

УДК 541.64:678.55

**СИНТЕЗ ПОЛИКАРБАМИДОВ НА ОСНОВЕ
ДОДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ
И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ**

O. Я. Федотова, Тхай Зоан-Тинь, Г. С. Колесников

Метод поликонденсации на границе раздела фаз с успехом применяется для синтеза ряда полимеров [1, 5]: полиамидов, полиэфиров, полиуретанов и поликарбамидов.

Известно, что поликарбамиды из диамина и фосгена можно получать на границе раздела фаз, причем образуются полимеры строения $[-R-NHCONH-]_n$ [2–3]. Недавно в патентной литературе [4] появилось указание на возможность синтеза поликарбамидов из солей диаминов и дизоцианатов на границе раздела фаз. В этом случае строение основного звена поликарбамидов $[-R-NHCONH-R']_n$ отличается от указанного выше и по механизму реакция относится к типу миграционной сополимеризации. Закономерности «межфазной» миграционной сополимеризации не изучены, и нам представлялось интересным изучить этот процесс. В качестве

объектов исследования были выбраны додециамин и его хлористоводородная соль и дизоцианаты: 1,6-гексаметилендиизоцианат, *m*-толуилендиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, 4,4'-дитолидизоцианат, 4,4'-дифенилметандизоцианат.

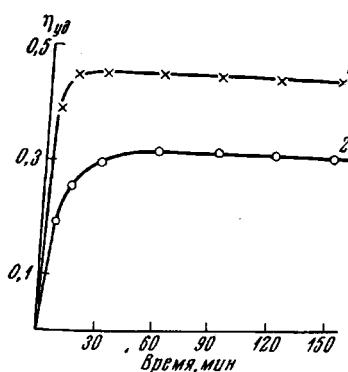


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости от продолжительности реакции при получении поликарбамидов из додециамина и *m*-толуилендиизоцианата:

1 — из соли додециамина;
2 — из додециамина в суспензии

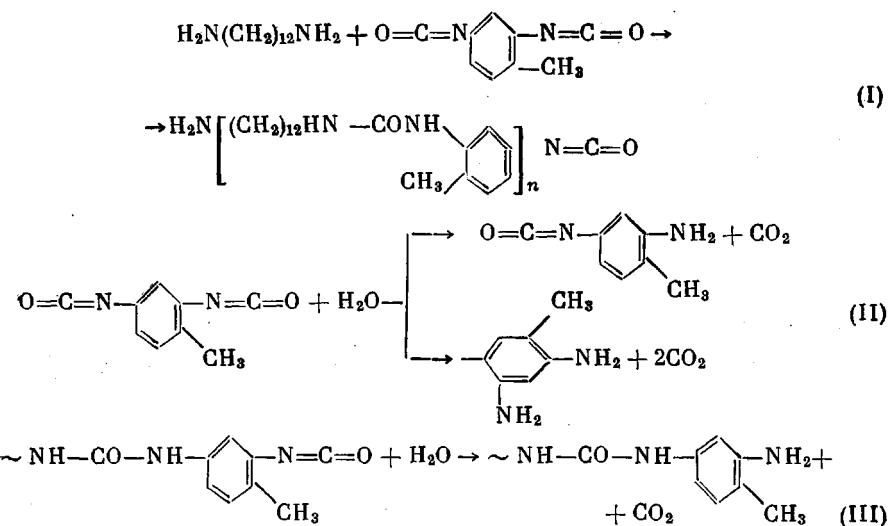
Результаты и их обсуждение

Реакцию додециамина с дизоцианатом проводили на границе раздела фаз: водной, в которой диспергировался диамин или растворялась его соль, и органической, содержащей соответствующее количество дизоцианата при перемешивании (2000 об/мин).

Известно, что реакции на границе раздела фаз протекают с высокими скоростями; в данном случае поликарбамиды образуются также в течение короткого промежутка времени.

На рис. 1 показано влияние продолжительности реакции на удельную вязкость раствора поликарбамида, полученного в системе $H_2O - C_6H_5Cl$ из соли додециамина и *m*-толуилендиизоцианата в присутствии эквимолекуларного количества NaOH при концентрации 0,1 моль/л. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера уже через 7 мин. была равна 0,4, через 15 мин. — 0,47; при дальнейшем увеличении продолжительности реакции изменения удельной вязкости не наблюдалось. Следует отметить, что при проведении реакции диамина с дизоцианатом на границе разде-

ла фаз, когда одна из фаз водная, возможно протекание конкурирующих реакций по следующим схемам:



Скорость реакции (I) выше, чем реакции (II), что облегчает осуществление синтеза поликарбамидов в присутствии воды. Подтверждением этого положения являются результаты, приведенные в табл. 1, из которой видно, что в большинстве исследованных случаев поликарбамиды получаются с хорошими выходами.

