

УДК 541(64+13):542.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННОГО ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА

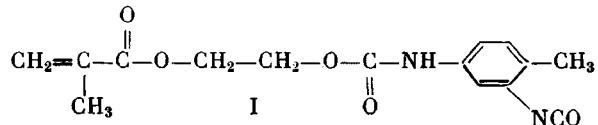
Липатова Т. Э., Матюшова В. Г., Наражайко Л. Ф.

Исследована электрохимическая полимеризация ненасыщенного изоцианатсодержащего олигомера в растворителях с различной донорной способностью (диметилацетамиде и ацетонитриле) в зависимости от концентрации исходного продукта, температуры и плотности тока. Показано, что в диметилацетамиде процесс полимеризации ненасыщенного изоцианатсодержащего олигомера сопровождается одновременным превращением свободных изоцианатных групп и ненасыщенных связей с образованием сетчатого нерастворимого полимера. В ацетонитриле электрохимическая полимеризация исследуемого олигомера протекает с образованием двух фракций — растворимой в органических растворителях фракции с $M=10^3$, которая образуется за счет полимеризации по свободным изоцианатным группам (ненасыщенные связи расположены в боковой цепи олигомера), и нерастворимого полимера, сетка которого образована превращением свободных изоцианатных групп и ненасыщенных связей.

Электрохимическая полимеризация эфиров акриловой кислоты и изоцианатов довольно широко освещена в работе [1]. Анионная полимеризация ненасыщенных изоцианатсодержащих соединений до сих пор не была исследована. Ненасыщенные изоцианаты содержат в своей структуре две функциональные группы (ненасыщенную и изоцианатную), которые в электрическом поле способны восстанавливаться с получением соответствующих анион-радикалов. Превращение может проходить либо только по изоцианатным группам или ненасыщенным связям, либо с их одновременным участием. Последнее приводит к образованию сетчатых полимеров.

В настоящей работе впервые исследована электрохимическая полимеризация ненасыщенного изоцианатсодержащего олигомера (**НИО**) в зависимости от его концентрации, плотности тока и температуры электролиза.

НИО представляет собой продукт взаимодействия монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ), имеющий следующее строение:



МЭГ предварительно очищали вакуумной перегонкой над медной проволокой с ювенильной поверхностью, отбирали дистиллят с $T_{кип}=338$ К, затем пропускали над свежепрокаленной при 673 К окисью алюминия. Ингибиравали медной проволокой.

ТДИ очищали вакуумной перегонкой, $T_{\text{кип}} = 368$ К.

НИО синтезировали в растворителе диметилацетамиде и в ацетонитриле при эквимольной концентрации МЭГ и ТДИ и комнатной температуре до содержания изоцианатных групп в НИО, соответствующего строению I. Изоцианатное число определяли по стандартной методике титрованием дибутиламином.

ДМАА предварительно сушили азотпропановой отгонкой воды с этиловым спиртом, затем в течение 1 сут над свежепрокаленной при 673 К окисью бария. Перегоняли в вакууме над этим же осушителем, $T_{\text{кип}}=393$ К. Присутствие протонодонорных примесей контролировали записью ИК-спектров в области $3000-3600 \text{ см}^{-1}$.

Ацетонитрил перегоняли над предварительно прокаленными при 673 К молекулярными ситами типа NaX. Отбирали дистиллят с $T_{кпп} = 354$ К.

