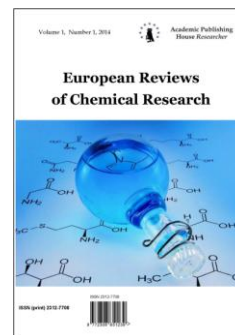


Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
European Reviews of Chemical Research
Has been issued since 2014.
ISSN: 2312-7708
Vol. 1, No. 1, pp. 22-26, 2014

DOI: 10.13187/ejchr.2014.1.22
www.ejournal14.com



UDC 54

Heterofunctional Condensation of α, ω - Bis (Aminodimethylsilyl) Tetramethyl - Cyclodisilazanes With Dichloranhydride Tereftalic Acids and α, ω - Bis (β - Carboxyethyl) Dimethylsiloxanes

¹ Lili Janiashvili
² Giuli Andronikashvili
³ Archil Varadashvili
⁴ Mzia Gagolishvili

^{1, 3} I. Javakhishvili Tbilisi State University, Georgia
^{2, 4} Telavi State University, Georgia

Abstract

With a view to synthesizing heat-resistant polymers, we performed the heterofunctional condensation (HFC) of α, ω -bis (aminodimethylsilyl) tetramethyl- cyclodisilazanes with terephthaloyl chloride.

The synthesized polymers are elastic products in light color. Their elasticity increases with an increase in cyclodisilazane fragments in the polymer chain. At temperatures of 360 to 380°C, there starts slow polymer degradation, while fast degradation occurs at a temperature of 400 to 450°C.

We also performed the HFC of α, ω -bis (aminodimethylsilyl) tetramethyl- cyclodisilazanes with α, ω -bis (β -carboxyethyl) dimethylhexanes.

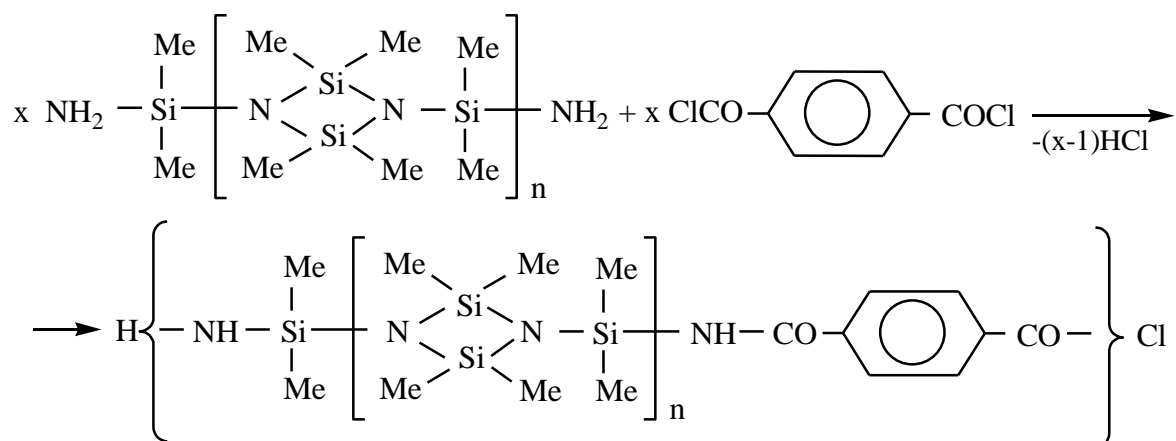
The synthesized products are caoutchouc-like products, as they contain pliant siloxane and cyclodisiloxane fragments. They have quite high thermal stability. The stability is impacted on by an increase in the dimethylsiloxane block in the copolymer chain. Polymers are resistant at temperatures of 510 to 550°C. At these temperatures, there starts their slow degradation. The thermal stability of polymers is not impacted on by an increase in the share of silazane cycles in the chain.

Keywords: heterofunctional condensation; cyclodisilazane; tetramethyl- cyclodisilazane; dichloride; dimethylformamide; N-methylpyrrolidone.

Введение

В полимерной химии важной задачей является синтез перерабатываемых полимеров с высокой тепло- и термостойкостью. С этой точки зрения, несомненный интерес представляют сополимеры с органоциклодисилазановыми фрагментами в макромолекулярной цепи. Циклодисилазановые полимеры обладают высокой упругостью, хорошими антиадгезионными свойствами.

С целью синтеза термостойких полимеров нами осуществлена гетерофункциональная конденсация α, ω -бис (админодиметилсилил) тетраметилциклодисилазанов с дихлорангидридом терефталевой кислоты по следующей схеме:



где

$n=1$ (1); $n=2$ (2).

