

УДК 541.64+66.095.264+678.664

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРОПОЛИУРЕТАНОВ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИИЗОЦИАНАТОВ С НИТРОДИОЛАМИ
И НИТРОТРИОЛАМИ**

Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров

За последние годы большое внимание уделяется проблеме синтеза и изучению свойств полиуретановых полимеров. В результате многочисленных работ в этой области к настоящему времени получено большое количество разнообразных полиуретанов при сополимеризации различных дизоцианатов с простыми и замещенными диолами, триолами и другими полиолами. Однако до сих пор мало изучен синтез нитросодержащих полиуретанов. В 1961 г. Ваннeman и Клагер [1] показали, что при сополимеризации дизоцианатов двухосновных полинитроазакислот с этиленгликолем или 3,3-динитропентандиолом-1,5 в присутствии фтористого бора как катализатора получаются полинитроуретановые полимеры. Полинитроуретаны были получены также при взаимодействии метилендизоцианата со стиофениновой кислотой [2].

В 1961 г. нами [3] была показана возможность получения нитросодержащих полиуретанов сополимеризацией дизоцианатов с мононитрозамещенными диолами и триолами. Синтез нитрополиуретанов проводится в инертном растворителе при 78–132° в течение 6 час. В связи с этим интересно было подобрать катализатор для реакции.

Известно, что реакция миграционной сополимеризации дизоцианатов с полиолами ускоряется при добавке третичных аминов, солей кобальта, карбонила никеля, ацетонилацетоната железа и некоторых других веществ [4].

В настоящей работе изучено влияние добавок веществ основного и кислого характера на реакцию сополимеризации гексаметилендизоцианата (ГМДИЦ) и 2,4-толуилендизоцианата (ТДИЦ) с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3 (МНПД) $\text{CH}_3\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 2-этил-2-нитропропандиолом-1,3 (ЭНПД) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, нитроизобутилглицерином (НИБГ) $\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3$ и 2-оксиметил-2-нитрогександиолом-1,3 (ОМНГД) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Полученные результаты приведены в таблице.

При нагревании МНПД с ГМДИЦ в течение 4 час. при 50° в четырехкратном количестве этилацетата (от веса реагентов) не было получено полимерного продукта. Добавка 1% (от веса реагентов) триэтиламина в тех же условиях приводит к получению полиуретана с выходом 30–35%. Полученные в этом случае нитрополиуретаны отличаются низким молекулярным весом, имеют желтоватый цвет и трудно очищаются. Аналогичное явление отмечается и при сополимеризации дизоцианатов с ЭНПД и нитротриолами. Слабая катализическая активность триэтиламина объясняется тем, что нитродиолы и триолы чувствительны к действию

Влияние различных катализаторов на выход и свойства нитрополиуретанов

(Общие условия реакции: молярное соотношение дизоцианата к нитродиолу = 1 : 1 и к нитротриолу = 1,5 : 1, время реакции 4 часа, концентрация раствора реагентов 20 вес. %, количество катализатора 1% от веса реагентов)

Опыт, №	Исходный полиол	Исходный дизоцианат	Катализатор	Растворитель	Температура реакции, °C	Выход полимера, %	Мол. вес
1	МНПД	ГМДИЦ	—	ЭА	50	—	—
2	То же	То же	ТЭА	То же	50	30—35	1310—1350
3	»	»	ZnCl ₂	»	50	95	5463
4	»	»	n-TCK	»	50	98	5730
5	ЭНПД	»	»	»	50	—	—
6	То же	»	AlCl ₃	»	50	—	—
7	»	»	n-TCK	»	50	99	4143
8	»	»	ZnCl ₂	»	50	89	1738
9	»	»	То же	»	78	87	3258
10	»	»	—	»	78	70	1770
11	»	»	—	ХБ	100	96,5	Нерастворим
12	ЭНПД	ТДИЦ	—	ЭА	50	—	—
13	То же	То же	ZnCl ₂	То же	50	85	2323
14	»	»	—	ХБ	100	90	1240
15	»	»	ZnCl ₂	То же	100	100	Нерастворим
16	НИБГ	ГМДИЦ	—	ЭА	25	—	—
17	То же	То же	ZnCl ₂	То же	25	90	Нерастворим
18	»	»	То же	»	50	96	То же
19	ОМНГД	»	—	»	85	80	»
20	»	»	ZnCl ₂	»	85	100	»
21	»	»	То же	»	50	100	»

Принятые сокращения: ТЭА — триэтиламин, n-TCK — n-толуолсульфокислота, ЭА — этилацетат, ХБ — хлорбензол.

