

УДК 547.245.01+ 547.128

ПОЛИМЕРЫ С РЕГУЛЯРНЫМ ЧЕРЕДОВАНИЕМ 1,7-БИС[(ДИМЕТИЛ)СИЛИЛМЕТИЛЕН]-м-КАРБОРАНОВЫХ И ДИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЗВЕНЬЕВ

Б. А. Измайлов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова*

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 04.07.2019 г.

Поступило 11.07.2019 г.

Получены новые высокотермостойкие карборанилметилсодержащие диорганосилоксановые полимеры поликонденсацией эквимольных количеств 1,7-бис[гидрокси(диметил)силилметилена]-м-карборана с бис(диметиламино)диорганосиланами. Показано, что при замене в цепях полимеров от 24 до 33 мол.% диметилсилоксановых звеньев на метилфенилсилоксановые или дифенилсилоксановые с объёмными фенильными группами образуются только аморфные полимеры. Полимеры хорошо растворимы в органических растворителях и обладают высокой термостойкостью.

Ключевые слова: поликарборанилметиленидиорганосилоксаны, поликонденсация, термостойкость, кристалличность, вулканизация.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524884383-385>

В настоящее время известно большое число полимеров, содержащих кремниевые производные карборанов (кб), которые содержат связь Si–C_{кб} [1]. Основным недостатком таких полимеров заключается в том, что связь Si–C_{кб} нестабильна к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов и высокой температуры (на воздухе) [2]. Ранее на примере индивидуальных соединений было показано, что для устранения этого недостатка нужно ввести метиленовую группу между атомом кремния и карборановым ядром, так как образующаяся связь Si–CH₂–C_{кб} устойчива к действию агрессивных реагентов и высокой температуры [3]. В данной работе для получения полимеров использовали содержащий такие связи 1,7-бис[гидрокси(диметил)силилметилена]-м-карборан (диол), полученный гидролизом в аммиачной воде 1,7-бис[хлор(диметил)силилметилена]-м-карборана, который, в свою очередь, синтезировали обменной реакцией 1,7-бис[броммагнийметилена]-м-карборана с диметилдихлорсиланом по разработанной нами методике [4]. В результате на основе диола получены новые высокотермостойкие карборанилметилсодержащие диорганосилоксановые полимеры поликонденсацией эквимольных количеств 1,7-бис[гидрокси(диметил)силилметилена]-м-карборана с бис(диметиламино)диорганосиланами. Бис(диметиламино)диорганосиланы синтезировали реакцией соответствующих диорганодихлорсиланов с диметиламино в эфирном растворе. Полимеры получали поликон-

денсацией диола с бис(диметиламино)диорганосиланами в толуоле при 60 °С (схема 1).

Состав и некоторые характеристики полимеров I–IX приведены в табл. 1.

Строение полученных полимеров подтверждено данными элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии. В спектрах ¹H ЯМР (“Bruker” AMX-400, ДМСО-d₆) в области 0,41–0,49 м.д. наблюдаются химические сдвиги от SiCH₃-групп, в области 2,13–2,15 м.д. присутствуют сигналы от SiCH₂-групп, в спектрах полимеров II и IX имеются также химические сдвиги от фенильных (6,96–6,98 м.д.) и у полимеров VIII, X винильных (5,58 и 6,13 м.д.) групп. В ИК-спектрах (“Bruker” Фурье-спектрометр Vertex 70V) полимеров имеются характерные полосы валентных колебаний связей В–Н ядра и связей –Si–O–Si– диорганосилоксанов в области 2600 и 1090–1020 см⁻¹ соответственно. Для валентных и деформационных колебаний групп –Si–CH₃, валентных колебаний групп C₆H₅ и деформационных колебаний связей –Si–CH₂– в спектрах присутствуют полосы при 820–800 и 1260, 1730, 1630 и 1220–1180 см⁻¹ соответственно.

