

В. В. КОРШАК и И. А. ГРИБОВА

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РЕАКЦИЙ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИИЗОЦИАНАТОВ С ГЛИКОЛЯМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 XII 1951)

В. Солонина впервые в 1887 г. открыл способность различных мономеров вступать в реакцию совместной полимеризации. Он нашел, что эфиры аллилового спирта и сернистый ангидрид, каждый из которых сам по себе не склонен полимеризоваться, способны вступать в реакцию совместной полимеризации друг с другом, образуя высокомолекулярные соединения — полисульфоны⁽¹⁾. Впоследствии были обнаружены другие примеры соединений, которые сами по себе не обладают способностью полимеризоваться и являются веществами достаточно устойчивыми, однако обладают способностью к совместной полимеризации с другими веществами, образуя высокомолекулярные соединения⁽⁵⁻⁷⁾. Подобная реакция совместной полимеризации, не совсем удачно названная гетерополимеризацией⁽³⁾, принадлежит к числу мало исследованных превращений, закономерности управления течением которых еще не изучены во всех деталях. Из числа подобных реакций особенно интересна совместная полимеризация диизоцианатов с гликолями, приводящая к образованию полиуретанов, являющихся полиамидоэфирами угольной кислоты⁽⁴⁾.

Условия процесса образования полиуретанов освещены в работах⁽⁵⁻⁷⁾. В результате этих интересных исследований сильно пополнились наши знания по вопросу об оптимальных условиях получения этих продуктов, их свойствах и области применения. Однако остался еще почти не затронутым вопрос об общей картине протекающих при этом превращений и механизме реакций образования полиуретанов.

С целью изучения механизма этих реакций и было предпринято данное исследование. В качестве исходных веществ были взяты 4,4-диизоцианатдифенилметан и тетраметиленгликоль, взаимодействие которых происходило в растворе нитробензола. Реакция происходит по уравнению



и приводит к образованию линейных гетероцепных высокомолекулярных соединений, названных полиуретанами. Реакция совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями, приводящая к образованию полиуретанов, оказалась весьма чувствительной к температурному режиму процесса.

Исследование показало, что имеется максимум молекулярного веса, лежащий при температуре 145—150°. При более низких и более высоких температурах получается полиуретан более низкого молекулярного веса, как это показано на рис. 1, III. Существенное влияние оказывает также и продолжительность реакции. Максимальный молекулярный вес у

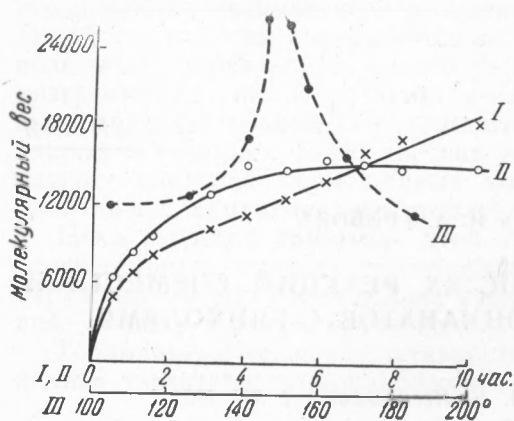


Рис. 1. Зависимость мол. веса полиуретана от температуры и продолжительности реакции. I—зависимость мол. веса от продолжительности реакции при 145°; II—то же при 155°; III—зависимость мол. веса от температуры реакции

полиуретанов достигается по истечении 6 час. (рис. 1, II). Концентрация исходных веществ также играет большую роль, так как с увеличением концентрации реагентов увеличиваются скорость реакции и молекулярный вес образующегося полиуретана (рис. 2, III и V), как это видно из табл. 1. Интересно отметить, что реакция совместной полимеризации, так же как и все другие реакции, в которых участвуют обязательно два компонента, чувствительна к соотношению исходных веществ. Избыток любого из исходных веществ приводит к образованию полиуретана с меньшим молекулярным весом, чем при эквивалентном соотношении, когда достигается максимальная величина молекулярного веса. Из рис. 3 видно, что каждый из компонентов, взятый в избытке, понижает молекулярный вес получаемого полимера. Приведенная на рис. 3 пунктирная кривая построена по данным, вычисленным по формуле (8)

$$M = \frac{100(M_a + M_b)}{q} + M_a,$$

где M_a и M_b — молекулярный вес исходных веществ, q — избыток компонента M_a в молярных процентах.

Несколько неожиданно, что в зависимости от метода получения полимера из раствора получают продукты различного молекулярного веса. Так, при выделении полимера из раствора действием спирта получается полиуретан с молекулярным весом ниже, чем при выделении полимера путем отгонки растворителя с водяным паром. Вероятно, причиной этого отличия является омыление концевых изоцианатных групп в аминокруппы при обработке водяным паром и последующей конденсации последних с неизменившимися изоцианатными группами, в результате чего получается полиуре-

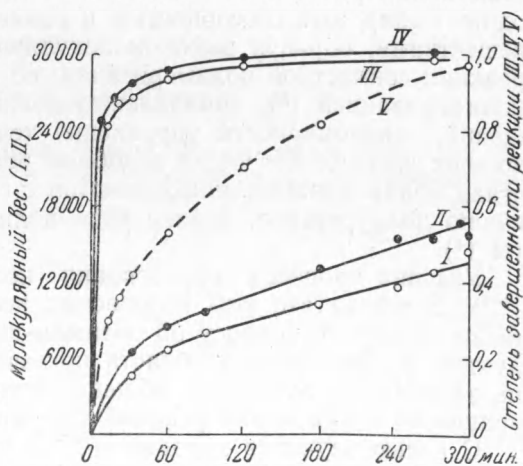
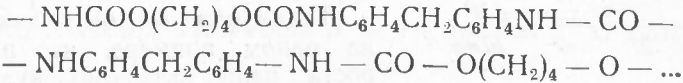


Рис. 2. Зависимость мол. веса и степени завершения реакции от продолжительности опыта. Мол. вес: I—при 145°, II—при 155°. Степень завершения реакции: III—при 145° и концентрации 0,07028 мол/л, IV—при 155° и концентрации 0,07028 мол/л, V—при 145° и концентрации 0,3523 мол/л

Зависимость величины молекулярного веса полиуретана от концентрации реагентов

Т-ра в термостате в °	Продолжительность реакции в часах	Отношение веса растворителя к весу взятых компонентов	Концентрация реагентов в растворе в г на 1 г растворителя	Мол. вес, определенный по вязкости
165	6	36:1	0,027	8130
165	6	25:1	0,039	7760
165	6	18:1	0,055	10882
165	6	11:1	0,084	16115
165	6	6,6:1	0,15	24338
165	6	4:1	0,24	26460

тан с мочевиными группировками в цепи, имеющий более высокий молекулярный вес:



Весьма существенное влияние на величину молекулярного веса полиуретанов оказывает также присутствие таких добавок, как спирты или амины. Молекулярный вес полиуретана в их присутствии понижается пропорционально количеству добавки, как это было показано на примере октилового спирта и пиперидина, что можно видеть на рис. 4.

Полиуретаны являются веществами, относящимися к гетероцепным высокомолекулярным соединениям, и в соответствии с этим оказались способными реагировать при нагревании с гликолями, карбоновыми кислотами, аминами и изоцианатами и претерпевать деструкцию с образованием полимеров более низкого молекулярного веса, причем степень этой деструкции оказалась пропорциональной количеству деструктирующего реагента.

В этом отношении полиуретан оказался сходным с полиамидами и полиэфирами, чего и следовало ожидать, так как по своему строению полиуретаны являются полиамидоэфирами и должны обладать такими же свойствами, как и эти соединения.

Исследование кинетики реакции гликолей с диизоцианатами показало, что это взаимодействие протекает по бимолекулярному механизму. На основании кинетических данных была вычислена энергия активации, которая оказалась равной 19900 кал/моль в интервале температур 145—155°.

В процессе кинетических измерений определялись концевые изоцианатные группы полимера путем титрования раствором пиперидина⁽⁹⁾,

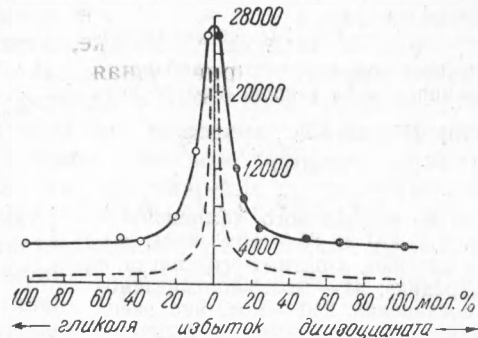
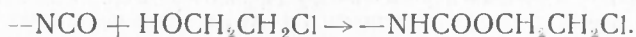


Рис. 3. Зависимость мол. веса полиуретана от соотношения исходных компонентов

а также по содержанию хлора в полиуретане. Хлор вводился обработкой изоцианатных групп этиленхлоргидрином



При этом, как можно видеть из рис. 2, имеет место такая же картина, как и в случае полиэфиров, где (как было показано одним из нас совместно с С. В. Виноградовой⁽¹⁰⁾) рост цепи на первом этапе происходит за счет реакции мономеров и полимеров. Такая же картина наблюдалась в случае полиуретана, где на первом этапе преобладающим путем роста молекул явилась реакция диизоцианата с гликолем. Однако очень быстро исходные вещества исчерпываются, и по истечении первых 60 мин. основной формой взаимодействия, приводящего к росту цепи макромолекул, является взаимодействие молекул полиуретана друг с другом.

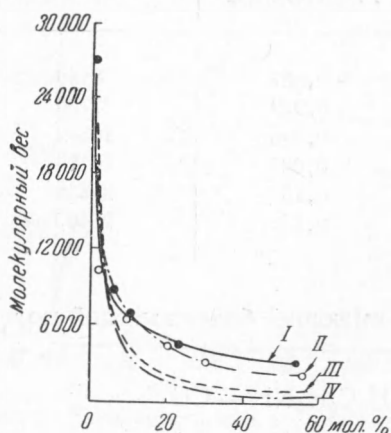


Рис. 4. I — зависимость мол. веса от количества добавленного *n*-октилового спирта (определено по вязкости);

III — то же (вычислено по формуле

$$M = \frac{34000}{q} + 120);$$

II — зависимость мол. веса от количества добавленного пиперидина (определено по вязкости); IV — то же (вычислено по

$$\text{формуле } M = \frac{34000}{q} + 85).$$

q — количество избыточного компонента в мол. %; 120 и 85 — мол. веса, соответственно, *n*-октилового спирта и пиперидина; *M* — мол. вес ожидаемого соединения, 340 — мол. вес звена

Таким образом, было показано еще на одном примере, что в реакциях роста цепи высокомолекулярных соединений существенную роль играет взаимодействие цепей полимера друг с другом, и оказалось, что эти цепи, несмотря на малую концентрацию концевых групп, обладают достаточной подвижностью для того, чтобы обеспечить заметную скорость процесса роста цепи. На этом основании можно сделать вывод, что реакционная способность удлиненных молекул сохраняется в полной мере при наличии функциональных групп и их взаимодействие друг с другом является во всех полиреакциях весьма существенным фактором, который всегда необходимо учитывать.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
29 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. Солонина, ЖРФХО, 19, 306 (1887).
- 2 J. V. Rust, Ind. Eng. Chem., 32, 64 (1940).
- 3 F. Wagner-Jauregg, Ber., 63, 3913 (1930).
- 4 В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 176.
- 5 А. Стрехеев, А. Артемьев и Я. Шмидт, Сборн. докладов к VI конфер. по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 67.
- 6 O. Bayer, Modern Plastics, 23, 149 (1947).
- 7 O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, H. Piepenbrink u. E. Windemuth, Angew. Chem., 62, 57 (1950); A. Höchtlen, Kunststoffe, 40, 229 (1950).
- 8 В. В. Коршак и С. Р. Рафииков, ЖОХ, 14, 1003 (1944).
- 9 H. E. Stagg, Analyst, 71, 557 (1946).
- 10 В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН, 77, 277 (1951)