Время, мин.	Доля	
	из соли диамина	из основания диамина в суспензии
7	80	70
15	95	82
30	95	90
60	96	89
90	95	88

В то же время при реакции *m*-толуилидендиизоцианата с основанием додекаметилендиамина, находящихся в суспензированном состоянии в системе $H_2O - C_6H_5Cl$, через 15 мин. удельная вязкость 0,5 %-ного раствора полимера составляла лишь 0,3, а через 30 мин.— 0,35. Очевидно, что реакция в суспензии протекает медленнее, чем реакция с солью диамина, растворимой в воде. Это связано с различием в скоростях диффузии в зону реакции диамина, вытесняемого из соли щелочью, и диамина, находящегося в виде твердых частиц в воде. В табл. 1 также показано повышение выхода поликарбамидов при увеличении продолжительности реакции до 15—20 мин.

Большое влияние на удельную вязкость растворов образующихся поликарбамидов оказывает концентрация растворов реагирующих веществ (рис. 2).

Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов, полученных из соли диамина и *m*-толуилендиизоцианата, проходит через максимум, приходящийся на концентрацию исходных веществ 0,1 моль/л. Ниже и выше этой концентрации наблюдается уменьшение удельной вязкости растворов поликарбамидов. Это связано с тем, что дизоцианат реагирует с водой с образованием аминогруппы, причем при концентрациях дизоцианата выше и ниже оптимальной происходит увеличение или уменьшение относительной доли гидролизованных изопианатных групп, т. е. нарушение эквимолекулярного соотношения реагирующих компонентов.

При реакции в суспензии оптимальные концентрации лежат около 0,05 моль/л. Сдвиг оптимальной концентрации в область более низких значений ее связан, по-видимому, с увеличением объема органического рас-

Зависимость выхода карбамидов на основе *m*-толуилендиизоцианата от продолжительности реакции

Время, мин.	Выход поликарбами- да, %	
	из соли диамина	из основания диамина в сuspensioni
7	80	70
15	95	82
30	95	90
60	96	89
90	95	88

творителя, что приводит к повышению скорости диффузии диамина в зону реакции.

Для определения влияния соотношения компонентов на удельную вязкость поликарбамидов была проведена серия опытов, в которых мольное соотношение дизоцианата и соли диамина изменялось от 0,8 до 2. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что поликарбамиды, полученные из соли додекаметилендиамина и дизопианатов (гексаметилен-

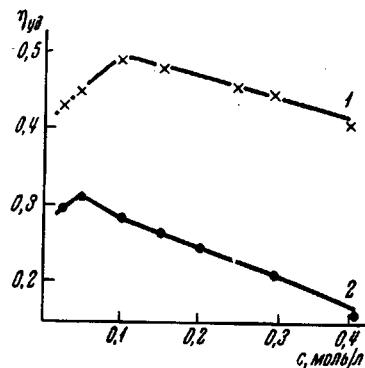


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов, полученных из соли додекаметилендиамина (1) и из основания диамина в суспензии (2) на основе *m*-толуилендиизоцианата от концентрации

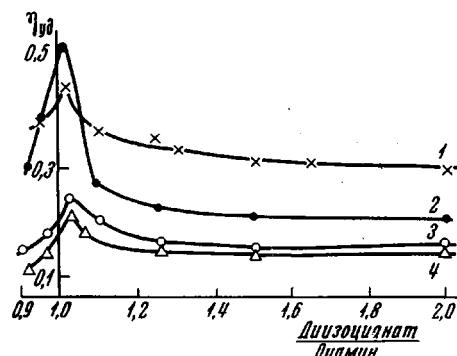


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов от мольного соотношения компонентов при синтезе из соли додекаметилендиамина и:

- 1 — 1,5-нафтилендиизоцианата в C_6H_5Cl ;
- 2 — *m*-толуилендиизоцианата в C_6H_5Cl ;
- 3 — гексаметилендиизоцианата в C_6H_5Cl ;
- 4 — гексаметилендиизоцианата в гептане

диизоцианата, *m*-толуилендиизопианата, 1,5-нафтилендиизоцианата), имеют высокую вязкость растворов при мольном соотношении диамин : дизоцианат, равном 1 : 1,02. Сравнение этих результатов с результатами, полученными при проведении реакции в растворе, когда удельная вязкость раствора полимера строго зависит от эквимолекулярности соотношения компонентов, позволяет предположить, что при реакции на поверхности раздела фаз, из которых одна является водной, имеет место взаимодействие дизоцианата с водой, хотя и в незначительной степени (около 2% от взятого дизоцианата).

