

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 12

УДК 541.64+678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ
С ДИИЗОЦИАНАТАМИ. КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ. V

О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, И. А. Русиновская

В большинстве случаев реакция диаминов с диизоцианатами протекает с высокой скоростью. Однако некоторые ароматические диамины мало активны в этой реакции в связи с особенностями их строения. Поэтому нам представлялось интересным повлиять на их реакционную способность введением различных добавок, применяющихся для ускорения реакции диизоцианатов с диолами.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения влияния различных веществ на скорость реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДСФ), 4,4'-диаминодифенилсульфоксидом (ДДС), а также с сравнительно более реакционноспособными 4,4'-диаминодифенилметаном (ДДФМ), 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном (ДДТМ) и их N,N'-диэтилзамещенными. В качестве добавок применяли алифатические и ароматические третичные амины, хлориды олова, железа, цинка, аммония, карбонаты натрия, калия, железа, ацетаты меди и цинка и оловоорганические соединения: дибутилдихлоролово, тетрабутилолово, дилаурат дибутилолова.

Синтез полимочевин в присутствии указанных веществ проводили в среде безводного этилметилкетона при 25° при эквимолекулярных соотношениях исходных веществ. Количественную оценку влияния добавок на скорость реакции проводили сравнением кинетических характеристик, которые определялись нами калориметрическим способом [1]. Из кинетических кривых определяли время половинной завершенности реакции в присутствии добавок и без них. Константу скорости определяли графическим методом.

При введении третичных аминов и оловоорганических соединений реакционная среда была гомогенной, в присутствии же хлоридов, карбонатов и ацетатов металлов — гетерогенной.

В табл. 1 приведены данные о времени (в минутах), необходимом для проведения реакции до 50%-ной степени завершенности в присутствии 5% различных добавок и без них.

Высокой ускоряющей способностью обладали алифатические третичные амины. Ароматические амины менее активны. Такую же закономерность наблюдал Бэкер с сотрудниками при изучении реакции анилина с фенилизоцианатом. Пониженную активность ароматических третичных аминов авторы объясняли пространственными затруднениями, возникающими при образовании промежуточного комплекса [2]. Брайтон объясняет малую каталитическую активность ароматических третичных аминов их низкой основностью [3].

Интересно отметить, что добавление в реакционную среду спиртового раствора KOH полностью ингибировало реакцию, даже в присутствии три-

этиламина. Этот факт можно объяснить уменьшением основности амина в присутствии неорганического основания.

Гетерогенные катализаторы, такие как хлориды металлов и соли слабых кислот, употребляемые при катализе реакции диолов с дизоцианатами, оказались в нашем случае малоэффективными.

Таблица 1

Время (в минутах) половинной завершенности реакций ДДСФ, ДДС и N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана (ЭДДМ) с ГМДЦ в присутствии различных добавок и в отсутствие их

(Растворитель — этилметиленон, температура 25°; количество добавки — 5%)

Наименование добавляемого вещества	ДДСФ	ДДС	ЭДДМ
Без катализатора			
Триметиламин, $K_1 = 56,5 \cdot 10^{-5}$	115	120	130
Триэтиламин, $K_1 = 5,45 \cdot 10^{-5}$	125	118	135
Диметиланилин, $K_1 = 1 \cdot 10^{-9}$			
Пиридин, $K_1 = 2,4 \cdot 10^{-9}$			240
Хинолин, $K_1 = 2,7 \cdot 10^{-9}$			240
Едкое кали			
Триэтиламин + едкое кали			То же
Хлористый алюминий			Реакция не идет
Хлорное железо			240
Хлористый цинк			240
Карбонат натрия			240
Карбонат калия			240
Карбонат железа			240
Уксусночная медь			240
Уксусноческий цинк			240
Хлорное олово	120	120	130
Дихлордигидрилолово	120	120	134
Тетрабутилолово	120	130	138
Дилаурат дигидрилолова	115	125	130

Высокое ускоряющее действие проявили различные соединения олова. Достаточно активны были как оловоорганические соединения, так и хлорное олово.

