

Уменьшение выхода продуктов после того, как доля реакции (1) приблизится к единице, связано с понижением концентрации радикалов вследствие их акцептирования  $\alpha$ -нафтолом. Однако из рис. 5 видно, что выход продуктов при увеличении концентрации  $\alpha$ -нафтола не уменьшается до нуля, а достигает некоторой постоянной величины. Этот эффект может быть связан с тем, что растворимость  $\alpha$ -нафтола в ПП ограничена, начиная с некоторого момента, не весь  $\alpha$ -нафтол, нанесенный на поверхность полимера, растворяется в нем. В этом случае расчетная концентрация ингибитора оказывается меньше истинной концентрации, и дальнейшее введение в смесь новых количеств  $\alpha$ -нафтола не приводит к увеличению его концентрации в ПП\*.

Таким образом,  $\alpha$ -нафтол в реакциях распада гидроперекисей имеет двойственную функцию. С одной стороны, он увеличивает скорость реакции инициирования, вступая в прямое взаимодействие с гидроперекисями полимера, с другой —  $\alpha$ -нафтол выступает как типичный акцептор радикалов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Тагаренко, Высокомолек. соед., A11, 2773, 1969.
2. J. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 393, 1968.

УДК 541.64:547.1'128

#### ПОЛИЭФИРСИЛОКСАНУРЕТАНЫ

Андраник К. А., Мисина В. П., Макарова Л. И.,  
Слонимский Г. Л., Любавская Е. А., Бокарева О. И.,  
Левин В. Ю., Савин В. А., Райгородский И. М.

Введение кремнийорганических соединений в состав полиуретанов для улучшения гидролитической и термической стабильности находит в последнее время все более широкое применение. Как правило, применяют кремнийорганические соединения двух типов: содержащие функциональные группы у атома кремния и карбофункциональные производные. Несмотря на значительное число работ, относящихся к первой группе производных [1—4], наибольший интерес представляют полиуретаны, модифицированные карбофункциональными кремнийорганическими соединениями, так как образующиеся на их основе полимеры обладают большей гидролитической стабильностью. Однако почти все сообщения по этой теме относятся к получению и применению полимерных материалов и не затрагивают вопросов образования блок-сополимеров и изучения их свойств [5—7].

В настоящей работе получены полизэфирсилоксануретановые блок-сополимеры взаимодействием олигосилоксандиолов, содержащих концевые OH-группы в органическом радикале, с органическими олигоэфирдиолами и диизоцианатами в растворе.

\* В дополнительном опыте мы определили предельную растворимость  $\alpha$ -нафтола в ПП. Она оказалась равной  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/г.

В качестве исходных олигомерных кремнийорганических диолов (ОКД) использовали олигодиметилсилоксаны, содержащие на концах цепей  $\beta$ -оксиэтоксиметильные радикалы; молекулярные массы ОКД составляли 282, 650, 930 и 1400 (соответственно ОКД-282, ОКД-650 и т. д.). Органическими полиэфирами служили полиэтиленгликоль (ПЭГ-1000) и полидизиленгликольадипинат (ПДЭА-780). Интермономерами являлись 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и 2,2-ди-(*n*-изоцианатофенил)-гексафторпропан (ГФДИ).

Синтез сополимеров осуществляли в одну стадию путем введения всего количества интермономера в смесь олигодиолов в хлорбензоле. Условия

**Условия синтеза и некоторые свойства**

**полиэфирсилоксануретанов**

(Температура 50°, продолжительность 5 час., концентрация реагентов в хлорбензоле 0,5 моль/л, катализатора – 0,02 вес. %)

Исходные реагенты			Выход сополимера, %	$\eta_{уд}^{25}$
полиэфир	ОКД	диизоцианат		
ПДЭА-780	ОКД-930	МДИ	20 <sup>a</sup>	0,12
	»	»	65 <sup>a, b</sup>	0,28
	»	»	85	0,30
	»	»	97 <sup>b</sup>	0,40
	»	ГФДИ	90	0,30
	ОКД-282	МДИ	83 <sup>b</sup>	0,58
		ГФДИ	95 <sup>b</sup>	0,43
	ОКД-650	МДИ	77 <sup>b</sup>	0,46
		ГФДИ	72	0,48
	ОКД-1400	МДИ	68	0,50
ПЭГ-1000	ОКД-930	ГФДИ	67	0,34
	»	МДИ	67	0,13
	»	ГФДИ	67	0,16

<sup>a</sup> Реакция без катализатора. <sup>b</sup> Реакция при 80°. Сополимер выпадал из раствора в хлорбензоле.

