

5. W. H. Stockmayer, M. J. Fixman, *J. Polymer Sci.*, C1, 137, 1963.
6. S. Newman, W. R. Kriegbaum, C. Langier, P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, 14, 451, 1954.
7. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 256.
8. P. J. Flory, *J. E. Macromolek. Chem.*, 75, 11, 1964.
9. K. Yamamoto, A. Tagamato, H. Fujita, *Polymer*, 7, 267, 1966.
10. Г. Н. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. М. Меньшов, Высокомолек. соед., A12, 1374, 1970.

УДК 541.64+678.664

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА С НИТРОДИОЛАМИ

Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, З. У. Ахметова

В последние годы большое внимание уделяется развитию химии замещенных полиуретанов, имеющих большое практическое значение. Введение в молекулу полиуретана различных заместителей позволяет увеличить ассортимент получаемых продуктов, расширить область их применения.

С этой точки зрения представляют интерес нитросодержащие полиуретаны, полученные при взаимодействии диизоцианатов с нитрозамещенными полиоксисоединениями.

Ранее нами были изучены процессы полимеризации нитродиолов и нитротриолов с 2,4-толуилендиизоцианатом и 1,6-гексаметилендиизоцианатом [1—4].

В настоящей работе приведены данные по исследованию взаимодействия нитродиолов с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДМИ).

В качестве нитродиолов были использованы 2-нитро-2-метилпропандиол-1,3 (МНПД) и 2-нитро-2-этилпропандиол-1,3 (ЭНПД). Реакцию проводили как в растворителях, так и в расплаве.

Экспериментальная часть

Применяемый 4,4'-дифенилметандиизоцианат после двукратной перегонки в вакууме имел т. кип. 192° при 4 мм, т. пл. 37—37,5°. МНПД и ЭНПД после очистки перекристаллизацией из смеси бензол — толуол (1 : 1) имели следующие температуры плавления: МНПД — 152°, ЭНПД — 56°. Все используемые растворители предварительно абсолютизировали.

Синтез нитрополиуретанов проводили по общей методике в соответствии с условиями, указанными в табл. 1—4.

Таблица 1

Влияние количества растворителя на выход и молекулярный вес

нитрополиуретанов

(Продолжительность 6 час., мольное соотношение реагентов 1 : 1,
растворитель — дихлорэтан, 77°)

| Весовое соотношение растворитель : реагенты | Выход полиуретана, % | | Мол. вес | |
|---|----------------------|---------|----------|---------|
| | из МНПД | из ЭНПД | из МНПД | из ЭНПД |
| В расплаве | 99 | 100 | 2320 | 9970 |
| 1 | 91 | 95 | 4000 | 10200 |
| 2 | 92 | 98 | 5200 | 10500 |
| 4 | 94 | 98 | 7550 | 10700 |
| 6 | 96 | 99 | 9330 | 14100 |
| 10 | 61 | 75 | 8750 | 12600 |

Таблица 2

Влияние типа растворителя на выход и свойства нитрополиуретанов

на основе ДМИ

(Продолжительность 6 час., мольное соотношение реагентов 1:1, концентрация раствора 16,6 вес.%, 77°)

| Растворитель | Дипольный момент растворителя, дебаи | Выход продукта, % | | Мол. вес | |
|--------------|--------------------------------------|-------------------|---------|----------|---------|
| | | из МНПД | из ЭНПД | из МНПД | из ЭНПД |
| н-Гептан | 0 | 87 | 94 | 3000 | 7200 |
| Диоксан | 0,45 | 93 | 92 | 3100 | 7650 |
| Хлороформ | 1,15 | 99 | 99 | 6640 | 10000 |
| Дихлорэтан | 2,06 | 90 | 96 | 7500 | 11000 |

Таблица 3

Влияние температуры на выход и молекулярный вес нитрополиуретанов

(Продолжительность реакции 6 час., мольное соотношение реагентов 1:1, концентрация раствора реагентов 16,6%, растворитель — дихлорэтан)

| Температура реакции, °С | Выход продукта, % | | Мол. вес | |
|-------------------------|-------------------|---------|----------|---------|
| | из МНПД | из ЭНПД | из МНПД | из ЭНПД |
| 30 | Реакция не идет | 80 | — | 4200 |
| 50 | 66 | 91 | 5000 | 10700 |
| 60 | 90 | 98 | 8000 | 13500 |
| 77 | 91,5 | 99 | 9300 | 14000 |

