

УДК 541.64:547.1'128:546.264'131-31'

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИОЛОВ  
ДИСИЛОКСАНОВОГО РЯДА С ФОСГЕНОМ

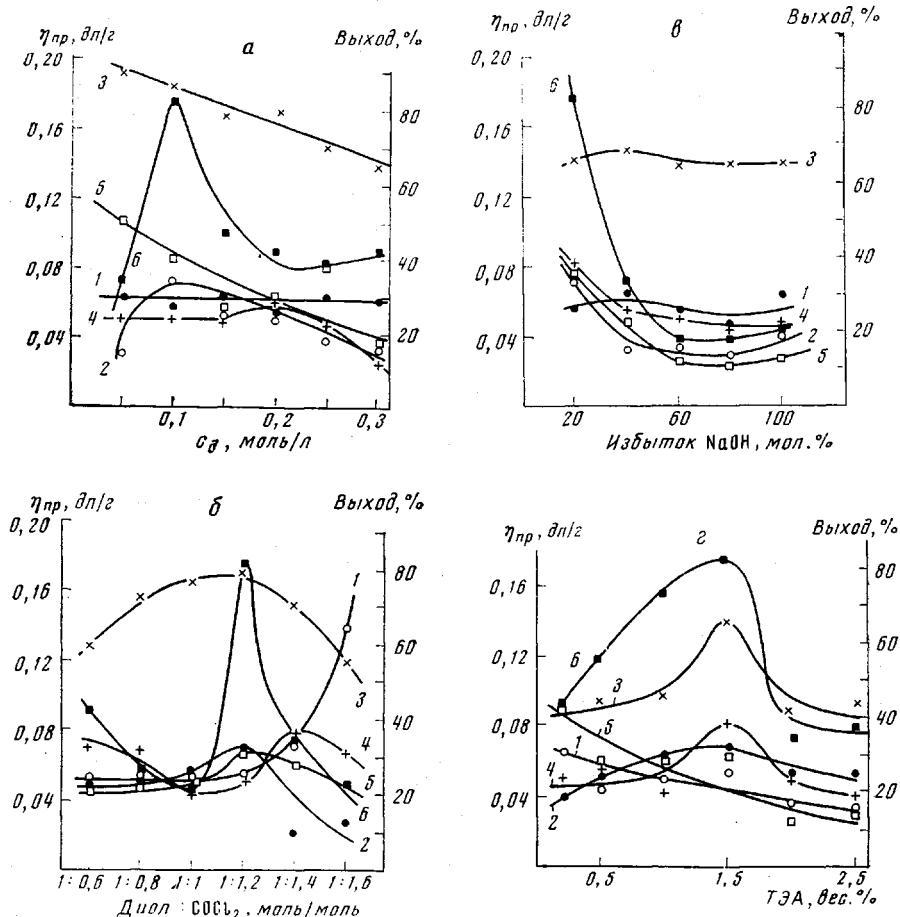
*В. Д. Шелудяков, С. С. Мхитарян, Е. Г. Горлов,  
Д. Я. Жинкин*

Впервые показана возможность межфазной поликонденсации 1,3-бис-(оксиметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, 1,3-бис-( $\gamma$ -оксипропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 1,3-бис-( $\gamma$ -о-оксифенилпропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с COCl<sub>2</sub> и изучены некоторые закономерности этого процесса. Установлено, что полученные полисилоксанкарбонаты — олигомеры с  $M_n=1000-5000$  термостабильны на воздухе до 250–300°.

Синтез различных полисилоксанкарбонатов (ПСК) привлекает все возрастающее внимание из-за наметившегося использования их для высокоэффективного газоразделения. В настоящее время ПСК в основном получают фосгенированием бисфенолов в смеси с дихлордиалкилсиланами [1–3] или с  $\alpha,\omega$ -дихлоролигосилоксанами [4–6]. Однако образующиеся ПСК имеют недостаточную гидролитическую стабильность из-за наличия связей Si—O—C (арил). Этот недостаток устраняется, если использовать карбофункциональные кремнийорганические диолы, например 1,3-бис-(оксиметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (I), 1,3-бис-( $\gamma$ -оксипропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (II) и 1,3-бис-( $\gamma$ -о-оксифенилпропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (III). В настоящей работе изучены некоторые закономерности реакции межфазной поликонденсации этих диолов с фосгеном.