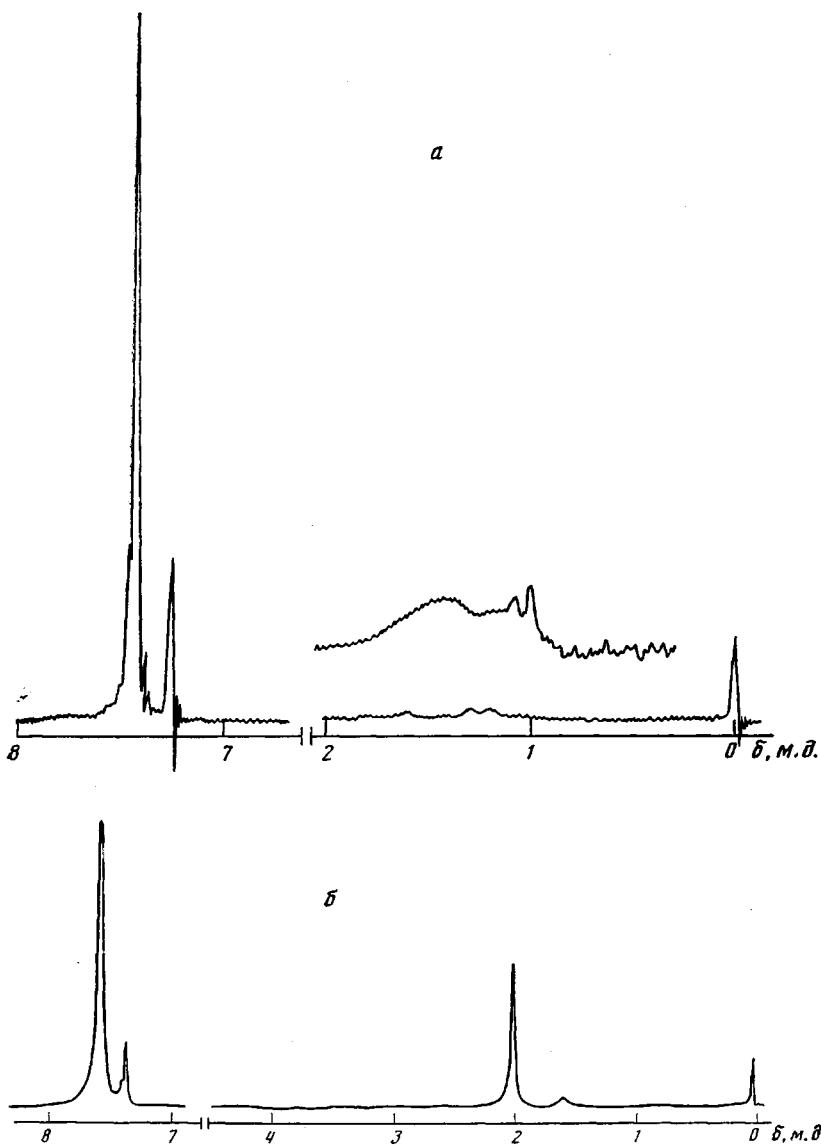


Рис. 1. Спектры ЯМР продукта электроинициированной полимеризации смеси фенилизоцианата с MMA в DMAA (а) и в ацетонитриле (б)

Тетрабутиламмонийперхлорат (ТБАП) перекристаллизовывали из этилового спирта, затем сушили при 323 К в течение 5–6 ч. Перед работой ТБАП выдерживали в эксикаторе над свежепрокаленным хлористым кальцием в течение двух недель до содержания влаги по Фишеру не более 0,01 %.

Диэтиловый эфир сначала пропускали через хроматографическую колонку, наполненную свежепрокаленной при 673 К окисью алюминия, затем сушили металлическим натрием и перегоняли над натрием, n_D^{20} 1,3526.

Фенилизоцианат очищали вакуумной перегонкой, $T_{кип} = 392$ К.

MMA отмывали от ингибитора 5%-ным водным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. MMA сушили сначала свежепрокаленным хлористым кальцием, затем окисью бария до содержания влаги по Фишеру не более 0,01 %, после чего перегоняли в вакууме над свежепрокаленной при 673 К окисью бария; отбирали дистиллят с $T_{кип} = 293$ К, MMA ингибиравали медной проволокой с ювелирной поверхностью.