Таблица 4

Влияние продолжительности реакции на выход и молекулярный вес нитрополиуретанов

(Растворитель — дихлорэтан, концентрация раствора 16,6 вес.%, мольное соотношение реагентов 1:1, 77°)

| Продолжительность реакции, часы | Выход продукта, % | | Мол. вес | |
|---------------------------------|-------------------|---------|----------|---------|
| | из МНПД | из ЭНПД | из МНПД | из ЭНПД |
| 1 | 67 | 95 | 5600 | 7250 |
| 2 | 76 | 96 | 6870 | 8500 |
| 4 | 81 | 98 | 7820 | 10350 |
| 6 | 91 | 99 | 9330 | 14100 |
| 10 | 92 | 99 | 9560 | 14500 |

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,02 моля нитродиола, растворенного в определенном количестве растворителя. К раствору при перемешивании добавляли 0,02 моля динозицианата в небольшом количестве растворителя при заданной температуре, после чего реакционную смесь перемешивали при этой же температуре в течение определенного времени.

Очистку полимеров проводили переосаждением их из ацетона петролейным эфиром. Операцию переосаждения повторяли 2–3 раза. После высушивания полимера до постоянного веса определяли его выход, молекулярный вес и растворимость.

Обсуждение результатов

Было изучено влияние типа и количества растворителя, температуры и продолжительности реакции на выход и свойства нитрополиуретанов. Полученные данные приведены в табл. 1–4.

Нитрополиуретаны на основе ДМИ — твердые, слегка окрашенные в желтый цвет продукты, устойчивые при нагревании до 220°. Они хорошо растворимы в ацетоне, дихлорэтане, диоксане, этилацетате, но нерастворимы в алифатических и ароматических углеводородах. В зависимости от

условий реакции молекулярный вес получаемых полимеров изменяется в довольно широком интервале, достигая максимального значения 14 500 и 9560 (соответственно для продуктов на основе ЭНПД и МНПД). При проведении реакции в расплаве, как правило, получаются нитрополиуретаны меньшего молекулярного веса, чем с применением растворителей (табл. 1).

Молекулярный вес полимеров зависит от количества и природы растворителя, возраста с увеличением полярности растворителя (табл. 2) и достигает максимальной величины в шестикратном его избытке. Влияние температуры на процесс полимеризации нитродиолов с ДМИ изучали, в интервале температур от 30 до 77°. Обнаружено, что наиболее значительное возрастание молекулярного веса отмечается при повышении температуры с 30 до 60° (например, для продукта на основе ЭНПД с 4200 до 13 550); при этом заметно возрастает и выход полимера (табл. 3).

При изучении влияния продолжительности на процесс (табл. 4) было установлено, что выход и молекулярный вес получаемых полиуретанов наиболее резко увеличиваются в течение первых 6 час., после чего отмечается незначительное изменение этих величин.

Полученные закономерности хорошо согласуются с результатами работ [3, 4] по исследованию реакции нитродиолов с 2,4-толуилен- и 1,6-гексаметилендиизоцианатами.

Выводы

Изучена реакция 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 2-нитро-2-метилпропандиолом-1,3 и 2-нитро-2-этилпропандиолом-1,3 и показано, что на выход полимеров и их молекулярный вес влияют температура и продолжительность реакции, тип и количество растворителя.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
26 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, В. И. Бурмистров, Труды Казанского хим.-технологич. ин-та, 1964, вып. 33, стр. 198.
2. Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, В. И. Бурмистров, Труды Казанского хим.-технологич. ин-та, 1964, вып. 33, стр. 206.
3. Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Высокомолек. соед., 6, 722, 1964.
4. Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Высокомолек. соед., 7, 1650, 1965.

УДК 541.64:53:678.746

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

B. L. Broude, S. P. Krylova

Ранее была изучена фотополимеризация *n*-диэтинилбензола (*n*-ДЭБ) под действием ближнего ультрафиолетового излучения [1]. В данной работе сделана попытка определения выхода реакции полимеризации *n*-ДЭБ* на основании спектральных данных в инфракрасной области спектра.

* Авторы выражают глубокую благодарность Ф. А. Левиной, осуществившей синтез *n*-ДЭБ.