

УДК 541(64+24)

**СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН С ЗАДАНЫМ ММР
ЖЕСТКИХ СЕГМЕНТОВ**

Крючков Ф. А., Лобанова Л. В.

Описаны методы синтеза олигомерных ароматических диамино моче-
вин из диизоцианатов и диаминов, взятых в избытке, и некоторые свойст-
ва новых продуктов. С использованием диамино моче-
вин и предполимеров,
полученных из полиэфиров-диолов и диизоцианатов, синтезированы по-
лиэфируретан моче-
вин с заданной величиной жестких сегментов.

Хорошо известно, что в сегментированных полиуретанах и полиэфир-
уретан моче-
винах (ПЭУМ) наблюдается микрофазное расслоение, во мно-
гом определяющее их свойства [1—4]. ММР мягких и жестких сегментов
должно воздействовать на степень микрофазного разделения и посред-
ством этого влиять на свойства полимера. Такое влияние было обнаруже-
но Харреллом [5] при изучении полиуретанов одинакового брутто-соста-
ва. В этой работе описан синтез полиуретанов, содержащих остатки пи-
перазина. Кроме того, разработана методика получения ПЭУМ заданного
строения на основе гидрированных циклоалифатических диизоцианатов и
соответствующих диаминов [6]. Оба эти метода непригодны для получе-
ния ПЭУМ, содержащих ароматические моче-
винные группы. Между тем
такие полимеры являются интересным объектом исследования, так как
полярность блоков в них сильно различается. Изучение свойств ПЭУМ
привлекательно и тем, что они моделируют полимер, из которого образо-
ваны эластичные пенополиуретаны — технически важные пенопласты,
получаемые при взаимодействии толуилендиизоцианата, полиола и воды.

В настоящем сообщении описана методика синтеза ПЭУМ с заданной
длиной жестких сегментов, содержащих ароматические моче-
винные
группы.

Указанные полимеры синтезированы нами по предполимерному мето-
ду в растворе ДМФ из диолов с $M \sim 2000$, 2,4-толуилендиизоцианата и
ароматических диаминов. Соотношение $NCO:OH=2:1$, принятое при
получении предполимера, и использование 2,4-толуилендиизоцианата
препятствуют расширению ММР мягких сегментов [7].

Удлинение цепи предполимера с помощью ароматических диаминов
приводит к получению ПЭУМ, содержащих две моче-
винные группы в
жестком сегменте макромолекулы. Для получения ПЭУМ, содержащих
большее число моче-
винных групп в жестком сегменте, мы использовали
новые диамины, в состав которых ввели моче-
винные группы. Такие
диамино моче-
вин были синтезированы из диизоцианатов и диаминов при
большом избытке последних, что препятствовало образованию высших
членов ряда. Простейший продукт получали в ацетоне с количественным
выходом по реакции

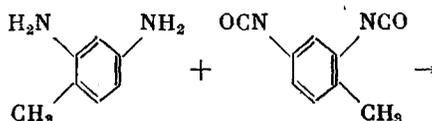


Таблица 1

Свойства некоторых диаминоолигомоочевин

Исходные вещества *	Молекулярная масса **		Элементный состав, % **			
	эквивалентная по NH ₂	общая	С	Н	N	T° пл (испр.)
2,4-ТДИ + м-ФДА	195/202	390/435	64,6/63,95	5,60/6,19	21,5/20,2	305
2,4-ТДИ + 2,4-ТДА (продукт 2)	209/212	418/465	66,0/65,4	6,20/6,50	20,0/19,5	272
2,4-ТДИ + продукт 2	801/775	1602/1250	65,2/59,4	5,66/6,95	19,20/18,40	333
2,4-ТДИ + продукт 2	505/525	1010/1000	65,4/62,9	5,69/6,25	19,40/18,50	305
4,4'-ДФМДИ + 2,4-ТДА	247/228	494/-	70,0/70,0	6,10/6,25	17,00/16,45	285
ТДИ-80/20 + 2,4-ТДА	209/213	418/-	66,0/66,2	6,20/6,53	20,00/19,85	285
4,4'-ДФМДИ + м-ФДА	233/245	466/525				300
2,4-ТДИ + 4,4'-ДАДФМ	285/298	570/625				330
4,4'-ДФМДИ + 4,4'-ДАДФМ	323/366	646/780				360

* 2,4-ТДИ — 2,4-толуилендиизоцианат; ТДИ 80/20 — смесь изомеров 2,4- и 2,6-ТДИ (80 : 20); 4,4'-ДФМДИ — 4,4'-дифенилметандиизоцианат; м-ФДА — м-фенилендиамин; 2,4-ТДА — 2,4-толуилендиамин; 4,4'-ДАДФМ — 4,4'-диаминодифенилметан.