Электрохимическую полимеризацию проводили в двухкамерной ячейке, разделенной стеклянной пористой перегородкой. Анодом служила платиновая фольга площадью $5,4 \cdot 10^{-4}$ м². В качестве катода использовали углеродные волокна марки «Fibre AGT» фирмы «Societe Serafim», представляющие собой графитизированные при 2773 К поликарбонитрильные волокна с содержанием углерода 99,9 %. Вес используемого волокна составлял $0,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,0001$ кг. Электролиз проводили в растворе ацетонитрила и DMAA, концентрацию НИО варьировали от 0,5 до 1,5 моль/л. Электролитной

добавкой служил ТБАП, его концентрация составляла 0,5 моль/л. Полимеризацию проводили в течение 1800 с при температурах от 253 до 313 К при силе тока от 10 до 40 мА. После окончания электролиза полимер осаждали из католита диэтиловым эфиром, его декантировали и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход определяли весовым методом.

Спектры ЯМР высокого разрешения регистрировали на спектрофотометре BS-467 при рабочей частоте 60 МГц при комнатной температуре. Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан. В качестве растворителя использовали дейтерированый хлороформ.

ИК-спектры полимерных продуктов записывали на приборе UR-20 между стеклами их NaCl, нерастворимых полимеров – в виде таблеток, спрессованных с KBr. Степень ненасыщенности и содержание изоцианатных групп рассчитывали из ИК-спектров по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали полу-*су* поглощения группы CH_2 при 2970 см^{-1} . Молекулярные массы растворимых продуктов электролиза определяли в ацетоне на прецезионном эбулиографе типа ЭБ-68; эталоном служил азобензол.

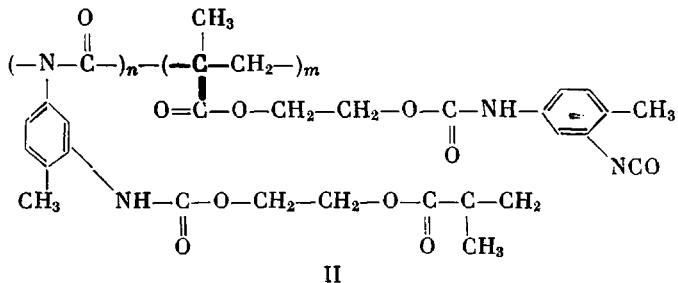
Во время электролиза НИО в ДМАА происходит исчертание изоцианатных групп в католите (исчезает полоса поглощения 2270 см^{-1} , характерная для свободной группы NCO). Желтое окрашивание раствора при электролизе позволяет предполагать, что одновременно идет анионная полимеризация по метакрилатным группам.

После осаждения диэтиловым эфиром из раствора католита выделяется твердый полимер желтого цвета, который полностью теряет растворимость в органических растворителях. Как показал анализ ИК-спектров этого полимера, содержание ненасыщенных связей в нем понизилось на 50% по сравнению с исходным НИО.

Чтобы представить, какие реакции протекают в системе, была исследована электрохимическая полимеризация фенилизоцианата (**ФИ**) с ММА в ДМАА. Полимеризация смеси ФИ с ММА происходит с образованием анион-радикалов на связи $\text{N}=\text{C}$ ФИ и двойной связи ММА, в результате чего образуется олигомер с $M = \sim 10^3$, представляющий собой сополимер ФИ с ММА.

На рис. 1 приведен спектр ЯМР сополимера ФИ с ММА, на котором видны сигналы протонов ароматического кольца ФИ при 7,48 м.д. и α -метильных протонов метакрилатной группы при 1,9 м.д. Исходя из расчетов в спектрах ЯМР площадей сигналов протонов ароматического ядра и группы CH_3 ММА, сделан вывод, что полученный сополимер обогащен звеньями ФИ: он содержит $\sim 95\%$ звеньев ФИ и $\sim 5\%$ звеньев ММА. На ИК-спектре полученного сополимера колебание $\nu_{\text{C=O}}$ представлено широкой интенсивной полосой с максимумами при 1700 (связь NC(O)) и 1720 см^{-1} (сложноэфирная группа ММА).

