

ОБРАЗОВАНИЕ ЖЕСТКО- ГИБКОЦЕПНЫХ СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ДЕСТРУКТИВНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАРБОНАТОВ

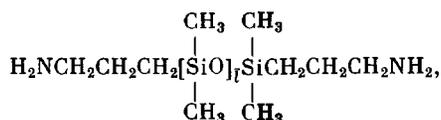
Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Копылов В. М.,
Травкин А. Е., Алексеева С. Г., Урман Я. Г.,
Слоним И. Я.

К числу новых полимерных материалов относятся блок-сополимеры, включающие «жесткие» органические и «мягкие» органосилоксановые блоки [1–3]. Широкие возможности варьирования структуры жесткого блока открывает деструктивная олигомеризация поликарбонатов органическими диаминами [4], продукты которой с успехом были использованы для синтеза поликарбонатуретанполисилоксанов [5].

В развитие этих исследований в настоящей работе с целью получения нового типа реакционноспособных жестко-гибкоцепных силоксансодержащих олигомеров изучена деструктивная олигомеризация олигодиксикарбонатов (ОДОК) α , ω -бис-(3-аминопропил) олигодиметилсилоксанами (БАС).

Реакцию ОДОК с БАС проводили в метилхлориде при 20° в течение 15 ч. Из реакционной массы отбирали пробу и анализировали ее методом ЯМР ¹³C. Для удаления образующегося в ходе процесса дифенилолпропана (ДФП) оставшуюся реакционную массу дважды обрабатывали 5%-ным раствором NaOH, органический слой отделяли, затем промывали 5%-ным раствором соляной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Из органического раствора удаляли растворитель, полученный продукт сушили при 40° в течение 5 ч в вакууме и анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

Использовали ОДОК с $M=4250$, содержанием групп OH 0,8 вес.% и БАС общей формулы



где $l=1$, $M=248$ (БАС-1), $l=19$, $M=1510$ (БАС-19), $l=50$, $M=3870$ (БАС-50) с содержанием NH_2 12,9; 2,12; 0,83 вес.% соответственно.

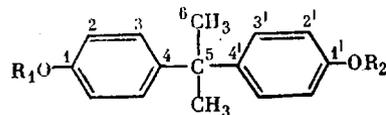
Спектры ЯМР ¹³C снимали на спектрометре WH-90 «Брукер» на частоте 22,63 МГц. В табл. 1 и 2 приведены хим. сдвиги ¹³C в спектрах олигомеров на основе ОДОК и БАС-1, характеризующие различные типы связей в цепи.

Таблица 1

**Химические сдвиги сигналов ¹³C карбонильных и метиленовых групп
в продуктах реакции ОДОК с БАС-1
(Растворы в CHCl_3 , калибровка по ГМДС, $\delta=1,94$ м. д.)**

Фрагмент	Хим. сдвиг на атомах углерода, м. д.		
	C=O	γ CH ₂	β CH ₂
$\equiv\text{Si}\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{NHC(O)O}-$	155,3–155,6	44,15	23,76
$\equiv\text{Si}\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{NHC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$	159,2–159,4	43,32	24,14
$\equiv\text{Si}\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{NH}_2$	–	44,56	26,65

Согласно данным ЯМР ¹³C-спектроскопии (табл. 3) при взаимодействии ОДОК с БАС в метилхлориде происходит аминолиз карбонатных фрагментов. В результате реакции образуются олигомерные продукты, содер-

Химические сдвиги сигналов ^{13}C остатков дифенилолпропана в продуктах реакции ОДОК с ДАС(Раствор в CHCl_3 , калибровка по ГМДС, $\delta=1,94$ м. д.)

