

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**  
**Том (A) X**  
**1968**

№ 4

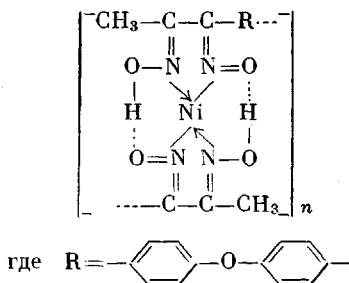
УДК 541.64:678.664

**ПОЛИУРЕТАНЫ ИЗ *бис*-(КЕТОКСИМОВ), *бис*-(ДИОКСИМОВ)  
И ПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИМНЫЕ ГРУППЫ**

***M. С. Миркамилова, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак***

Полученный нами ранее координационный полимер на основе *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентного никеля ( $Ni^{2+}$ ) оказался растворимым на 80% в пиридине [1].

Элементарный анализ и ИК-спектры растворимой части полимера подтверждают следующую структуру полимера:

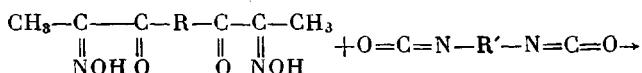


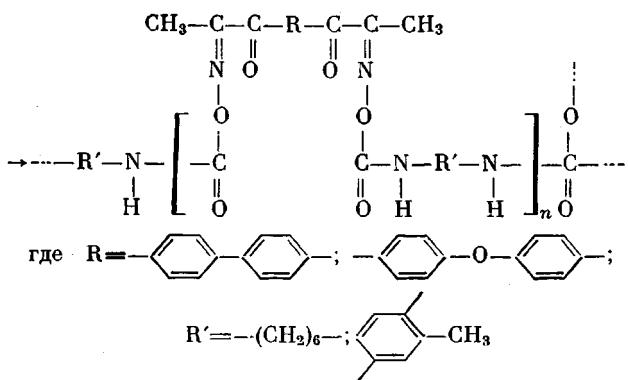
Как видно, полимер содержит реакционноспособные оксимные группы, которые, по-видимому, можно использовать для дальнейшей его модификации. Например, интересно было исследовать взаимодействие этих групп с дизоцианатами.

В литературе не описаны полиуретановые соединения, полученные на основе органических соединений с оксимными группами. Поэтому прежде чем приступить к модификации полимера, целесообразно было провести несколько реакций органических соединений, содержащих оксимные группы, с дизоцианатами. С этой целью было исследовано взаимодействие *бис*-[*n*-(2-оксимпропионил)фенила] (ОПФ), *бис*-[*n*-(2-оксимпропионил)фенил]оксида (ОПФО), *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида (ДПФО) и *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] (ДПФ) с гексаметилен-(ГМДИ) и толуилидендиоцианатами (ТДИ).

Реакцию проводили в растворе в пиридине, так как данный растворитель был инертен по отношению к дизоцианатам и в то же время растворял *бис*-(кетоксими) и *бис*-(диоксими) в условиях отсутствия влаги воздуха, при нагревании реакционной смеси исходных до 125—135°.

Взаимодействие *бис*-(кетоксими) с дизоцианатами протекает, по-видимому, по следующей схеме:





Аналогично происходит реакция диизоцианатов с бис-(диоксимами). Предполагаемая структура полимера подтверждается данными элементарного анализа (см. табл. 1) и ИК-спектрами. В ИК-спектрах имеются полосы поглощения, соответствующие уретановым группам ( $1500-1600$  и  $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 1).

В результате взаимодействия бис-(диоксимов) и ОПФ с ГМДИ образуются полимеры, первоначально растворимые в пиридине. После выделения из раствора и высушивания они теряют растворимость в пиридине. То же самое происходит с полимерами из бис-[*n*-(2-оксимопропионил)фенила] и ДПФО с ГДИ.

ДПФ реагирует с ТДИ с образованием порошкообразного полимера, который выпадает из раствора по мере протекания реакции. Полимеры, полученные из ОПФО с ГМДИ и ТДИ, оставались растворимыми в пиридине и после выделения их из раствора и высушивания. Приведенная вязкость этих полимеров в пиридине соответственно составляет 0,09 и 0,1.

Все синтезированные полимеры представляют собою неокрашенные пористые вещества, кроме соединения, полученного из ДПФ и ТДИ, которое получается в виде порошка белого цвета. Они не плавятся и начинают разлагаться при  $\sim 250^\circ$  (см. табл. 1).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что оксимные группы в бис-(кетоксимах) и бис-(диоксимах) в определенных условиях взаимодействуют с диизоцианатами, образуя растворимые или нерастворимые в пиридине полиуретаны.

Можно было предположить, что и оксимные группы, имеющиеся в растворимом координационном полимере на основе ДПФО и  $\text{Ni}^{2+}$ ; 3 — по- лимер, спитый ТДИ; 4 — по- лимер, спитый ГМДИ

С этой целью было исследовано взаимодействие этого полимера с ГМДИ и ТДИ в растворе в пиридине.

