

УДК 541.64:547.495.1:536.4

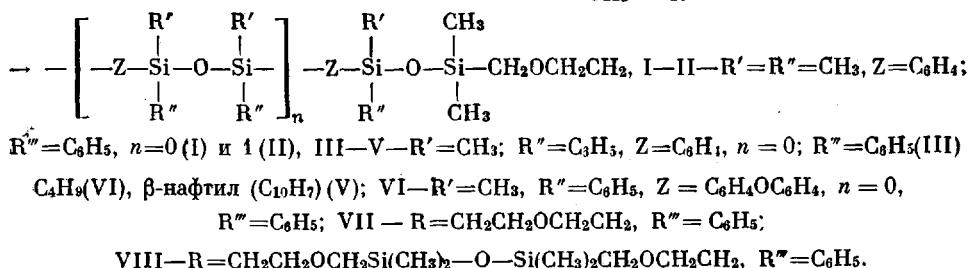
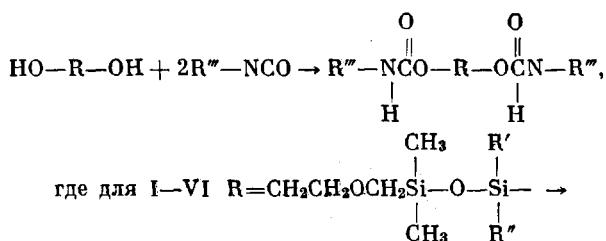
СИНТЕЗ УРЕТАНОВ С СИЛАРИЛЕНОВЫМ ЗВЕНОМ  
В СТРУКТУРЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

*В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко, Л. Л. Червяцова,  
А. А. Качан*

Известно [1–4], что наличие в полимерах силариленовых группировок придает им ряд ценных свойств — повышенную термо-, морозо-, радиационную стойкость, высокие адгезионные, механические свойства и др. Можно было полагать, что введение таких группировок в полиуретаны будет способствовать улучшению свойств этих полимеров, в частности повысит их термостойкость. Хотя в литературе и описан синтез кремнийорганических уретанов [5–12], однако их термическая устойчивость исследована еще недостаточно полно [10–12]. В связи с этим в данной работе синтезирован ряд диуретанов на основе диолов, содержащих силфениленовое и силдифениленоксидное звенья в цепи, с  $\beta$ -оксиэтоксиметиленовой группой у атома кремния и различных изоцианатов (фенил-, бутил-,  $\beta$ -нафтил) и изучена их термостойкость.

Экспериментальная часть

Синтез уретанов проводили по схеме



Таким образом, в диуретанах I—III, VI—VIII менялась гликоловая, а в III—V — изоцианатная составляющая.

Синтез гликолов с силариленовым звеном в цепи осуществляли по методике [13, 14]. *n*-Бис-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксан, исходный диол для диуретана

Таблица 1

## Физико-химические свойства синтезированных диуретанов

Соединение, №	Структурная формула соединения	Выход, %	$n_D^{20}$	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	Si		C	H	N	Si
I		80	1,5305	56,90	7,48	4,40	15,08	$C_{34}H_{62}O_8N_2Si_4$	56,20	7,20	3,85	15,42
II		94	1,5265	56,71	7,54	2,70	17,63	$C_{44}H_{68}O_9N_2Si_6$	56,40	7,33	2,94	17,98
III		95	1,5622	62,80	6,73	2,90	13,60	$C_{44}H_{56}O_8N_2Si_4$	61,95	6,62	3,28	13,15
IV		92	1,5265	59,19	8,00	3,30	14,02	$C_{40}H_{64}O_8N_2Si_4$	59,10	7,95	3,40	13,80
V		74	1,5945	66,40	6,70	2,40	11,84	$C_{52}H_{60}O_8N_2Si_4$	65,50	6,34	2,94	11,79
VI		89	1,5120	63,20	6,70	2,50	12,61	$C_{50}H_{60}O_9N_2Si_4$	63,50	6,39	2,96	11,93
VII		96	T. пл. 111°	63,10	5,96	8,09	—	$C_{18}H_{20}O_5N_2$	62,90	5,80	8,10	—
VIII		68	1,5250	55,52	7,19	5,20	11,20	$C_{24}H_{38}O_7N_2Si_2$	55,40	6,97	5,38	10,75