оснований и при нагревании в присутствии амина происходит частичное разложение их, в результате чего получающийся полимер загрязняется продуктами этого разложения.

Поэтому в качестве катализаторов этой реакции было испытано несколько веществ кислого характера. Данные таблицы показывают, что добавка хлористого алюминия не оказывает почти никакого влияния на течение реакции. Хорошим катализатором реакции сополимеризации дизоцианатов с нитродиолами и триолами оказался хлористый цинк. В присутствии 1% хлористого цинка выход нитрополиуретана из ГМДИЦ и МНПД увеличивается до 95% и продукт имеет более высокий молекулярный вес. Из результатов таблицы видно, что хлористый цинк оказывает значительное катализитическое влияние на сополимеризацию ГМДИЦ и ТДИЦ с ЭНПД, а также ГМДИЦ с нитротриолами. Так, в случае НИБГ нерастворимый полимер с 95%-ным выходом удается получить уже при 25°, в то время как без катализатора в тех же условиях реакция практически не идет. ОМНГД образует с ГМДИЦ нерастворимый и неплавкий полимер уже при 25°; добавка хлористого цинка увеличивает выход полимера с 80 до 100% и процесс образования полимерного продукта заканчивается за 40—50 мин. Недостатком этого катализатора является то, что он не дает однородной реакционной массы и в получающихся полимерах остается хлористый цинк; поэтому эти полимеры требуют более сложной и тщательной очистки.

Данные таблицы показывают, что наиболее эффективно реакцию сополимеризации дизоцианатов с нитродиолами катализирует n-толуолсульфокислота. При этом образуется гомогенная реакционная масса и полученный полимер хорошо очищается от катализатора переосаждением. Исследование о- и n-толуолсульфохлоридов в качестве катализаторов показало, что они обладают значительно меньшим катализитическим дей-

ствием и получающиеся при этом полимеры неоднородны и трудно очищаются. Слабое катализитическое действие этих соединений, видимо, объясняется тем, что сульфохлориды сами реагируют с нитродиолами с образованием эфиров, которые не оказывают значительного влияния на ход реакции.

При сополимеризации дизоцианатов с нитродиолами в большинстве случаев получаются бесцветные или слегка желтоватые полимеры, растворимые в ацетоне, циклогексаноне, диметилформамиде, нитробензоле, спирте и нерастворимые в воде, бензине и четыреххлористом углероде. В некоторых случаях при этом получаются каучукоподобные нерастворимые в известных растворителях и не плавающиеся без разложения нитрополиуретаны. Это, по-видимому, объясняется образованием трехмерных продуктов в результате спшивки получающихся линейных полимеров дизоцианатами по амидной группе. НИБГ с эквивалентным количеством дизоцианатов, в зависимости от условий реакции, образует линейные и трехмерные полимеры, а ОМНБД в изученных условиях дает только трехмерные продукты. Трехмерные полимеры на основе нитротриолов нерастворимы ни в одном из известных растворителей и разлагаются при нагревании выше 130—170°.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов использовали продажные образцы дизоцианатов, которые подвергали перегонке. Синтез нитродиолов и нитротриолов осуществляли по известным методикам [5, 6]. Полученные нитрополиолы имели следующие т. пл.: МНПД 148—149°, ЭНПД 57°, НИБГ 159—160°, ОМНГД 156°.

Сополимеризация ГМДИЦ с МНПД без катализатора. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, растворяли 2,7 г (0,02 моля) МНПД в 25 г этилацетата и к раствору при перемешивании при 50° прибавляли по каплям 3,4 г (0,02 моля) ГМДИЦ. Реакционную массу нагревали при 50° в течение 4 час. После окончания нагревания выделения полимера не отмечалось. При добавлении двукратного количества петролейного эфира была получена вязкая масса, анализ которой показал, что она состоит из непрореагировавших компонентов и низкомолекулярных смол.

По такой же методике были проведены опыты 5, 12, 16 и 19 (см. таблицу) с внесением соответствующих поправок на количество реагентов и условия проведения реакции.