На основании приведенных экспериментальных данных сделан вывод, что в процессе электрохимической полимеризации НИО, по-видимому, наиболее вероятно образование полимера следующего строения:



Потеря растворимости полимера при высаждении из раствора католита связана с превращением по ненасыщенным связям. Не исключена возможность образования макроциклов, когда реагируют изоцианатная группа и ненасыщенная связь в одной молекуле НИО.

Выход полимера при электрохимической полимеризации НИО зависит от многих факторов. Так, с повышением исходной концентрации НИО в ДМАА выход полимера увеличивается (рис. 2, а) и при концентрации 1,5 моль/л выход полимера из объема католита становится количествен-

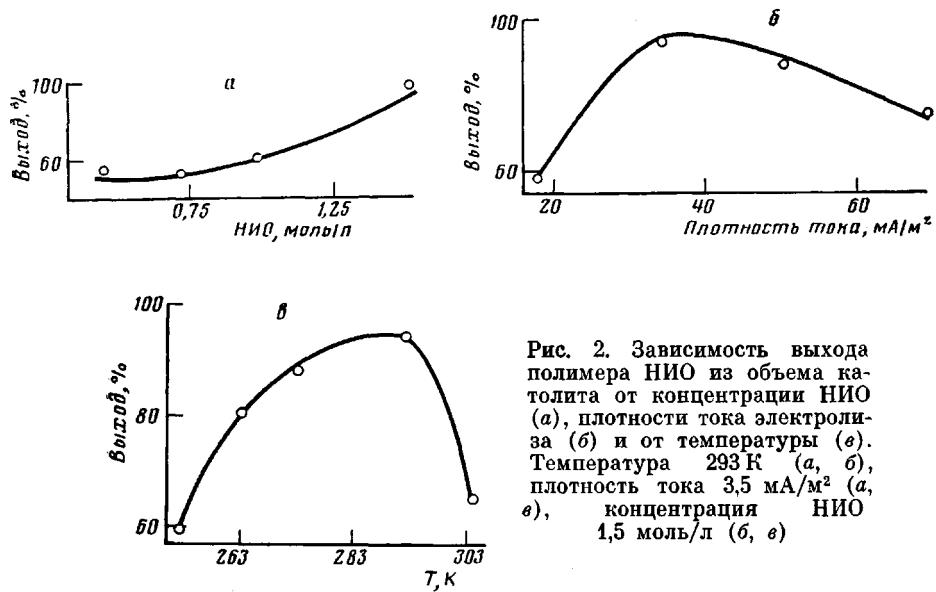


Рис. 2. Зависимость выхода полимера НИО из объема католита от концентрации НИО (а), плотности тока электролиза (б) и от температуры (в). Температура 293 К (а, б), плотность тока 3,5 мА/м² (а, в), концентрация НИО 1,5 моль/л (б, в)

ным. Увеличение плотности тока не дает монотонного повышения выхода полимера из раствора (рис. 2, б). Выход >90% наблюдается при плотности тока ~3,5 мА/м². Такой ход кривых зависимости выхода полимера от концентрации исходного НИО и плотности тока при электролизе свидетельствует о том, что электрохимическая полимеризация НИО подчиняется законам «живой» анионной полимеризации ненасыщенных мономеров. Аналогичные зависимости были описаны в работе [2], посвященной исследованию живой анионной полимеризации олигоэфиракрилата, инициируемого металлогорганическим катализатором и электрохимически. Подобная картина наблюдается и при повышении температуры от 253 до 313 К (рис. 2, в). Подъем температуры ведет к монотонному увеличению выхода полимера из объема католита; наибольшее его значение наблюдается при 293 К; при температурах выше комнатной выход полимера из объема католита падает, что связано, по-видимому, с прохождением наряду с реакциями полимеризации и реакций деполимеризации образующегося полимера.