Полимеры I–IX представляют собой твёрдые вещества, растворимые в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, хлороформе. В полимерах взаимодействии электроположительных карборановых фрагментов одних цепей с электроотрицательными кислородсодержащими силоксановыми фрагментами других цепей увеличивает тенденцию их надмолекулярных структур к кристаллизации, что значительно ухудшает эластомерные свойства полимеров. Было установлено, что при замене в цепях полиме-

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

* E-mail: mgaly@yandex.ru

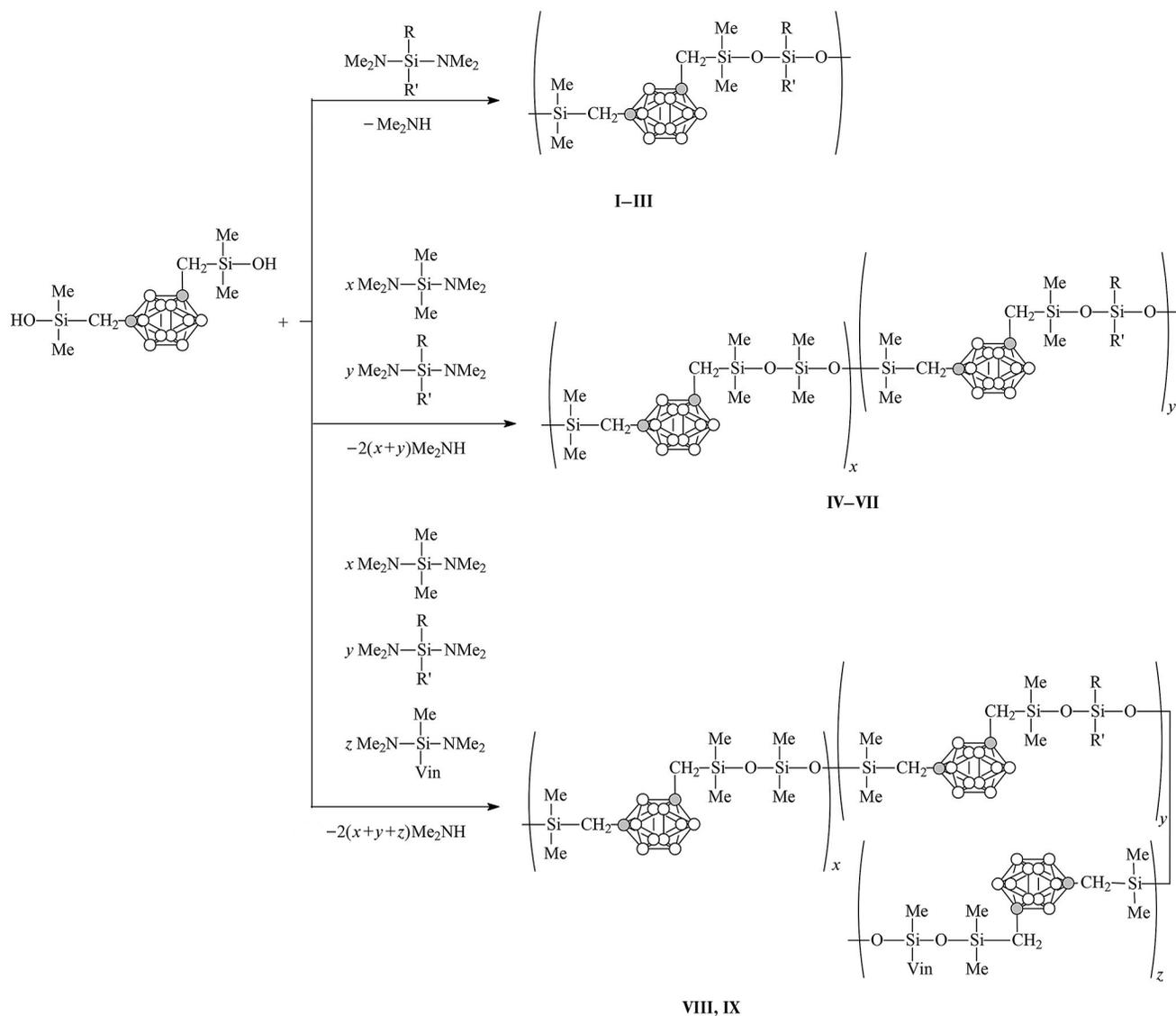


Схема 1. Реакция 1,7-бис[гидрокси(диметил)силлилметиле]-м-карборана с бис[(диметил)амино]диорганосиланами (R и R' см. в табл. 1).

