANOSILOXANES WITH 1,7-bis-(DIMETHYLSILYLMETHYL)-*m*-CARBORANE UNITS

Izmailov B. A., Kalinin V. N., Zhdanov A. A., Zakhar'kin L. I.

#### Summary

The reaction of 1,7-bis-(hydroxy(dimethyl)silylmethyl)-*m*-carborane with  $\alpha,\omega$ -bis-(dimethylamino)- and  $\alpha,\omega$ -diaminooligodiorganosiloxanes has been studied. The formation of polydiorganosiloxanes with the strictly regular distribution of 1,7-bis-(dimethylsilylmethyl)-*m*-carborane units in the chain was found. The variation of the length of the diorganosiloxane block between these units and of the type of organic radicals around silicon atoms was shown to permit to change physico-mechanical properties of polymers in the wide range. The thermal degradation of polymer products was studied.