

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 4

УДК 541.64:547.556

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ 1,4-ДИАЗОБИЦИКЛО-2,2,2-ОКТАНА

*Николаев В. Н., Ижеева М. М., Семчиков Ю. Д.*

В настоящее время большое внимание уделяют исследованию совместной полимеризации диизоцианатов с различными мономерами. В этой связи изучена совместная полимеризация 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с метилметакрилатом, стиролом и акрилонитрилом в присутствии 1,4-диазобицикло-2,2,2-октана. Выявлены условия и некоторые закономерности протекания данной реакции. Показано, что состав сополимеров мало зависит от состава мономерной смеси и глубины полимеризации и соответствует  $60 \pm 2$  мол. % ТДИ. На основании совокупности данных предложена схема начальной стадии совместной полимеризации указанных мономеров.

За последние годы возрос интерес к синтезу сополимеров на основе диизоцианатов в присутствии катализитических систем на основе третичных аминов. В качестве сомономеров использовали альдегиды [1, 2], этиленсульфид [3]; относительно применения виниловых мономеров данные в периодической литературе практически отсутствуют. В патентной литературе имеются упоминания о сополимеризации диизоцианатов с винил-ацетатом и акрилонитрилом (АН) [4], метилакрилатом, метилметакрилатом (ММА) и стиролом [5, 6].

Учитывая, что совместная полимеризация диизоцианатов с другими мономерами может представлять интерес для синтеза новых полимеров, мы провели исследование совместной полимеризации 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с некоторыми виниловыми мономерами под воздействием катализатора анионного типа — 1,4-диазобицикло-2,2,2-октана (ДАВСО).

Исходные вещества и растворители перед использованием очищали и сушили, ТДИ дважды перегоняли в вакууме при  $121^\circ/10$  тор, ДАВСО дважды перекристаллизовывали из *n*-гептана (т. пл.  $158^\circ$ ), перекись бензоила (ПБ) — этиловым спиртом из хлороформа (т. пл.  $105^\circ$ ). АН промывали последовательно разбавленными растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , сушили над хлористым кальцием и перегоняли в вакууме при  $22,8^\circ/100$  тор. MMA и стирол перед сушкой и перегонкой предварительно промывали 5%-ным раствором  $\text{NaOH}$ . Диоксан и тетрагидрофуран освобождали от перекисей кипячением с  $\text{KOH}$ , сушили и перегоняли над металлическим натрием. Ацетон обрабатывали кристаллическим марганцевокислым калием, тщательно высушивали и перегоняли. ДМФ применяли свежеперегнанный после предварительной осушки и перегонки над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при  $149^\circ/690$  тор [7]. Четыреххлористый углерод марки х.ч. высушивали свежепрокаленным хлористым кальцием и перегоняли. Хлороформ марки ч. промывали несколько раз вдвое меньшими объемами воды, затем сушили над хлористым кальцием 24 часа и перегоняли с дефлегматором. Константы очищенных реагентов и растворителей соответствовали литературным данным.

Полимеризацию проводили в растворителе и в массе при  $25$  и  $80^\circ$  в условиях, исключающих попадание влаги воздуха. Катализатор вводили в виде раствора в мономере.

Кинетические закономерности изучали химическим методом. В определенные моменты времени из реакционной массы отбирали пробы и осуществляли контроль изоцианатных групп по методике работы [8].

Электропроводность растворов измеряли с помощью реохордного моста Р-38 с электролитической ячейкой на переменном токе при  $25 \pm 0,1^\circ$  [9].

