

СИНТЕЗ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОУРЕТАНОВ

Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, В. А. Миронов

Карбофункциональные кремнийорганические олигоуретаны на основе карбофункциональных кремнийорганических диизоцианатов и органических диолов в литературе не описаны. С целью выяснения условий синтеза таких олигомеров, а также изучения реакционной способности кремнийорганических диизоцианатов проведены кинетические исследования спонтанной и катализируемой реакций 1,3-бис-(изоцианатпропилдиметил)дисилоксана (γ -диизоцианата), 1,3-бис-(изоцианатметилдиметил)дисилоксана (α -диизоцианата) и гексаметилендиизоцианата с этиленгликолем.

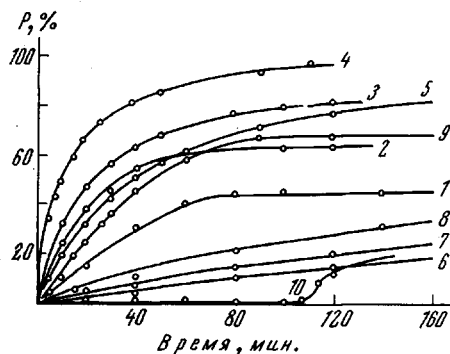
Экспериментальная часть

Кремнийорганические диизоцианаты получали реакцией бис-хлорсилоксанов с цианатом калия [1, 2]; органические диолы и растворитель очищали по известным методикам [3]. Исходные вещества имели следующие характеристики: α -диизоцианат: т. кип. $58^{\circ}/0,15$ мм, содержание основного вещества 99,5%; γ -диизоцианат: т. кип. $165^{\circ}/5$ мм, содержание основного вещества 99,8%; дихлорбензол: т. кип. $62^{\circ}/4$ мм, содержание влаги 0,009%; этиленгликоль: т. кип. $197,8^{\circ}$, влага — 0,01%; диэтиленгликоль: т. кип. $244,3^{\circ}$; влага — 0,03%; пропиленгликоль: т. кип. $214,0^{\circ}$, влага — 0,05%; 1,4-бутиленгликоль: т. кип. $230,0^{\circ}$, влага — 0,07%.

Реакцию диизоцианатов с диолами проводили в атмосфере осушенного аргона, в реакторе с точностью регулирования температуры $\pm 0,02^{\circ}$. За реакцией следили по изменению концентрации изоцианатных групп, определяемых по методу [4]. Начальная концентрация реагентов в дихлорбензоле составляла 0,1 моль/л, концентрация катализатора — октоата олова — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Учитывая данные [5], экспериментальные кинетические кривые аппроксимировали уравнением реакции второго порядка. Линейность зависимости $x/a(a-x)$ подтверждена методом линейного регрессивного анализа [6] (коэффициенты корреляции 0,86–1,0).

Результаты и их обсуждение

Как видно из рисунка и таблицы, в реакциях с гидроксилсодержащими соединениями γ -диизоцианаты более активны чем α -диизоцианаты, что согласуется с литературными данными [7] по реакционной способности кремнийорганических моноизоцианатов.



Зависимость степени превращения P от времени для реакции этиленгликоля с γ -диизоцианатом (1–5) и α -диизоцианатом (6–9):

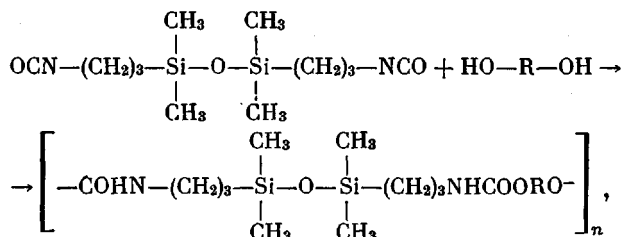
1 — 50, 2 — 90, 3 — 125, 4 — 150, 5 — 50° с катализатором; 6 — 90, 7 — 125, 8 — 150, 9 — 50° с катализатором; 10 — гексаметилендиизоцианат, 50°

Исследование реакции гексаметилендиизоцианата с этиленгликолем показало, что при 50° без катализатора реакция не проходит; введение октоата олова хотя и катализирует процесс, но степень превращения за 120 мин. составляет всего 12%. Кремнийорганические диизоцианаты в реакции с гидроксилсодержащими реагентами более реакционноспособны, чем алифатические.

**Константы скорости реакции диизоцианатов с
этиленгликолем**

| Диизоцианат | $k \cdot 10^4, л/моль \cdot сек$ | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|------|------|------|-----------------|
| | без катализатора | | | | с катализатором |
| | 50° | 90° | 125° | 150° | |
| α -Диизоцианат | — | 2,3 | 3,3 | 5,4 | 38,0 |
| γ -Диизоцианат | 17,0 | 47,5 | 70,0 | 182 | 42,5 |

На основании проведенных кинетических исследований синтез олигосилоксануретанов осуществляли при 150° за 2 часа по схеме реакции



где R = $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $n=3, 4$.

Синтезированные олигоуретаны представляли собой смолообразные янтарного цвета вещества с молекулярным весом 1200–1600; они хорошо растворялись в бензоле, хлорбензоле, дихлорбензоле, диметилформамиде, ацетоне, диоксане, трудно — в метаноле и не растворялись в гексане, петролейном эфире, воде.

ИК-спектры синтезированных олигомеров содержат интенсивные полосы поглощения в областях 1080–1100, 1540, 1720 и 3350 см^{-1} , характерные для связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$ соответственно, что подтверждает их строение.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, Авт. свид. 221704, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 22.
2. Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, Ж. общ. химии, 42, 617, 1972.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1956.
4. S. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
5. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 161.
6. Л. М. Багунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, «Химия», 1971, стр. 676.
7. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, Ж. общ. химии, 41, 1148, 1971.