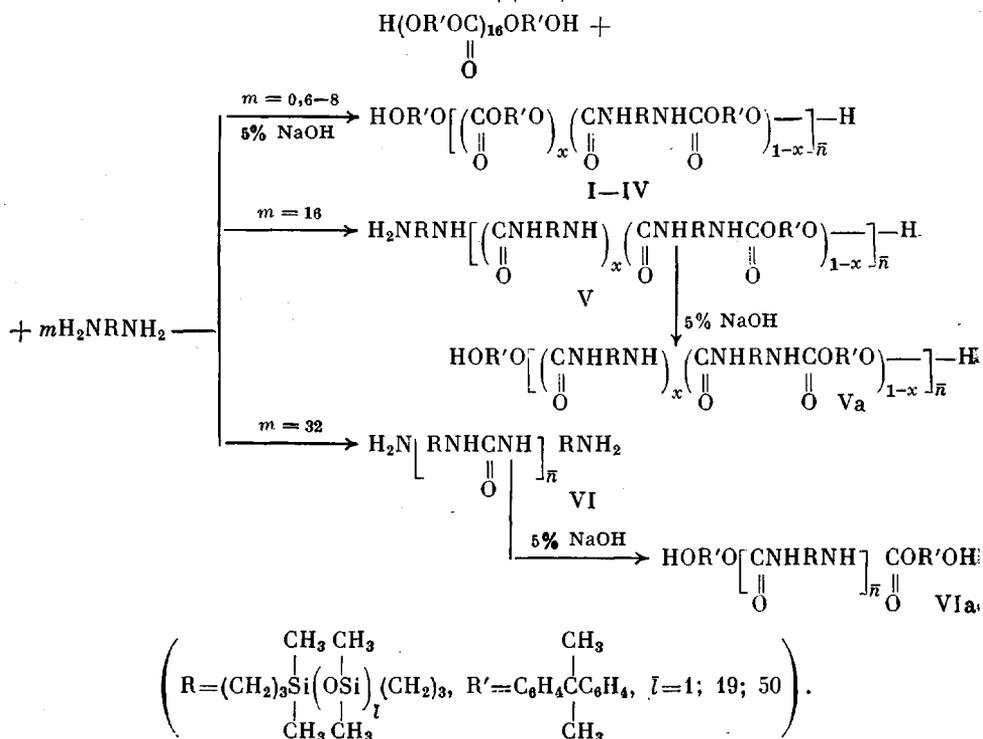
R ₁	R ₂	Хим. сдвиги атомов углерода, м. д.									
		1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	6
-H	-H	154,33	154,33	114,95	114,95	127,74	127,74	142,33	142,33	41,52	31,15
-C(O)O-	-H	148,90	154,14	120,14	114,90	127,95	127,68	149,23	141,68	42,05	30,99
-C(O)O-	-C(O)O-	149,02	149,02	120,35	120,35	127,95	127,95	148,32	148,32	42,56	30,99
-C(O)O-	-C(O)NH-	149,02	148,94	120,26	120,99-	127,95	127,68	148,58	147,13	42,45	30,99
					120,89						
-C(O)NH-	-C(O)NH-	148,94	148,94	120,99	120,99	127,68	127,68	147,37	147,37	42,37	30,99
-C(O)NH-	-H	148,75	154,14	120,89	114,90	127,68	127,68	148,10	141,87	41,94	30,99

Таблица 3

Характеристики жестко-гибкоцепных и гибкоцепных силоксансодержащих олигомеров

Образец, №	Диамин	[БАС]:[ОДОК], моль/моль	Тип структуры	α	\bar{n}	$\eta_{\text{пр}}$ (метилхлорид, 25°)	\bar{M}_n			T° размягч
							ЯМР	хим. анализ	вычислено по [4]	
1	БАС-50	0,6 : 1	I	0,97	9	0,1	3770	3480	4110	220-224
2	БАС-19	1 : 1	II	0,94	7	0,06	2770	2450	2880	200-204
3	БАС-1	3 : 1	III	0,81	4	0,04	1450	1580	1250	77-80
4	БАС-1	8 : 1	IV	0,31	2	0,04	1100	-	700	65-67
5	БАС-1	16 : 1	V	0,4	2	0,05	1120	-	-	33-35
6	БАС-1	16 : 1	Va	0,58	3	0,04	1390	-	-	44-47
7	БАС-1	32 : 1	VI	-	2	0,02	800	-	-	27-30
8	БАС-1	32 : 1	VIa	-	9	0,06	2950	-	-	39-42

жацие в цепи карбонатные, уретановые и мочевиные фрагменты, а на конце цепи аминные или фенольные группы. Состав продуктов зависит от мольного соотношения m БАС и ОДОК, как показано на схеме.