Гетерофункциональную конденсацию (ГФК) проводили в кипящем диметилформамиде (ДМФА), в атмосфере азота при эквимольном соотношении исходных компонентов в течение 5-6 часов.

За ходом реакции следили по выделению хлористого водорода (рис. 1). Наблюдение за ходом реакции ГФК по изменению удельной вязкости 1%-ного раствора в бензоле и выделением хлористого водорода во времени показало, что вязкость продукта поликонденсации возрастает в соответствии с увеличением количества выделившегося хлористого водорода.

Синтезированные сополимеры эластичные продукты светлого цвета, хорошо растворяющийся в органических растворителях. Температуры размягчения для полимеров с чётным числом циклодисилазановых звеньев (при $n=2$, $T_{\text{разм}}=99^\circ\text{C}$) ниже, чем для полимеров с нечётным числом циклодисилазановых звеньев цепи (при $n=1$, $T_{\text{разм}}=127^\circ\text{C}$). Эластичность, а также растворимость в ароматических растворителях увеличиваются с ростом n .

Газожидкостный хроматографический анализ продуктов реакции показал, что исходные соединения в конечных продуктах реакции отсутствуют.

Состав и строение синтезированных полимеров охарактеризовано элементным анализом (табл. 1) и ИК спектрами. В ИК спектрах найдены полосы поглощения при $870\text{--}890\text{ см}^{-1}$ и $1010\text{--}1040\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний циклодисилазанного фрагмента (для $\nu(\text{Si}_2\text{N})$ и (Si_4N_2) , соответственно), В спектрах также имеются полосы с волновыми числами 930 , 1180 , 3380 см^{-1} , соответствующие частотам валентных и деформационных колебаний связей Si-NH групп, полосы поглощения в области 1260 см^{-1} (Si-Me), 1660 см^{-1} ($\nu\text{ CO}$), 1600 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ар}} - \text{C}_{\text{ар}}$ Бензольного ядра).

Изучена термическая стабильность синтезированных сополимеров. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) показывают, что при температурах $360\text{--}380^\circ\text{C}$ начинается медленное разложение полимеров (потери массы при 360°C не выше 3%), быстрое разложение происходит при температурах $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

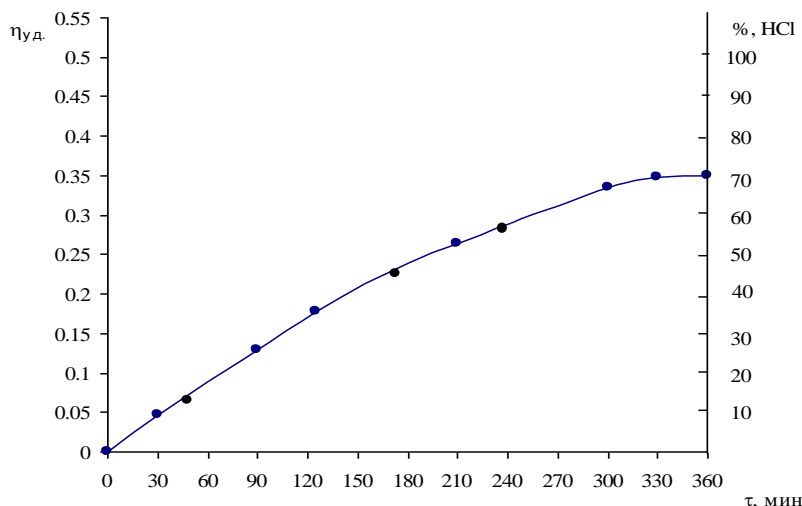
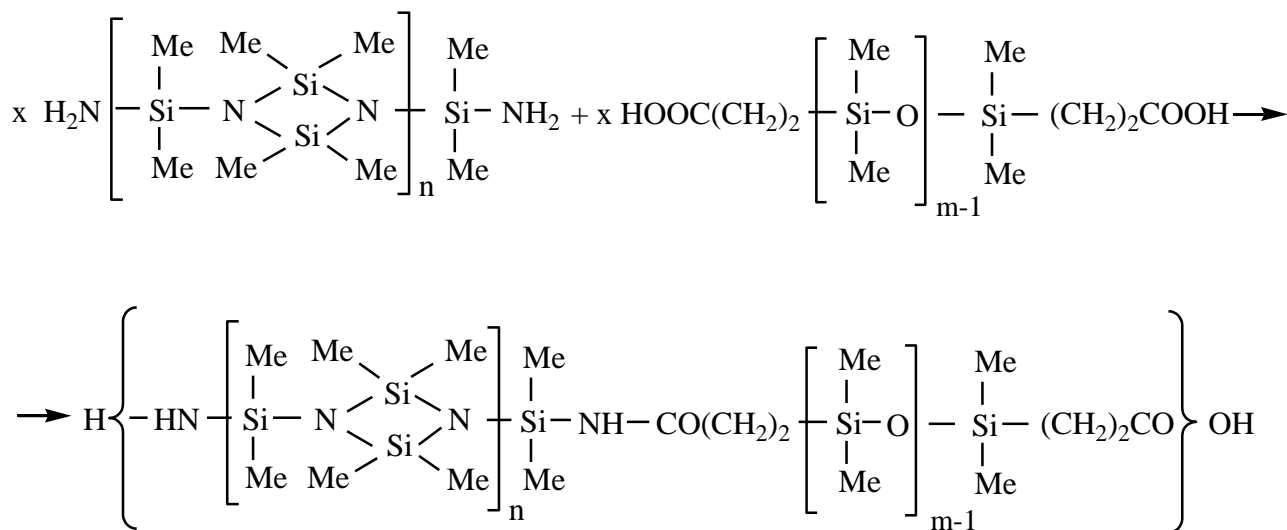


