

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Н. Н. Ласковенко

Кремнийорганические олигомеры, содержащие на концах цепи реакционноспособные группы, представляют интерес для исследователей и в практическом, и в теоретическом плане. Эти соединения занимают промежуточное положение между кремнийорганическими мономерами и полимерами.

Наиболее важным в использовании дифункциональных кремнийорганических олигомеров является синтез на их основе регулярно построенных полимеров. Нарушая порядок распределения фрагментов в главных цепях макромолекул, можно резко изменить свойства полимеров, сохранив или лишь незначительно изменив их состав. Конденсация дифункциональных олигомеров с органическими, неорганическими или элементоорганическими мономерами, а также между собой дает возможность получать новые типы полимеров, обладающих ценными техническими свойствами.

Кремнийорганические олигомеры могут быть использованы и сами по себе как теплоносители, стабилизаторы резиновых смесей, поверхностно-активных веществ и др.

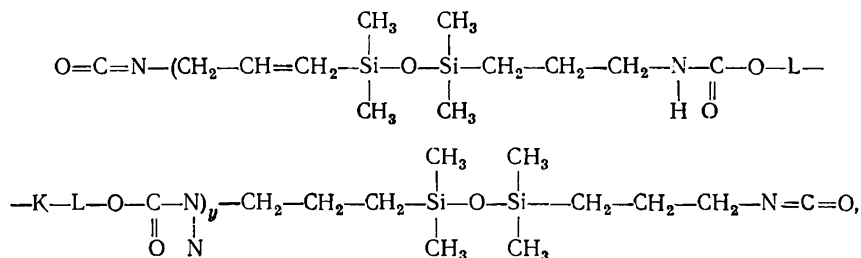
Одним из путей синтеза карбофункциональных кремнийорганических олигомеров является использование реакции полиприсоединения кремнийорганических диизоцианатов к различным соединениям с подвижным атомом водорода. Такой путь стал возможен после того, как был найден метод синтеза кремнийорганических диизоцианатов (см. работы [1—4]).

Исследования относительной реакционной способности кремнийорганических карбофункциональных диизоцианатов показали [5], что они, как и органические, могут участвовать с достаточно большой скоростью в реакциях с различными дифункциональными нуклеофильными реагентами.

Ранее был описан синтез кремнийорганических карбофункциональных олигоуретанов на основе кремнийорганических диизоцианатов и органических диолов [6]; кремнийорганических олигоуретанацетилселикарбазидов [7] на основе кремнийорганических диизоцианатов и дигидразидов дикарбоновых кислот; некоторых кремнийорганических олигомоочевин [8].

