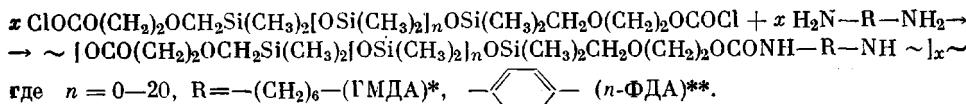


## СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНСИЛОКСАНОВ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Андранинов К. А., Мисина В. П., Макарова Л. И.,  
Райгородский И. М., Савин В. А.

Ранее было описано получение полиуретансилоксанов реакцией бисхлорформиата дисилоксана с аминами в растворе и выделены низкомолекулярные олигомеры [1]. Нами был осуществлен синтез полиуретансилоксанов методом межфазной поликонденсации по схеме



В настоящей работе сделана попытка установить зависимость выхода полимера и его молекулярной массы от условий синтеза. Известно [2, 3], что эти зависимости при межфазной поликонденсации имеют сложный характер. Результаты опытов приведены в таблице.

Существенное влияние на выход полимера и его молекулярную массу оказывает соотношение концентраций исходных реагентов. При соотношении концентраций амин: бисхлорформиат, равном единице, молекулярная масса образующегося полимера не зависит от концентрации исходных реагентов, а выход полимера имеет максимальное значение при концентрации реагентов в каждой из фаз 0,15 моль/л. Во всех случаях объемы водной и органической фаз были равными. Существенное влияние на молекулярную массу полимера оказывает природа акцептора. При использовании в качестве акцептора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вместо  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  молекулярная масса полимера повышается в 4 раза, что, очевидно, связано с уменьшением степени гидролиза бисхлорформиата в присутствии соды. Аналогичный эффект вызывает добавление в реакционную смесь эмульгатора — натриевой соли лауриновой кислоты в количестве 0,8—1,5% от общего веса смеси, что обусловлено, вероятно, разделением зоны основной реакции и зоны нейтрализации [2]. В этом случае были получены с выходом более 45% полимеры с  $M=17\,300-36\,600$ . Строение полученных полиуретансилоксанов было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В спектрах полимеров присутствуют характерные полосы поглощения валентных колебаний группы  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $1060-1110\text{ cm}^{-1}$ ), валентных колебаний связи  $\text{Si}-\text{C}$  ( $860\text{ cm}^{-1}$ ), карбонила уретановой группы ( $1780-1755\text{ cm}^{-1}$ ).

Введение в цепь полимера силоксанового фрагмента повышает растворимость и термостойкость полиуретансилоксанов по сравнению с полизифуретанами. Синтезированные полимеры легко растворимы в бензole, ацетоне, хлороформе, ДМФ.

Полимеры на основе  $n$ -ФДА отличаются большей термостойкостью, чем полиуретансилоксаны на основе ГМДА (рисунок). Потеря в весе 5% достигается при  $270$  и  $200^\circ$  соответственно. Остаток после прогревания при  $600^\circ$  составляет 27 и 33%. Для органических линейных полиуретанов на основе 2,4-толуилидендиизоцианата и этиленгликоля потеря в весе 5% достигается при  $275^\circ$ , но уже при  $350^\circ$  остаток полимера составляет всего лишь 2—3% [4].

**Исходные вещества.** Бисхлорформиаты кремнийорганических эфироспиртов были получены фосгенированием бис-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)-олигодиметилсилоксанов [5] и очищены от фосгена длительной продувкой сухим аргоном. Гексаметиленди-

\* ГМДА — гексаметилендиамин.

\*\*  $n$ -ФДА —  $n$ -фенилендиамин.