[HOCH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O и [HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(Me)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O получены переэтерификацией соответствующих диацетатов, не содержащих по данным ГЖХ примесей, 15-кратным количеством метилового спирта в присутствии *n*-толуолсульфокислоты до полного исчезновения в ИК-спектрах полос поглощения карбонильной группы. Метиловый спирт удаляли в вакууме, а остаток выдерживали при 50° и остаточном давлении 1 тор до постоянного веса. Выход диолов количественный. I — т. кип. 118–119°/7 тор,  $n_D^{20}$  1,4374,  $d_4^{20}$  0,9858; II — т. кип. 75°/2 тор,  $n_D^{20}$  1,4470,  $d_4^{20}$  0,9331; III получен по методике [7]; т. кип. 223–223,5°/1,5 тор,  $n_D^{20}$  1,5300,  $d_4^{20}$  1,0383, содержание активного H 0,99, 1,00% (вычислено 1,0%). Растворители и триэтиламин (ТЭА) очищали по стандартным методикам; их чистоту контролировали ГЖХ. Поликонденсацию проводили при 20° в реакторе, снаженном мешалкой, капельной воронкой и трубкой подвода инертного газа. При проведении опыта в реактор помещали исходный щелочной раствор диола с добавкой 1,5% ТЭА и выдерживали 15 мин. в инертной среде при перемешивании. Затем из капельной воронки приливали раствор COCl<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или в другом органическом растворителе. Продолжительность реакции изменяли от 30 до 120 мин., число оборотов мешалки от 200 до 2000 об/мин. Полученный раствор полимера нейтрализовали 2%-ным раствором HCl, промывали водой, отделяли органический слой, добавляли его в метanol и сушили выпавшее масло до постоянного веса при 70° и остаточном давлении 0,5 тор. Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ного раствора ПСК в метиленхлориде при 25°.

Влияние различной органической фазы на выход и  $\eta_{sp}$  ПСК показано в табл. 1: наибольшие значения  $\eta_{sp}$  для диолов I и III достигнуты при использовании CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а для II — CCl<sub>4</sub>.



Зависимость выхода (1, 3, 5) и  $\eta_{sp}$  (2, 4, 6) ПСК от концентрации диола  $c_d$  (α), от мольного соотношения диол : фосген (δ), мольного избытка NaOH (β) и от концентрации ТЭА (γ); 1, 2 – I, 3, 4 – II, 5, 6 – III; время реакции 60 мин.; б – г – концентрация диолов 0,1 (I, II) и 0,2 моль/л (III); а – в – концентрация ТЭА 1,5 вес.%; а, б, г – избыток NaOH 20 моль%; мольное отношение диол : фосген: а – 1 : 1,2; в – г – 1 : 1,2 (для I, II) и 1 : 1,4 (для III)

Оптимальной концентрацией для диолов I и II является концентрация 0,1 моль/л, а для III – 0,2 моль/л (рисунок, α). Выход ПСК не изменяется с увеличением концентрации I, а для II и III монотонно убывает с увеличением концентрации диола (рисунок, α).

Максимальное значение  $\eta_{sp}$  достигается для I и II при мольном соотношении диол :  $COCl_2$  = 1 : 1,2, а для III – 1 : 1,4 (рисунок, δ). Выход ПСК на основе диолов II и III наибольший при том же соотношении диол :  $COCl_2$  (1 : 1,2), а для I, начиная от соотношения 1 : 1,4 и выше, выход резко возрастает, по-видимому, вследствие повышения доли низкомолекулярных продуктов при большом избытке  $COCl_2$  (рисунок, δ).

Оптимальным является 20%-ный мольный избыток NaOH (рисунок, β). Резкое уменьшение  $\eta_{sp}$  с увеличением количества NaOH выше 20%-ного мольного избытка связано с увеличением скорости гидролиза силоксизвеньев.

Оптимальным количеством ТЭА для всех трех диолов является 1,5% от веса диола (рисунок, γ).

Изучение влияния времени реакции показало, что  $\eta_{sp}$  и выход повышаются лишь в первые 45–60 мин.; далее увеличения выхода и  $\eta_{sp}$  не наблюдается.

