

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1966

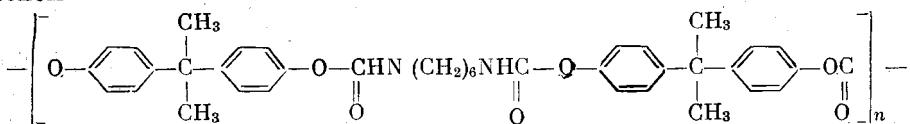
УДК 678.01.53+678.664+678.674

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНКАРБОНАТА
НА ОСНОВЕ 4-[2-(4-ОКСИФЕНИЛ)ИЗОПРОПИЛ]-
ФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ГЕКСАМЕТИЛЕНДИКАРБАМИНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ФОСГЕНА**

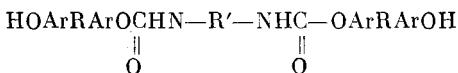
**O. B. Смирнова, Г. С. Колесников, В. А. Власова,
Р. К. Надир**

Синтез полиуретанкарбонатов представляет несомненный интерес, так как может привести к получению продуктов с новыми свойствами по сравнению с гомополимерами.

Литературные данные о синтезе и свойствах полиуретанкарбонатов ограничиваются в настоящее время лишь немногими патентными описаниями, а экспериментальные исследования единичны. Несколько патентов описывают получение пластичных и твердых пеноматериалов на основе алифатических поликарбонатов и ароматических диизоцианатов и диаминов [1, 2], и только в работе Фолди и Кэмпбелла [3] описывается многостадийный метод получения полиуретанкарбонатов с элементарным звеном



на основе ароматического поликарбоната и алифатического диамина и указывается на возможность получения стойких к щелочному гидролизу эластичных пленочных материалов. В работе исследуется возможность синтеза и свойства полиуретанкарбоната (ПКУ) на основе нового уретан-содержащего диоксисоединения общей формулы

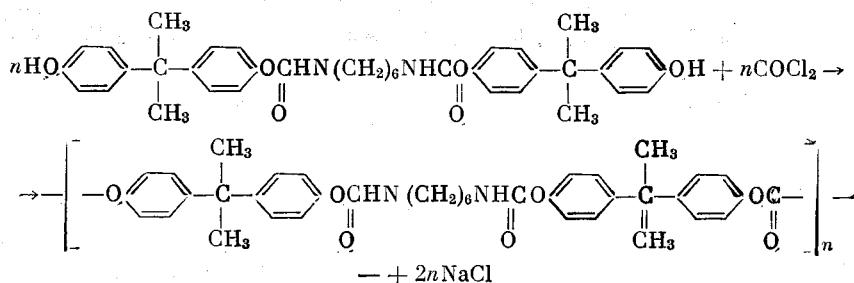


и дихлорангидрида угольной кислоты методом межфазной поликонденсации в сусpenзии.

Следует отметить, что метод межфазной поликонденсации с использованием водно-щелочного раствора диоксисоединения оказался непригодным для синтеза ПКУ, так как уретансодержащие диоксисоединения только набухают в щелочи.

Обзор литературы за последнее время указывает на возможность получения поликарбонатов высокого молекулярного веса межфазным эмульсионным методом, преимущества которого заключаются в сокращении реакционного времени до 20% [4].

Данная работа посвящена исследованию некоторых закономерностей межфазной суспензионной поликонденсации 4-[2-(4-оксифенил)изопропил]фенилового эфира гексаметилендикарбаминовой кислоты и фосгена. В основе синтеза лежит реакция:



Экспериментальная часть

4-[2-(4-Оксифенил)изопропил]фениловый эфир гексаметилендикарбаминовой кислоты (уретан А). Синтез уретана А, полученного нами впервые, заключался во взаимодействии диана и свежеперегнанного гексаметилендиизоцианата при соотношении 2,5 : 1 в хлорбензоле при 90—100° с использованием в качестве катализатора дихлордибутилолова. Выход продукта с т. пл. 71—73° после перекристаллизации из метанола составлял 70—80% от теоретич.

Найдено, %: С 73,20; Н 7,30; N 4,37; OH 5,60; мол. вес 640 (эбульсионно-микроскопически в ацетоне).
 $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 73,08; Н 7,08; N 4,50; OH 5,45; мол. вес. 624.

