

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ

I. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ

O. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко

Ранее [1, 2] нами были описаны методика синтеза и свойства ряда полимочевин на основе ароматических диаминов и диизоцианатов различного строения. Исследование влияния строения исходных веществ на свойства полимочевин, изучение физико-механических свойств и возможностей переработки полученных полимеров показало, что некоторые из них обладают цennыми свойствами и могут найти практическое применение.

В связи с этим изучение закономерностей реакции диаминов с диизоцианатами представляет несомненный теоретический и практический интерес, так как позволит выяснить механизм образования полимочевин, кинетику этой реакции, а также облегчит подбор оптимальных условий для синтеза полимочевин.

Нами было установлено, что реакция образования полимочевин из первичных ароматических диаминов протекает с большой скоростью и приводит к образованию полимочевин, растворяющихся лишь в крезоле и серной кислоте. Поэтому изучение механизма этой реакции путем определения выхода полимера и удельной вязкости его раствора представлялось очень сложным. Лишь при понижении температуры реакции до -3 и -20° удалось проследить ступенчатый характер этой реакции.

В настоящем сообщении приведены результаты первого этапа исследования закономерностей взаимодействия диаминов с диизоцианатами на примере реакции N, N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом.

Выбор этого объекта исследования обусловлен хорошей растворимостью во многих органических растворителях как исходных веществ (диамина и диизоцианата), так и образующейся полимочевины, что дает возможность исследовать реакцию в растворе. Кроме того, значительная реакционная способность N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана позволяет проводить реакцию при комнатной температуре и низких концентрациях.

Было изучено влияние различных факторов, а именно, природы органического растворителя, температуры, концентрации раствора на скорость реакции N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Исследование реакции проводили химическим методом путем определения количества непрореагировавших диизоцианата и диамина.

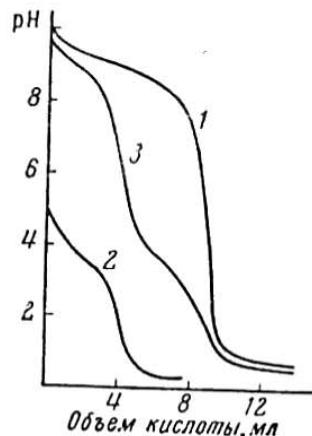
Экспериментальная часть

1,6-Гексаметилендиизоцианат перед применением перегоняли в вакууме, т. кип. $127^\circ/10$ мм; N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан получали конденсацией этиланилина с формальдегидом [3] и перед началом работы перегоняли в вакууме, т. кип.

225—228°/1 м.м. Органические растворители тщательно высушивали обезвоживающими средствами и перегоняли.

Реакцию N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом проводили в трехгорной колбе на шлифах, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и отверстием с пробкой для отбора проб. Колбу помещали в терmostat, наполненный смесью глицерина с этиленгликолем; регулировка температуры осуществлялась с точностью $\pm 0,1^\circ$. Приготовленные отдельно растворы диамина и диизоцианата в соответствующем растворителе термостатировали при заданной температуре и сливали при перемешивании в реакционную колбу. Это время отмечали как время начала реакции. В течение всей реакции отбирали пипеткой пробы по 5 мл реакционной смеси, прибавляя их к 20 мл 0,15—0,20 н. раствора диэтиламина в хлорбензоле. При проведении реакции при 40, 60 и 80° вместо диэтиламина, который кипит при 56°, применяли пиридин.

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:
1 — диэтиламина; 2 — N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана;
3 — смеси диэтиламина и N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана



В пробе определяли концентрацию непрореагировавших изоцианатных и аминных групп. Нами была разработана методика потенциометрического неводного титрования смеси диизоцианата и диамина.

Известно, что ароматические амины вообще, а алкилированные при азоте в особенности, являются очень слабыми основаниями и титровать их чрезвычайно трудно. Кроме того, провести прямое титрование амина в присутствии изоцианата невозможно. Определением количества изоцианатных групп по методу Стагга [4] путем прибавления к пробе избыточного количества диэтиламина в хлорбензоле и применением метода неводного титрования нам удалось количественно определять концевые изоцианатные и аминные группы в реакционной смеси. В качестве среды для неводного титрования была применена так называемая «гликолевая смесь» [5], состоящая из этиленгликоля и *n*-бутилового спирта в соотношении 1 : 1,2, которая увеличивает силу очень слабого основания N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана. В качестве титранта использовали 0,2 н. раствор соляной кислоты в смеси этиленгликоля и *n*-бутилового спирта.

На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования диэтиламина, N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана и их смеси. На последней кривой четко видны два скачка потенциала, соответствующие жирному и ароматическому амину. Содержание изоцианатных групп определяли по разности между количеством 0,2 н. HCl, пошедшем на титрование контрольной пробы с диэтиламином, и количеством 0,2 н. HCl, пошедшем на титрование избыточного диэтиламина в пробе, что соответствует первому скачку потенциала. Содержание аминогрупп определяли по разности между общим количеством 0,2 н. HCl, пошедшим на титрование пробы, которое соответствует второму скачку потенциала, и количеством 0,2 н. HCl, пошедшем на титрование диэтиламина в пробе.