Таблица 1  
Влияние органической фазы на выход  $\eta_{\text{пр}}^*$

Органическая фаза	Выход и $\eta_{\text{пр}}$ ПСК на основе диолов					
	I		II		III	
	выход, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{дл/г}$	выход, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{дл/г}$	выход, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{дл/г}$
CCl <sub>4</sub>	35,9	0,048	32,6	0,179	65,0	0,048
CHCl <sub>3</sub>	38,4	0,050	22,8	0,151	77,6	0,047
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25,6	0,068	21,7	0,143	85,3	0,052
(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	26,9	0,058	31,5	0,134	86,1	0,046
Толуол	23,1	0,060	28,2	0,114	77,6	0,044

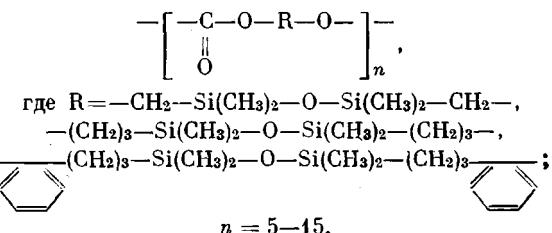
\* Концентрация диола — 0,1 моль/л; мольное соотношение диол : COCl<sub>2</sub> = 1 : 1,2; избыток NaOH 20 мол.%; [ТЭА] = 1,5% от веса диола; время реакции 60 мин., объемное соотношение фаз 1:1.

Таблица 2  
Данные ИК- и ЯМР-<sup>1</sup>Н-спектров ПСК

Группа или связь	Полисилоксанкарбонаты на основе		
	I	II	III
<b>ИК-спектры (см<sup>-1</sup>)</b>			
>Si—CH <sub>3</sub>	812, 850	800, 845	840
>Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1260	1260	1280
>Si—O—Si<	1060—1080	1040—1080	1030—1080
>C=O	1750	1750	1760
—CH <sub>2</sub> —O—	1420	1410	—
C <sub>ap</sub> —O—C—	—	—	1250
Бензольное кольцо	—	—	1610, 1590, 3030
<b>ЯМР-<sup>1</sup>Н-спектры (δ, м. д.)</b>			
>Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35	0,22	0,43
>SiCH <sub>2</sub> O—	3,95	—	—
>SiCH <sub>2</sub> —	—	0,71	0,86
Ph—CH <sub>2</sub> —	—	—	2,83

Кремнийорганические поликарбонаты, полученные поликонденсацией диолов I—III с COCl<sub>2</sub> — вязкие жидкости, хорошо растворимые в метиленхлориде. Их строение подтверждают ИК- и ЯМР-<sup>1</sup>Н-спектры (табл. 2), а также элементный состав. Для ПСК на основе I найдено, %: Si 24,68, 24,72; C 37,85, 37,85; H 7,11, 7,13. Вычислено, %: Si 25,48; C 38,4; H 7,3. Для ПСК на основе II найдено, %: Si 19,65; 19,57; C 48,24; 48,32; H 8,81; 8,83. Вычислено, %: Si 20,31; C 48,5; H 8,88. Для ПСК из III найдено, %: Si 12,5; 12,43; C 63,93, 64,05; H 7,38, 7,31. Вычислено, %: Si 13,11; C 64,44;

Н 7.48. Данные элементного анализа, ИК- и ЯМР-<sup>1</sup>Н-спектров свидетельствуют о предположительном образовании полимеров строения



По данным ДТА, полученные ПСК устойчивы при нагревании на воздухе до температур 250—300°.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что невысокие выходы и низкие значения приведенной вязкости образующихся ПСК обусловлены тем, что диолы дисилоксанового ряда мало активны в реакции поликонденсации с  $\text{COCl}_2$ , а протекающие побочные процессы (гидролиз  $\text{COCl}_2$  и расщепление силокси-связи) играют значительную роль в общей скорости поликонденсации.

Поступила в редакцию  
20 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Goldberg, Пат. США 2999845, 1961; РЖХим, 1963, 10Т 147 П.
2. E. P. Goldberg, Пат. ФРГ 1420499, 1959.
3. О. В. Смирнова, А. И. Сиднев, Т. П. Буранов, Е. В. Коровина, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A12, 917, 1970.
4. W. D. Merritt, J. H. Vestergaard, Пат. США 3824325; Offic. Gaz., 923, № 5, 1974.
5. H. A. Vaughn, Пат. США 3419634, 1966; РЖХим, 1970, 6C532П.
6. W. Büchner, W. Noll, B. Pressel, Пат. США 3819744, 1972; Offic. Gaz. 923, № 4, 1974.
7. Г. Д. Хатунцев, Диссертация, 1974.