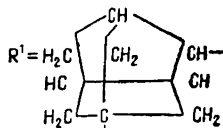
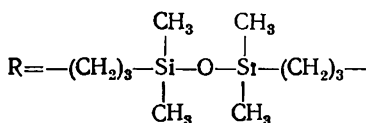
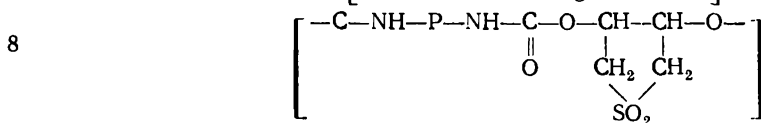
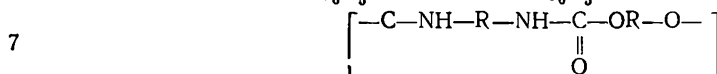
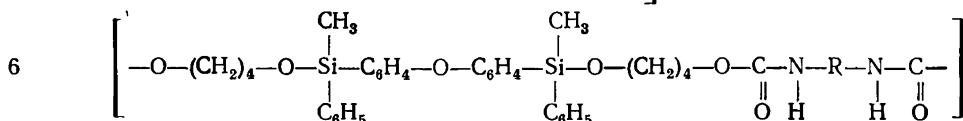
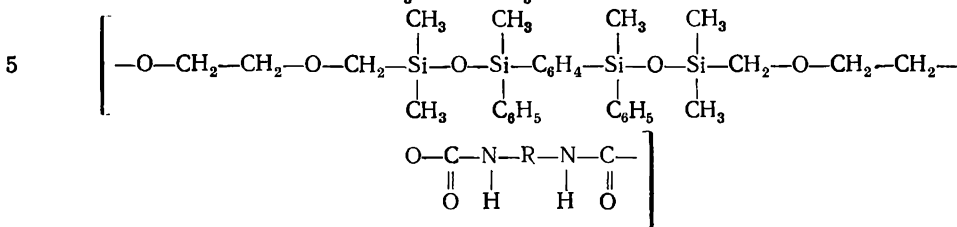
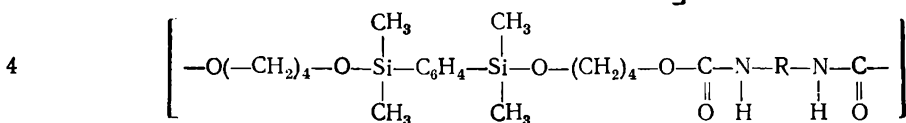
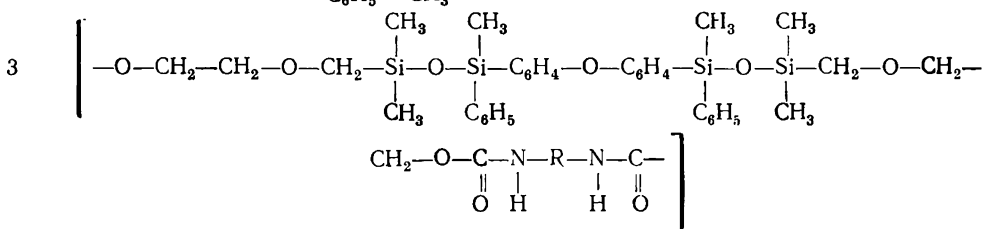
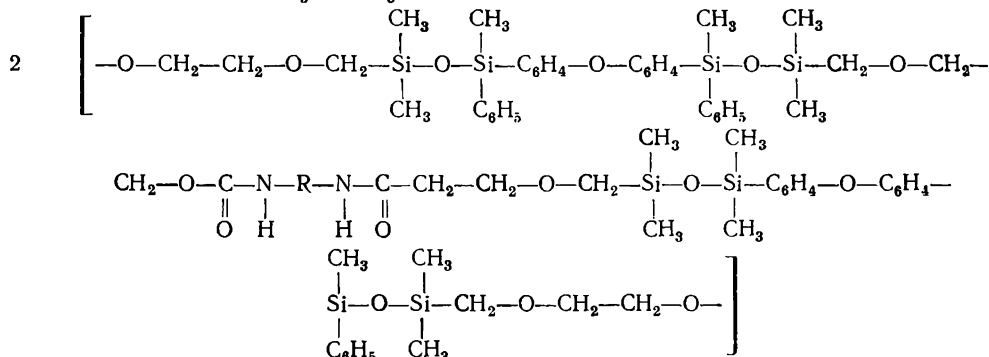
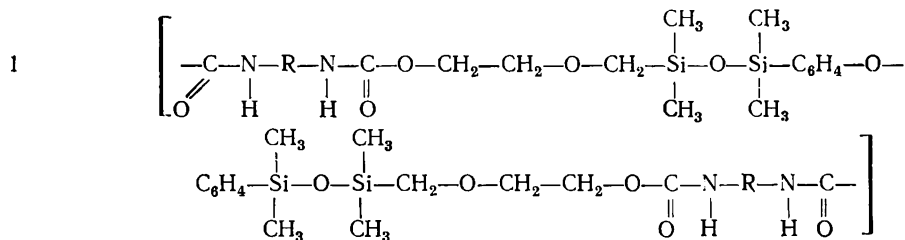
В данной работе приведены результаты исследования возможностей синтеза и свойств кремнийорганических карбофункциональных олигоуретанов с повышенным содержанием кремния либо циклических фрагментов в олигомерной цепи.