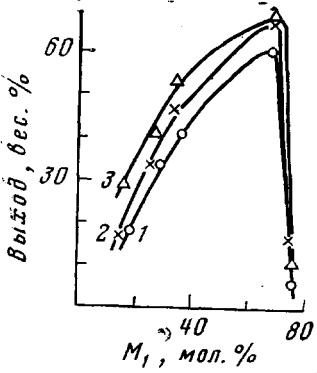


Рис. 1

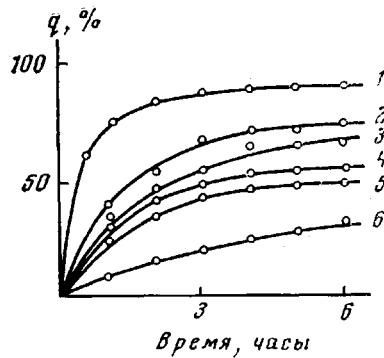


Рис. 2

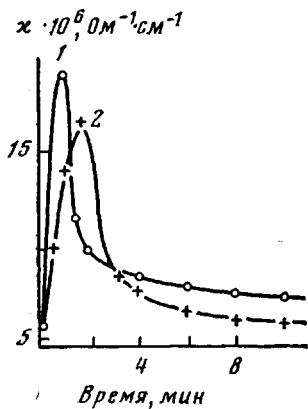


Рис. 3

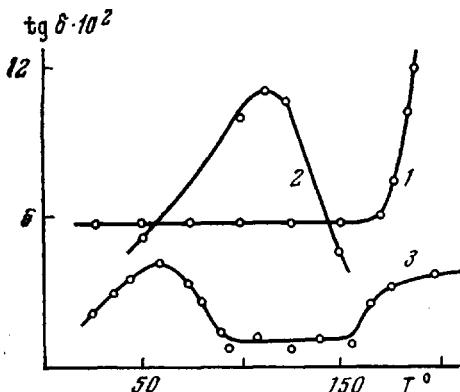


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость выхода продуктов совместной полимеризации ТДИ и виниловых мономеров от содержания ТДИ в исходной смеси: стирол (1), ММА (2), АН (3); [ДАВСО]=0,02 M

Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени в системе ТДИ – стирол при их исходном мольном соотношении:

60 : 40 (1); 50 : 50 (2); 33,4 : 66,6 (3); 25 : 75 (4); 66,6 : 33,4 (5); 75 : 25 (6); [ДАВСО]=0,005 M, растворитель – ацетон ([ТДИ]+[стирол]=0,468 M при исходном соотношении 60 : 40)

Рис. 3. Изменение удельной электропроводности во времени в системах: ТДИ – ДАВСО (1); ТДИ – ММА – ДАВСО (2); [ДАВСО]=0,088 (1) и 0,084 M (2);  $[ТДИ]+[ММА]=1,17 M$

Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для сополимера ТДИ и MMA (1), ПММА (2) и ПТДИ (3);  $f=1000$  Гц

Для изучения температурных переходов в исследуемых полимерах применен метод измерения диэлектрических потерь в интервале температур 0–200° на частоте 1000 Гц. Использовали мост емкостей переменного тока типа Е8-2.

Надмолекулярные структуры изучали при помощи метода электронной микроскопии (сканирующий микроскоп марки JSM-50H) по известной методике. Содержание гель-фракции оценивали методом экстракции ацетоном в аппарате Сокслетта.

На рис. 1 приведены кривые выхода продуктов совместной полимеризации ТДИ с MMA, АН и стиролом в массе за 3 часа при 25° в зависимости от состава исходной мономерной смеси. Максимальный выход наблюдается при содержании в исходной смеси 60–70 мол. % ТДИ. Состав продукта совместной полимеризации мало зависит от состава мономерной смеси и глубины полимеризации (в пределах составов и выходов, указанных на рис. 1 и в табл. 1) и соответствует 60±2 мол. % ТДИ.

При оптимальном содержании ТДИ в исходной смеси мономеров скорость совместной полимеризации ТДИ со стиролом в среде растворителя

Таблица 1

Зависимость состава продуктов совместной полимеризации ТДИ ( $M_1$ ) и виниловых мономеров ( $M_2$ ) от соотношения исходных компонентов

Виниловые мономеры	Соотношение компонентов, мол. %		Найдено азота, вес. %	Состав сополимера, мол. %	
	<i>M</i> <sub>1</sub>	<i>M</i> <sub>2</sub>		<i>m</i> <sub>1</sub>	<i>m</i> <sub>2</sub>
Стирол	75,66	24,34	11,02	56	44
	66,66	33,34	11,05	58	42
	34,20	65,80	10,34	64	36
	26,64	73,36	10,50	54	46
	17,70	82,30	10,35	52	48
MMA	74,00	26,00	11,55	59	41
	66,66	33,34	11,65	60	40
	32,30	67,70	11,78	61	39
	24,09	75,91	11,10	56	44
	14,28	85,72	11,15	55	45
АН	75,00	25,00	17,38	62	38
	66,66	33,34	17,59	60	40
	33,34	66,66	18,00	61	39
	25,77	74,23	17,82	59	41
	14,28	85,72	17,49	58	42