Рис. 1. Изменение удельной вязкости 1%-ного раствора сополимера 1 и количество выделившегося HCl в процессе ГФК α, ω - бис (аминодиметилсилил) тетраметилциклодисилазана с дихлорангидридом терефталевой кислоты

Нами была проведена ГФК α, ω -бис (аминодиметилсилил) тетраметилциклодисилазана с α, ω -бис (β -карбоксиэтил) диметилсилоксанами в кипящей ДМФА, в атмосфере азота при эквимолярном соотношении исходных компонентов в течение 10 часов. Реакция протекает по схеме:



где $n=1, m=10$ (3); $n=2, v=10$ (4); $n=1, m=28$ (5); $n=2, m=28$ (6).

Полученные сополимеры являются каучукоподобными продуктами светлого цвета. Они хорошо растворяются в ДМФА и N-метилпирролидоне (N-МП). Синтезированные сополимеры обладают волокно – и пленкообразующими свойствами. Состав и строение синтезированных сополимеров подтверждено ИК – спектрами и данными элементного анализа.

В ИК – спектрах сополимеров 3 ÷ 6 найдены полосы поглощения при $870\text{--}890 \text{ см}^{-1}$ и $1020\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний циклодисилазанового фрагмента для $\nu(\text{Si}_2\text{N})$ и $\nu(\text{Si}_4\text{N}_2)$, также интенсивные полосы поглощения в области 1660 см^{-1} (νCO) и $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ (Si-O-Si). Синтезированные полимеры 3÷6 содержат в основной цепи гибкие силоксановые и циклодисилазановые фрагменты. Сочетание различных структурных

фрагментов в сополимерах отражается на физико-химических показателях этих сополимеров и прежде всего на их термомеханических свойствах. Сополимеры 5 и 6 имеют температуру стеклования в области отрицательных температур. На термомеханические свойства этих полимеров сказывается величина диметилсилоксанового блока и у сополимера 6 проявляется высокоэластичная область.

Синтезированные сополимеры обладают достаточно высокой термической стабильностью. Полимеры 3 и 4 устойчивы при температурах 430–440 °С в среде азота, а полимеры 5 и 6 устойчивы при температурах 510–560 °С. При этих температурах начинается медленное разложение сополимеров (потеря массы не превышает 3–5 %). На стабильность полимеров не влияет повышение доли силановых циклов в полимерах путем встройки олигомерных циклодисилазанов. Некоторые свойства и элементный анализ синтезированных сополимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические данные и элементный анализ синтезированных сополимеров

N	$\eta_{уд}$ 1%- ый р-р в Бензоле при 25 °С	T _{разм.} °С	Найдено/ вычислено %				Структурная единица
			C	H	N	Si	
1	0,33	127	45,67/45,50	7,49/7,11	13,51/13,27	26,17/26,54	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₂ Si ₄
2	0,35	99	42,45/42,31	8,00/7,69	13,09/13,46	31,63/31,41	C ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₂ Si ₇
3	0,3	255	36,51/36,23	8,17/8,35	5,21/4,91	35,14/34,81	C ₃₄ H ₉₄ N ₄ O ₁₁ Si ₁₄
4	0,34	157	36,45/36,04	8,79/8,43	6,21/6,68	36,27/35,84	C ₄₀ H ₁₁₂ N ₆ O ₁₁ Si ₁₇
5	0,39	298	34,47/34,96	8,14/8,22	2,53/2,28	36,77/36,45	C ₇₀ H ₂₀₂ N ₄ O ₂₉ Si ₃₂
6	0,42	236	34,42/34,25	7,97/8,27	3,47/3,16	36,25/36,84	C ₇₆ H ₂₂₀ N ₆ O ₂₉ Si ₃₅