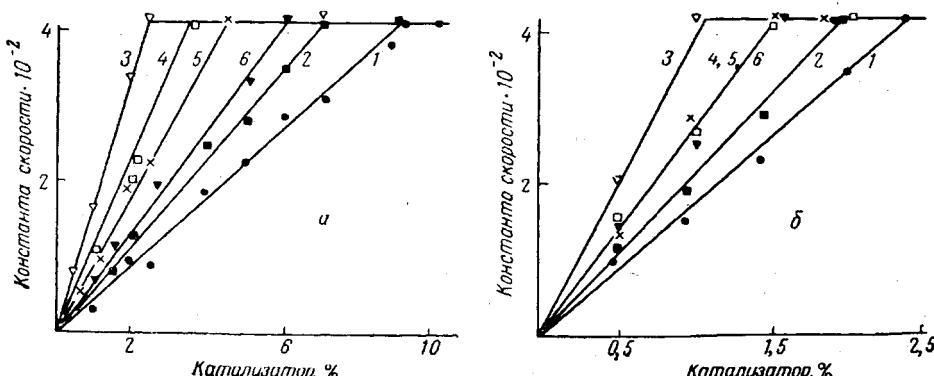


Рис. 1. Влияние количества добавленного катализатора на скорость реакции:
а — ГМДЦ с ДДСФ, б — ГМДЦ с ДДС.

Реакции проводили в этилметиленоне при 25°; концентрация 0,2 моль/л:
1 — Триэтиламин; 2 — триметиламин; 3 — тетрабутилолово; 4 — дихлордигидрилолово;
5 — хлорное олово; 6 — дилаурат дигидрилолова

В случае применения наиболее активных добавок, а именно третичных аминов и соединений олова, изучалось влияние концентрации катализатора на скорость взаимодействия ДДСФ и ДДС с ГМДЦ. При этом уста-

новлено, что значения констант скоростей реакций возрастают пропорционально увеличению количества добавок до определенного предела и далее остаются постоянными (рис. 1, а и б).

Это количество, необходимое для достижения максимальной скорости реакции, зависит от природы добавки. При взаимодействии ГМДЦ с ДДСФ

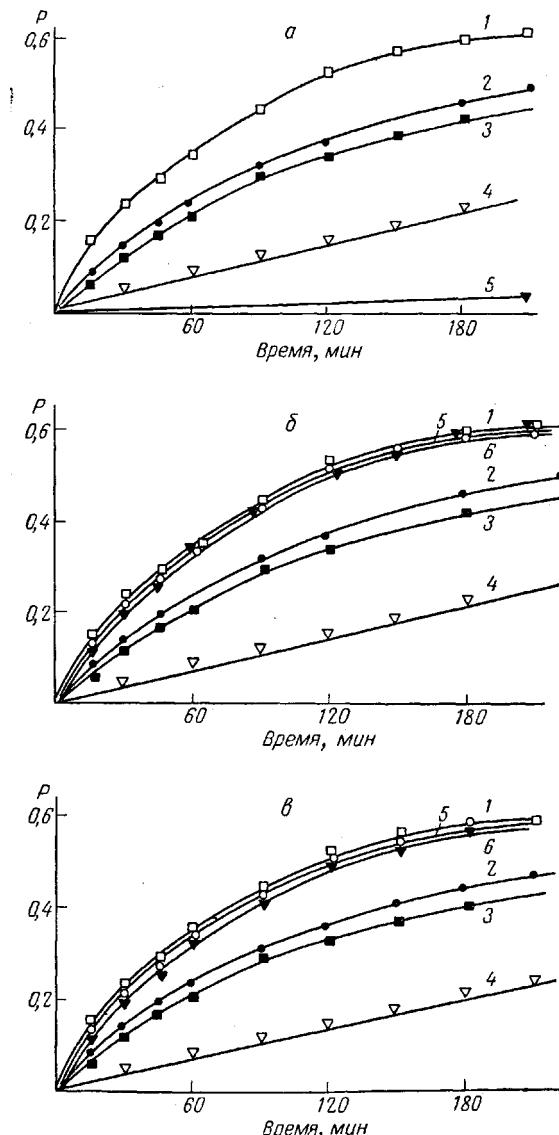


Рис. 2. Кинетические кривые, полученные для реакций ГМДЦ с некоторыми диаминами ароматического ряда в этилметилкетоне при 25°: а — без добавок; б — в присутствии 2,5% дигутилдихлоролова; в — в присутствии 5% триэтиламина.