Полиуретанкарбонат. Реакцию проводили в обычной поликонденсационной пробирке с винтовой мешалкой, обеспечивающей скорость перемешивания до 4000 об./мин., при 5—10°. В качестве катализатора был использован триэтиламин. Суспензия была получена при сильном перемешивании уретана А, набухшего в растворе едкого натра. Фосген применяли в виде раствора в метиленхлориде. Продолжительность реакции — 1 час. После окончания реакции неизрасходованный едкий натр нейтрализовали 10%-ной соляной кислотой. Метиленхлорид удаляли из реакционной массы перегонкой с паром. Полученный продукт очищали от непрореагировавшего мономера и низкомолекулярной фракции переосаждением из раствора в диметилформамиде метанолом и сушили в вакууме (1—2 мм) при 60—70°.

Обсуждение результатов

При изучении некоторых закономерностей межфазной поликонденсации в суспензии нами были исследованы зависимости выхода и молекулярного веса полиуретанкарбоната от концентрации исходных компонентов, избытка щелочи и фосгена, действия эмульгаторов и многократности фосгенирования.

Данные, характеризующие зависимость выхода и молекулярного веса, определяемого по изменению значений приведенной вязкости $[\eta]$ в смеси тетрахлорэтана и фенола, от концентрации исходных компонентов, представлены на рис. 1, а. Интервал концентраций исходных реагентов изменился от 0,1 до 0,7 моль/л*. Было установлено, что наибольшее значение приведенной вязкости (0,42) и наибольший выход полимера (40%) достигаются при концентрации исходных веществ, равной 0,4 моль/л. Известно, что значения оптимальной концентраций реагирующих компонентов чаще всего устанавливаются экспериментальным путем, так как с измене-

* Количество едкого натра равнялось теоретически необходимому для нейтрализации хлористого водорода, выделяющегося в процессе реакции.

нием концентрации меняется скорость диффузий в межфазной системе, увеличивается количество образующегося полимера относительно единицы объема жидкой фазы, изменяется концентрация щелочи. Поэтому все дальнейшие исследования проводили при концентрации исходных веществ 0,4 моль/л.

Зависимость приведенной вязкости и выхода полимера от избытка фосгена представлена на рис. 1, б. Изучение влияния избытка уретана А на

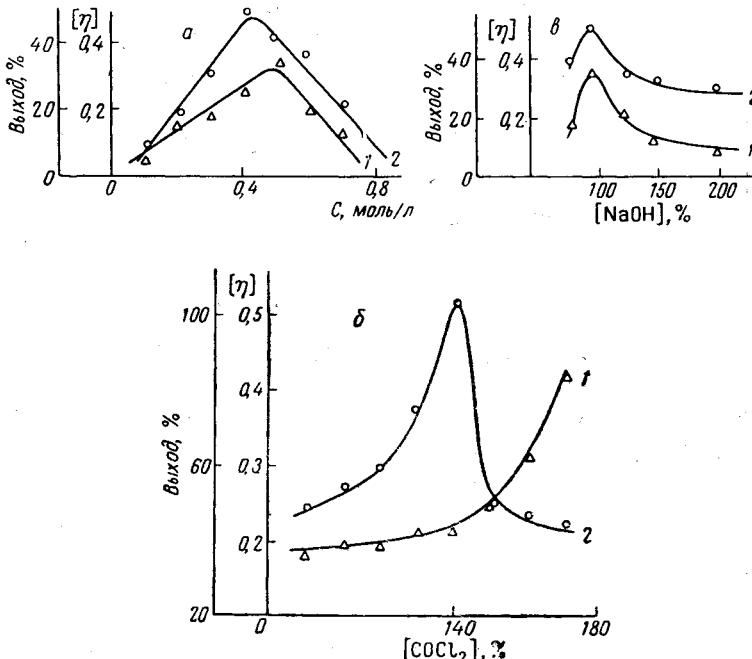


Рис. 1. Зависимость выхода и приведенной вязкости ПКУ от концентрации: а — исходных компонентов; б — фосгена; в — щелочи:
1 — Выход; 2 — $[\eta]$ в смеси тетрахлорэтана и фенола (60 : 40) при 20°

процесс поликонденсации не представляло интереса, так как влекло за собой необходимость увеличения количества едкого натра в реакционной системе, который оказывает самостоятельное влияние на процесс поликонденсации. Основываясь на литературных данных, эта серия опытов была проведена с использованием 50 %-ного избытка NaOH от теоретически необходимого. Изменение количества фосгена производилось при постоянстве объемов реагирующих веществ.

Из рис. 1, б видно, что наибольшее значение $[\eta]$ и сравнительно хороший выход достигаются при концентрации фосгена, равной 140 % от теоретически необходимого. Избыток фосгена, превышающий 40 %, приводит, по-видимому, к накоплению значительного количества макромолекулярных цепей с концевыми хлорформиатными группами, в результате чего прекращается дальнейший рост макроцепи. Это подтверждается уменьшением значений $[\eta]$ в 2 раза при увеличении избытка фосгена с 40 до 70 %. Интересно отметить, что кривая выхода не имеет максимума при исследовании влияния избытка фосгена в указанных пределах и обнаруживает тенденцию постоянного роста. Это дает возможность предположить, что с увеличением избытка фосгена нарастает доля мономера, вступившего в реакцию поликонденсации.

Неожиданные результаты получены при исследовании влияния избытка щелочи. В литературе указывается, что наибольшие значения выхода и молекулярного веса поликарбонатов получаются при использовании щелочи в количестве 120—175 % от теоретически необходимого [5].

Щелочь необходима в реакции для перевода диоксидифенилалкана в форму более реакционноспособного дифенолята и для связывания выделяющегося в процессе поликонденсации хлористого водорода. Необходимость применения избытка щелочи объясняется частичным расходованием ее на побочную реакцию гидролиза фосгена. Величина избытка определяется свойствами исходных диоксидифенилалканов и образующихся олигомеров поликарбонатов.

Таблица 1
Влияние эмульгаторов на выход и $[\eta]$
полиуретанкарбоната

Эмульгатор	Выход, %	$[\eta]$, дЛ/г
Без эмульгатора	30	0,68
ОП-7	25	0,52
Трилон 5	10	0,32
Выравниватель А	8	0,25

Примечание: Концентрация мономера 0,4 моль/л; избыток фосгена 40%; количество NaOH 100%.

Таблица 2
Зависимость выхода и $[\eta]$ полиуретан-карбоната от способа проведения реакции

Способ проведения реакции	Выход, %	$[\eta]$, дЛ/г
Суспензионный	30	0,69
Эмульсионный (рассыпатель макроциклический)	30	0,26
Эмульсионный (рассыпатель — тетрахлорэтан)	10	0,14

Данные, характеризующие влияние избытка щелочи (в пределе от 25 до 100% от теории) на поликонденсацию уретана А, представлены на рис. 1, в. Опыты данной серии проводили при эквимолекулярном соотношении реагентов и концентрации исходных компонентов 0,4 моль/л.

Было найдено, что любой избыток щелочи, по сравнению с теоретически необходимым количеством, резко понижает выход и значение $[\eta]$ ПКУ. Так, при использовании 25%-ного избытка щелочи значение $[\eta]$ уменьшается на 40%, а выход на 30%. Очевидно, в условиях суспензионной поликонденсации уже небольшой избыток щелочи приводит к тому, что скорость гидролиза фосгена становится соизмеримой со скоростью взаимодействия фосгена с дифенолятом, и фосген легче подвергается гидролизу на границе раздела фаз, чем вступает во взаимодействие с свободными концевыми фенолятными группами непрореагировавшего мономера, концентрация которых во всем объеме реакции уменьшается. Кроме того, избыток щелочи может подвергать гидролизу концевые хлороформиатные группы макроцепи, превращая их в однотипные нереакционноспособные кислотные группы — O—COOH.

Для подтверждения данных о влиянии избытка щелочи в процессе суспензионной поликонденсации была проведена серия опытов при избытке фосгена в 40% от теоретического. Действительно, использование строго теоретического количества щелочи дает возможность получить ПКУ с наибольшим значением $[\eta]$, равным 0,68.

Приведенные результаты полностью подтверждают сказанное выше:

Концентрация NaOH, % от теории	80	100	150
Выход ПКУ, %	23	30	43
$[\eta]$	0,60	0,68	0,54

Применение наиболее эффективных эмульгаторов, используемых для синтеза поликарбонатов, не дало возможности увеличить выход и молекулярный вес ПКУ. Данные этой серии опытов представлены в табл. 1.

Нами была опробована возможность синтеза ПКУ с предварительным получением эмульсии.

Применение эмульсии должно было привести к увеличению поверхности соприкосновения дифенолята с фосгеном, а следовательно, к росту молекулярного веса и выхода полимера. Эмульсии получали при разство-

рении уретана А в метиленхлориде или тетрахлорэтане, после чего при сильном перемешивании добавляли раствор щелочи; в образовавшуюся эмульсию вводили катализатор и раствор фосгена в метиленхлориде. В указанных опытах брали найденные и приведенные выше оптимальные концентрации фосгена и щелочи (140 и 100% соответственно). Полученные результаты, сведенные в табл. 2, показывают, что предварительное получение эмульсии не является эффективным.

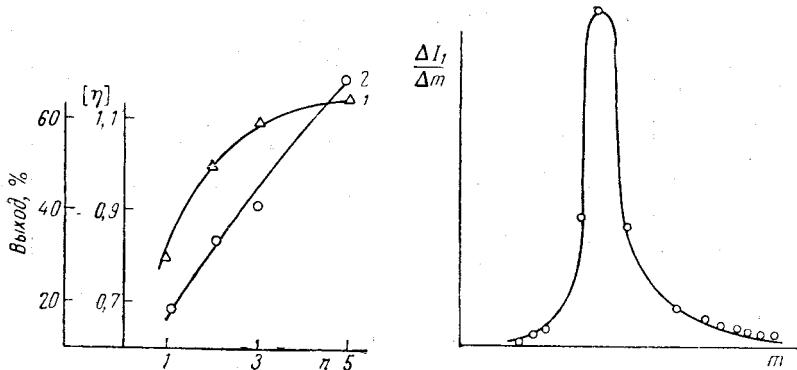


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода и $[\eta]$ ПКУ от кратности фосгенирования (n): 1 — выход; 2 — $[\eta]$

Рис. 3. Дифференциальная кривая молекулярновесового распределения ПКУ

С целью выяснения влияния многократности фосгенирования на рост молекулярного веса и выход ПКУ была проведена серия опытов при оптимальных концентрациях фосгена и щелочи (140 и 100%); результаты приведены на рис. 2.

Из полученных данных видно, что с увеличением циклов фосгенирования увеличиваются выход и $[\eta]$. При изучении этой зависимости мы ограничились пятикратным фосгенированием; контроль за ходом реакции осуществляли по изменению pH среды. После двух- или трехкратного фосгенирования pH среда была в пределах 7—8, после пятикратного фосгенирования — 6—7. Дальнейшее повторение фосгенирования не представляло интереса, поскольку из литературы [5] известно, что приведение межфазной поликонденсации при pH среды, меньшей 7—8, приводит к резкому понижению молекулярного веса и выхода полимера. Методика проведения многократного фосгенирования сводилась к последовательному добавлению (через час) в реакционную систему приведенных выше количеств щелочи, катализатора и фосгена. Порядок дальнейших операций оставался аналогичным. В результате проведенных исследований удалось добиться увеличения значения $[\eta]$ и выхода ПКУ в 2 раза после пятикратного фосгенирования.

Таким образом, был получен ПКУ с $[\eta]$ 1,20 и выходом 65% и определены некоторые его физико-химические свойства.

Найдено, %: С 71,20; Н 6,40; N 4,30.
 $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 71,5; Н 6,38; N 4,15.

Изучение полидисперсности ПКУ с $[\eta]$ 1,2 проводили методом турбидиметрического титрования на фотоколориметре ФЭК-М при $20 \pm 0,1^\circ$. В качестве растворителя применяли диметилформамид, в качестве осадителя — метанол; исследуемый раствор имел концентрацию 0,05 %. На основании полученных данных были построены интегральная и дифференциальная кривые молекулярновесового распределения. Дифференциальная кривая представлена на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что ПКУ имеет нормальную дифференциальную кривую распределения по молекулярному весу с одним ярко выраженным максимумом и обладает незначительной полидисперсностью.

Термомеханическое исследование было проведено на приборе Цетлина. Термомеханическая кривая, представленная на рис. 4, позволяет сделать вывод, что ПКУ обладает значительной жесткостью, характерной для гомополикарбонатов. Очевидно, в силу недостаточно большого молекулярного

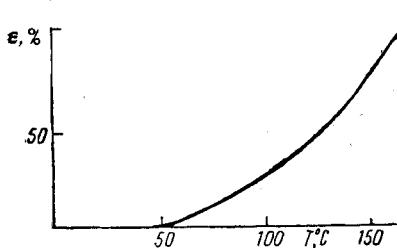


Рис. 4. Термомеханическая кривая ПКУ

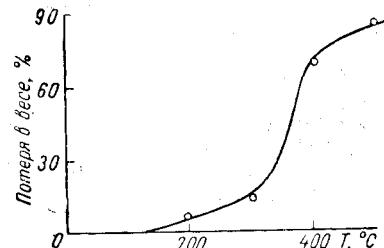


Рис. 5. Термостабильность ПКУ

веса и сильных водородных межмолекулярных связей макромолекулы не обладают той гибкостью цепей, которая привела бы к появлению участка высокояластического состояния. Указанные причины затрудняют получение пленочных материалов на основе ПКУ.

Температура стеклования ПКУ, определенная из термомеханической кривой, равна 50°, а температура текучести, зафиксированная при 90%-ной деформации образца, составляет 170°, что соответствует температуре плавления образца в капилляре, равной 180°.

Данные о термостабильности образца представлены на рис. 5. Термостабильность фиксировали по изменению веса образца при нагревании его со скоростью 5 град/мин. Термостабильность ПКУ равна ~200° (потеря веса образца при 200° составляет 6,1%).

Из полученного порошкообразного ПКУ были спрессованы таблетки при 200° и 50 кГ/см² и были определены химические свойства ПКУ.

Изучение растворимости ПКУ показало, что, в отличие от поликарбоната из диана, полученный продукт стоек к ацетону, спиртам (метанолу и др.), набухает в хлорированных углеводородах (метиленхлорид, хлорбензол и др.) и пиридине и растворяется лишь в диметилформамиде, три-крезоле и смеси тетрахлорэтан — фенол. Прессованные таблетки из ПКУ отличаются устойчивостью к действию разбавленных (азотной, серной, соляной) и концентрированных (азотной и соляной) кислот. В концентрированной серной кислоте образцы разрушались. Полученный ПКУ был значительно более стоек к действию щелочи по сравнению с поликарбонатом на основе диана. Так, испытания, проведенные для образцов ПКУ и поликарбоната на основе диана при кипячении в 10%-ном NaOH в течение 24 час. показали, что образец из ПКУ теряет в этих условиях до 45% веса, причем значение $[\eta]$ не изменяется; в то же время образец поликарбоната из диана в указанных условиях подвергается полной деструкции.

На основании полученных данных можно ожидать, что получение более высокомолекулярного ПКУ позволит получить устойчивые к щелочному гидролизу изделия и эластичные пленочные материалы.

Выводы

1. Изучены некоторые закономерности межфазной суспензионной поликонденсации уретанодержащего диоксидифенилалкана и фосгена.

2. Установлено, что при синтезе полиуретанкарбоната оптимальными

условиями являются концентрация исходных веществ 0,4 моль/л и избыток фосгена в 40% от теоретического.

3. После пятикратного фосгенирования получен полиуретанкарбонат с $[\eta]$ 1,2 и выходом 65% и определены его физико-химические свойства.

4. Отмечена повышенная стойкость полиуретанкарбоната к щелочному гидролизу и к действию органических растворителей.

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

Поступила в редакцию
4 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 837 895, 1960.
2. Пат. ФРГ 1 022 790, 1958; Chem. Abstr., 54, 13712, 1960.
3. V. S. Foldi, T. W. Campbell, J. Polymer Sci., 56, 1, 1962.
4. Англ. пат. 922 754, 1963; Chem. Abstr., 59, 782, 1963.
5. Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1964.

SYNTHESIS AND STUDYING OF PROPERTIES OF POLYURETHANE CARBONATE BASED ON 4-[2-(4-OXYPHENYL)-ISOPROPYL]-PHENYL ESTER OF HEXAMETHYLENEDICARBAMINE ACID AND PHOSGENE

O. V. Smirnova, H. S. Kolesnikov, V. A. Vlasova, R. K. Nadir

S u m m a r y

The main features of interphase suspension polycondensation of urethanecontaining dioxydiphenylalkane with phosgen were studied. It was found that the optimum conditions for polyurethanecarbonate (PUK) synthesis were initial reagents concentrations of 0.4 mol/l and phosgen excess of 40% above theoretical amount. After five times phosgenation PUK with reduced viscosity 1.2 and 65% yield was obtained. The PUK physicochemical properties were studied. PUK is highly resistant against alkalies and organic solvents action.