Таблица 2

Зависимость выхода поликарбамида от мольного соотношения соли диамина (ДА) и *m*-толуилендиизоцианата (ТДИ)

Соотношение ДА : ТДИ	Выход поликарбамида, %		Соотношение ДА : ТДИ	Выход поликарбамида, %	
	из соли диамина	из основания диамина в суспензии		из соли диамина	из основания диамина в суспензии
1 : 0,90	90	65	1 : 1,05	97	80
1 : 0,95	90	70	1 : 1,1	97	76
1 : 0,98	86	70	1 : 1,25	96	76
1 : 1	97	80	1 : 1,5	85	75
1 : 1,01	98	79	1 : 2	78	76
1 : 1,02	97	79			

Как видно из рис. 3, удельная вязкость раствора поликарбамидов при избытке диамина уменьшается больше, чем при избытке дизоцианата. Выше было показано, что побочные реакции (II) и (III) не приводят к образованию новых функциональных групп, как это наблюдается в случае получения полиамидов или полиэфиров из дихлорангидридов. Гидролиз

дизоцианата приводит к нарушению соотношения функциональных групп в результате повышения концентрации аминогрупп и понижения концентрации изоцианатных групп. На рис. 3 показано влияние природы растворителя на удельную вязкость растворов поликарбамидов, полученных из соли диамина и гексаметилендиизоцианата; поликарбамиды, полу-

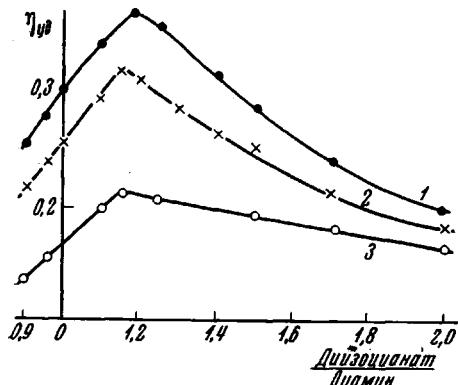


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов, полученных в суспензии, от мольного соотношения компонентов при синтезе из додекаметилендиамина и: 1 — *m*-толуилендиизоцианата; 2 — 1,5-нафтилендиизоцианата; 3 — гексаметилендиизоцианата

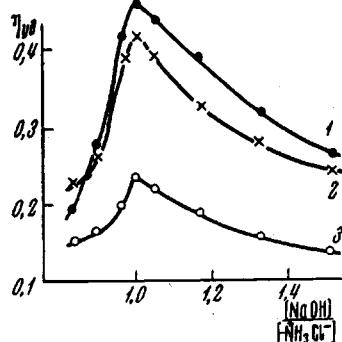


Рис. 5. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов от количества NaOH, полученных из соли додекаметилендиамина и: 1 — *m*-толуилендиизоцианата; 2 — 1,5-нафтилендиизоцианата; 3 — гексаметилендиизоцианата

ченные в C_6H_5Cl , имеют более высокую удельную вязкость растворов, чем синтезированные в гептане. Это связано с большей набухаемостью поликарбамида в полярном растворителе (C_6H_5Cl). При проведении реакции на поверхности раздела фаз выходы поликарбамидов составляют от 80 до 97% (табл. 2).

При использовании основания диамина, находящегося в суспензии, и при избытке дизоцианата, равном 15—17 мол. %, наблюдается повышение удельной вязкости растворов образующихся поликарбамидов (рис. 4).

Необходимость применения в этом случае избытка дизоцианата по сравнению с реакцией, в которой участвует соль диамина, связано, по-видимому, с различной степенью дисперсности диамина.