Таблица 2

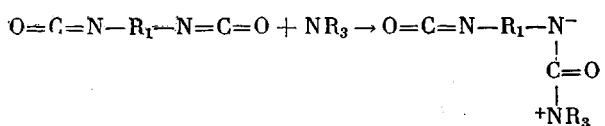
Эффективные константы скорости начальной стадии совместной полимеризации ТДИ со стиролом при 25° в различных растворителях \*

Растворитель	$\varepsilon, 25^\circ$	$k_{\text{эфф}}, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$
Четыреххлористый углерод	2,2	0,005
Диоксан	2,28	0,018
Хлороформ	4,7	0,025
ТГФ	7,4	0,102
Ацетон	20,7	0,171
ДМФ	36,7	0,052

$$* \text{ ТДИ : стирол} = 60 : 40 \quad (\text{мол. \%}); \quad [\text{ТДИ}] + [\text{стирол}] = \\ = 0,468 M.$$

(ацетон) наибольшая. О скорости судили по степени превращения изоцианатных групп ТДИ (рис. 2). Скорость процесса возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя, что подтверждается данными табл. 2. Исключение составляет ДМФ.

С целью выявления возможного влияния винилового мономера на механизм полимеризации нами измерены электропроводности систем ТДИ+ДАВСО; ТДИ+ММА+ДАВСО в ацетоне. Из рис. 3 следует, что после смешивания компонентов электропроводность обеих смесей увеличивается, затем падает. Эти данные позволяют предположить, что инициирование совместной полимеризации ТДИ с виниловыми мономерами в присутствии ДАВСО осуществляется через образование ионного комплекса с участием катализатора



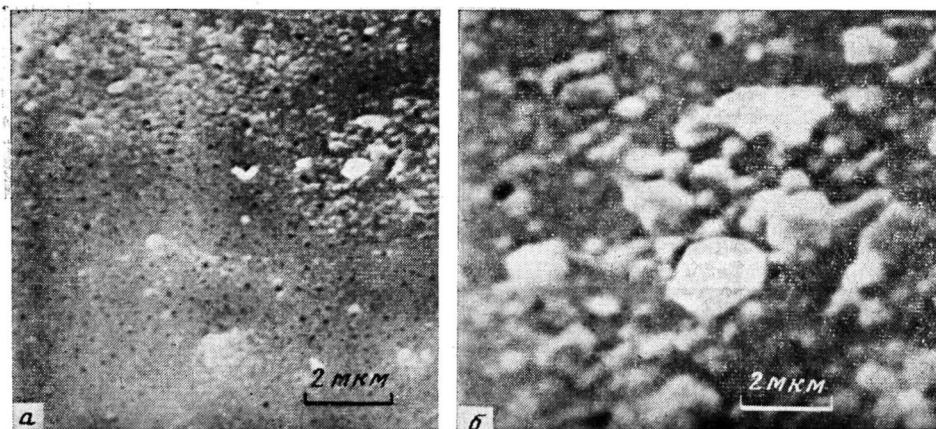


Рис. 5. Микрофотоснимки полимеров:  
ТДИ — ММА — ДАВСО (а), ТДИ — ММА — (МГФ-9) — ДАВСО — ПБ (б) (МГФ-9 — а,  $\omega$ -диметакрил-бис-(триэтиленгликоль)фталат)

как это предложено ранее [10], для гомополимеризации ТДИ под действием ДАВСО. Образовавшиеся комплексы инициируют анионную сополимеризацию ММА и ТДИ, вследствие чего электропроводность в системе падает из-за изменения подвижности ионных частиц.