в ТГФ  $\eta_{уд}=0,3$  и выход сополимера 85% были достигнуты при 50° за 4 часа; в некаталитической реакции за это же время выход сополимера не превышал 20%, а  $\eta_{уд}=0,12$ .

Введение в цепь сополимера гибких силоксановых фрагментов повышает растворимость полиэфирсилоксануретанов по сравнению с полиэфируретанами в тем большей степени, чем длиннее силоксановый блок. В контрольных опытах гомополимеры полиэфируретанов на основе ПЭГ-1000 и ПДЭА-780, полученные в присутствии катализатора, выпадали из раствора в хлорбензоле через 1,5–2 часа. Для сополимеров, синтезированных на основе ОКД-282 и ОКД-650, что соответствует двум и семи диметилсилоксановым звеням в ОКД, гомогенность в реакционной смеси нарушалась после 4–5 час. реакции независимо от природы полиэфира и диизоцианата. При этом растворимая и выпавшая из раствора части сополимера, по данным элементного анализа, имели одинаковый состав, что подтверждает образование сополимера. Полиэфирсилоксануретановые сополимеры, синтезированные на основе ОКД-930, ПДЭА-780 и МДИ (или ГФДИ), были расфракционированы методом дробного осаждения в системе хлорбензол — гексан на три фракции, элементный состав которых хорошо совпадает с расчетными значениями, вычисленными для сополимеров с соответствующим содержанием остатков ОКД и ПДЭА-780, что также свидетельствует об образовании сополимера.

По условиям синтеза полиэфирсилоксануретанов при быстром введении всего количества интермономера в зону реакции и исходному соот-

ветствию синтеза и некоторые свойства синтезированных сополимеров приведены в таблице. В ходе синтеза изменение концентрации NCO-групп в реакционной смеси контролировали титрованием с бутиламином [8]. На рис. 1 показаны кривые изменения конверсии NCO-групп со временем для различных условий синтеза сополимеров на основе ПДЭА-780, ОКД-930 и МДИ. В отсутствие катализатора 90%-ная конверсия NCO-групп может быть достигнута только за продолжительное время, тогда как в присутствии дибутилдиллаурината олова эта же конверсия достигается за 20 мин.

Благодаря увеличению скорости реакции на порядок в присутствии катализатора максимальная удельная вязкость 1%-ного раствора полимера

ношению диизоцианат : ОКД : полиэфир = 2 : 1 : 1 полученные сополимеры должны, по данным работы [9], содержать статистически распределенные по цепи полиэфирные и диметилсилоксановые блоки.

По данным элементного анализа, состав полученных сополимеров хорошо совпадает с вычисленным. В ИК-спектрах синтезированных поли-

Рис. 1. Конверсия NCO-групп в реакции ПДЭА-780, ОКД-930 и МДИ при 50 (1, 3) и 80° (2, 4); 3, 4 – реакция в присутствии катализатора

Рис. 2. Термомеханические кривые гомополимеров и сополимеров на основе:

1 – ОКД-930 и МДИ; 2 – ОКД-930, ПДЭА-780 и МДИ, 3 – ПДЭА-780, ОКД-650 и МДИ, 4 – ПДЭА-780 и МДИ. Нагрузка на пuhanсон 30 (1, 2) и 100 г (3, 4)