Таблица 1. Состав, молекулярная масса и термические свойства полимеров I–IX

№	R	R'	x	y	z	$M_w \cdot 10^3$ *	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{стекл}, ^\circ C$
I	Me	Me	—	—	—	47	70	–50
II	Me	Ph	—	—	—	137	Аморфный	–13
III	Ph	Ph	—	—	—	130	То же	–35
IV	Me	Ph	67	33	—	132	«	–38
V	Me	Ph	33	67	—	55	«	–23
VI	Ph	Ph	76	24	—	153	«	–33
VII	Ph	Ph	67	33	—	165	«	–26
VIII	Me	Ph	66	33	1	125	«	–38
IX	Ph	Ph	66	33	1	153	«	–25

* Определено методом светорассеяния в хлороформе.

ров диметилсилоксановых звеньев на метилфенил-силоксановые или дифенилсилоксановые образуются только аморфные полимеры II и III (табл. 1). Переход от диметилсилоксанового гомополимера I к сополимерам IV–VII с метилфенил- и дифенил-силоксановыми звеньями также способствует образованию аморфных структур. Найдено, что при замене 1 мол.% диметилсилоксановых звеньев на метилвинилсилоксановые получаемые полимеры VIII, IX способны вулканизоваться под действием пероксидов. Полимеры II–IX обладают высокой термостойкостью. Температуры начала их разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери в весе, лежат в достаточно узких интервалах: в аргоне при 380–425 и 520–570 °C соответственно, на воздухе при 350–380 и 435–570 °C соответственно.

Предварительные исследования показали, что полимеры VIII, IX, содержащие 66 мол.% диметил-силоксановых звеньев, 33 мол.% метилфенил-силоксановых или дифенилсилоксановых звеньев и 1 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев, могут быть использованы для получения вулканизатов. Эти поли-

меры хорошо смешиваются с армирующими наполнителями и другими ингредиентами. В качестве вулканизующих агентов можно использовать перекись бензоила или дикумила; в качестве армирующих наполнителей – диоксид кремния или силикат магния; в качестве антиоксидантов – оксид железа.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. L.: Acad. Press. 3rd ed. 2016. P. 1058.
2. *Андреанов К.А., Асманов Б.А.* // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1357–1360.
3. *Kalinin V.N., Izmaylov B.A., Kazantzev A.A., Myakushev V.D., Zhdanov A.A., Zakharkin L.I.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 216. P. 295–320.
4. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 475–480. DOI: 10.1076/j.ica.2017.11.056

POLYMERS WITH REGULAR ALTERNATION OF 1,7-BIS[(DIMETHYL)SILYLMETHYLENE]-m-CARBORANE AND DIORGANOSILOXANE UNITS

B. A. Izmaylov, V. A. Vasnev, G. D. Markova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov July 4, 2019

Received July 11, 2019

New high-thermostable carboranymethyl-containing diorganosiloxane polymers have been obtained by polycondensation of equimolar amounts of 1,7-bis[hydroxy(dimethyl)silylmethylene]-m-carborane with bis(dimethylamino)diorganosilanes. It was shown, that in the case of replacement of 24 to 33 mol. % of dimethylsiloxane units with methylphenylsiloxane or diphenylsiloxane units with bulk phenyl groups, only amorphous polymers are formed. The polymers are highly soluble in organic solvents and have high thermostability.

Keywords: polycarboranymethylendiorganosiloxanes, polycondensation, thermostability, crystallinity, vulcanization.