** В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

Таблица 3

Условия синтеза полиэфируретаномочевин *

Полиол	ОН, %	Н ₂ O, %	К. ч., мг KOH/г	Условия синтеза		Полимер	
				NH ₂ : NCO	T°	количество мочевинных групп в жестком сегменте	η _{пр.} м ³ /кг
Полидиэтиленгликольадипнат	1,24	0,05	2,8	1,3 : 1,0	25-30	4	0,029
				1,2 : 1,0	25-30	4	0,036
				1,0 : 1,0	25-30	4	0,053
				0,85 : 1,0	25-30	4	0,081
				1,0 : 1,0	80	4	0,155
				0,8 : 1,0	25-30	8	0,033
				0,8 : 1,0	25-30	12 **	0,039
				0,85 : 1,0	25-30	2	0,059
Полиэтиленбутиленгликольадипнат	1,6	0,05	2,3	1,15 : 1,0	25-30	4	0,048
				0,85 : 1,0	25-30	4	0,105
				1,0 : 1,0	25-30	2	0,039
Полиоксипропилендиол (йодное число - 1,07)	1,52	0,044	0,026	1,0 : 1,0	25-30	4	0,043
				0,85 : 1,0	80	4	0,067
Олигодиендиол СКД-ГТР	1,38	0,05	-	1,0 : 1,0	25-30	4	0,058
				1,0 : 1,0	25-30	2	0,028

* Жесткий сегмент во всех полимерах состоит из остатков 2,4-толуилена, соединенных мочевиными группами.

** Этот синтез проводили в ДМФ, содержащем 5% LiCl.

Синтез диаминомочевины, содержащей 2 мочевиные группы. К раствору 44,5 г (0,365 моль) 2,4-толуилендиамин (перегнанного в вакууме) в 120 см³ ацетона при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавили тонкой струей раствор 10,4 см³ (12,7 г; 0,073 моль) 2,4-толуилендиизоцианата в 60 см³ ацетона. Через 2 ч прилили 900 см³ воды, перемешали и дали постоять 5 ч, после чего профильтровали. Вещество на фильтре промыли 200 см³ воды малыми порциями и высушили при 40–50°. Выход 30,8 г (теоретич. 30,5 г). Эквивалентная молярная масса по NH₂ 212 (теоретич. 209). $M=465$ (теоретич. 418).

Синтез диаминомочевин, содержащих 6 и 10 мочевиных групп. К раствору 21,2 г (0,05 моль) диаминомочевины, полученной, как описано выше, в 180 см³ ДМФ добавили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании по каплям раствор 1,45 см³ (1,77 г; 0,01 моль) 2,4-толуилендиизоцианата в 15 см³ ДМФ. Дали постоять 2 ч, затем отфильтровали осадок, промыли 15 см³ ДМФ на фильтре и высушили при 50–70°. Выход 1,61 г; эквивалентная молярная масса по NH₂ 775 (теоретич. 801); $M=1250$ (теоретич. 1602).

К фильтрату добавили 180 см³ этилового спирта-ректификата и при перемешивании прилили тонкой струей смесь 180 см³ ацетона с 270 см³ воды. При этом выпал осадок, который отфильтровали, промыли 80 см³ смеси растворителей (объемное соотношение ДМФ : спирт : ацетон : вода = 2 : 2 : 2 : 3) и высушили при 40–50°. Выход 7,7 г; эквивалентная молярная масса по NH₂ 525 (теоретич. 505); $M=1000$ (теоретич. 1010).

Из фильтрата осаждением 500 см³ воды выделили избыток исходной диаминомочевины. Выход 12,9 г.

Определение содержания аминогрупп в диаминомочевинах. Точную навеску продукта 0,1–1,0 г (0,2–0,3 ммоль) растворяли в 25 см³ ДМФ с добавлением 1 г безводного хлористого лития. После добавления 2 см³ ледяной уксусной кислоты раствор потенциометрически титровали раствором хлорной кислоты в диоксане ($c=0,1$ моль/дм³), используя стеклянный электрод. Предварительно проводили холостой опыт. Титр раствора хлорной кислоты устанавливали, используя навески моноаминомочевин, полученных соответственно из фенилизоцианата и избытка 2,4-толуилендиамин и фенилизоцианата и *m*-фенилендиамин и перекристаллизованных из 60 и 40%-ного этилового спирта. Температура плавления второго вещества (187°) соответствовала данным Бельштейна [8]. Для первого она составляла 189°.