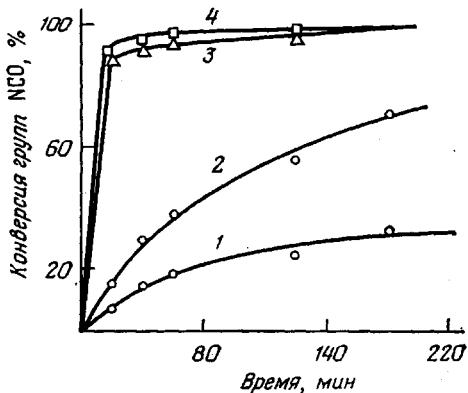


Рис. 1

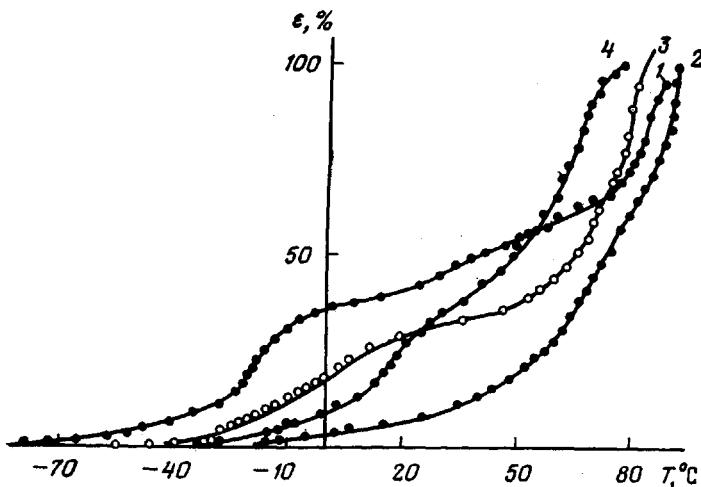


Рис. 2

эфирсилоксануретанов присутствуют характерные полосы поглощения для валентных колебаний групп C–O ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) в простом полиэфире, C–O ( $1170\text{ cm}^{-1}$ ) и C=O ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) в сложном полиэфире, Si–O ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) в диметилсилоксановом блоке, C=O ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) и NH ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ) уретановой связи. На ПМР-спектрах сополимеров можно наблюдать сигналы, характерные для протонов метильных групп у атома кремния в области 0,06–0,01 м.д., метиленовых групп адициновой кислоты при 2,2 м.д., группы  $\text{CH}_2\text{—C=O}$  в области 4,3 м.д. По соотношению интегральных интенсивностей сигнала протонов метильных групп у кремния и метиленовых групп адициновой кислоты рассчитывали состав сополимера. Хорошее совпадение данных элементного анализа и ПМР-спектров с вычисленными значениями для соотношения полиэфир : ОКД = 1 : 1 в цепи сополимера подтверждает образование сополимера, состав которого соответствует соотношению исходных олигомеров.

Термомеханические кривые гомополимеров (рис. 2, кривые 1 и 4) имеют две слабо выраженные области размягчения и возникновения теку-

чести, что, очевидно, связано с различной подвижностью гибких (олигосилоксановых или олигоэфирных) и жестких уретановых блоков. Для сополимеров (кривые 2 и 3) наблюдается усреднение подвижности статистически распределенных по цепи силоксановых и эфирных блоков, связанных уретановыми звеньями, что находит свое отражение в наличии, лишь одной области размягчения.

Исходные олигодиолы сушили в тонкой пленке при 10 *тор* и температуре 120–160°; содержание воды по Фишеру составляло не более 0,2%. Используемый для синтеза хлорбензол содержал не более 0,03% влаги. Исходные дизоцианаты перегоняли в вакууме; МДИ имел т. кип. 180–182°/3 *тор* и т. пл. 41–42°; ГФДИ – т. кип. 133–136°/5·10<sup>-2</sup> *тор*,  $n_D^{20}$  1,4750.

Сополимеры получали по следующей методике. К смеси олигоэфира и ОКД (мольное соотношение 0,5:0,5) в растворе хлорбензола в атмосфере сухого аргона при перемешивании и нагревании быстро вводили раствор дизоцианата в хлорбензоле при соотношении NCO:OH=1:1. В необходимых случаях к раствору смеси сомономеров добавляли дигутилдилауринат олова в количестве 0,01–0,02 вес.%. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 2–15 час. Полученный сополимер дважды переосаждали гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

ИК-спектры снимали в пленке на стеклах из NaCl на спектрофотометре UR-20.

Спектры ПМР были получены для 15%-ных растворов в хлорбензоле с тетраметилсиланом в качестве внутреннего эталона на спектрометре «Hitachi — Perkin-Elmer» (60 *МГц*) при температуре 34°.

Термомеханические кривые снимали при скорости нагревания образца 1 *град/мин* и постоянно приложенной нагрузке 30 и 100 г на цуансон диаметром 4 *мм*.

Сополимеры фракционировали дробным осаждением в системе хлорбензол—гексан при комнатной температуре.

Авторы благодарят Б. Р. Лившица за предоставление 2,2-ди-(*n*-изоцианатофенил)гексафторпропана.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3388401; Chem. Abstrs, 69, 286540, 1968.
2. М. Т. Брык, Т. И. Филь, Г. В. Лантух, Э. М. Натансон, Высокомолек. соед., A14, 472, 1972.
3. В. А. Евдокимова, Л. В. Мозжухина, Н. П. Апухтина, Э. Н. Сотникова, Г. П. Орленко, Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 143.
4. К. А. Андрианов, Н. П. Сметанкина, В. Я. Опра, Н. Н. Макарова, Синтез и физико-химия полимеров. Полиуретаны, «Наукова думка», 1972, № 10, 119.
5. L. A. Haluska, Пат. США 3246048, РЖХим, 1967, 12c257.
6. В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, А. В. Карлин, Высокомолек. соед., B14, 682, 1972.
7. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Авт. свид. 229797, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 33, 103.
8. H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
9. C. B. Vinogradova, Высокомолек. соед., A19, 667, 1977.