

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЧЕВИН

*О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко,
М. А. Окуничикова, Л. В. Быкова, М. И. Штильман*

Одним из путей синтеза полимеров является реакция диизоцианатов с гликолями и диаминами. В первом случае получаются полиуретаны, широко изученный тип полимеров; во втором — полимочевины, интерес к которым возник лишь в последние годы. Литературные данные относительно этого типа полимеров очень скучны и ограничиваются главным образом патентами, защищающими методы получения полимочевин для синтетического волокна и для добавок к пластмассам [1—7]. Из теоретических исследований известна лишь работа Стрепихеева, Артемьева и Шмидта [8], в которой приводятся результаты краткого изучения ряда алифатических полимочевин.

Полимочевины на основе ароматических первичных и вторичных диаминов в литературе почти не описаны. Что касается полимочевин алифатического ряда, то это жесткие, кристаллические полимеры, превосходящие по жесткости полиэфиры и полiamиды, ввиду наличия сильных водородных связей, обусловленных группами —NH—CO—NH—. Вследствие этого полимочевины обладают высокой прочностью, нерастворимостью в обычных органических растворителях и высокой температурой плавления. Два последних свойства затрудняют переработку полимочевин из растворов и расплавов и являются главными препятствиями при применении полимочевин для получения синтетического волокна.

Для синтеза полимочевин нами использован ряд доступных ароматических диаминов: *m*-толуилендиамин, *n*-ксилилендиамин, бензидин, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, его N,N'-диэтил- и дипропил-замещенные, 4,4'-диаминодифенилдисульфид и др. В качестве второго компонента были применены как алифатические диизоцианаты (гексаметилендиизоцианат), так и ароматические (*m*-толуилендиизоцианат и 4,4'-диизоцианат-3,3'-диметилдифенилметан).

Эта исключительно интересная реакция диаминов с диизоцианатами привлекает внимание скоростью протекания и простотой осуществления. Некоторые изученные нами пары диаминов и диизоцианатов полимеризуются почти мгновенно при смешении. Найдено, что в отсутствие растворителя при смешении ароматического диамина с диизоцианатом образуются устойчивые гели, выделение полимеров из которых крайне затруднительно. В присутствии растворителей и особенно разбавителей (т. е. веществ, растворяющих мономеры, но не растворяющих полимер) реакцию можно регулировать, а полимер легко выделить в чистом виде.

Реакция образования полимочевин из ароматических диаминов проходит с большой скоростью и с экзотермическим эффектом уже при комнатной температуре. Так же быстро она проходит и при более высоких температурах, поэтому вначале может показаться, что скорость ее не зависит от температуры. Однако при понижении температуры реакции до -3 — -20° удается замедлить образование полимера и проникнуть более глубоко в механизм реакции. При низких температурах удается уловить более отчетливо постепенное (хотя и довольно быстрое) увеличение

выхода полимера, молекулярного веса, температуры плавления, а также уменьшение изоцианатного числа в зависимости от времени (рис. 1, 2, 3).

Проследить влияние природы растворителя и концентрации раствора также удается только при низких температурах, когда скорость

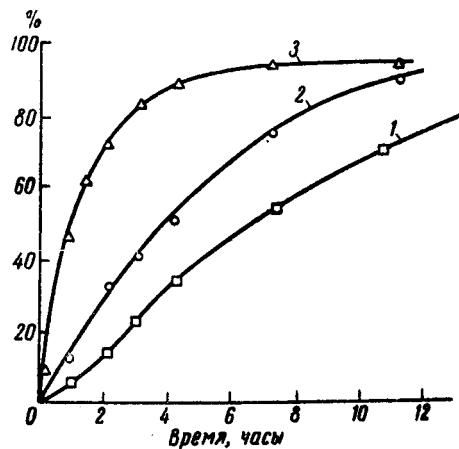


Рис. 1

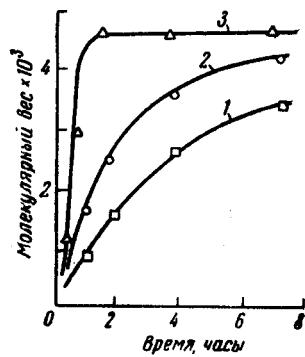


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции гексаметилендиизоцианата с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном
1 — 20°, 2 — -3°, 3 — +20°

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от продолжительности реакции гексаметилендиизоцианата с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном
1 — 20°, 2 — -3°, 3 — +20°

реакции замедляется. При 20° и при более высокой температуре влияние растворителя трудно обнаружить, а влияние концентрации раствора скаживается лишь в незначительной степени. Установлено, что при снижении концентрации с 20 до 5% скорость реакции понижается в 6 раз. Молекулярные веса получающихся полимеров лежат в пределах 4000—5000.