Сравнение данных по температурным зависимостям углов диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 4) гомополимеров ММА и ТДИ и продукта их совместной полимеризации приводит к выводу, что последний является

Таблица 3

Некоторые структурные параметры полимерных систем на основе ТДИ и ММА (в массе) ( $80^\circ$ ; ТДИ : ММА = 60 : 40, мол.%; [ДАВСО] = 0,07 M, [ПБ] = 0,03 M)

Система, №	Исходный состав	Агрегатное состояние	Выход гель-фракции, вес. %	$\rho, \text{с} / \text{см}^3$	Степень набухания в ацетоне, вес. %
1	ТДИ + ММА + ДАВСО	Однородное, стекло	99,6	1,106	7,5
2	ТДИ + ММА + ДАВСО + ПБ	То же	99,2	1,102	18,8
3	ПТДИ + (ММА + ПБ)	Гетерогенное	87,9	1,084	58,0
4	ПММА + (ТДИ + ДАВСО)	То же	20,7	1,017	Частичное растворение

сополимером. Образование сополимера подтверждено также элементным анализом полученных продуктов (табл. 1), ИК-спектрами (наличие полосы в области  $1714 \text{ см}^{-1}$ , характерной для замещенного амида) и термограммами (эндопики в областях  $110\text{--}114^\circ$  и  $300\text{--}310^\circ$ ). Кроме того, продукты совместной блочной полимеризации ТДИ и винилового мономера через 24 часа отличаются высоким выходом нерастворимого полимера (98–99 вес. %).

В процессе сополимеризации может образоваться небольшое количество полимера с взаимопроникающей сеткой, о чем свидетельствуют данные табл. 3 и рис. 5.

При совместной полимеризации ТДИ и ММА в присутствии двух инициаторов — анионного (ДАВСО) и радикального (ПБ), по-видимому, образуются взаимопроникающие сетки сополимера ТДИ — ММА и ПММА. На это, в частности, указывают данные табл. 3 и рис. 5.

Системы 3 и 4, где полимеризация протекает в присутствии введенного полимера, гетерогенны. Продукты полимеризации систем 1 и 2 (табл. 3) визуально гомогенны, однако данные по морфологии (рис. 5) указывают на микрогетерогенность системы 2. На микрофотоснимке этой полимерной

системы видны глобулы гораздо больших размеров по сравнению с размерами глобул сополимера, а расстояния между глобулами значительно больше. Это объясняется, очевидно, явлением взаимопроникновения и может быть связано с образованием взаимопроникающих сеток [11]. О возможности их образования в системе 2 свидетельствует и высокий выход нерастворимого полимера (табл. 3), очевидно, за счет механического переплетения разнородных цепей, в результате чего ПММА не вымывается растворителем.

Чувашский государственный  
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию  
31 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Furukawa, H. Jamashita, H. Okamoto*, Japan pat. 1495, 1963, 1500, 1963.
2. *Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Г. Н. Драгилева*, Докл. АН СССР, 171, 1105, 1966.
3. *В. С. Эглис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев*, Авт. свид. 176397, Бюлл. изобретений, 1965, № 22, 57.
4. *J. Furukawa, H. Jamashita, H. Okamoto*, Japan. pat. 7146, 1963.
5. *В. Н. Николаев, М. М. Ижеева*, Авт. свид. 300479, Бюлл. изобретений, 1971, № 13, 98.
6. *В. Н. Николаев, М. М. Ижеева, Е. Е. Афанасьев*, Авт. свид. 467910, Бюлл. изобретений, 1975, № 15, 43.
7. *A. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Турс*, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. *H. E. Stagg*, Analyst, 71, 557, 1946.
9. *В. Н. Николаев, Е. В. Абрамов, М. М. Ижеева*, В сб. Физико-химические исследования неорганических соединений, Чебоксары, Изд-во Чувашского гос. ун-та, 1975, стр. 83.
10. *A. Farkas, K. G. Flynn*, J. Amer. Chem. Soc., 82, 642, 1960.
11. *Л. И. Безрук, Г. А. Горюховский, Ю. С. Липатов*, Высокомолек. соед., A10, 1434, 1968.

---

#### COPOLYMERIZATION OF 2,4-TOLUYLENEDIISOCYANATE WITH VINYLIC MONOMERS IN THE PRESENCE OF 1,4-DIAZOBICYCLO-2,2,2-OCTANE

*Nikolaev V. N., Izheeva M. M., Semchikov Yu. D.*

#### Summary

The copolymerization of 2,4-toluylenediisocyanate (TDI) with methylmethacrylate, styrene and acrylonitrile in the presence of 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octane has been studied. The conditions and some regularities of this process are found. The slight dependence of copolymer composition on the monomer ratio and conversion was shown ( $60 \pm 2$  mol % of TDI). On the base of data obtained the scheme of the initial stage of these monomers copolymerization is proposed.

---