

УДК 541.64+678.664+678.674

**РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

*B. H. Соколов, L. Я. Раппопорт, И. Я. Поддубный,
Н. П. Анухтина*

Как известно, вода способна взаимодействовать с различными соединениями, содержащими изоцианатные группы, и в связи с этим играет важную роль в реакциях синтеза уретановых полимеров [1].

На основании изучения взаимодействия воды с моноизоцианатами была предложена схема этих реакций, согласно которой они протекают в две стадии: 1) образование амина и 2) взаимодействие полученного амина с изоцианатом, в результате чего образуется симметричная ди-N-замещенная мочевина. В действительности, взаимодействие воды с изоцианатами протекает, по-видимому, по значительно более сложной схеме, через образование ряда нестойких промежуточных продуктов [2, 3].

В случае несимметричных диизоцианатов, вода в первую очередь реагирует с наиболее реакционноспособными изоцианатными группами: так, например, при взаимодействии толуилен-2,4-диизоцианата (2,4-ТДЦ) с водой в реакции участвует изоцианатная группа, находящаяся в *n*-положении по отношению к метильной группе, в то время как менее активная *o*-NCO-группа при определенных условиях не вступает в реакцию. При этом образование электроположительной мочевинной группы еще более понижает реакционноспособность свободных изоцианатных групп [4, 5].

Протекание реакции воды с изоцианатами в значительной степени зависит от среды, в которой проводится реакция, и прежде всего от растворимости в ней компонентов [6]. Что касается реакций воды в процессе синтеза уретановых полимеров, то они изучены очень мало, и имеющиеся литературные данные относятся к пенополиуретанам.

Целью настоящей работы являлось изучение роли воды в реакциях, протекающих в процессе синтеза уретановых полимеров, получаемых на основе сложных полиэфиров и 2,4-ТДЦ. Исследование этих реакций проводили методом меченых атомов.

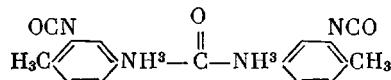
Экспериментальная часть

Исходные продукты. Сложный полиэфир — полидиэтиленадипинат — получен из адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при их молярном отношении 1 : 1,25. Содержание гидроксильных групп 1,75%; мол. вес — 1940 (по концевым группам); содержание карбоксильных групп 0,04%.

Толуилен-2,4-диизоцианата (2,4-ТДЦ) содержал 2,4-изомера не менее 98%.

Тривиевая вода (T_2O) обладала активностью 1 $\text{мкюри}/\text{мл}$ ($3,7 \cdot 10^7 \text{ имп}/\text{сек} \cdot \text{г}$).

Меченая диизоцианатдитолилмочевина (ДДТМ*) — 3,3'-диизоцианат-4,4'-диметилкарбанилид



получена из T_2O и 2,4-ТДЦ по известной методике [7]; т. пл. 177—178°; по литературным данным т. пл. 175—176°.

Методика анализа. Для измерения активности использовали газопроточны гелиевый пропорциональный счетчик с этиловым спиртом в качестве гасящей добавки. Измерительная система состояла из неперегружающегося усилителя с дискриминатором и пересчетного устройства с таймером ПП-8. Для измерений навеску образца (0,05—0,1 г) растворяли в 0,3 мл сухого диметилформамида. Фон счетчика составлял ~30 имп./мин.

Определение содержания изоцианатных групп в смеси проводили по модифицированной методике, описанной в [8]. По изменению содержания изоцианатных групп рассчитывали конверсию 2,4-ТДЦ за данный отрезок времени.

Синтез полиуретанов. Полиэфир сушили в течение 1 часа при 100—110° в вакууме. Затем вакуум отключали и при выбранной температуре опыта в систему вводили 2,4-ТДЦ и T_2O или 2,4-ТДЦ и ДДТМ*. Смешение компонентов производили в течение 30—180 мин. Молярное отношение полиэфир : 2,4-ТДЦ варьировалось в пределах от 1 : 1 до 1 : 1,6. Количество вводимой T_2O и ДДТМ* составляло 0,25—1% от веса полиэфира. Полиуретаны, полученные с введением T_2O , растворяли в этилацетате; раствор фильтровали и из него гелтаном высаживали полимер, который далее переосаждали из бензольного раствора и вновь из этилацетата. Полученный таким образом полимер отбирали в специальные кюветы и сушили в вакууме до постоянного веса, после чего определяли его активность.

Для полимеров, полученных с введением ДДТМ*, осуществляли аналогичные операции, но для растворения применяли систему растворителей бензол — этилацетат — бензол.

Взаимодействие полиэфира с ДДТМ*. Высущенный полиэфир смешивали с ДДТМ* в течение выбранного времени при 60—130°. Для очистки полимера от непреагировавшей ДДТМ* применяли систему бензол — этилацетат — бензол.

Результаты и их обсуждение

Была изучена реакция синтеза полидиэтиленадипинатуретанов из соответствующего сложного полиэфира и 2,4-ТДЦ в присутствии небольших количеств воды (до 2% от веса исходного полиэфира) при различной температуре и продолжительности реакции. Параллельно с определением

Таблица 1

Вхождение T_2O в полимер и конверсия 2,4-ТДЦ* при различных условиях

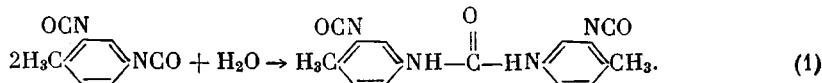
Молярное отношение (полиэфир + вода) : 2,4-ТДЦ 1 : 1 (А) и 1 : 1,4 (Б))

Время смешения, мин.	Температура смешения компонентов, °C									
	20°		60°		90°					
	вхождение T_2O в полимер, % от добавленного	конверсия 2,4-ТДЦ, %	вхождение T_2O в полимер, % от добавленного	конверсия 2,4-ТДЦ, %	вхождение T_2O в полимер, % от добавленного	конверсия 2,4-ТДЦ, %				
	A	B	A	B	A	B				
30	0	0	20	4,5	5	48	10	12	70	
60	2	3	50	7	10	75	12	14	95	
180	4	4,6	75	10	12,5	90	18	—	—	(90 мин.)

* Конверсию 2,4-ТДЦ определяли без введения воды в систему при молярном отношении Б.

активности полученных полимеров определяли конверсию 2,4-ТДЦ за те же промежутки времени. Полученные результаты приведены в табл. 1. Данные таблицы показывают, что скорость исчезновения свободных изоцианатных групп значительно превышает скорость связывания воды с полимером, особенно при низкой температуре. При этой температуре (20°) вода лишь в незначительной степени вступает в реакцию с полимером; в то же время конверсия 2,4-ТДЦ возрастает с увеличением количества вводимой в систему воды (рис. 1). По-видимому, вода взаимодействует не только с растущей цепью уретанового полимера (т. е. с концевыми NCO-группами), но и с мономерным 2,4-ТДЦ.

Результатом последней реакции, как указывалось ранее, является образование симметричной ди-N-замещенной мочевины (ДДТМ) по схеме:



Кроме того, возможно частичное образование и более высокомолекулярных продуктов реакции (полимочевин). Как было установлено, ДДТМ практически нерастворима при 20° в сложном полиэфире и низкомолекулярном полиуретане. Этим вероятно, и объясняется малое содержание связанной воды в полиуретане при низкой температуре: при 20° T₂O, реагируя с 2,4-ТДЦ, образует нераство-

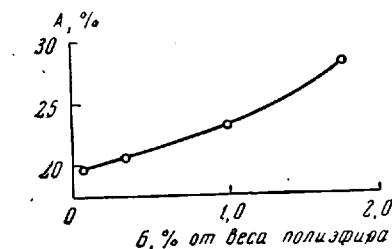


Рис. 1. Зависимость конверсии 2,4-ТДЦ (A) от количества вводимой в систему воды (B).

Смешение компонентов — 30 мин. при 20°. Молярное отношение (полиэфир + вода) : 2,4-ТДЦ = 1 : 1,4

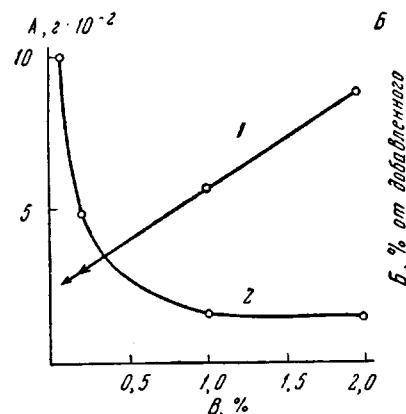


Рис. 2. Зависимость абсолютного (1) и относительного (2) количества T₂O, связывающейся с полимером, от ее содержания в исходной смеси.

A — Абсолютное количество T₂O. B — относительное количество T₂O. В — количество T₂O, вводимой в систему

римую в полиэфире ДДТМ* и практически не связывается с полимером. На низкую реакционную способность подобных мочевин, нерастворимых в данной среде, указывалось и ранее [5].

С повышением температуры возрастает скорость взаимодействия воды со всеми веществами, содержащими NCO-группы, в том числе и с полимером; в данном случае наблюдается прямая пропорциональность между общим количеством воды, вводимой в систему, и ее абсолютным количеством, вошедшем в полимер (рис. 2). При этом уменьшается относительная доля воды, вошедшей в полимерную цепь. Очевидно, образующаяся мочевина в этих условиях реагирует с полимером наряду с водой, взаимодействующей с растущей цепью.

Вхождение T₂O в полиуретан при смешении компонентов в течение 30 мин. при 60° и при молярном отношении (полиэфир + вода) : 2,4-ТДЦ равном 1 : 1,4 выражается следующими цифрами:

Количество T ₂ O, вводимой в систему, % от веса полиэфира	0,1	0,25	1,0	2,0
Вхождение T ₂ O в полимер, % от добавленного количества	25	12	5,5	4,2
Абсолютное количество T ₂ O, связавшееся с полимером, г/100 г полимера	2,5 · 10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻²	5,5 · 10 ⁻²	8,4 · 10 ⁻²

Некоторое искажение полученных результатов возможно вследствие изотопного обмена T₂O с подвижными атомами водорода реакционной системы. Однако специально поставленными опытами было установлено, что в данных условиях скорость изотопного обмена значительно ниже скорости химической реакции. С целью выяснения возможности взаимо-

действия ДДТМ с полимерной цепью, меченая мочевина вводилась в систему полиэфир - 2,4-ТДЦ в процессе синтеза полиуретана.

По активности полимера, обработанного, как указано выше, растворителями, определяли относительное количество мочевины, связавшейся с полимером. Результаты приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, ДДТМ* связывается с растущей полимерной цепью со значительно большей скоростью, чем вода (ср. с табл. 1).

Таблица 2

Вхождение ДДТМ * в полиуретан при различных условиях

(Количество вводимой ДДТМ * — 1% от веса полизэфира, молярное отношение полизэфир : 2,4-ТДЦ = 1 : 1,4)

Время смешения компонентов, мин.	Температура смешения, °С		
	60	100	130
вхождение ДДТМ * в полимер, % от введенного количества			
30	14	50	65
60	40	100	100
90	70	—	—

Таблица 3

Взаимодействие полизэфира с ДДТМ *

(Количество ДДТМ * — 1% от веса
полизэфира)

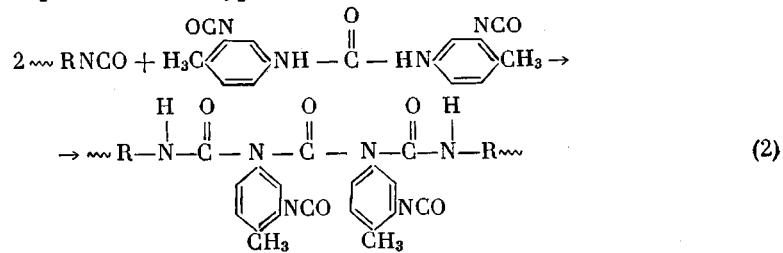
Время смещения компонентов, мин.	Температура, °C		
	60	100	130
конверсия, ДДТМ, %			
30	0	9	63
60	4	27	83
120	35	70	100

По-видимому, при умеренных и особенно низких температурах вода реагирует с полимером через стадию образования мочевины и скорость этой реакции определяет общую скорость входления воды в полимер. ДДТМ может взаимодействовать с полимерной цепью двояким образом: а) за счет реакции своих изоцианатных групп с гидроксильными группами, имеющимися в системе, и б) по мочевинным атомам водорода — за счет реакции с изоцианатными группами цепи.

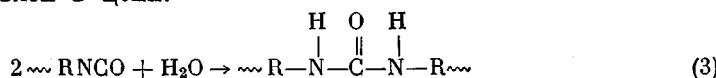
В табл. 3 приведены результаты изучения взаимодействия полидиэтиленадипината с ДДТМ*. Данные табл. 3 подтверждают реальность схемы (а). Однако скорость этой реакции значительно ниже скорости исчезновения ДДТМ* в процессе синтеза полиуретана. Кроме того, следует учесть, что в реальных условиях получения уретановых полимеров возможность взаимодействия изоцианатных групп мочевины с гидроксилами уменьшается вследствие быстрого исчезновения ОН-групп в результате основной реакции полиэфира с 2,4-ТДЦ (последний, как правило, берется в избытке (см. табл. 1)). Следовательно, более вероятно протекание реакции ДДТМ по схеме (б), особенно при умеренных температурах, что согласуется также с известными литературными данными [1, 3].

Таким образом, на основании полученных нами экспериментальных данных можно представить следующую схему реакций с участием воды, протекающих в процессе синтеза уретановых полимеров из сложных полиэфиров и 2,4-ТДЦ.

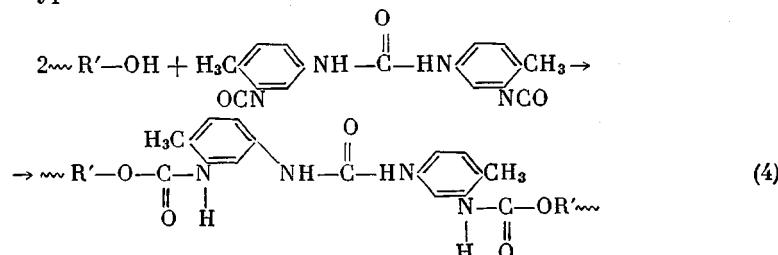
По-видимому, в первую очередь вода вступает в реакцию со свободным 2,4-ТДЦ, образуя ДДТМ (реакция (1)), которая со значительной скоростью реагирует с концевыми изоцианатными группами растущей цепи полиуретана с образованием биуретовых связей в полимере:



Наряду с реакциями (1) и (2) вода может реагировать также непосредственно со свободными изоцианатными группами полиуретана, образуя мочевинные связи в цепи:



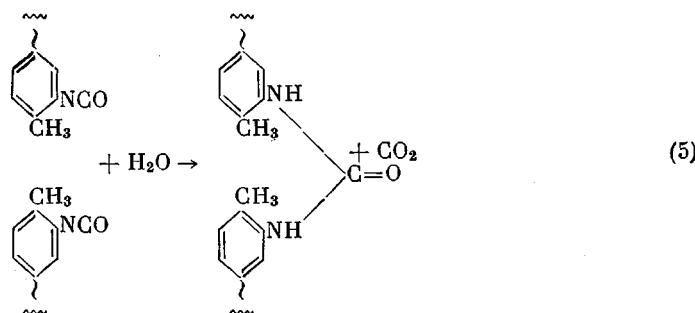
И наконец, ДДТМ реагирует с OH-группами, имеющимися в системе, с образованием уретановых связей:



Реакции (3) и (4) протекают с меньшими скоростями, чем (1) и (2). Однако следует отметить, что наибольшее различие в скоростях этих реакций имеет место, по-видимому, при низких и умеренных температурах.

Предлагаемые схемы вхождения воды в основную цепь полиуретана хорошо согласуются с наблюдаемыми изменениями некоторых свойств этих полимеров в процессе их хранения в контакте с атмосферной влагой. Как известно, полиуретаны, полученные с избытком дизоцианата (без применения трифункционального спивающего агента), при хранении на воздухе постепенно теряют растворимость и превращаются в резиноподобные продукты [9]. В отсутствие влаги такие полимеры изменяются незначительно.

В случае спшивания цепей только по концевым изоцианатным группам (за счет влаги воздуха) не происходило бы образования трехмерной вулканизационной сетки. Очевидно, при хранении полиуретанов на воздухе атмосферная влага взаимодействует с боковыми изоцианатными группами (реакция (2)), что приводит к образованию трехмерной сетки через мочевинные мостики:



Таким образом, с возрастанием содержания воды в исходном полизифире, вообще говоря, увеличивается возможность образования дополнительных точек разветвления в цепи полимера и соответственно его стабильность при хранении на воздухе. Необходимо отметить, что установленные нами закономерности в значительной мере обусловлены различной реакционной способностью NCO-групп 2,4-ТДЦ. Очевидно, в случае применения симметричных дизоцианатов, например, 2,6-ТДЦ, возрастает роль реакции (4).

Выходы

1. На модельных системах методом меченых атомов изучены реакции воды в процессе синтеза полиуретанов из сложных полиэфиров и 2,4-ТДЦ.

2. Показано, что вода в первую очередь реагирует с мономерным 2,4-ТДЦ (при определенных условиях) с образованием замещенной мочевины. Далее, NH-группы последней взаимодействуют с NCO-группами полимерной цепи, что приводит к образованию биуретовых связей и появлению свободных изоцианатных групп в боковых цепях.

3. Предложен механизм образования трехмерной сетки при хранении полиуретанов на воздухе, что позволяет в значительной степени объяснить причину нестабильности этих полимеров.

Научно-исследовательский
институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
16 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Saunders, K. C. Frish, Polyurethanes, Chemistry and Technology. Part I, N. Y., 1962.
2. C. A. Naegeli, L. C. Tyabji, F. Litman, Helv. chim. acta, 21, 1100, 1938.
3. G. Shkarenko, G. Gmitter, E. Grubber, Industr. and Engng. Chem., 52, 605, 1960.
4. H. H. Abernathy, Rubber World, 131, 765, 1955.
5. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. Chem. Educ., 34, 158, 1957.
6. J. H. Saunders, R. I. Slocum, Chem. Revs., 43, 203, 1948.
7. И. Л. Хмельницкая, Ж. общ. химии, 30, 581, 1960.
8. S. Siggia, Analyt. Chem., 20, 1084, 1948.
9. B. Cinader, E. Bobalek, J. Appl. Polymer Sci., 6, 19, 32, 1962.

THE ROLE OF WATER IN THE SYNTHESIS OF URETHANE POLYMERS ON THE BASIS OF POLYESTERS

V. N. Sokolov, L. Ya. Rapoport, I. Ya. Poddubnyi, N. P. Apukhtina

Summary

The reaction of water in the synthesis of polyurethanes from polyesters and toluylene-2,4-diisocyanate has been investigated on model systems with the aid of labeled atoms. It has been shown that water can become attached to the polymer chain through the intermediate stage of formation of symmetric di-N-substituted urea.