Кремнийорганические олигомеры с уретановыми группировками в цепи с повышенным содержанием силоксановых звеньев [9] были получены в результате реакции полиприсоединения кремнийорганических диизоцианатов и кремнийорганических силариленовых эфиродиолов [10]. Варьированием соотношения диизоцианат : кремнийорганический эфиродиол от 0,5 до 2 были получены кремнийорганические олигомеры с концевыми изоцианатными группами:



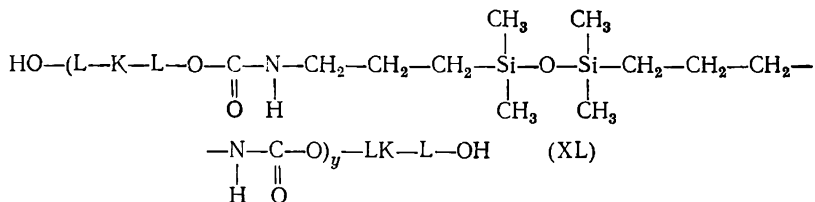
Номер
соеди-
нения

Элементарное звено олигомеров

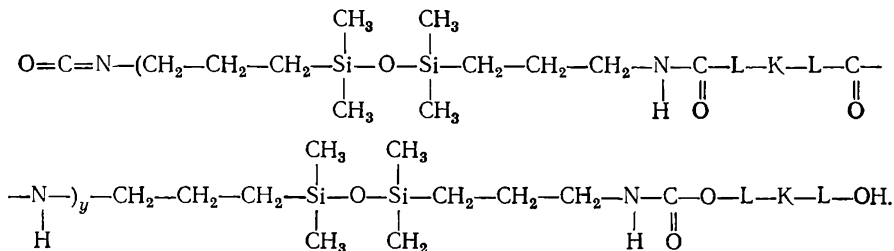


нических эфиридиолов, диоксидамантана, диоксисульфолана

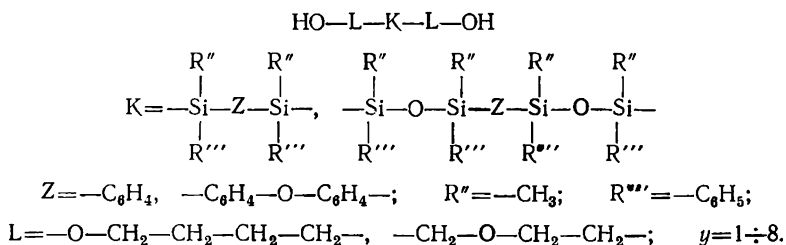
| Молекулярная масса | Степень полимеризации | Элементный анализ | | | | | | Содержание концевых групп, % I | | Выход, % |
|--------------------|-----------------------|-------------------|-----|-------------------|-----------|-----|------|--------------------------------|-----|----------|
| | | Найдено | | | Вычислено | | | NCO | OH | |
| | | C | H | Si | C | H | Si | | | |
| 1500 | 1 | 55,2 | 7,6 | 18,0 | 55,0 | 7,5 | 17,3 | 5,8 | 0 | 95,0 |
| 1750 | 1 | 58,7 | 7,1 | 16,5 | 58,5 | 7,2 | 16,4 | 0 | 3,9 | 97,0 |
| 8790 | 7 | 57,5 | 7,4 | 16,2 | 57,4 | 7,4 | 16,8 | 0,4 | 0,2 | 76, |
| 6360 | 8 | 61,0 | 7,6 | 14,4 | 60,5 | 7,3 | 14,1 | 0,6 | 0,3 | 79,0 |
| 3080 | 3 | 55,1 | 7,7 | 19,0 | 54,8 | 7,6 | 18,7 | 1,4 | 0,6 | 84,0 |
| 5340 | 6 | 62,8 | 7,5 | 12,6 ₃ | 62,2 | 7,4 | 12,5 | 0,7 | 0,3 | 78,0 |
| — | — | 55,6 | 8,8 | 11,7 | 56,0 | 8,7 | 11,9 | — | — | 80,0 |
| — | — | 42,3 | 7,3 | 12,5 | 42,5 | 7,1 | 12,4 | — | — | 75,0 |



и смешанными — изоцианатными и гидроксильными группами (таблица):



В качестве гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений использовали силариленовые эфиридиолы следующего состава:



Изоцианатное полиприсоединение происходит при температуре 50—100° в присутствии октоата олова в качестве катализатора. Реакция идет с хорошим выходом и в растворителе, и без него.

Синтезированные олигомеры представляют собой подвижные смолообразные вещества светло-янтарного цвета, хорошо растворимые в бензоле, ДМФА, диоксане и в большинстве других органических растворителей. Молекулярная масса олигомеров, определенная эбуллиоскопически, колеблется от 1500 до 9000 в зависимости от соотношения исходных реагентов, строения и молекулярной массы силариленовых эфиридиолов. Строение всех синтезированных кремнийорганических олигоуретанов с карбофункциональными группами подтверждено элементным, химическим функциональным (см. таблицу) и ИК-спектральным анализами.

