

УДК 678.66

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Н-ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ
ПОЛИМОЧЕВИН **О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, М. И. Штильман*

Ранее [1—2] нами были описаны методика синтеза и свойства ряда полимочевин. Исследование их показало, что некоторые из синтезированных полимеров обладают цennыми свойствами, легко перерабатываются и могут найти практическое применение. В этих работах были использованы N-алкилированные производные ароматических диаминов.

Представляло интерес выяснить, как ведут себя в реакции с дизоцианатами диамины, имеющие в качестве заместителя при атоме азота цианэтильный радикал, и сравнить свойства получаемых полимочевин с ранее изученными.

В качестве объектов были избраны: N,N'-ди-(β-цианэтил)-n-фенилендиамин, N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенил, N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил, N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, N,N'-ди-(β-цианэтил)-1,6-гексаметилендиамин и 1,6-гексаметилендизоцианат (ГМДЦ).

Реакцию проводили в диметилформамиде, растворяющем как исходные вещества, так и получаемые полимеры; наряду с этим диметилформамид в исследуемых условиях практически не реагирует с исходными веществами [3]. Получение полимеров и изучение некоторых кинетических закономерностей реакции ароматических дицианэтилированных диаминов с ГМДЦ проводили при 80—120° в связи с тем, что при более низких температурах взаимодействие указанных веществ практически не имеет места. Изучение реакции проводили определением содержания непрореагированного изоцианата во времени. На основании полученных данных были рассчитаны константы скорости реакции. Как было показано ранее, реакция дизоцианатов и диаминов различного строения протекает в соответствии с кинетическими уравнениями второго порядка [3—5]. Поэтому все расчеты проводили по известному уравнению второго порядка, которое для случая равенства начальных концентраций имеет вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{л.}$$

Необходимо отметить, что экспериментальные точки хорошо ложились на прямую в координатах $x / [a(a-x)] = f(\tau)$, чем подтверждалась правильность выбранного порядка. Отклонение от этой зависимости наблюдалось лишь спустя некоторое время после начала реакции (для разных диаминов — от 60 до 360 мин), соответствующее конечным этапам реакции,

* 4-е сообщение из серии «Синтез и превращения полиамидполинитрилов».

и могло быть объяснено протеканием при высоких температурах побочных процессов, например, реакцией вторичных амидных групп цепи с изоцианатными группами. Естественно, что при этом нарушалось равенство концентраций реагирующих веществ. Расчетов кинетических закономерностей для этих участков мы не производили.

Сравнения вычисленных констант скорости реакции и найденных степеней завершенности реакции позволили сделать выводы о сравнительной реакционной способности N,N' -дицианэтилированных ароматических диаминов (табл. 1).

Зависимость степени завершенности реакции для этих диаминов от времени реакции приведена на рис. 1.

Наибольшей реакционной способностью обладает дицианэтилированный *n*-фенилендиамин, что, вероятно, объясняется значительно меньшей величиной его молекулы по сравнению с другими применявшимися ароматическими диаминами, а следовательно, большей подвижностью, особенно в исследованвшейся вязкой реакционной среде. С другой стороны, обращает на себя внимание большая реакционная способность С-метилированных диаминов по сравнению с их незамещенными аналогами. Интересно, что в случае N -алкилированных диаминов ранее наблюдалась обратная зависимость [5]. Очевидно, в данном случае решающую роль играет показанная нами ранее пониженная реакционная способность цианэтилированных диаминов, определяемая наличием водородной связи между водородом аминогруппы и азотом цианэтильного заместителя [6]. При

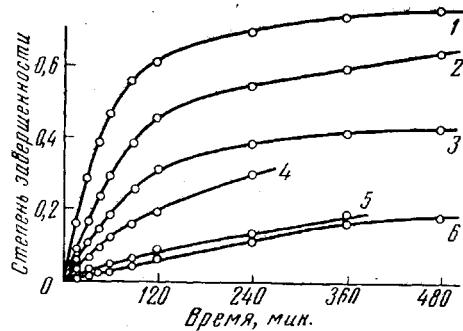


Рис. 1. Зависимость степени завершенности от времени реакции гексаметилендиизоцианата и: 1 — N,N' -ди-(β -цианэтил)-*n*-фенилендиамина при 120°, 2 — N,N' -ди-(β -цианэтил)-*n*-фенилендиамина при 100°, 3 — N,N' -ди-(β -цианэтил) — *n*-фенилендиамина при 80°, 4 — N,N' -ди-(β -цианэтил)-4,4'-диамино-3,3' - диметилдифенилметана при 100°, 5 — N,N' -ди-(β -цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана при 100°, 6 — N,N' -ди-(β -цианэтил) - 4,4' - диаминодифенила при 100°

Таблица 1
Сравнительная реакционная способность диаминов при 100°

Диамин	K , моль $^{-1} \times$ \times сек $^{-1} \cdot$ л	Степень завершенностии через 6 часов
N, N' -ди-(β -цианэтил)- <i>n</i> -фенилендиамин	0,00566	0,540 *
N, N' -ди-(β -цианэтил)-4,4'-диамино-дифенилметан	0,00067	0,125
N, N' -ди-(β -цианэтил)-4,4'-диаминодифенил	0,00060	1,122
N, N' -ди-(β -цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	0,00195	0,300

* K при 80° = 0,00307; K при 120° = 0,012.