Описанная методика позволяет определять содержание концевых изоцианатных и аминных групп с точностью до 1—3%.

Результаты и их обсуждение

Исследование реакции N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом было начato с изучения влияния различных органических растворителей на скорость реакции и свойства получающихся полимочевин.

Опыты проводили по описанной выше методике при $20 \pm 0,1^\circ$, эквимолекулярном соотношении исходных веществ и концентрации раствора 0,2 моль/л.

В процессе реакции определяли содержание (в %) непрореагировавших изоцианатных и аминных групп. Следует отметить, что в течение всей реакции содержание изоцианатных и аминных групп оставалось почти одинаковым, поэтому все зависимости даны для содержания изоцианатных групп.

Степень завершенности реакции P определяли по формуле: $P = (N_0 - N)/N_0$, где N_0 — исходное количество диизоцианата; N — количество диизоцианата к моменту времени t .

Проведение реакции в различных органических растворителях (бензоле, хлорбензоле, ацетоне, циклогексаноне, тетрагидрофуране и метиловом спирте) показало (рис. 2, *a*), что природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакции диаминов с диизоцианатами. Так, в метиловом спирте реакция проходит почти мгновенно, в тетрагидро-

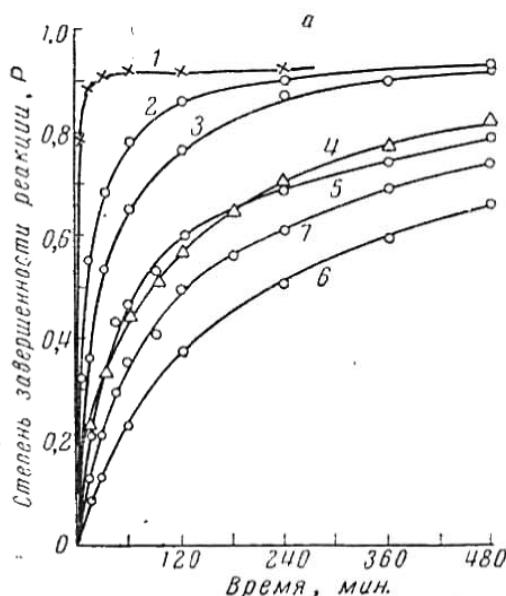


Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции от времени: *a* — при проведении реакции в различных растворителях:

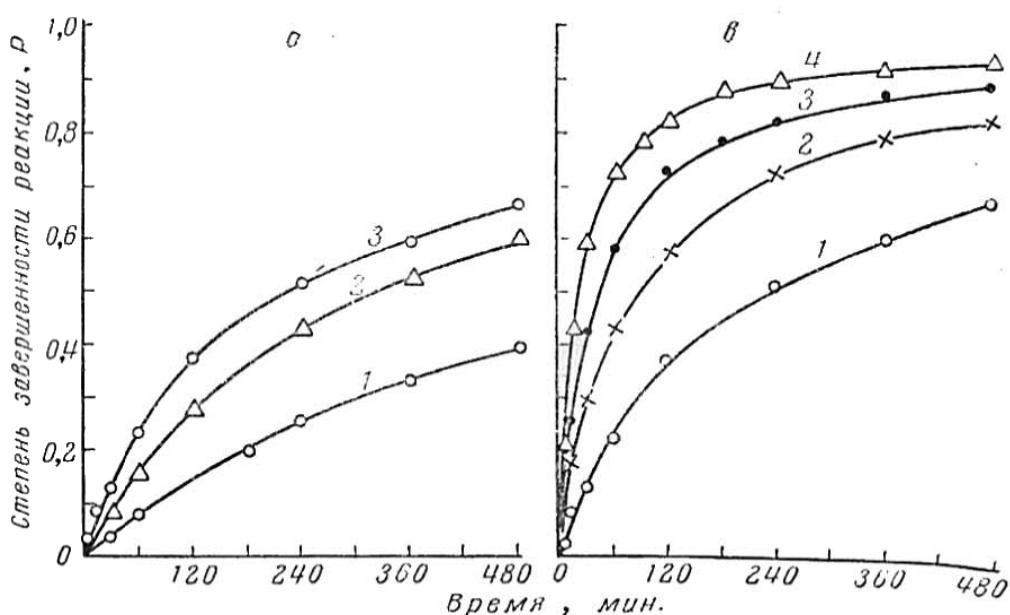
1 — в метиловом спирте; 2 — в тетрагидрофуре; 3 — в ацетоне с добавкой 5% воды; 4 — в хлорбензоле; 5 — в бензоле; 6 — в циклогексаноне; 7 — в сухом ацетоне

b — при различных концентрациях исходных веществ (моль/л):

1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2

c — при различных температурах:

1 — 20°; 2 — 40°; 3 — 60°; 4 — 80°



фуре реакция в основном заканчивается за 60 мин., достигая степени завершенности реакции 0,8, а в ацетоне реакция протекает значительно медленнее, и степень завершенности реакции 0,7 достигается лишь через 6 час. Однако кинетические кривые для всех растворителей имеют одинаковый характер: скорость реакции вначале значительно больше скорости в конце реакции.