Частицы диамина, образующиеся при диспергировании основания диамина в водной среде, обладают значительно меньшей удельной поверхностью по сравнению с частицами диамина, образующимися в результате взаимодействия соли диамина со щелочью. Уменьшение удельной поверхности приводит к понижению скорости массообмена в системе (диамин + вода) — (органический растворитель + дизоцианат), а это, в свою очередь, приводит к тому, что возрастает относительная скорость взаимодействия дизоцианата и изоцианатных групп олигомеров и полимеров с водой, т. е. увеличивается доля побочных реакций, приводящих к превращению изоцианатных групп в группы NH_2 . В результате соотношение функциональных групп уменьшается, что вызывает необходимость применения избытка дизоцианата для компенсации расхода $-NCO$ -групп на побочные реакции.

Таблица 3
Влияние природы основания на η_{dB} растворов поликарбамидов, полученных в системе фаз вода — C_6H_5Cl

Основание	Поликарбамид из соли ДА и	
	ГМДИ	ДТИ
NaOH	0,23	0,47
KOH	0,19	0,39
Na_2CO_3	0,18	0,40
K_2CO_3	0,17	0,38
$NaHCO_3$	0,12	0,25
$KHCO_3$	0,11	0,21

Для оценки влияния количества щелочи, используемой для перевода соли диамина в основание, была проведена серия опытов, результаты которой приведены на рис. 5.

Было найдено, что поликарбамиды с максимальной удельной вязкостью растворов образуются при применении щелочи в количестве, строго отвечающем количеству NH_2 -групп диамина.

Поскольку в реакцию с изоцианатными группами может вступать только свободная аминогруппа, то при применении щелочи в количестве, недостаточном для перевода всех солевых групп диамина в свободные NH_2 -группы, удельная вязкость растворов поликарбамидов понижается вследствие несоблюдения эквимолярности соотношения реагирующих групп. Избыток щелочи также приводит к понижению удельной вязкости растворов полимеров, что можно связать с повышением скорости гидролиза дизоцианата водой в этих условиях.

В то же время из рис. 5 видно, что понижение удельной вязкости растворов полимеров, полученных при избытке щелочи, меньше, чем при ее недостатке в связи с тем, что в последнем случае диамин остается нереакционноспособным в виде соли.

При реакции на поверхности раздела фаз были использованы различные основания, растворимые в воде: NaOH , KOH , Na_2CO_3 ; K_2CO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 ; полученные результаты представлены в табл. 3.

Рис. 6. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов от температуры реакции при получении из соли доде-
метилендиамина и 1 — *m*-толу-
илендиизоцианата и 2 — гекса-
метилендиизоцианата

Различие в значениях удельной вязкости растворов полимеров, образующихся в присутствии различных основных агентов, объясняется, по-видимому, силой оснований, их способностью влиять на скорость взаимодействия дизоцианатов с водой.

Таблица 4
Влияние природы растворителей

Растворитель	n_{D}^{20}	Поликарбамид из			
		соли ДА и ГМДИ		соли ДА и ТДИ	
		η_{ud}	выход, %	η_{ud}	выход, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,5272	0,27	86	0,47	95
CCl_4	1,4233	0,26	85	0,39	86
CH_2Cl_2	1,4250	0,22	83	0,37	82
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,5503	0,19	79	0,35	80
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	1,4465	0,21	82	0,36	80
CHClCHCl	1,4752	0,22	85	0,38	79
C_6H_6	1,5033	0,18	82	0,30	75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,4938	0,19	87	0,36	76
Гептан	1,3855	0,17	76	--	--
Ацетофенон	1,5340	0,15	75	0,30	70
Ацетон	1,3530	0,11	55	0,20	65
Тетрагидрофуран	1,4478	0,10	60	0,20	60

С целью определения влияния температуры реакции на удельную вязкость растворов образующихся полимеров был поставлен ряд опытов при 20; 40; 60; 80; 90°. В качестве исходных веществ использовали соль доде-
метилендиамина, гексаметилендиизоцианат и *m*-толуилендиизоцианат; реакцию проводили в присутствии NaOH . Оказалось (рис. 6), что удельная вязкость растворов поликарбамидов несколько уменьшается с повы-

шением температуры. Выход полимеров также уменьшается от 95 до 75 %. При синтезе поликарбамидов на поверхности раздела фаз, когда одна из фаз водная, с повышением температуры возможно одновременное увеличение и скорости взаимодействия изоцианатных групп с водой и скорости взаимодействия между исходными веществами, вследствие чего уменьшение вязкости растворов поликарбамидов незначительно.