**Влияние условий синтеза на выход и свойства полиуретансилооксанов**

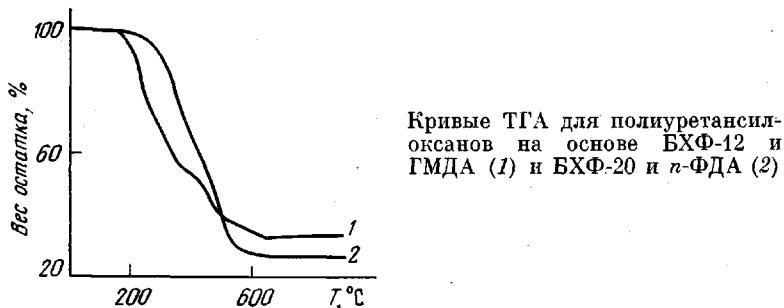
Исходные вещества		Соотношение мольных концентраций реагентов в фазах $c_{\text{амин}}/c_{\text{БХФ}}$	Акцептор	Температура реакции, °C	Выход, %	Мол. масса	$\eta_{\text{уд}}$	Элементный состав **			
бисхлорформиат *	диамин							Si	C	H	N
БХФ-0	<i>n</i> -ФДА	0,1/0,1	NaOH	12	32	860	—	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	7,00 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	5,81 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
»	»	0,15/0,15	NaOH	12	58	995	—	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
»	»	0,25/0,25	NaOH	12	48	940	—	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
»	»	0,25/0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	53	4150	0,16	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
»	»	0,5/0,25	KOH	16	54	2400	0,11	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
»	ГМДА	0,5/0,25	KOH	16	50	12 980	0,18	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
БХФ-12	»	0,5/0,25	KOH	16	52	16 120	—	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
БХФ-20	»	0,3/0,15	NaOH	16	42	6550	—	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
БХФ-0	»	0,5/0,25	KOH+эмульгатор	16	45	17 300	0,21	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
БХФ-12	<i>n</i> -ФДА	0,5/0,25	NaOH+эмульгатор	16	55	21 300	0,38	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
»	ГМДА	0,3/0,15	KOH+эмульгатор	16	59	32 400	0,39	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48
БХФ-20	»	0,3/0,15	NaOH+эмульгатор	16	56	36 600	0,39	13,47 12,69 13,43 12,69 13,62 13,32 13,58 12,69 13,24 12,73 29,07 29,37 32,15 32,44 13,07 12,73 29,50 29,83 28,97 29,37 31,08 32,44	47,23 48,86 47,35 48,86 47,21 47,73 46,55 48,86 47,09 47,99 37,13 37,65 35,18 35,21 46,91 47,91 37,76 37,35 38,42 37,65 36,18 35,21	6,78 6,78 7,02 6,78 6,83 6,78 6,02 6,33 8,35 8,43 8,09 8,21 7,25 7,25 8,43 8,43 7,80 7,64 8,32 8,21 7,98 7,21	6,33 6,33 5,76 6,33 5,91 6,33 6,02 6,33 5,71 6,21 1,98 2,09 1,36 1,48 5,82 5,82 1,98 2,12 2,01 2,09 1,34 1,48

\* Цифра соответствует значению  $n$  в формуле исходного бисхлорформиата.

\*\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

амин и *n*-фенилендиамин перегоняли в вакууме; т. кип. 100°/20 тор и 140°/10 тор соответственно.

Синтез полиуретансилоксанов межфазной поликонденсацией осуществляли в системе бензол – вода при 10–16°. Время реакции 10–20 мин. Объемы водной и органической фаз были равны 40 мл. Органический слой отделяли, соль отфильтровывали и промывали несколько раз водой и этиловым спиртом до отрицательной реакции на амин. Полимеры выделяли удалением растворителя при пониженном давлении или высаживали в гексан.



Удельную вязкость 1%-ных растворов полимеров в ДМФ измеряли при 25°. Молекулярную массу полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации и светорассеянием.

Термостабильность образцов определяли на дериватографе при скорости нагревания на воздухе 4,5 град/мин.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, стр. 13, 33.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
3. Т. М. Фрунзе, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1963.
4. Н. П. Курган, А. А. Качан, Н. В. Кулик, Г. Ф. Гончаренко, Л. Н. Курсакова, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 112.
5. Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 3, 966, 1961.

УДК 541.64:546.72

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Fe(III) С ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТОЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

**Барабанов В. П., Вяслева Г. Я., Ярошевская Х. М.**

Полиамидокислота (ПАК) используется для получения полиимидных покрытий методом электроосаждения на катоде [1]. Однако из-за незначительной диссоциации ПАК в ДМФ по амидным группам [2] скорость процесса электроосаждения на катоде мала. Показано [3], что добавка небольшого количества  $\text{FeCl}_3$  в раствор ПАК в ДМФ интенсифицирует процесс электроосаждения на катоде и приводит к получению более структурированной пленки. В связи с этим представляет интерес выяснение причины интенсификации процесса электроосаждения и значительного увеличения привеса полимерного вещества на катоде при добавлении  $\text{FeCl}_3$ . Данная работа посвящена изучению взаимодействия ионов Fe(III) с ПАК вязкостным и электрохимическим методами.