В зависимости от взятого соотношения исходных соединений получались различные продукты реакции. При большом избытке диизоцианата (7 молей на 1 моль полимера) происходит деструкция исходного полимера, на что указывает малое содержание металла в продуктах реакции (1,5—2,5% вместо 10% теоретического).

Таблица 1

## Свойства полиуретанов из бис-(кетоксимов) и бис-(диоксимов)

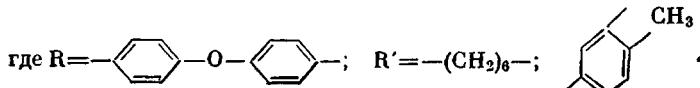
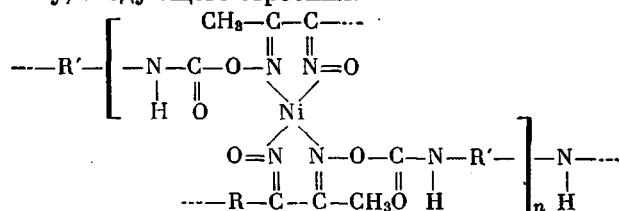
Исходное соединение	Выход, %	Температура разложе- ния в кинилле, °C	Элементарный состав, %					
			вычислено			найдено		
			C	H	N	C	H	N
<b>Гексаметилендиизоцианат</b> Для $C_{26}H_{28}N_4O_6$								
ОПФ	56,50	240—252	63,05	5,7	11,4	62,75	5,5	11,63
<b>Для <math>C_{26}H_{28}N_4O_7</math></b>								
ОПФО	53,40	237—243	61,7	5,5	11,3	62,05	5,45	10,95
<b>Для <math>C_{26}H_{30}N_6O_6</math></b>								
ДПФ	46,80	255—259	59,85	5,75	16,08	60,05	5,5	15,75
<b>Для <math>C_{26}H_{30}N_6O_7</math></b>								
ДПФО	43,50	240—248	58,02	5,55	15,5	58,4	5,75	15,45
<b>Толуилидендиизоцианат</b> Для $C_{27}H_{22}N_4O_6$								
ОПФ	57,00	243—253	65,02	4,4	11,2	64,75	4,32	10,75
<b>Для <math>C_{27}H_{22}N_4O_7</math></b>								
ОПФО	55,50	236—246	63,2	4,75	10,9	62,85	5,03	11,2
<b>Для <math>C_{27}H_{24}N_6O_6</math></b>								
ДПФ	47,50	257—262	61,35	4,55	15,7	60,95	4,07	14,75
<b>Для <math>C_{27}H_{24}N_6O_7</math></b>								
ДПФО	45,75	250—257	59,63	4,43	15,45	59,35	4,35	15,45

Таблица 2

## Свойства полиуретанов из полимера, содержащего оксиминые группы

Исходное соединение	Внешний вид	Темпе- ратура, при ко- торой проис- ходит 5% по- тери в весе, °C	Элементарный состав, %						
			вычислено			найдено			
			C	H	N	Ni	C	H	
<b>Гексаметилендиизоцианат</b> Для $C_{26}H_{28}N_6O_6Ni$									
<b>Координационный полимер на основе ДПФО и <math>Ni^{2+}</math></b>	Порошок темно-красного цвета		115—125	52,58   4,75   14,85   9,85   53,02	4,2   12,12   10,28				
<b>Толуилидендиизоцианат</b> Для $C_{27}H_{22}N_6O_6Ni$	Порошок бордо-вого цвета		140—150	53,45   3,68   13,98   9,75   54,07   3,75   14,25   8,74					

При соотношении исходных продуктов 1 : 1 получается спиртый полимер, по-видимому, следующего строения:



Сшивание полимера толуилендиизоцианатом происходит при комнатной температуре по мере прикашивания раствора ТДИ в пиридине.

Взаимодействие оксимных групп полимера с ГМДИ в растворе в пиридине протекает при 90°.

То, что оксимные группы, содержащиеся в полимере, реагируют с дизоцианатами при более низких температурах, чем оксимные группы в бис-(кетоксимиах) и бис-(диоксимиах), можно объяснить присутствием в полимере  $\text{Ni}^{2+}$ , который, по-видимому, катализирует взаимодействие оксимных групп с дизоцианатами.

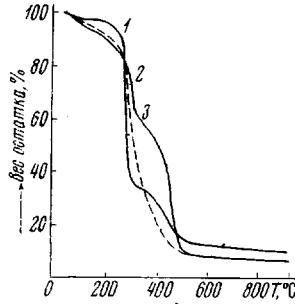


Рис. 2. Термогравиметрические кривые:

1 — растворимый координационный полимер на основе ДПФО и  $\text{Ni}^{2+}$ ; 2 — полимер, сшитый ТДИ; 3 — полимер, сшитый ГМДИ

Предполагаемая структура полимера, сшитого ГМДИ и ТДИ, подтверждается элементарным анализом (табл. 2) и ИК-спектрами.

При сшивке полимера дизоцианатами в макромолекуле образуются уретановые группировки за счет взаимодействия оксимных групп с дизоцианатами. Данные группировки отчетливо видны в ИК-спектрах соединений.