Схема

Когда количество карбонатных групп значительно превышает число аминогрупп или равно ему, образуются олигомерные α , ω -диоксикарбонатуретансилоксаны типа I-IV. Следует отметить, что величина карбонатного фрагмента закономерно уменьшается с увеличением m независимо от молекулярной массы БАС. При этом наблюдаются те же закономерности аминолита, что и для реакций олигокарбонатов с органическими диаминами. Приведенное выше подтверждается тем, что \bar{M}_n образующихся олигомеров могут быть определены по предложенной ранее в работе [4] формуле и указывает на статистический характер аминолита.

При $m \geq 16$ происходит глубокое расщепление ОДОК с образованием уретаномочевинных (типа V) и мочевиных (типа VI) структур, не содержащих карбонатных фрагментов. Следует отметить, что образование аналогичных продуктов, содержащих уретановые и мочевиные фрагменты, наблюдается при аминолите дифенилкарбоната БАС-1.

Таким образом, аминолит олигокарбонатов органofункциональными кремнийорганическими диаминами дает возможность синтезировать целый спектр реакционноспособных олигомеров: жестко-гибкоцепные олигокарбонатуретансилоксаны со статистическим распределением карбонатных и силксановых фрагментов в цепи, разнозвенные гибкоцепные олигоуретаномочевинилоксаны и гибкоцепные олигомочевинилоксаны регулярного строения.

Используемый метод деструктивной олигомеризации позволяет легко и в мягких условиях регулировать как структуру получаемых жестко-гибкоцепных и гибкоцепных олигомеров, так и природу реакционноспособных концевых групп, варьируя соотношения и ММ реагентов.

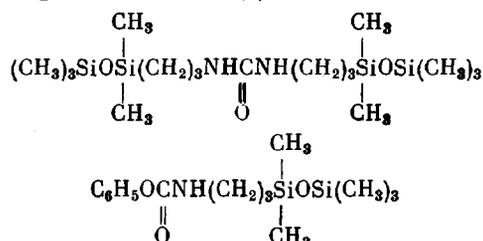
Изменение структуры получаемых олигомеров находит отражение в изменении их температур размягчения: от 65-224° для жесткогибкоцепных

(табл. 3, образцы 1–4) до 27–45° для гибкоцепных (табл. 3, образцы 5–8).

Во время обработки едким натром реакционной массы, содержащей олигомеры с концевыми аминогруппами (структуры V и VI), под действием имеющегося в смеси свободногоДФП образуются олигомеры Va и VIa, содержащие концевые группы OH.

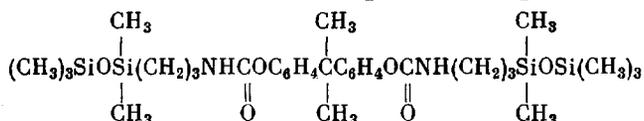
По-видимому, фенолят натрия реагирует сначала с концевым мочевиным фрагментом и обменивается на уретановый, а в дальнейшем происходит межцепной обмен, приводящий к увеличению ММ олигомеров.

Возможность взаимодействия ДФП с уретановыми и мочевиными фрагментами в таких условиях была дополнительно подтверждена исследованием модельной реакции между ДФП и смесью соединений



в системе метиленхлорид — 5%-ный раствор NaOH.

Наблюдаемое по данным ЯМР-спектроскопии образование соединения



свидетельствует о значительной активности фенолят-ионов в этих реакциях. Таким образом, реакция деструктивной олигомеризации поликарбонатов органofункциональными диаминосилоксанами открывает новый путь синтеза линейных жестко-гибкоцепных и гибкоцепных реакционно-способных силоксансодержащих олигомеров с концевыми аминоалкильными или фенольными группами, представляющих интерес для получения разнообразных блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. // Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
2. Валецкий П. М., Сторожук И. П. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 75.
3. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1883.
4. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 991.
5. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Эльцефон Б. С., Коршак В. В., Кузаев А. И., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1369.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинских полимеров

Поступила в редакцию
5.I.1988