VIII синтезировали по [15],  $n_D^{20}$  1,4440,  $d_4^{20}$  1,013. Диэтиленгликоль и моноизоцианаты очищали перегонкой и отбирали фракции:

Соединения	Т. кип. °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Диэтиленгликоль	112—115/3	1,4472	1,1190
Фенилизоцианат	70/30	1,5362	1,0952
Бутилизоцианат	114/760	1,4062	0,8998
β-Нафтилизоцианат*	Т. пл. 55°	—	—

Соединение VII готовили по методике [11]. Синтез остальных уретанов проводили в идентичных условиях при стехиометрическом соотношении изоцианатной и гликолевой компоненты в среде сухого бензола, в атмосфере азота при 55° в течение 20 час. По окончании реакции смесь отфильтровывали от мочевины, дважды перекладывали из бензола петролейным эфиром, отгоняли при низком давлении растворители и непрореагировавший изоцианат, а остаток вакуумировали до постоянного веса.

Диуретаны I—VI, VIII представляют собой малолетучие, очень вязкие, прозрачные жидкости, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, эфире, ацетоне. В ИК-спектрах всех соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1540, 1720, 3350  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связей N—C, C=O, H—N. Физико-химические константы синтезированных диуретанов приведены в табл. 1.

О термоустойчивости диуретанов судили по потере веса образца на воздухе [16], определяемой в динамическом (с постоянной скоростью нагревания 2,6 град/мин) и в изотермическом режимах. Часть опытов проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей в атмосфере азота и воздуха при скорости нагревания 6 град/мин.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены сравнительные данные о термической устойчивости соединений I—VIII в атмосфере воздуха. Видно, что синтезированные диуретаны на основе диолов с силфениленовым и силдифенилен-

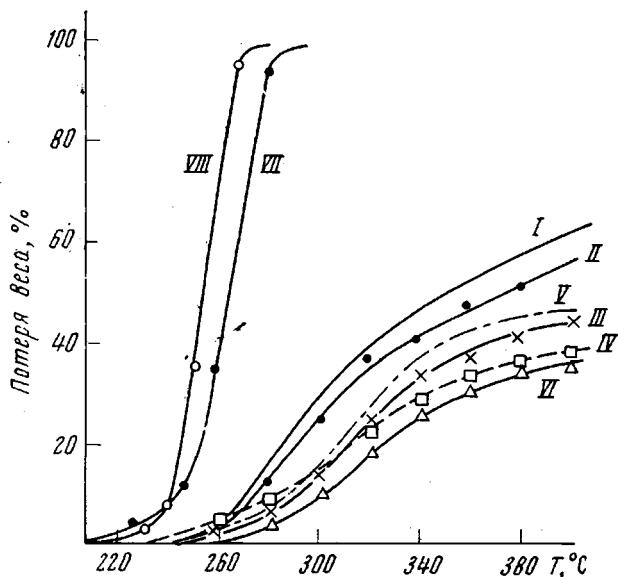


Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ диуретанов I—VIII (цифры у кривых) на воздухе со скоростью нагревания 2,6 град/мин

оксидным звенями (кривые I—VI) довольно термостойки: при 280° эти соединения теряют 2—14% своего веса. Оказалось, что термостойкость сильно зависит от диольной составляющей. Наименьшая потеря веса при 400° наблюдалась у продукта VI на основе диола с силдифениленоксидным звеном в цепи. Уменьшение потери веса происходило также при увеличении количества силфениленовых звеньев в цепи (кривые I и III) и замене

части метильных радикалов у атома кремния на фенильные (кривые I и III). Что касается соединений VII и VIII, то, как видно из рис. 1, они мало устойчивы и при 280° полностью разлагаются.

В ряду диуретанов III – V с изменяющейся изоцианатной составляющей при 400° наименьшими потерями обладал продукт IV на основе бутилизоцианата: деструкция последнего начиналась на 10° раньше по сравнению с III и V, что обусловлено, вероятно, более легким протеканием процесса разложения соединения на основе алифатического изоцианата, чем диуретана с ароматическим изоцианатом [17].