В исходном полимере из ДПФО и  $\text{Ni}^{2+}$  в области 1500—1700  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют только полосы поглощения, соответствующие колебаниям бензольных колец, имеющихся в исходном полимере (1500 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). В ИК-спектрах сшитых полимеров дополнительно появляются две широкие полосы поглощения между 1500—1600 и 1600—1700  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для уретановой группы  $-\text{O}-\text{CONH}$ .

Полученные сшитые полимеры являются окрашенными порошками, нерастворимыми в пиридине, диметилформамиде, диметилсульфоксида, тетрагидрофуране. Выход, внешний вид и элементарный анализ полученных сшитых полимеров с уретановыми группами представлены в табл. 2.

При термогравиметрическом исследовании оказалось, что по термической устойчивости сшитые дизоцианатами полимеры аналогичны исходному полимеру (см. рис. 2) (скорость повышения температуры 5°/мин.)

### Экспериментальная часть

Синтезы исходных бис-(кетоксимов), бис-(диоксимов) и координационного полимера на основе ДПФО и  $\text{Ni}^{2+}$  были описаны в предыдущей статье [1].

Взаимодействие ОПФ с ТДИ. В условиях отсутствия влаги воздуха к раствору 1,1023 г ОПФ в 10 мл пиридина прибавляли при перемешивании раствор 0,592 г ТДИ в 10 мл пиридина и реакционную смесь нагревали до 125—135° в течение трех часов. По мере протекания реакции светло-желтый раствор окрашивался в вишневый цвет. При прибавлении к полученному раствору серного эфира образовывался осадок, который отфильтровывали, промывали эфиrom, для очистки от исходного бис-(кетоксима) экстрагировали в аппарате Сокслета спиртом и сушили в вакуум-пистолете над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянного веса. Вес полимера — 0,960 г, выход — 57% от теоретич.

Аналогично были синтезированы полимеры из ОПФО, ДПФО с ТДИ и ОПФ, ОПФО, ДПФ и ДПФО с ГМДИ.

Взаимодействие ДПФ с ТДИ. В условиях отсутствия влаги воздуха к раствору 1,3350 г бис-(диоксима) в 10 мл пиридина прибавляли при перемешивании раствор 0,66 г ТДИ в 10 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение трех часов при 125—135°. По окончании реакции выпадает осадок белого цвета, который отфильтровывали, промывали пиридином, экстрагировали в аппарате Сокслета серным эфиrom для освобождения от пиридина и сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянного веса. Вес полимера — 0,948 г, выход — 47,5% от теоретич.

Взаимодействие полимера на основе ДПФО и  $\text{Ni}^{2+}$  с ГМДИ. В условиях отсутствия влаги воздуха к раствору 0,379 г полимера из бис-(диоксима) с  $\text{Ni}^{2+}$  в 10 мл пиридина прибавляли при перемешивании раствор 0,156 г ГМДИ в 10 мл пиридина. Смесь перемешивали в течение трех часов при 90—100°. По мере протекания реакции выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали пиридином и экстрагировали в аппарате Сокслета пиридином для удаления исходного

полимера, а затем эфиром для удаления следов пиридина. Полученное вещество темно-красного цвета сушили над  $P_2O_5$  до постоянного веса. Вес полимера — 0,292 г, выход — 55,6% от теоретич.

Взаимодействие полимера на основе ДПФО и  $Ni^{2+}$  с ТДИ. В условиях отсутствия влаги воздуха к раствору 0,500 г полимера из бис-(диоксима) с  $Ni^{2+}$  в 10 мл пиридина при перемешивании прибавляли раствор 0,208 г ТДИ в 10 мл пиридина. Через 15—20 мин. после начала реакции выпадал осадок, который очищали и сушили как в предыдущем случае. Вес полимера — 0,424 г, выход — 60,5% от теоретич.

### Выходы

1. Получены и охарактеризованы полиуретаны на основе бис-[*n*-(2-оксимпропионил)фенила], бис-[*n*-(2-оксимпропионил)фенил]оксида, бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] и бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида с гексаметилен- и толуилендиизоцианатами.

2. Взаимодействием координационного полимера из бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и  $Ni^{2+}$  с гексаметилен- и толуилендиизоцианатами получены и охарактеризованы спицкие полимеры.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. С. Миркамилова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед.,  
**Б9**, 748, 1967.

### POLYURETHANES FROM *bis*-(KETOXIMES), *bis*-(DIOXIMES) AND POLYMER WITH OXIME GROUPS

*M. S. Mirkamilova, N. I. Bekasova, V. V. Korshak*

#### Summary

Nonfusible polymers with degradation temperature about 250°C have been prepared at reaction of *bis*-[*p*-(2-oximepropionyl)phenyl], *bis*-[*p*-(hydroxypyropionyl)phenyl] oxide and *bis*-[*p*-(1,2-dioximepropyl)phenyl] with hexamethylenediisocyanate or toluilenediisocyanate in pyridine solution at 125—135°C. Coordination polymer from *bis*-[*p*-(1,2-dioximepropyl)phenyl] oxide and  $Ni^{2+}$  reacts with hexamethylene and toluilenediisocyanates in pyridine solution at 90°C to crosslinked polymers.