ИК-спектры олигомеров характеризуются полосами поглощения в области 85,1260 см⁻¹, относящимися к колебаниям связей $\text{Si}-\text{CH}_3$; в области 980, 1020—1090 см⁻¹ —Si—O—C и Si—O—Si связей; 1495, 1580 см⁻¹ —ароматического скелета —C=C—; 700, 750, 1070, 1140, 1380, 3000, 3080 см⁻¹ —C₆H₄; 689, 1125, 1435 см⁻¹ —Si—C₆H₅, а также интенсивной полосой поглощения в области 2275 см⁻¹, относящейся к —NCO-группе и широкой полосой поглощения в области 3200—3600 см⁻¹, характерной для гидроксильной группы.

Наряду с линейными органическими диолами в реакцию олигомеризации с кремнийорганическими диизоцианатами вступают и циклические гидроксилсодержащие соединения. Исследования показали, что с такими циклическими соединениями, как 3,4-диокисульфолан и ди-

оксидамамантан, несущими вторичные и третичные гидроксильные группы, 1,3-бис(γ -изоцианатпропилдиметил)-дисилоксан взаимодействует очень медленно даже при повышенных температурах (при 90° степень превращения диизоцианата за 4 ч составила всего 15 %). Однако с введением в реакционную систему катализатора — октоата олова — в количестве $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л удалось получить с хорошим выходом олигомер, содержащий циклический адамантан. С диоксисульфолоном реакция завершилась за 3 ч.

После переосаждения из раствора диоксана бензолом в случае диоксидамамантана был получен порошкообразный продукт белого цвета с температурой плавления 180°, растворимый в диоксане, не растворимый в серном эфире, бензоле, хлорбензоле, изопропиловом спирте. При взаимодействии диизоцианата с диоксисульфолоном получен порошкообразный продукт с температурой плавления 178°, желтоватого цвета, растворимый в диоксане.

В результате элементного анализа получены продукты, соответствующие продуктам взаимодействия диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями по обоим гидроксильным группам (см. таблицу, соединения 7, 8).

Таким образом, используя реакцию изоцианатного полиприсоединения, мы синтезировали новые карбофункциональные олигомеры с повышенным содержанием силоксановых и циклических группировок, с концевыми изоцианатными, гидроксильными либо смешанными группами, которые могут быть использованы как модификаторы различных классов полимеров.

1. Миронов В. Ф., Козюков В. П., Шелудяков В. Д. Синтез карбофункциональных кремнийорганических соединений, содержащих изоцианатные, хлорформатные и карбаматные группы, реакцией гидросилилирования. — Докл. АН СССР, 1968, 178, № 2, с. 158—361.
2. Миронов В. Ф., Шелудяков В. Д., Козюков В. П. Новый способ получения органических и кремнийорганических изоцианатов. — Там же, 1970, 190, № 1, с. 110—113.
3. А. с. 458568 (СССР). Способ получения кремнийорганических полиизоцианатов / Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 11.
4. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н. К вопросу синтеза карбофункциональных кремнийорганических диизоцианатов и полиизоцианатов. — Синтез и физико-химия полимеров, 1973, вып. 12, с. 17—24.
5. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н., Соболева А. П. К реакционной способности кремнийорганических диизоцианатов. — Журн. общ. химии, 1974, 44, № 12, с. 2684—2687.
6. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н., Миронов В. А. Синтез карбофункциональных кремнийорганических олигоуретанов. — Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1974, 16, № 3, с. 196—197.
7. Ласковенко Н. Н., Сметанкина Н. П., Сухорукова С. А. Взаимодействие кремнийорганических карбофункциональных диизоцианатов с дигидразидами карбоновых кислот. — Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 15, с. 134—139.
8. Синтез полисилилмочевин, полисилилуренленов / Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо, С. Н. Щекина, В. П. Козюков. — Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1970, № 4, с. 307—309.
9. Кузнецова В. П. Полиуретаны на основе карбофункциональных силариленсодержащих диолов. — В кн.: Новые полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1980, с. 51—75.
10. А. с. 418065 (СССР). Способ получения кремнийорганических уретановых олигомеров / Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, Н. Я. Кузьменко. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 11.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 3.12.82