Установлено, что вода оказывает активирующее влияние на реакцию. Как видно из рис. 2, *a* (кривая 3), добавлением 5% воды к сухому ацетону удалось значительно ускорить реакцию. Так, если время половинного превращения исходного диизоцианата составляло 130 мин., то при добавлении воды в количестве 5% от объема реакционной смеси оно оказалось равным 27 мин., т. е. скорость реакции увеличилась почти в 5 раз.

Из сказанного следует, что гидроксилсодержащие растворители, в том числе вода, значительно ускоряют реакцию диаминов с диизоцианатами. Иными словами, ускорение реакции происходит в растворителях, которые являются веществами, способными вступать в реакцию с диизоцианатами, но, как известно, скорость реакции диизоцианатов с водой и спиртами намного меньше, чем с аминами.

Было выяснено влияние растворителей на свойства полимочевин. Для этого раствор полимера после окончания реакции упаривали до постоянного веса при пониженном давлении. Определяли удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в хлорбензоле в вискозиметре Остwalda—Пинкевича. Результаты вискозиметрических определений таковы:

Растворитель	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора полимера в хлорбензоле
Бензол	0,090
Хлорбензол	0,097
Ацетон	0,097
Циклогексанон	0,096
Тетрагидрофуран	0,091
Метиловый спирт	0,092

Из этих результатов видно, что природа органического растворителя оказывает очень небольшое влияние на молекулярный вес образующихся полимочевин.

При изучении влияния концентрации раствора на скорость реакции N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом реакцию проводили в циклогексаноне при $20 \pm 0,1^\circ$ и эквимолекулярном соотношении исходных веществ.

Из кривых, приведенных на рис. 2, б, видно, что повышение концентрации раствора от 0,05 до 0,2 моль/л значительно увеличивает скорость реакции. Так, степень завершенности реакции 0,35 для концентраций 0,2; 0,1 и 0,05 моль/л достигалась соответственно через 110, 172 и 390 мин.

Представленные кривые показывают, что скорость реакции диаминов с диизоцианатами зависит от концентрации реакционноспособных групп. Подобные результаты были получены Коршаком и Грибовой [6, 7] при изучении реакции диизоцианатов с гликолями.

Изучение влияния температуры на процесс совместной полимеризации N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом проводили также в циклогексаноне при эквимолекулярном соотношении исходных веществ и концентрации реагирующих веществ 0,2 моль/л.

Зависимости, приведенные на рис. 2, в, показывают, что повышение температуры реакции от 20 до 80° значительно увеличивает скорость реакции как на первой стадии, когда происходит взаимодействие исходных диамина и диизоцианата, так и на второй, когда основным видом взаимодействия является взаимодействие образовавшихся олигомеров друг с другом.

Если при 20° время половинного превращения исходного диизоцианата составляло 228 мин., то при 80° — 21 мин., т. е. повышение температуры реакции от 20 до 80° приводит к увеличению скорости реакции N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом, более чем в 10 раз.

Выводы

1. Разработана методика количественного определения изоцианатных и аминных групп в одной пробе путем потенциометрического титрования в неводной среде.

2. Установлено, что природа органического растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакции N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом, но не влияет на молекулярный вес полученных полимеров.

3. Исследовано влияние концентрации раствора и температуры на скорость реакции N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Показано, что повышение температуры от 20 до 80° увеличивает скорость реакции в 10 раз.

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

Поступила в редакцию
14 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, М. А. Окуни-
чикова, Л. В. Быкова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 1,
1085, 1959.
2. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, М. И. Штиль-
ман, Ж. прикл. химии, 33, 962, 1960.
3. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27,
775, 1957.
4. Н. Е. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
5. Шанти Р. Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Сомайджулу, Не-
водное титрование, Госхимиздат, М., 1958 г.
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Докл. АН СССР, 82, 397, 1952.
7. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 670.

REACTION OF AROMATIC DIAMINES WITH DIISOCYANATES. I. THE INFLUENCE OF CERTAIN FACTORS

O. Ya. Fedotova, I. P. Losev, N. I. Skripchenko

Summary

The influence of various factors, namely, nature of the solvent, reaction temperature and reactant concentration on the rate of reaction between N,N'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane and 1,6-hexamethylenediisocyanate to give polyurea has been investigated. The solvent species has been found to exert a profound effect on the reaction rate, but to have no bearing on the molecular weight of the polymers. The reaction occurs at appreciable rates already at room temperature and increases ten fold on raising the temperature from 20 to 80°. A method for determining both isocyanate and amino groups in a single sample by means of potentiometric titration in non-aqueous medium has been developed