Нами была исследована также зависимость выхода и удельной вязкости растворов поликарбамидов от природы растворителей. Реакции проводили в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах и **Таблица 5** Поликарбамиды из различных диизоцианатов кетонах.

Как видно из табл. 4, наибольшей удельной вязкостью растворов обладают поликарбамиды, полученные при использовании хлорбензола для диизоцианатов, средней — при применении других хлорированных углеводородов и ароматических углеводородов, и самой низкой — поликарбамиды, синтезированные при использовании гептана и ацетофенона. Это различие, по-видимому, определяется способностью органических растворителей вызывать набухание образующихся поликарбамидов.

В случае применения ацетона и тетрагидрофурана, смешивающихся с водой, образуются поликарбамиды с низкой удельной вязкостью и с малым выходом: при использовании этих растворителей ускоряется взаимодействие изоцианатных групп с водой вследствие гомогенизации систем, что и приводит к указанным результатам.

Для сравнительной оценки влияния строения диизоцианатов на молекулярный вес образующихся поликарбамидов был получен ряд полимеров на поверхности раздела фаз при использовании C_6H_5Cl в качестве органической фазы и при добавлении эквимолекулярного количества $NaOH$; концентрация составляла 0,1 моль/л, соотношение реагирующих веществ — 1 : 1. Результаты представлены в табл. 5.

Экспериментальная часть

Додекаметилендиамин был получен, как описано ранее [6], аминированием дихлордодекана одним из обычных способов. Додекаметилендиамин имеет т. пл. 65—67,5° и чистоту 99,7 % по аминному числу.

Диизоцианаты очищали перегонкой в вакууме и они имели чистоту 95—99,2 % (по изоцианатным числам).

Получение поликарбамидов. В реакционную пробирку, снабженную мешалкой, помещали раствор додекаметилендиамина в 2 н. растворе HCl (из расчета на образование соли диамина), после чего приливали раствор диизоцианата в органическом растворителе с соответствующим количеством $NaOH$.

Смешивание и реакцию проводили при перемешивании (2000 об/мин) в течение 30 мин. Затем в реакционную пробирку добавляли 200 мл смеси воды и ацетона (50 : 50) для отделения хлористого натрия и непрореагировавших исходных веществ. Через 15 мин. отфильтровывали и высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса.

Удельную вязкость растворов поликарбамидов определяли в концентрированной H_2SO_4 при 25° и концентрации 0,5 г/100 мл.

Выводы

1. Получены и описаны поликарбамиды из додекаметилендиамина и его хлоргидрата взаимодействием с гексаметилендиизоцианатом, *m*-толуилendiизоцианатом, 1,5-нафтилендиизоцианатом, 4,4'-дифенилметандиизоцианатом, 4,4'-дитолилдиизоцианатом на поверхности раздела фаз или суспензии.

Диизоцианат	$\eta_{уд}$	Выход, %
Гексаметилендиизоцианат	0,27	86
<i>m</i> -Толуилendiизоцианат	0,47	95
1,5-Нафтилендиизоцианат	0,42	89
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	0,55	85
4,4'-Дитолилдиизоцианат	0,58	89

2. Выяснено влияние условий проведения реакции на удельную вязкость и выходы поликарбамидов, получаемых на поверхности раздела фаз.

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

Поступила в редакцию
26 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
2. E. L. Wittbecher, Пат. США 2816879, 1957; РЖХим, 44330П, 1959.
3. Л. Александру, Л. Даскалу, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7, 226; J. Polymer Sci., 52, 831, 1961.
4. W. Lehmann, H. Rinke, Пат. США, 2852494; Chem. Abstrs, 53, 1829, 1959.
5. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Тхай Заан-Тинь, Высокомолек. соед., А10, 2697, 1968.

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYCARBAMIDES BASED ON DODECAMETHYLENEDIAMINE BY INTERPHASIAL METHOD

O. Ya. Fedotova, Tkhai Zoan-Tin, H. S. Kolesnikov

Summary

Polycarbamides from dodecamethylenediamine or its chlorohydrate have been obtained on the interphase of aqueous phase containing amine or its salt and of organic one containing diisocyanate (hexamethylenediisocyanate, *m*-toluilediisocyanate, 1,5-naphtylenediisocyanate, 4,4'-ditolyldiisocyanate and 4,4'-diphenylmethanediisocyanate) has been prepared. Effects of time of the reaction, concentration, ratio of the reactant and solvents on specific viscosity and yields of the polymers have been studied.