Определение молекулярной массы методом парового осмоса. Использовали описанную в литературе ячейку [9], применяя в качестве растворителя ДМСО. При расчете использовали стационарный участок кривой, для достижения которого требовалось 15–20 мин. Концентрация раствора составляла 0,5–4% (обычно 1–2,5%), температура 85°, навеска вещества на 1 опыт 3–5 мг. Для каждого определения готовили три раствора, и опыт с каждым раствором проводили дважды. Ошибка среднего значения молекулярной массы не превышала ±5%.

Синтез ПЭУМ с заданной величиной жесткого сегмента. Расчетное количество 2,4-толуилендиизоцианата (2 моля на 1 моль диола нагревали до 70–80° в токе аргона и при перемешивании добавляли за 1–2 ч 100 г полиэфирдиола, после чего нагревали еще 1 ч. Предполимер разбавляли при комнатной температуре чистым сухим ДМФ до образования 50%-ного раствора, который сразу же использовали для получения полимера.

Удлинение предполимера проводили добавлением при интенсивном перемешивании раствора вычисленного количества диаминомочевины в ДМФ к раствору предполимера. Количество ДМФ задавали исходя из конечной концентрации полимера 25–35%. Через 2 сут изоцианатные группы отсутствовали полностью. Раствор содержал аминогруппы (порядка 0,1–0,2% на полимер), видимо, являющиеся конечными группами полимера.

Приведенную вязкость определяли для 1%-ного раствора полимера в ДМФ при 30° в капиллярном вискозиметре с висязим уровнем.

При проведении синтеза с олигодиендиолом предполимер получали в хлорбензоле, а диаминомочевину растворяли в ДМФ, так что конечным растворителем полимера являлась смесь хлорбензол : ДМФ (1 : 1 по весу). Вязкость полимера определяли в этом же смешанном растворителе.

Из растворов полимеров обычно в ДМФ концентрацией 25–35% отливали пленки на стекле, сушили их при комнатной температуре 1 сут, затем при 80° в течение 3 ч на воздухе и 3 ч при остаточном давлении 1,0 кПа. Пленки полимеров, полученные таким образом, не содержали остатков растворителя (контроль ГЖХ после растворения в ДМАА) и обладали стабильной вязкостью и физико-механическими свойствами.

Исходные вещества. Все исходные продукты, кроме полиолов, изоцианатов и 2,4-толуилендиамин, имели квалификацию ч. 2,4-толуилендиизоцианат (чистота выше 99,5%) и 2,4-толуилендиамин перегоняли в вакууме. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат (продукт ГДР марки «Систанат MS») фильтровали в расплавленном виде. ДМФ перегоняли в вакууме, хранили над прокаленным цеолитом 4А. Диоксан перегоняли после кипячения с натрием. ДМСО очищали частичной кристаллизацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dawson B., Hopkins S., Sewell P. R. The Analysis of Polyurethane Foams. 11. Chemical Constitution of the Polymer.— J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 1, p. 45.
2. Smith Thor L. Tensile Strength of Polyurethane and Other Elastomeric Block Copolymers.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed, 1974, v. 12, № 9, p. 1825.
3. Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S. Phase Segregation and Domain Structure in Polyether Polyurethanes Based on Assymmetric Diisocyanate.— Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 679.
4. Липатников Н. А., Матюшов В. Ф., Макаревич И. П., Гриценко Т. М. Сорбция и паропроницаемость сегментированных полиэфируретанмочевин.— В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев, Наукова думка, 1978, вып. 23, с. 16.
5. Harrell L. L. Segmented Polyuretanates. Properties as a Function of Segment Size and Distribution.— Macromolecules, 1969, v. 2, № 6, p. 607.
6. Work J. L. Dynamic Mechanical Properties of Urea-Urethane Block Polymers.— In: Recent Advances. Polymer Blends, Graffs and Blocks. New York — London, 1974, p. 213.
7. Москевич Л. П., Шляхтер Р. А., Анухтина Н. П., Мюллер Б. Е., Панова Н. В. Молекулярно-весовое распределение низкомолекулярных уретановых полимеров, полученных на основе политетрагидрофурана.— В кн.: Уретановые эластомеры. Л.: Химия, 1971, с. 61.
8. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage. Berlin, 1930, B. 13, S. 48.
9. Безли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энгелис С. Г. Термоэлектрический метод измерения молекулярных весов по величине температурного максимума.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
18.VI.1980

SYNTHESIS OF POLYURETHANEUREAS WITH DEFINITE MMD OF RIGID SEGMENTS

Kryutchkov F. A., Lobanova L. V.

Summary

The method of synthesis of oligomer aromatic diaminoureas from diisocyanates and diamines being in excess as well as some properties of products are described. Polyurethaneureas with fixed value of the length of rigid segments are synthesized by the reaction of some diaminoureas with prepolymers obtained from oligomeric diols and diisocyanates.