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газопроводной трубкой, помещали 2,92 г. (0.01 м) α, ω - бис (аминодиметилсилил) тетраметилциклодисилазана (n =1) и 2.03 г. (0.01 м) дихлорангидрида терефталевой кислоты, добавляли 20 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали при температуре 150 °С при постоянном перемешивании в токе азота в течение 5-6 часов. Затем реакционную колбу соединяли с вакуумом. Твердую массу растворяли в смеси N- МП и 3% LiCl, переосаждали ацетоном, промывали водой, сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 15 часов. Получали 4. 32 г. (94%) эластичный сополимер 1 с $\eta_{уд}$ = 0.33.

Аналогично получали и другие сополимеры.

References:

1. Peterman K.E., Shreeve J.M. Inorganic Chemistry, 1976, 15, 743.
2. Khananashvili L.M., Akhobadze D. Sh., Seckuria J.M. Eight International Symposium of Organosilicon Chemistry; 31 th JUPAK Macromolecular Symposium, DDR, 1987, 1, 87.
3. Джаниашвили Л.К., Андроникашвили Г.Г., Отиашвили Д.Г. Химический журнал Грузии, 2009, 9, 452-454.
4. Sidamonidze N.N., Vardiashvili R.O., Isakadze M.O., Janiashvili L.K. and Lomtadidze Z.Sh. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2007, 41, 131-132.

References:

1. Peterman K.E., Shreeve J.M. Inorganic Chemistry, 1976, 15, 743.
2. Khananashvili L.M., Akhobadze D. Sh., Seckuria J.M. Eight International Symposium of Organosilicon Chemistry; 31 th JUPAK Macromolecular Symposium, DDR, 1987, 1, 87.

3. Dzhaniashvili L.K., Andronikashvili G.G., Otiashvili D.G. Chemical Journal of Georgia, 2009, 9, 452-454. (In Russian)

4. Sidamonidze N.N., Vardiashvili R.O., Isakadze M.O., Janiashvili L.K. and Lomtadze Z.Sh. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2007, 41, 131-132.

УДК 54

Гетерофункциональная конденсация α, ω - бис (аминодиметилсилил) - тетраметилциклодисилазанов с дихлорангидридом терефталевой кислоты и α, ω - бис (β -карбок시에тил) диметилсилоксанами

¹ Лили Карумовна Джаниашвили

² Гиули Гиоргиевна Андроникашвили

³ Арчил Шалвович Варадашвили

⁴ Мзиа Шамиловна Гаголишвили

^{1, 3} Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили, Грузия

^{2, 4} Телавский государственный университет им. Я. Гогешашвили, Грузия

Аннотация. С целью синтеза термостойких полимеров нами проведена гетерофункциональная конденсация (ГФК) α, ω -бис (аминодиметилсилил) тетраметилциклодисилазанов с дихлорангидридом терефталевой кислоты.

Синтезированные полимеры являются эластичными продуктами светлого цвета. Эластичность увеличивается с ростом циклодисилазановых фрагментов в полимерной цепи. При температурах 360-380°C начинается медленное разложение полимеров, а быстрое разложение происходит при температуре 400-450°C.

Нами также была проведена ГФК α, ω -бис (аминодиметилсилил) тетраметилциклодисилазанов с α, ω -бис (β -карбоксиетил) диметилсилоксанами.

Синтезированные продукты являются каучукоподобными продуктами, поскольку содержат в основной цепи гибкие силоксановые и циклодисилоксановые фрагменты. Они обладают достаточно высокой термической стабильностью. На стабильность оказывает влияние увеличение диметилсилоксанового блока в цепи сополимера. Полимеры устойчивы при температурах 510-550°C. При этих температурах начинается их медленное разложение. На термостабильность полимеров не влияет повышение доли силазановых циклов в цепи.

Ключевые слова: гетерофункциональная конденсация; циклодисилазан; Тетраметилциклодисилазан; дихлорангидрид; диметилформамид; N-метилпирролидон.