в этом случае наличие *o*-заместителя аминогруппы затрудняет возникновение такой связи, с одной стороны, ослабляя протонодонорные свойства аминогруппы, с другой,— создавая определенные стерические препятствия возникновения этой связи. К сожалению, гелеобразование, даже в случае проведения реакции в диметилформамиде, не позволило провести воспроизведимых исследований реакции N,N' -ди-(β -цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенила с ГМДЦ.

Пониженная реакционная способность N-цианэтилированных ароматических диаминов, по сравнению с незамещенными и N-алкилированными диамина аналогичного строения, определяет их поведение в реакции с дизоцианатами. Даже для самого реакционноспособного из них — N,N'-(β-цианэтил)-n-фенилендиамина — энергия активации (*E*), вычисленная для интервала температур 80—120°, равна 8950 кал/моль, что превосходит энергию активации реакций других диаминов с дизоцианатами [3, 5].

В отличие от ароматических цианэтилированных диаминов, реакционная способность алифатических диаминов достаточно высока. Так, в случае N,N'-ди-(α-цианэтил)-1,6-гексаметилендиамина и ГМДЦ реакция протекает почти мгновенно на холду с выделением значительного количества тепла. Высокая скорость реакции и наличие экзотермического эффекта побудили нас использовать для изучения кинетических закономерностей метод, описанный нами ранее для подобных реакций [7]. В основе метода лежит измерение теплового эффекта реакции.

Количество тепла, выделяющегося при взаимодействии амина и дизоцианата, пропорционально степени завершенности реакции. Скорость выделения тепла пропорциональна скорости реакции. Таким образом, наблюдая зависимость количества выделяющегося тепла от времени реакции, можно было судить о ряде кинетических факторов. Тепловой эффект замеряли по повышению температуры в изохорическом термостате.

Предварительно было определено количество тепла, выделяющегося при взаимодействии 1 моля исходных веществ. Количество прореагировавших при этом аминных групп рассчитывали по их конечной и начальной концентрациям, определяемым титрованием соляной кислотой. Найденная таким путем степень завершенности реакции была равна 0,99. Выделившееся количество тепла, пропорциональное повышению температуры в изохорическом термостате и выражаемое в градусах Цельсия, составляло 18,0 град/моль.

Бвиду того, что максимальное повышение температуры при изучении кинетических закономерностей не должно превышать 2°, максимальная концентрация, принятая для исследования, была равна 0,1 моль/л.

Попытки применить для расчета уравнения первого, второго и третьего порядков не привели к положительным результатам, так как ни в одном из указанных случаев экспериментальные данные не соответствовали известным закономерностям.

Для определения порядка реакции мы воспользовались известным уравнением для времени половинного завершения реакции:

$$\tau_{1/2} = \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot K_n} \right] \cdot \frac{1}{a^{n-1}} .$$

Проводя реакцию при различных концентрациях ($a = 0,1; 0,05; 0,025$ моль/л) при 25° и строя зависимость $\lg \tau_{1/2}$ от $\lg a$, по тангенсу угла наклона прямой мы определили порядок реакции (*n*), оказавшийся равным 1,33. Это понижение порядка реакции по сравнению с теоретически ожидаемым может наблюдаться в случаях, когда одно из реагирующих веществ оказывает катализическое действие. В данном случае таким веществом является диамин.

Для вычисления энергии активации мы провели реакцию при трех температурах (5, 15 и 25°). На рис. 2 представлена зависимость степени завершенности реакции от времени. Величина энергии активации, как и следовало ожидать, оказалась относительно небольшой — 485 кал/моль. Константы скорости реакции равны для этих трех температур соответственно 0,67; 0,415; 0,225 моль⁻¹·сек⁻¹·л. Константы были вычислены для половинного времени реакции по приведенной выше формуле.

Полученные N-цианэтилированные полимочевины представляют собой бурые порошки (в случае ароматических диаминов), их бесцветные вязкие массы (в случае алифатических диаминов). Они хорошо растворимы в концентрированных кислотах, трикрезоле, в большинстве случаев — в диметилформамиде, и нерастворимы в спиртах, кетонах, ароматических

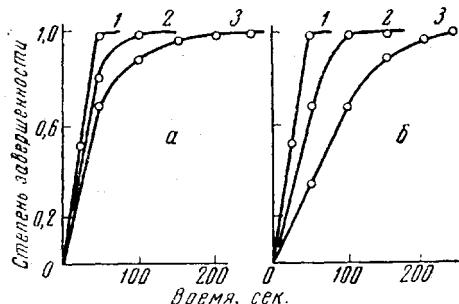


Рис. 2

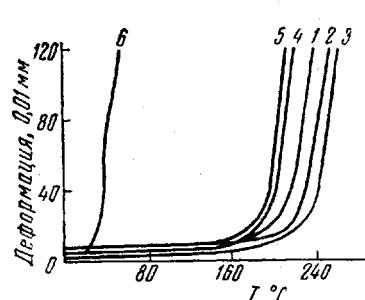


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции гексаметилендиизоцианата и N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметилендиамина от времени
а — концентрации: 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,025 моль/л (25°); б — температуры: 1 — 25°; 2 — 15°; 3 — 5° (концентрация — 0,1 моль/л)

Рис. 3. Термомеханические кривые полимочевин (обозначения те же, что в табл. 2)

и хлорированных углеводородах. Их основные свойства приведены в табл. 2. На рис. 3 представлены термомеханические кривые полимочевин.

