

© 1992 г. И. М. Райгородский, Э. Ш. Гольдберг, В. М. Копылов,  
В. В. Киреев, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман,  
И. Я. Слоним

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СИНТЕЗА ОЛИГОМОЧЕВИНСИЛОКСАНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОВ С ДИФЕНИЛКАРБОНАТОМ

Реакцией кремнийорганического диамина с дифенилкарбонатом в растворе и гетерофазно синтезированы олигосилоксамочевины. Составление состава продуктов реакции на основе органических и кремнийорганического диамина при помощи ЯМР-спектроскопии показало, что взаимодействие циклоалифатического диамина (пиперазина) с дифенилкарбонатом приводит к образованию только уретанов, в то время как первичные диамины дают возможность получать мочевинуретаны, причем использование кремнийорганического диамина обусловливает высокий выход мочевинных фрагментов в олигомере и открывает возможности для получения в мягких условиях олигомочевинуретанов с концевыми уретановыми и аминными группами.

Аминолиз поликарбонатов диаминами, обнаруженный впервые в работе [1] и изученный подробно на органических [2] и кремнийорганических [3] диаминах, приводит к образованию олигомеров, представляющих интерес для синтеза блок-сополимеров [4]. При взаимодействии алкилен(арилен)диаминов с дифенилкарбонатом (ДФК) образуются дифенил-N, N'-алкилен(арилен)-бис-карбаматы или при длительном нагревании в присутствии катализаторов — полимочевины [5]. Динитродифенилкарбонаты, где карбонатная связь активирована за счет электроноакцепторных нитрогрупп, с диаминами в мягких условиях с высокими выходами также образуют полимочевины [6].

Для выяснения дальнейших синтетических возможностей реакции аминолиза карбонатной связи было исследовано взаимодействие кремнийорганического диамина — бис-( $\gamma$ -аминопропил)тетраметилдисилоксана (БАС) с ДФК.

Реакцию осуществляли при мольном соотношении ДФК : БАС = 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 в растворе в метиленхлориде, в DMAA и гетерофазно в системе метиленхлорид — водный раствор NaOH (концентрация по исходным реагентам 0,32 моль/л, концентрация NaOH 0,8 моль/л, температура 20–80°). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов реакции ДФК с БАС снимали на ЯМР-спектрометре WH-90 «Брукер» с рабочей частотой 22,63 МГц в условиях подавления спин-спинового взаимодействия с протонами. По характерным

Таблица 1

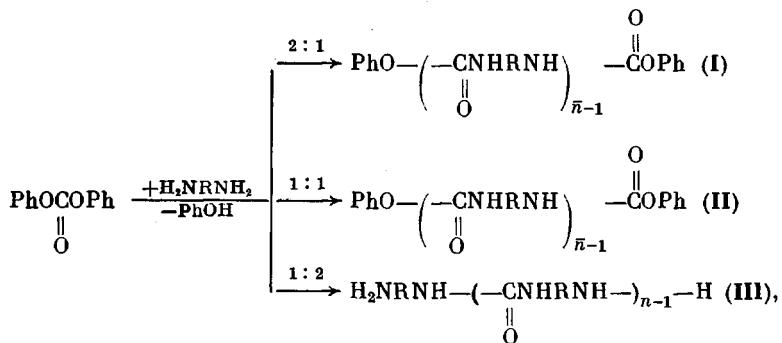
Химические сдвиги атомов углерода карбонильных и метиленовых групп в продуктах реакции ДФК с БАС (растворы в  $\text{CHCl}_3$ )

Тип связи	Значения $\delta_{\text{C}}$ , м.д.		
	C=O	$\gamma\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$
Карбонатная $-\text{OC(O)O}-$	152,08 *	—	—
Уретановая $-\overset{\alpha}{\text{SiH}_2}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{NHC(O)O}-$	154,6—154,8	44,06	23,70
Мочевинная $-\overset{\alpha}{\text{SiH}_2}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{NHC(O)NH}-$	159,0—159,2	43,12	24,32

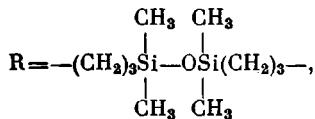
\* ДФК в реакционной смеси.

сигналам в спектрах (табл. 1) определяли содержание связей различных типов.

Согласно данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, реакция БАС с ДФК в метиленхлориде в мягких условиях (при 20°) протекает с образованием олигомочевин, состав и строение которых зависят от соотношения исходных соединений.



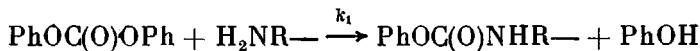
где



$\bar{n}=3$  для I и III,  $\bar{n}=8$  для II.

При соотношении ДФК:БАС=2:1 и 1:1 образуются олигомочевины с фенилкарбаматными концевыми группами, причем степень поликонденсации максимальна при эквимольном соотношении реагентов. При мольном соотношении ДФК:БАС=1:2 образуются кремнийорганические олигомочевины III с концевыми аминогруппами.

Образование мочевинных фрагментов является двуступенчатым процессом, включающим стадию образования уретанового фрагмента за счет взаимодействия карбоната с аминогруппой БАС по уравнению



и последующего взаимодействия уретанового фрагмента с аминогруппой



Конечный состав продуктов реакции, включающей параллельно-последовательные стадии, зависит от соотношения констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$ .