Характер термогравиметрических кривых соединений I – VI близок, что свидетельствует, очевидно, о сходном механизме их деструкции.

Относительная термическая устойчивость диуретанов III – VIII приведена на рис. 2. 30%-ная потеря веса соединений III – V, VII, VIII наблюдалась при 242, 237, 247, 226 и 211° соответственно. Диуретан VI, как и в случае динамического режима нагревания, оказался наиболее термостойким. Повышение устойчивости диуретанов III – VI связано, по-види-

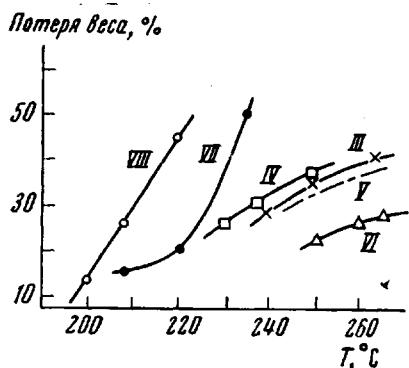


Рис. 2. Относительная термическая устойчивость диуретанов III – VIII после 2 час. выдержки при соответствующих температурах

На рис. 3 в качестве примера приведены дериватограммы диуретанов IV и VII. Согласно кривым ДТГ и ТГ, деструкция диуретана IV начинается при 240°. До температуры 410° процесс протекает двухстадийно с максимальными скоростями при 310 и 340°. На кривых ДТА при указанных температурах наблюдали соответствующие эндотермические пики. Первая стадия деструкции связана, вероятнее всего, с разрушением уретановых групп. Для проверки этого предположения была снята дериватограмма соединения VII, содержащего уретановые группы, которые, как известно [20], могут диссоциировать уже при 200°. Оказалось, что и в атмосфере азота и на воздухе диуретан VII разрушался по одноступенчатому механизму с максимальной скоростью при 310°.

Вторая стадия процесса обусловлена, вероятно, разрывом метиленовой цепочки диольной составляющей, поскольку энергия связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и  $\equiv\text{Si}-\text{Ar}-\text{Si}\equiv$  выше, чем  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$  или  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$  [21]. ИК-спектры соединений IV и VI после выдержки в атмосфере азота в изотермических условиях при 320 и 400° в течение 7 и 20 мин. показывают (рис. 4), что при 320° почти полностью исчезают полосы поглощения 1540, 1720, 3350  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связей C–N, C=O и N–H, что свидетельствует о распаде уретановых групп.

Медленное уменьшение интенсивности полос поглощения 1220, 2885  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для связей  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$  и  $-\text{CH}_2-$ , при 320° и почти полное их отсутствие при 400° указывает на разрушение метиленовой цепочки диольной компоненты.

мому, со значительным межмолекулярным взаимодействием между уретановой группой и силариленовым звеном, причем силдифениленоксидным (кривая VI) в большей мере, чем силфениленовым (кривая III). Аналогичное явление наблюдалось ранее [18, 19].

Что касается изоцианатных составляющих, то по своему влиянию на термическую устойчивость уретанов их можно расположить в следующей последовательности (кривые III – V), характерной для органических изоцианатов: нафтилизоцианат > фенилизоцианат > бутилизоцианат.

Для более детального изучения процесса деструкции были сняты дериватограммы соединений III – VII в атмосфере азота.