Таблица 2

Свойства полимочевин

№ п.п.	Полимочевина из 1,6-гексаметилендиизоцианата и:	Выход, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в 85%-ной HCOOH	T. пл., °C
1	N, N'-ди-(β-цианэтил)-n-фенилендиамина	30,1	0,060	253
2	N, N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенилметана	14,7	0,041	263
3	N, N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенила	17,2	0,024	269
4	N, N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана	21,5	0,049	260
5	N, N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенила	19,8	0,090	257
6	N, N'-ди-(β-цианэтил)-4,6-гексаметилендиамина	98,7	0,310	—

Строение синтезированных полимочевин было подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии.

Сравнение свойств полученных N-цианэтилированных полимочевин с их N-алкилированными аналогами [1] показало, что введение цианэтильного заместителя повышает температуру плавления полимера и ухудшает его растворимость.

Экспериментальная часть

Реакцию ароматических дицианэтилированных диаминов в ГМДЦ проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Третье горло колбы использовали для отбора проб. Колбу помещали в термостат, в котором поддерживали температуру с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Раствор диамина помещали в колбу и при включенной мешалке термостатировали при температуре реакции. Затем микропипеткой в реакционную смесь вводили дизо-

цианат. Концентрация исходных веществ — 0,2 моль/л. По прошествии необходимого времени отбирали пробы по 5 мл. Пробу реакционного раствора переносили в колбу с притертой пробкой и заливали 20 мл 0,2 н. раствора диэтиламина. Смесь хорошо перемешивали и через час оттитровывали водной соляной кислотой на рН-метре ЛП-58. По данным титрования определяли текущую концентрацию дизоцианата.

Полученные полимочевины выделяли осаждением из диметилформамидного раствора метанолом. Выход составлял 15—30%.

При изучении кинетических закономерностей реакции N,N'-ди-(β-цианэтил)-1,6-гексаметилендиамина с ГМДЦ использовали ранее разработанную методику [8]. Реакцию проводили в изохорическом термостате, представляющем собой сосуд Дьюара, помещенный в кожух, в который подавали теплоноситель из ультратермостата. Изменение температуры после слияния диамина и дизоцианата отмечали при помощи самописца, подключенного через мост к термистору ТШ-2, помещенному в реакционную среду. Самописец был отградуирован в минутах и градусах Цельсия.

Для получения полимочевины из N,N'-ди-(β-цианэтил)-1,6-гексаметилендиамина и 1,6-гексаметилендиизоцианата 0,1 M растворы реагентовсливали в открытый стакан, помещенный в охлажденную баню, при перемешивании. Полимер выпадал в виде вязкого прозрачного слоя, который отделяли и высушивали в вакууме при 40°С.

Удельную вязкость полимочевин определяли вискозиметром Пинкевича. Термо-механические кривые снимали на консистометре Хеплера при нагрузке 1,5 кг/см². ИК-спектры с твердых растворов арилалифатических полимочевин в КBr и с пленки алифатической полимочевины снимали на спектрофотометре UR-10.

Выводы

1. Установлена пониженная реакционная способность дицианэтилированных диаминов ароматического ряда в реакции с дизоцианатами, причем показано, что эта реакция протекает по второму порядку.
2. Установлен дробный порядок реакции дицианэтилированного гексаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата, равный 1,33.
3. Описан ряд не известных ранее N-цианэтилированных полимочевин.

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

Поступила в редакцию
11 IV 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, М. А. Окунчикова, Л. В. Быкова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 1, 1685, 1959.
2. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, М. И. Штильман, Ж. прикл. химии, 33, 962, 1960.
3. И. Селепи, Диссертация, Моск. хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менделеева, Москва, 1962.
4. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
5. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 227, 1963.
6. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Ж. общей химии, 34, 181, 1964.
7. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., 6, 2127, 1964.

SYNTHESIS AND STUDY OF CYANETHYLATED POLYUREAS

O. Ya. Fedotova, A. G. Grozdov, M. I. Shtilman

Summary

It has been found that dicyanethylated aromatic diamines display a diminished reactivity towards hexamethylenediiothacyanate, the reaction being of the second order. Dicyanethylated hexamethylenediamine reacts with hexamethylenediisocyanate very energetically, the reaction order in this case being 1,33. A number of unknown cyanethylated polyureas has been described.