При равенстве констант первой и второй стадий средняя степень поликонденсации образующегося олигомера  $\bar{n}$  (соответствующая числу молекул мономера, находящегося в избытке) может быть вычислена по формуле [7]

$$\bar{n} = \frac{1+q}{1-q},$$

где  $q$  — отношение мольной доли мономера, взятого в недостатке, к доле избыточного мономера. При соотношении ДФК : БАС = 2 : 1 и 1 : 2 значение  $q = 0,5$  и по формуле  $\bar{n} = 3$ , что совпадает с экспериментом. Это доказывает близость значений  $k_1$  и  $k_2$ . При эквимольном отношении мономеров по формуле должен был бы образоваться высокомолекулярный продукт

Таблица 2

Продукты реакции ДФК с диаминами при равномольном соотношении

ДФК : диамин

(Время реакции 7 ч, 20°)

Диамин	$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$	Доли связей, %	
			уретановые	мочевинные
Пиперазин	5,66	10,03	100	0
ГМДА	9,83	10,93	40	60
БАС	9,01	—	20	80

Таблица 3

Влияние условий проведения аминолиза на состав продуктов, образующихся при взаимодействии равномольных количеств ДФК и БАС

(Время реакции 7 ч)

Опыт, №	Реакционная система	Состав системы	$T^\circ$	Выход, %	$\bar{n}$	Показатель преломления олигомеров
1	Гомофазная	Метиленхлорид	20	95	8	1,4968
2	»	ДМАА	20	70	8	1,4968
3 *	»	»	80	70	24	—
4	Гетерофазная	Метиленхлорид — водный раствор NaOH	20	85	4	1,4950

\* Температура размягчения олигомочевины 34—36°.

Низкая степень поликонденсации ( $\bar{n}=8$  по карбонату) и наличие только концевых уретановых фрагментов в олигомере II позволяет предположить, что процесс равновесный и в олигомерах реакционная способность концевых уретановых групп несколько понижается, а для получения более высокомолекулярных продуктов нужны более жесткие условия синтеза.

Сопоставление состава продуктов реакции ДФК с пиперазином [2], 1,6-гексаметилендиамином (ГМДА) и с БАС показывает, что если для вторичного амина характерно образование только уретанов, то для ГМДА и БАС, содержащих первичные аминогруппы, наблюдается образование мочевинуретанов (табл. 2).

Эти данные позволяют предположить, что определяющим фактором выступает не основность амина, которая должна способствовать прохождению реакции аминолиза, а стерический фактор. Наибольшим его влияние является для пиперазина, что приводит к образованию только уретановых фрагментов. Высокий выход мочевинных фрагментов для реакций с участием БАС указывает, что для него влияние стерического фактора наименьшее.

Влияние условий проведения процесса на состав олигомера, образующегося при взаимодействии ДФК с БАС, иллюстрирует табл. 3. Согласно данным табл. 3, при изменении полярности растворителя (переход от метиленхлорида к ДМАА) молекулярная масса образующихся олигомочевин остается неизменной (опыты 1 и 2). Повышение температуры реакции от 20 до 80° (в ДМАА) приводит к существенному возрастанию степени поликонденсации (опыты 2 и 3).

Проведение реакции в системе метиленхлорид — водный раствор NaOH существенно изменяет состав продуктов в связи с образованием фенолятов, проявляющих повышенную активность в реакциях фенолиза мочевинных фрагментов [3]. Степень поликонденсации при таком способе проведения реакции понижается (опыты 1 и 4), что согласуется с пред-

положением о возможности реакции фенолиза мочевинных связей в щелочной среде.

Таким образом, использование органофункциональных кремнийорганических диаминов в реакциях с карбонатами открывает возможности для получения в мягких условиях олигомочевинсилоксанов с концевыми уретановыми и аминными группами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foldi V., Campbell F. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. № 1. P. 1.
2. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 991.
3. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Копылов В. М., Травкин А. Е., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 752.
4. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Эльцефон Б. С., Коршак В. В., Кузнецов А. И., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1369.
5. Yamazaki N., Iguchi T. // J. Polymers Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 835.
6. Кацарава Р. Д., Каргвелишвили Т. М., Даудович Ю. А., Заалишвили М. М., Рогожин С. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 353.
7. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 89.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров,  
Москва

Поступила в редакцию  
25.06.91

УДК 541.64:536.7:542.952

© 1992 г. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель,  
В. А. Панкратов, А. Г. Чернышева, Л. И. Комарова

#### СКОРОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4,4'-бис-(малеинимидафенил)метана в массе

Методами двойного калориметра и ИК-спектроскопии измерены скорость и энタルпия полимеризации 4,4'-бис-(малеинимидафенил)метана в массе в присутствии в качестве катализаторов диазобициклооктана, октаноата цинка и двойной каталитической системы (диазобициклооктан+октаноат цинка). Показано, что по скорости полимеризации исследованные системы можно расположить в следующий ряд:

$$v_{\text{макс. диазобициклооктан}} > v_{\text{макс. октаноат цинка}} > v_{\text{макс. без катализатора}}$$

Энタルпия реакции полимеризации 4,4'-бис-(малеинимидафенил)метана в массе найдена равной  $\Delta_H^{\circ} = -89,5 \pm 1,7$  кДж/моль.

Полималеинимиды, получаемые термической полимеризацией ароматических бис-малеинимидов, обладают высокой тепло- и термостойкостью, однако композиционные материалы на их основе зачастую характеризуются неудовлетворительными механическими свойствами. Для улучшения этих показателей бис-малеинимид модифицируют диаминами, эпоксидными смолами, циановыми эфирами и т. д. [1, 2].

Промышленное применение нашли продукты взаимодействия бис-малеинимидов с диаминами марки «Kinol», «Kerimid» (Франция) и ПАИС (СССР). Весьма перспективными являются сополимеры бис-малеинимидов с дициановыми эфирами [3]. В качестве катализаторов при