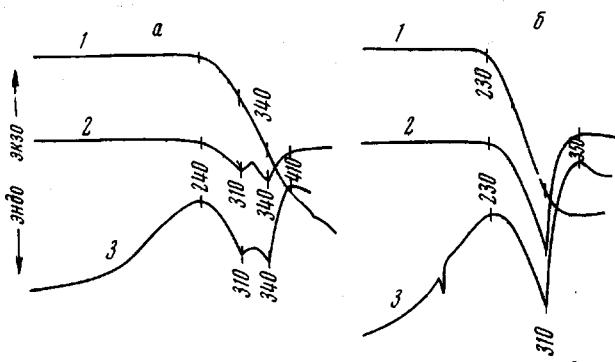


Рис. 3. Кривые термогравиметрического (1), дифференциального-термогравиметрического (2), дифференциально-термического анализа (3) для образцов IV (а) и VII (б)

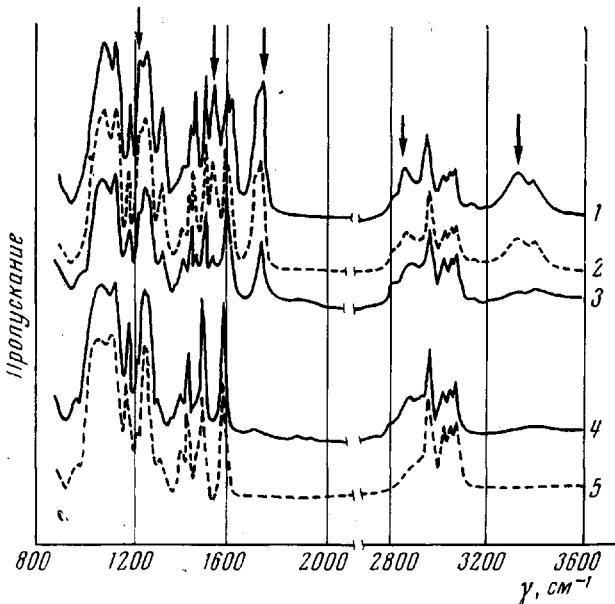
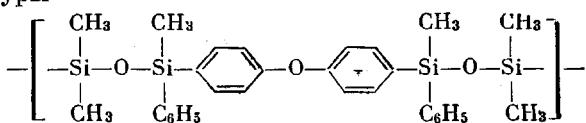


Рис. 4. ИК-спектры диуретана VI (1) и прогретого 7 мин. при 320° (2); 20 мин. при 320° (3); 7 мин. при 400° (4); 20 мин. при 400° (5)

Следует подчеркнуть, что после прогревания соединения VI в атмосфере азота при 400° в течение 20 мин. количество кремния в остатке составляет 16,1 %. Полученная величина близка к содержанию кремния (20,1 %) в звене структуры



Остаток для диуретана VI по кривой ТГ при 412° равен 61 %, что приблизительно равно величине (59 %), соответствующей остатку звена названной структуры.

Все эти данные позволяют утверждать, что в области температур 240–410° указанная группировка практически не подвергается деструкции.

Суммарные значения энергий активации процесса деструкции соединений III – VII, рассчитанные по методу [22] и приведенные в табл. 2, со-

гласуются с имеющимися в литературе [10, 12, 23]. Величины энергий активации диуретанов III и VII с различными диольными составляющими очень близки — 27,2 и 27,8 ккал/моль соответственно. Введение силадиениленоксидного звена (диуретан VI) способствует, очевидно, возрастанию межмолекулярного взаимодействия последнего с уретановой группой, что приводит к увеличению энергии активации процесса распада до 35,7 ккал/моль. Уменьшение величин энергии активации в ряду соединений IV—III—V (29,8; 27,2; 14,5 ккал/моль соответственно) связано, вероятно, с

Таблица 2  
Сравнительные данные о термической устойчивости некоторых диуретанов

Соединение, №	Энергия активации на участке температур $E$ , ккал/моль	Начальные потери веса, %/°C		Потери в весе при максимальных скоростях деструкции, %/°C		Потеря веса при 500°, %	
		на воздухе	в азоте	на воздухе	в азоте	на воздухе	в азоте
III	27,2 200—300	1,0 230	1,0 235	16,7 : 27,6 300 : 330	18,8 : 29,5 305 : 335	59,0	58,0
IV	29,8 200—340	2,0 245	2,0 255	13,0 : 29,0 320 : 345	18,6 : 33,0 310 : 340	56,5	54,0
V	14,5 200—300	1,0 245	1,0 255	21,6 335	15,0 : 32,0 330 : 365	59,0	52,0
VI	35,7 250—300	1,0 265	1,0 270	25,0 350	17,5 : 29,0 325 : 355	52,0	48,5
VII	27,8 180—350	2,0 225	2,4 230	87,0 310	66,7 310	96,5 340	90,0 350

ослабляющим действием на связь N—C карбонильной группы электроноакцепторных заместителей (фенил, нафтил), оттягивающих электроны от атома азота, а также с каталитическим влиянием парамагнитных центров, образующихся при термолизе уретанов на основе ароматических изоцианатов [23].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что введение в диуретаны силадиленового звена повышает термостойкость этого класса соединений.