Сополимеризация ГМДИЦ с МНПД в присутствии триэтиламина. Реакцию проводили по изложенной выше методике и с теми же количествами реагентов, но к раствору нитродиола в этилацетата добавили 0,06 г триэтиламина. В ходе процесса отмечалось пожелтение реакционной массы. После нагревания при 50° в течение 4 час. на дне колбы образовалась вязкая смола. Реакционную массу разбавили петролейным эфиром, выделившуюся смолу отделили, растворили в ацетоне и высадили петролейным эфиром. После вакуумирования до постоянного веса было получено 1,85 г (30% теоретического) продукта в виде вязкой мутной желтоватой смолы с мол. весом 1310 (в нитробензоле) и температурой плавления — 8°.

Сополимеризация ГМДИЦ с МНПД в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Реакцию проводили по аналогичной методике, но в качестве катализатора было взято 0,6 г *n*-толуолсульфокислоты. После двукратной очистки переосаждением было получено 6 г бесцветного, прозрачного полимера, имеющего мол. вес 1140 и температуру плавления — 1°.

По аналогичной методике был проведен опыт 7.

Сополимеризация ТДИЦ с ЭНПД в присутствии хлористого цинка. К раствору 3 г ЭНПД и 0,06 г безводного хлористого цинка в 25 г этилацетата при 50° и хорошем перемешивании прибавляли 3,2 г ТДИЦ. Реакционную смесь нагревали при этой температуре 4 часа. К концу реакции выделяется светло-желтая смола. Реакционную массу промывали водой для отделения хлористого цинка, после чего растворяли в равном объеме ацетона и полимер высаживали петролейным эфиром. Переосаждение повторяли дважды. В результате было получено 5,3 г (85% теоретического) нитрополиуретана, имеющего мол. вес 2320 и температуру размягчения 15°.

Эта методика была использована при проведении опытов 3, 8, 9 и 15 с внесением необходимых изменений, согласно данным таблицы.

Сополимеризация ГМДИЦ с НИБГ в присутствии хлористого цинка. 3 г (0,02 моля) НИБГ и 0,08 г хлористого цинка растворяли в 25 г этилацетата и к раствору при 50° постепенно прибавляли 5,1 г (0,03 моля) ГМДИЦ.

После нагревания при 50° в течение 4 час. из раствора выпадал желтоватый каучукоподобный продукт, нерастворимый в органических растворителях. Полимер промывали ацетоном и растворитель удаляли под вакуумом. Выход нитрополиуретана — 7,8 г (96% теоретического). Полимер начинает разлагаться при нагревании выше 130—150°.

Эта же методика синтеза и очистки была использована для проведения опытов 17, 20 и 21 (см. таблицу).

Выводы

1. Изучено влияние добавок триэтиламина, хлористого алюминия, *o*- и *p*-толуолсульфохлоридов, *p*-толуолсульфокислоты и хлористого цинка на реакцию сополимеризации диизоцианатов с нитродиолами и нитротриолами.

2. Показано, что амины, хотя и ускоряют реакцию, но при этом получаются окрашенные, трудно очищаемые продукты.

3. Найдено, что из исследованных соединений лучшими катализаторами являются хлористый цинк и *p*-толуолсульфокислота.

4. Установлено, что добавка хлористого цинка и *p*-толуолсульфокислоты в количестве 1% от веса реагентов способствует увеличению выхода нитрополиуретана и его молекулярного веса, а также позволяет проводить реакцию при более низких температурах.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22 V 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Vanneman, K. Klager, Пат. США 3000935, 1961; РЖХим, 1963, 1Н360.
2. L. H. Brawn, Пат. США 3020261, 1962; Chem. Abstrs., 57, 6200, 1962.
3. В. И. Бурмистров, Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, Авторск. свид. 143550, 1961; РЖХим, 1962, 21Н151.
4. Б. А. Домбру, Полиуретаны, Госхимиздат, М., 1961.
5. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Казань, 1960.
6. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Н. Н. Халитова, Труды КХТИ, 30, 136, 1962.

CATALYTIC SYNTHESIS OF NITROPOLYURETHANES BY POLYMERIZATION OF DIISOCYANATES WITH NITRODIOLS AND NITROTRIOOLS

N. L. Solodova, L. M. Kozlov, V. I. Burmistrov

Summary

The effect of the addition of acidic substances on the polymerization of nitropolyols with diisocyanates has been investigated. As catalysts served zinc chloride, aluminum chloride, *p*-toluenesulfonic acid and *o*- and *p*-toluenesulfonyl chlorides. The most efficient catalysts were *p*-toluenesulfonic acid and zinc chloride, the latter, however, making purification of the polymer difficult. It has been found that 1% catalyst with respect to the weight of the reactants increases the yield of nitropolyurethane and also allows the reaction to be carried out at lower temperatures.