Замена растворителя (ацетонитрил вместо ДМАА) существенно влияет на ход полимеризации. Изоцианатное число раствора католита после электролиза также равно нулю, как и в случае полимеризации НИО в ДМАА. Выход полимера из объема католита независимо от плотности тока одинаков и составляет ~90%. Полимер (НИО), выделенный из объема католита, представляет собой смесь двух фракций – растворимой в органических растворителях и нерастворимого сетчатого полимера. При обработке осажденного диэтиловым эфиром полимера ацетоном в раствор переходит его растворимая фракция, которая легко переосаждается диэтиловым эфиром. Молекулярная масса этой фракции ~10³, что соответствует степени полимеризации НИО, равной трем. На ИК-спектре этой фракции отсутствует полоса поглощения свободных изоцианатных групп. Анализ ИК-спектров показывает, что в растворимой фракции полимера ненасыщенные связи (полоса 1640 см⁻¹) остались незатронутыми.

Электрохимическая полимеризация модельной системы смеси ФИ и ММА в ацетонитриле показала, что он участвует в полимеризации. Так, в процессе электрохимической полимеризации смеси ФИ и ММА из раствора католита выделяется кристаллическая фракция, спектр ЯМР которой представлен на рис. 1, б (ток 20 мА, температура 293 К).

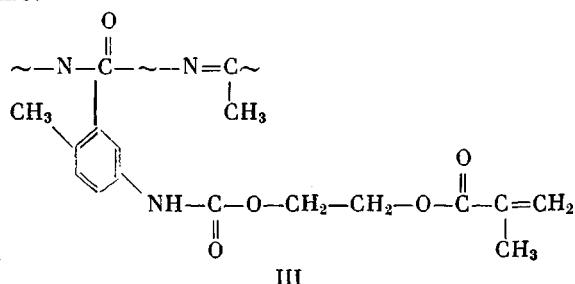
На спектре ЯМР наблюдается узкий синглет, при 7,48 м.д., характерный для протонов ароматического кольца ФИ, и сигнал группы СН₃ ацетонитрила при 1,93 м.д. Как показал расчет спектра ЯМР, выполнен-

ный по формуле

$$\alpha = \frac{3S_1/S_2}{3S_1/S_2 + 5}$$

(α — доля звеньев ФИ, S_1 — площадь сигнала ФИ, S_2 — площадь сигнала ацетонитрила), ацетонитрил находится в составе первой фракции олигомера в больших количествах (~40%), т. е. по существу выполняет функции не только растворителя, но и сомономера. По-видимому, растворимая фракция, выделенная при полимеризации НИО в ацетонитриле, также содержит звенья ацетонитрила, однако их трудно идентифицировать в спектре ЯМР полимера НИО, поскольку в этой области находятся сигналы группы CH_3 метакрилатного радикала.

На основании ИК-спектров растворимой фракции полимера НИО, был сделан вывод, что последняя включает звенья ацетонитрила и имеет следующее строение:



Восстановление нитрильной группы в процессе электролиза уже описано в литературе на примере электрохимической полимеризации акрилонитрила [3], в процессе электролиза которого образуется полимер за счет одновременной конверсии ненасыщенных связей и нитрильных групп.

ИК-спектр нерастворимого сетчатого полимера, выделенного из раствора католита в ацетонитриле, не содержит полосы поглощения изоцианатных групп при 2270 см^{-1} . Содержание ненасыщенных связей (полоса 1640 см^{-1}) не превышает 50% по сравнению с исходным НИО. Карбонильное колебание $\nu_{\text{C=O}}$ представлено интенсивной раздвоенной полосой поглощения с максимумами при 1700 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в группе NCO) и 1720 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ уретановой и сложноэфирной группы НИО). По-видимому, нерастворимая фракция при электролизе НИО в ацетонитриле представляет собой сетчатый полимер, полученный превращением ненасыщенных связей из олигомера структуры III.

Такое отличие прохождения электроинициированной полимеризации НИО в ацетонитриле по сравнению с ДМАА связано с восстановлением нитрильной группы ацетонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наук. думка, 1977. 234 с.
2. Lipatova T. E., Shapoval G. S., Basilevskaya N. P., Shevchuk E. S. J. Polymer. Sci. C. 1973, № 42, p. 1.
3. Sato K., Ogasawara M., Hayashi K. