

УДК 66.095.26:678.66-13

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ИЗОЦИАНАТОВ С ХЛОРАЛЕМ

Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спириг, Р. И. Дрягилева

В последние годы рядом авторов [1—7] изучалась полимеризация изоцианатов в присутствии анионных инициаторов. Различными методами было установлено, что в этих условиях полимеризация происходит с раскрытием C=N-связи и ведет к образованию полиамидов структуры найлон-1:



Характерной особенностью полиизоцианатов является их малая термостабильность, связанная с деполимеризацией при повышенных температурах, и высокая жесткость цепей, ведущая к аномально высокой вязкости и плохой растворимости, что, по-видимому, связано с наличием сопряжения по всей цепи макромолекул [8—10].

Таблица 1

Условия сополимеризации

Спыт, №	Изоцианат, мольное соотношение изоцианат : хлораль	Растворитель	Катализатор	Температура полимеризации, °C	Температура разложения, °C	Выход, %
4	ФИ, 1 : 1	ТГФ	На-нафталин	-78	220	52
11	ФИ, 1 : 1	ДМФА	NaCN	-58	210	63
12	ФИ, 3 : 1	ДМФА	NaCN	-58	200	26,1
13	ФИ, 1 : 3	ДМФА	NaCN	-70	250	17,6
16	ФИ, 1 : 1	ТГФ	Флуоренил Na	-60	240	15,2
71	ФИ, 1 : 9	ТГФ	LiC ₄ H ₉	-78	203	8,2
73	ФИ, 10 : 1	ТГФ	LiC ₄ H ₉	-78		10,6
74	ФИ, 1 : 2	ТГФ	LiC ₄ H ₉	-95	234	94,0
56	ФИ, 2 : 1	ТГФ	LiC ₄ H ₉	-78		29,2
23	n-МФИ, 1 : 1	ДМФА	Флуоренил Na	-70	170	7,5
29	МФИ, 1 : 1,5	ТГФ	То же	-70	134	2,5
30	МФИ, 1 : 3	ТГФ	»	-70	185	4,8
28	МФИ, 1 : 4	ТГФ	»	-50	203	17,5
42	МФИ, 2,5 : 1	ТГФ	LiC ₄ H ₉	-78		13,6
60	m-НФИ, 1 : 1	ТГФ	LiC ₄ H ₉	20	205	48,1
62	n-ТИ, 1 : 1,5	ТГФ	LiC ₄ H ₉	60	191	52,3

Сополимеризация изоцианатов изучена сравнительно мало. В недавно вышедшей работе японских исследователей описана анионная сополимеризация фенил- и этилизоцианатов с ацетальдегидом [11]. Кроме того, имеются патентные данные о сополимеризации изоцианатов с винильными мономерами [12].

Фурукава с сотр. [13] описал катионную сополимеризацию фенилизоцианата с окисью этилена и впервые обнаружил, что в этих условиях изоцианатная группа сополимеризовалась путем раскрытия связи С=О, что вело к образованию звеньев изоцианата в сополимере следующей структуры:



Ранее нами сообщалось [14, 15] об анионной сополимеризации фенилизоцианата с хлоралем. В настоящем исследовании приводятся данные о сополимеризации хлорала с фенил-(ФИ), *n*-метоксифенил-(МФИ), *n*-то-

Т а б л и ц а 2

Выход и состав нерастворимых фракций

Опыт, №	Содержание, %		Соотношение изоцианат : : хлораль в исходной сме- си
	нераствори- мой фракции	звеньев хло- рала	
16	27,6	93,5	1 : 1
28	79,5	88,5	1 : 4
30	50,3	88,2	1 : 3
42	34,5	85,1	2 : 1

лил-(ТИ) и *m*-нитрофенилизоцианатами (НФИ), а также некоторые свойства полученных сополимеров.

Сополимеризацию проводили при иницировании бутиллитием, натрий-нафталином, флуоренилом натрия в среде тетрагидрофурана (ТГФ) и цианистым натрием в среде диметилформамида (ДМФА). Состав сополимеров определяли по данным элементарного анализа на хлор и азот. В табл. 1 приведены условия сополимеризации.

Следует отметить, что течение сополимеризации в ТГФ зависит от способа смешения реагентов. При введении катализатора в раствор мономера происходит быстрое образование нерастворимого полимера, частично бло-

Т а б л и ц а 3

Состав растворимых фракций

Опыт, №	Изоцианат	Мольное соотношение изоцианат : хлораль в исходной смеси	Состав сополимеров, %			
			N по анализу	Cl по анализу	изоцианата в полимере	хлорала в полимере
4	ФИ	1:1	3,7	48,0	31,5	67,1
12	ФИ	3:1	5,0	44,5	42,5	61,6
73	ФИ	10:1	5,6	27,97	59,7	39,1
13	ФИ	1:3	4,0	54,26	34	74,5
71	ФИ	1:9	2,1	60,9	21	80
56	ФИ	2:1	3,7	47,7	32,3	65,3
74	ФИ	1:2	4,0	50,5	34	69,6
23	МФИ	1:1	3,4	49,1	36,0	68,6
28	МФИ	1:1	2,8	55,1	29,8	76
30	МФИ	1:3	3,7	45,7	39	63
42	МФИ	2,5:1	3,8	48,0	40	66
60	НФИ	1:1	6,8	36,9	40	51
62	ТИ	1:1,5	3,8	43,1	36,1	59,5

кирующего катализатор, что понижает выход. В случае же введения смеси мономеров в раствор катализатора, что технически осуществляется сложнее, чем в первом случае, полимеризация проходит по всему объему и с высоким выходом, как это видно из результатов опыта № 74, проведенного этим способом.

В табл. 2 приводится состав и содержание нерастворимых фракций по отношению к общему выходу в нескольких характерных опытах.

Как видно из табл. 2, количество нерастворимой фракции возрастает с увеличением содержания хлорала в исходной смеси; эта фракция сильно обогащена хлоралем.

Образование нерастворимых фракций связано с локальным действием больших концентраций инициатора, образующихся в начальный момент при смешении реагентов. Нами изучались растворимые фракции, и для расчета констант сополимеризации выбирались те опыты, где выход нерастворимых фракций был достаточно мал и не изменял состав исходной смеси мономеров.

Молекулярные веса растворимых полимеров, измеренные методом эбуллиоскопии, колеблются в пределах 6000—8000.

В табл. 3 приведены составы растворимых фракций сополимеров.

Из данных табл. 3 следует*, что состав сополимеров слабо зависит от состава исходной смеси и природы заместителя в изоцианате. Подобное явление в случае ионной полимеризации можно объяснить только при допущении значительного влияния стерических факторов на реакционность мономеров и соответствующих анионов. В предыдущей работе [14, 15] нами было сделано предположение, что преимущественное вхождение в цепь хлорала, менее активного чем ФИ, обуславливается стерическим влиянием заместителей С=N-группы. Действительно, приведенные на рис. 1 ИК-спектры гомополимеров изоцианатов и хлорала**, а также их сополимеров, однозначно указывают на отсутствие в последних полос поглощения, характерных для блоков изоцианатов: для всех сополимеров наблюдается сдвиг полосы карбонильной группы от $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, характерной для структуры замещенной мочевины [16]



в область $1760\text{—}1780 \text{ см}^{-1}$, характерной для карбонильной группы уретанов; кроме того, в сополимерах исчезают полосы при 1400 см^{-1} , соответствующие скелетным колебаниям связей С—N—С [17] и появляются новые: в области 970 см^{-1} , соответствующие ацетальным связям полихлорала; $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ — простым С—О-связям в уретанах; $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ — группе CCl_3 ; $\sim 1325 \text{ см}^{-1}$ — группе СН.

* Из-за большой относительной ошибки при анализе на азот состав сополимеров оценивали по содержанию хлора.

** Спектры ФИ и его сополимеров с хлоралем приведены в предыдущей работе [14].

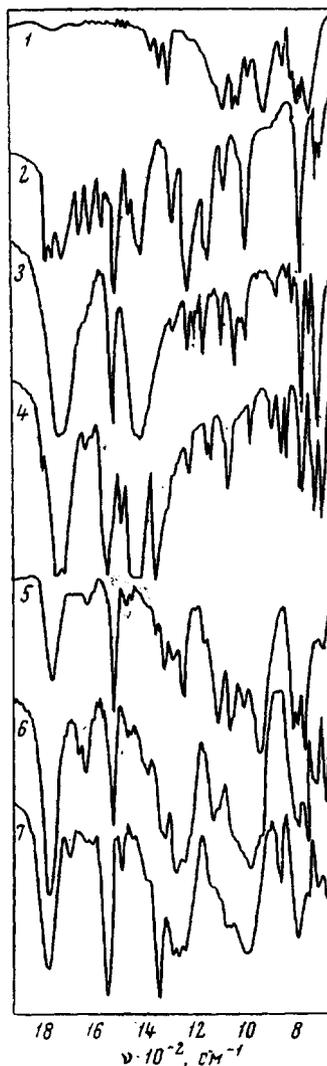
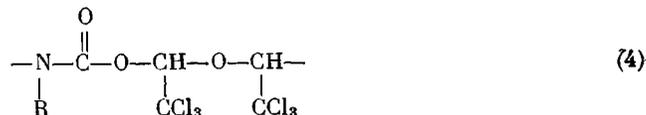


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — полихлораль; 2 — поли-*n*-метоксифенилизотиоцианат; 3 — поли-*n*-толилизотиоцианат; 4 — поли-*m*-нитрофенилизотиоцианат; 5 — сополимер хлораль — МФИ; 6 — сополимер хлораль — ТИ; 7 — сополимер хлораль — НФИ

Данные о составах сополимеров и их ИК-спектры позволяют предполагать, что основной структурной единицей сополимеров является следующая:



Такое чередование, по-видимому, следует отнести за счет влияния предпоследнего звена на акт роста цепи. Исходя из того, что стерические за-

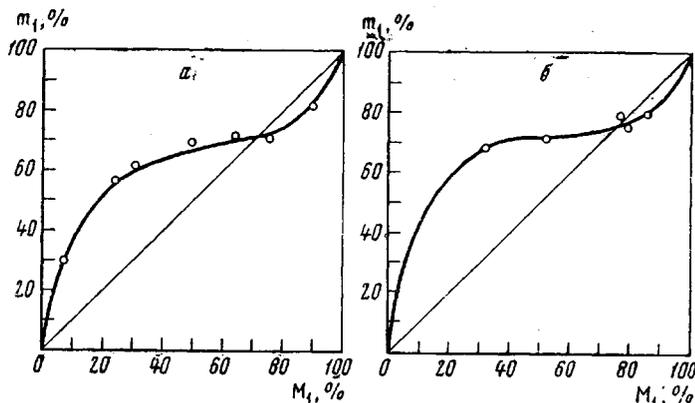


Рис. 2. Кривая состава сополимера: а — хлораль — ФИ, б — хлораль — МФИ
 M_1 — содержание хлорала в исходной смеси; m_1 — содержание хлорала в сополимере

труднения проявляются в большей степени в молекуле изоцианата, было предположено, что состав сополимеров определяется следующими элементарными реакциями:

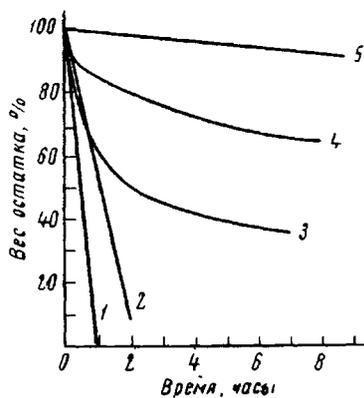
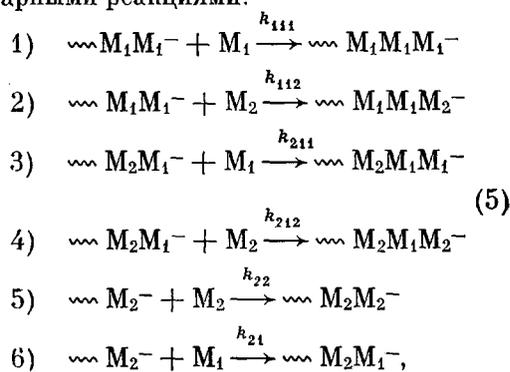


Рис. 3. Термографические кривые, снятые при 200° в вакууме:

1 — полихлораль; 2 — полифенил-изоцианат; 3 — поли-*n*-метоксифенил-изоцианат; 4 — сополимер хлораль — МФИ; 5 — сополимер хлораль — ФИ



где M_1 — хлораль, M_2 — изоцианат.

Расчет констант сополимеризации, протекающей по схеме (5), проводили по преобразованному для нашего случая уравнению предложенному Хэмом [18]:

$$n = \frac{1 + [r_1' x (r_1 x + 1) / (r_1' x + 1)]}{1 + r_2 / x}, \quad (6)$$

где n — мольный состав сополимера, $r_1 = k_{111} / k_{112}$, $r_1' = k_{211} / k_{212}$, $r_2 = k_{22} / k_{21}$, x — мольное соотношение изоцианата и хлорала в исходной смеси.

На рис. 2, а и б приведены данные табл. 3 о зависимости составов сополимеров (по хлоралу) от состава исходной смеси для систем ФИ — хлораль и МФИ — хлораль. Кривые на рис. 2, а и б соответствуют уравнению (6)

при значениях r_1 , r_1' и r_2 , обеспечивающих минимальное отклонение экспериментальных точек от кривой. Получены следующие константы сополимеризации:

для системы ФИ-хлораль: $r_1 = 0,25$, $r_1' = 5$; $r_2 = 0,15$;

для системы МФИ-хлораль: $r_1 = 0,3$; $r_1' = 10$; $r_2 = 0,1$.

Эти значения констант сополимеризации объясняют преобладающее возникновение структур типа (4).

Малая величина r_2 и высокое значение r_1' обуславливают последовательное присоединение двух молекул хлорала к аниону изоцианата. В то же время невысокое значение r_1 свидетельствует о большей реакционной способности ароматических изоцианатов по сравнению с хлоралем. Влияние стерических факторов здесь настолько велико, что введение в фенильное ядро метоксильной группы помимо обогащения сополимера менее активным мономером практически не сказывается на величине констант сополимеризации, хотя в отсутствие пространственных затруднений введение этой группы приводит к значительному изменению реакционной способности мономеров в ионных реакциях [19].

Представляло интерес исследовать поведение полученных сополимеров при нагревании. Известно, что гомополимеры хлорала [20] и изоцианатов [2] крайне неустойчивы при повышенных температурах и деполимеризуются на исходные мономеры.

Методом термогравиметрии в вакууме при постоянной температуре нами были сняты кривые потерь веса для гомополимеров и некоторых сополимеров. На рис. 3 приведены полученные данные, которые свидетельствуют о значительно более высокой термоустойчивости сополимеров по сравнению с гомополимерами. Особенно высокой устойчивостью обладают образцы, полученные при сополимеризации смеси, исходный состав которой соответствовал составу сополимера.

По данным элементарного анализа, а также на основании ИК-спектров (рис. 4) можно заключить, что при терморазложении до глубокой степени (40%) состав сополимера практически не меняется. Последнее свидетельствует о разложении по механизму деполимеризации. В отличие от гомополимеров, сополимер ФИ с хлоралем устойчив к действию трифторуксусной кислоты.

Экспериментальная часть

Для избежания вредных примесей в реакционной среде исходные вещества подвергали следующей обработке.

Изоцианаты перегоняли на ректификационной колонке в токе аргона.

Отбирали фракции: фенилизотиоцианат 162–163°, *n*-толизотиоцианат 189°, *n*-метоксифенилизотиоцианат 82°/2 мм, *m*-нитрофенилизотиоцианат перекристаллизовывали из лигроида, т. пл. 97,5°. Содержание основного вещества в указанных изоцианатах по анализу на $-N=C=O$ -группу составляло не менее 99%.

Хлораль перегоняли на ректификационной колонке с последующей очисткой молекулярными ситами марки 5А, т. кип. 97,5°.

ТГФ кипятили над щелочью, перегоняли, сушили над натриевой проволокой и в вакууме переконденсировали в ампулу, содержащую сплав К–Na и трифенилметилхлорид. Темно-красный цвет образующегося при этом трифенилметильного аниона свидетельствовал о кинетической чистоте растворителя. Тетрагидрофуран из этого раствора непосредственно конденсировали в реакционную ампулу.

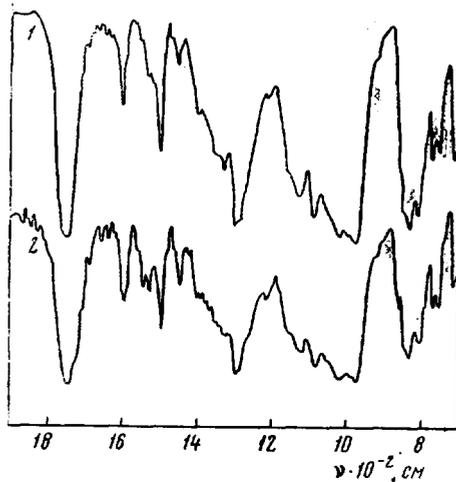


Рис. 4. ИК-спектры сополимера хлораль — ФИ:

1 — до терморазложения; 2 — после терморазложения на 40% (по весу) при 250°

ДМФА кипятили над борным ангидридом, а затем перегоняли на ректификационной колонке.

Цианистый натрий сушили в течение трех дней в вакуум-эксикаторе над кизельгуром.

Литийбутил синтезировали из металлического лития и хлористого бутула в растворе в толуоле.

Натрий-нафталин получали в вакууме сублимацией нафталина и переконденсацией тетрагидрофурана в ампулу, содержащую напыленный на стенки металлический натрий. Подобным же образом получали и флуоренил натрия.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, заполнение которых мономерами и растворителем проводили на вакуумной гребенке переконденсацией из мерников. Катализаторы вводили в ампулы в виде раствора в запаянных тонкостенных шариках. Реакцию начинали разбиванием бойком шарика с катализатором.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10.

Выводы

1. Проведена анионная сополимеризация хлорала с четырьмя ароматическими изоцианатами.

2. Найдено, что при сополимеризации фенол- и *p*-метоксифенилизотианатов с хлоралем состав сополимеров мало зависит от соотношения мономеров. Рассчитаны константы сополимеризации этих мономеров, из которых следует, что изоцианаты являются более активными мономерами по сравнению с хлоралем, однако стерические взаимодействия способствуют вхождению хлорала в сополимеры.

3. Методом ИК-спектроскопии изучена структура полученных сополимеров.

4. Найдено, что сополимеры имеют более высокую термостабильность, чем гомополимеры.

Институт высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
11 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Shashoua, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3156, 1959.
2. V. Shashoua, W. Sweeney, R. J. Tietz, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 866, 1960.
3. G. Natta, J. DiPietro, M. Cambini, Makromolek. Chem., **56**, 200, 1962.
4. C. King, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 437, 1964.
5. G. Iwakura, K. Uno, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., **A2**, 3387, 1964.
6. C. G. Overberger, S. Ozaki, J. Polymer Sci., **B2**, 627, 1964.
7. H. Sobue, J. Polymer Sci., **C2**, 943, 1964.
8. W. Burchard, Makromolek. Chem., **67**, 182, 1963.
9. W. S. Schneider, S. Furusaki, J. Polymer Sci., **A3**, 933, 1965.
10. H. Yu, A. Bur, L. Fetters, J. Chem. Phys., **44**, 2568, 1966.
11. H. Takida, K. Nogo, Chem. High Polymer (Tokyo), **22**, 473, 1965.
12. Япон. пат. № 7146, 1963.
13. J. Furukawa, S. Jamashita, M. Marushaki, K. Harada, Makromolek. Chem., **85**, 80, 1965.
14. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спириин, Р. И. Дрягилева, Докл. АН СССР, **171**, 1405, 1966.
15. Ю. П. Гетманчук, Р. И. Дрягилева, Ю. Л. Спириин, Девятая украинская республиканская конференция по органической химии, тезисы докладов, Киев, 1966.
16. K. Randoll, H. Fowler, G. Fusson, Infra-red Determination of Organic Structures, Van Nostrand, 1949.
17. W. Thompson, J. Nicholson, Disc. Faraday Soc., **9**, 222, 1950.
18. G. E. Ham, J. Polymer Sci., **45**, 169, 1960.
19. M. Shima, D. N. Bhattacharya, I. Smid, M. Schwarz, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1306, 1963.
20. I. Rosen, D. E. Hudgin, C. L. Sturm, J. Polymer Sci., **A3**, 1535, 1965.

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF AROMATIC ISOCYANATES WITH CHLORAL

Yu. P. Getmanchuk, Yu. L. Spirin R. I. Dryagileva

Summary

Copolymerization of aromatic isocyanates with chloral results in polymers of polyurethane structure. In case of phenyl- and *p*-methoxyphenylisocyanates the copolymer compositions depend little on the monomers mixture composition. Copolymerization constants have been calculated and important role of steric effects on the structure and composition of the copolymers have been proposed. Heat resistance of the copolymers is much higher than that of the homopolymers.