Номер кривой соответствует реакции диамина, стоящего под этим номером в табл. 2. P — степень завершенности

в присутствии триэтиламина оно было наибольшим при 9% содержания последнего. Тетрабутилолово давало подобный же эффект при 2,5%. Скорость реакции в этих условиях не зависела от природы катализатора, а константа скорости K была равна 4,2.

Для достижения максимальной скорости при взаимодействии ГМДЦ с ДДС требовалось меньшие количества катализаторов, а именно 2,5% триэтиламина или 1% тетрабутилолова. Константа скорости K составляла 4,1.

Действие оловоорганических соединений и третичных аминов было изучено также при реакциях других ароматических диаминов с ГМДЦ.

Таблица 2

Константы скоростей реакций 1,6-гексаметилендиизоцианата с некоторыми диаминами ароматического ряда в присутствии добавок и без них
(Растворитель — метилэтилкетон; температура реакции 25°)

№ п. п.	Диамин	$k \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		
		без добавки	2,5% $\text{SnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	5% $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
1	4,4'-Диаминодифенилметан	4,15	4,15	4,15
2	N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	2,1	3,9	3,9
3	4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	1,34	1,34	1,34
4	N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	0,185	0,185	0,185
5	4,4'-Диаминодифенилсульфоксид	—	4,1	4,1
6	4,4'-Диаминодифенилсульфон	—	4,2	4,2

Полученные результаты, представленные на рис. 2, *a, б и в* и в табл. 2, показывают, что испытанные нами добавки эффективны лишь при взаимодействии малоактивных диаминов. Реакция же ДДФМ, протекающая с высокой скоростью ($K = 4,15$), не ускоряется, что по-видимому, связано с автокаталитическим характером процесса, обусловленным высокой активностью исходного диамина. Малую эффективность оловоорганических соединений и третичных аминов при реакции ДДТМ и его N,N'-диэтилзамещенного с ГМДЦ следует объяснить, по-видимому, пространственными затруднениями, возникающими при образовании промежуточного комплекса.

Выводы

1. Исследовано влияние третичных аминов, хлоридов, ацетатов, карбонатов металлов, а также оловоорганических соединений на реакцию 1,6-гексаметилендиизоцианата с ароматическими диаминами. Показано, что хлорное олово и некоторые органические соединения олова, так же как и алифатические третичные амины, ускоряют реакцию с участием малоактивных диаминов.

2. Показано, что скорость реакции диамина с дизоцианатом возрастает пропорционально увеличению количества катализатора до определенного предела и далее остается постоянной, что, по-видимому, определяется активностью промежуточного комплекса.

3. Испытанные катализаторы не оказали влияния на скорость реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с активными диаминами: 4,4'-диаминодифенилметаном и 4,4'-диаминодитолилметаном.

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

Поступила в редакцию
17 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., 6, 2127, 1964.
2. T. W. Baker, D. N. Bailey, J. Chem. Soc., 1957, 4649.
3. J. W. Britain, Industr. and Engng. Chem., Prod. Res. and Develop., 1, 130, 1958; Химия и технол. полимеров, 1962, № 4, 261.

STUDING OF THE REACTION OF AROMATIC DIAMINES WITH DIISOCYANATES. CATALISTS FOR THE REACTION. V

O. Ya. Fedotova, A. G. Grozdov, I. A. Rustinovskaya

Summary

The influence of different additives used at the polyurethane synthesis on the reaction of 1,6-hexamethylenediisocyanate with aromatic diamines; such as 4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N'-diethyl-4-4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diamin-3,3'-diphenylmethane, N,N'-diethyl-4,4'-diamin-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylsulphide, 4,4'-diaminodiphenylsulphoxide, 4,4'-diaminodiphenyldisulphide (I), 4,4'-diaminodiphenylsulphone (II) was studied. It was found that the compounds and tertiary amines are effective at the reactions with low active amines I and II. The reaction rate of the other tested aromatic diamines with 1,6-hexamethylenediisocyanate is little dependent on the presence of the additives.