Скорость реакции диаминов с диизоцианатами зависит также от химического строения исходных веществ. Первичные амины более реакционноспособны, чем вторичные, а ароматические диизоцианаты более активны, чем алифати-

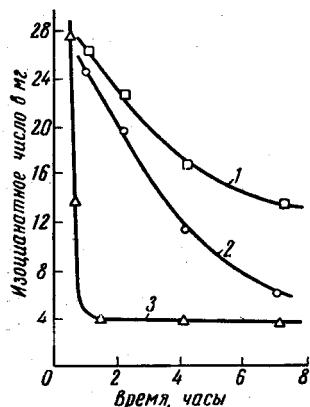


Рис. 3. Зависимость величины изоцианатных чисел от продолжительности реакции гексаметилендиизоцианата с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном
1 — 20°, 2 — -3°, 3 — +20°

ческие. Интересно отметить, что *m*-толуилендиизоцианат и 4,4'-диизоцианат-3,3'-диметилдифенилметан имеют примерно одинаковую активность в реакции с диаминами.

Химическое строение исходных веществ влияет не только на скорость реакции, но и на физические свойства полимеров. При сравнении свойств ароматических полимочевин с арилалифатическими и чисто алифатическими наблюдаются те же зависимости свойств полимеров от химического строения исходных веществ, какие отмечались нами в ряду соответствующих полиамидов (таблица). Введение в молекулу двух аро-

матических радикалов диамина и диизоцианата приводит к повышению температуры плавления. Это объясняется возрастшей жесткостью молекулы и увеличением межмолекулярного взаимодействия. В частности, этим и объясняется наблюдавшееся нами значительное ухудшение способности к формированию как прессованием, так и литьем под давлением. Прессованный образец имеет большую хрупкость, наблюдаются разложение при плавлении и потеря растворимости во всех растворителях, кроме серной кислоты, растворяющее действие которой в данном случае сомнительно, так как сопровождается химическим взаимодействием.

При рассмотрении ряда полимочевин, полученных из различных диаминов и одного и того же диизоцианата (гексаметилендиизоцианата) можно заметить интересные зависимости свойств полимера от строения

Свойства полимочевин

Диамин	Диизоцианат	Темпера- тура пол- ного плав- ления в напилля- ре, °C	Растворяется в
	$O = C = N(CH_2)_6 N = C = O$	разлага- ется	трикрезо- ле, феноле, H_2SO_4
	То же	250	—
	»	290	—
	»	120	обычных органиче- ских раство- рителях
	»	90	—
	»	262	диметил- формамиде, феноле, трикрезоле, H_2SO_4
	$O = C = N$ 	306	—
	то же	284	H_2SO_4
$H_2N(CH_2)_6 NH_2$		235	трикрезо- ле, H_2SO_4
то же	$O = C = N$ 	290	то же
	то же	307	H_2SO_4
$H_2NCH_2 \text{---} CH_2NH_2$	$O = C = N(CH_2)_6 N = C = O$	разлага- ется	—

диамина, которые наблюдались нами ранее в ряду соответствующих полiamидов. Полимочевина из бензидина и гексаметилендиизоцианата имеет очень высокую температуру плавления, лежащую выше температуры разложения, которая равна 310° . Сравнивая этот полимер с полимочевиной из 4,4'-диаминодифенилметана, можно усмотреть пластифицирующее влияние мостика $-\text{CH}_2-$, который понижает температуру плавления полимера примерно на 60° .

При переходе к 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметану заметно влияние метильной группы в ядре, увеличивающей пространственные трудности течения.

При сравнении влияния мостика $-\text{S}-\text{S}-$ между фенильными ядрами с влиянием метиленовой группы в том же месте наблюдается, как и следовало ожидать, некоторое повышение температуры плавления.

Интересные результаты были получены нами при реакции алкилированных ароматических диаминов (N,N' -диэтил- и N,N' -дипропилдитолилимтанов) с гексаметилендиизоцианатом и *m*-толуилендиизоцианатом. Алкилирование при атоме азота снижает температуру плавления полимочевин по сравнению с неалкилированными почти на 200° (так же как в соответствующем ряду полiamидов). Алкилирование при азоте снижает количество водородных связей, а следовательно, межмолекулярное взаимодействие, что резко изменяет свойства полимочевин, превращая их в легко растворимые в органических растворителях полимеры. Это аморфные, но легко кристаллизующиеся, легко перерабатываемые прессованием и литьем под давлением полимеры, обладающие адгезией к стеклу, металлу и рядом других ценных свойств. Интересной особенностью этого типа полимеров является то, что при обработке паром реакционной смеси, полученной при соотношении диамина к диизоцианату, равном 1 : 2, молекулярный вес полимочевины увеличивается, и повышается теплостойкость [9]. Причиной этого является вторичная реакция, происходящая при действии пара на концевые изоцианатные группы. Последние омыляются и превращаются в первичные аминные, которые реагируют с диизоцианатом с образованием групп $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, сшивающих молекулы полимера, быстрее, чем вода с диизоцианатом. Эта вторичная реакция приводит, во-первых, к увеличению молекулярного веса, а во-вторых, к увеличению межмолекулярного взаимодействия за счет увеличения количества водородных связей. Образующийся полимер представляет собой как бы сополимер двух диаминов — первичного и вторичного с диизоцианатом.

Можно считать, что из ряда полученных нами новых полимеров некоторые из них могут иметь практический интерес.

1. Исходные вещества — N,N' -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан и гексаметилендиизоцианат. Этот полимер может найти применение для изготовления листовых и пленочных материалов с высокой прочностью и диэлектрическими свойствами.

2. Исходные вещества — 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан и гексаметилендиизоцианат. Полимер может найти применение для изготовления литьевых изделий. Термомеханические кривые обнаруживают высокую теплостойкость полимочевины без сколько-нибудь заметного изменения свойств в пределах до 300° . Полимочевина из того же диамина и *m*-толуилендиизоцианата обладает ионообменными свойствами. Емкость ее по отношению к соляной кислоте составляет 1,8—2,8 мэкв/г, что соответствует отечественным и заграничным образцам.

Экспериментальная часть

Синтез полимочевин осуществляли в растворителях — ацетоне, крезоле, диметилформамиде и др. Для этой цели диамин и диизоцианат растворяли отдельно, а затем растворы при энергичном перемешивании сме-

шивали. После 30 мин. стояния полимер полностью выпадал в осадок или его высаживали разбавителем. Отфильтрованный и промытый полимер переосаждали из раствора осадителем и исследовали.

Температуру плавления определяли в капилляре или в приборе Уббелоде (полимочевины на основе N,N'-замещенных диаминов). Молекулярный вес определяли приближенно по приведенной вязкости. (Даже при концентрации, равной 0,2—0,5 %, некоторые полимеры давали растворы, для которых отношение $\eta_{уд}/c$ не имело линейной зависимости от c .)

Элементарный состав полимеров и эмпирические формулы определяли обычными способами, концевые изоцианатные группы — объемным методом при помощи диэтиламина.

Выводы

1. Впервые получены и описаны двенадцать видов полимочевин из различных ароматических первичных и вторичных диаминов, причем установлена зависимость физических свойств полимеров от химического строения диамина и диизоцианата.

2. Доказан ступенчатый механизм реакции диизоцианатов с диаминами путем проведения ее при температурах ниже 0°.

3. Установлена зависимость скорости реакции от химического строения диамина и диизоцианата.

4. Установлена зависимость скорости реакции при низких температурах от концентрации раствора и природы растворителя.

5. Установлено, что продукт реакции, полученный в избытке диизоцианата, после обработки паром претерпевает вторичную реакцию, приводящую к увеличению молекулярного веса и температуры плавления.

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

Поступила в редакцию
11 VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. du Pont de Nemours, англ. пат. 535139; цит. по Р. Рейнольдсу, Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла. Изд. ин. лит., 1957, стр. 168.
2. T. Lieser, Liebig's Ann., 569, 59, 1950.
3. I. G. Farbenindustrie, франц. пат. 845917. Р. Рейнольдс, Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла. Изд. ин. лит., 1957, стр. 168.
4. D. A. Нагрег, R. I. W. Reynolds, Imp. Chem. Ind., англ. пат. 574739, цит. по Р. Рейнольдс, Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла. Изд. ин. лит., 1957, стр. 168.
5. E. A. Wielicki, American Viscose Corp., amer. пат. 2653144; РЖХим., 1955, 30361 п.
6. VEB Filmfabrik, Agfa Wolfen, пат. ГДР 5362; 8(1954), РЖХим., 1956, 59742 п.
7. W. Lehman, H. Rinke, пат. ФРГ 851550; Chem. Zbl., 9, 1409, 1953.
8. А. А. Стрепихеев, А. А. Артемьев, А. Я. Шмидт, Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1949, стр. 68.
9. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко. Авт. свид. 116275 (18 марта 1958 г.).

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYUREA

O. Ya. Fedotova, I. P. Losev, N. I. Skripichenko, M. A. Okunichikova,
L. V. Bykova, M. I. Shtilman

С у м м а г у

A number of new polyureas has been synthesized by the addition of diisocyanates to diamines. The available aromatic diamines, m-tolylendiamine, p-xylylenediamine

benzidine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-methyldiphenylmethane, N,N'-diethyl-4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, N,N'-dipropyl-4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylsulfide, etc., were used. The aliphatic and aromatic diisocyanates 1,6-hexamethylenediisocyanate, 2,4-tolylenediisocyanate and 4,4'-diisocyanate-3,3'-dimethyldiphenylmethane were used as second components.

The formation of polyurea from aromatic diamines proceeds at high speeds and with an exothermal effect already at room temperatures. In order to investigate the kinetic aspect of the reaction it was carried out at -3 and -20° C. It was found that the polymer yield, molecular weight and melting interval increase and the isocyanate number decreases with time. The dependence of the reaction rate on the concentration was also established at these temperatures. Thus on lowering the concentration from 20 to 5% the rate fell approximately 6 times.

The dependence of the properties of the polyureas upon the chemical structure was found to be about the same as in the series of the corresponding polyamides.

Of the polyureas synthesized a number was shown to be capable of practical application as forming materials, as well as sheets and films with high ultimate strength and dielectric properties.