### Выводы

1. Синтезированы и охарактеризованы диуретаны с силадиленовым звеном в цепи.
2. Методами ДТА, ДТГ, ТГ и ИК-спектроскопии исследовано влияние диольной и изоцианатной составляющих на термическую устойчивость уретанов.
3. Установлено, что введение в структуру исходного диола силадиленового звена способствует повышению устойчивости уретанов на их основе к термоокислительной и термической деструкции.
4. Определены энергии активации начальной стадии процесса деструкции уретанов и высказан предположительный механизм их распада.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. В. Варламов, Л. М. Хананашвили, Н. П. Гашниковая, М. А. Страшных, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 909.
2. К. А. Андрианов, В. И. Пахомов, В. М. Гельперина, Д. Н. Мухина, Высокомолек. соед., 8, 1618, 1966.

3. С. Б. Долгоплоск, А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, В. С. Фихтенгольц, Е. Ю. Шварц, Докл. АН СССР, **150**, 813, 1963.
4. Н. С. Наметкин, Н. А. Притула, Т. И. Чернышова, Сб. Синтез и свойства мономеров, «Наука», 1964, стр. 97.
5. G. Gebege, S. Iäger, Makromolek. Chem., **57**, 150, 1962.
6. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Высокомолек. соед., **3**, 966, 1961.
7. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Ж. общ. химии, **38**, 911, 1968.
8. В. П. Кузнецова, Г. Н. Белоголовина, Ж. общ. химии, **39**, 547, 1969.
9. М. Г. Воронков, Н. С. Федотов, В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, Хим.-фарм. ж., **5**, 26, 1967.
10. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, **39**, 810, 1969.
11. Tapanaka Takehide, Tapanaka Ruiti, Reke Hideyasu, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **71**, 2072, 1968.
12. Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков, Труды ВЭИ, **74**, 171, 1966.
13. В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, стр. 110.
14. В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко, Докл. АН УССР, серия Б, № 2, 149, 1972.
15. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Докл. АН СССР, **127**, 1213, 1959.
16. Л. Л. Червяцова, А. А. Кацан, Н. П. Курган, В. П. Кузнецова, Г. И. Мотрюк, Т. Д. Бутмерчук, Н. В. Кулик, Сб. Химия и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1968, стр. 186.
17. В. Ф. Антипова, А. И. Марей, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, В. М. Меламед, Высокомолек. соед., **A12**, 2242, 1970.
18. Л. Л. Червяцова, А. А. Кацан, Г. И. Мотрюк, Е. В. Шелудько, Б. Ф. Маличенко, Высокомолек. соед., **A12**, 981, 1970.
19. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева. Высокомолек. соед., **A13**, 565, 1971.
20. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 199.
21. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 295.
22. A. Broido, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 1761, 1969.
23. О. Г. Тараканов-Шорих, Диссертация, 1966.

---

### SYNTHESIS OF URETHANES WITH A SILARYLENE UNIT IN THE STRUCTURE AND INVESTIGATION ON THEIR THERMAL DEGRADATION

*V. P. Kuznetsova, N. Ya. Kuz'menko, L. L. Chervyatseva,  
A. A. Kachan*

#### Summary

The data on the synthesis and thermographic investigation by the DTA, DTG, TG and IR-spectroscopy methods of silarylene-containing urethanes are presented. It has been found that the thermolysis of the synthesized compounds with a silarylene unit in the chain is a complex process. In the temperature range 240–430° it occurs in two steps with degradation of urethane groups and methylene chain. Introduction of a silarylene unit into the structure of diurethanes increases their thermal stability.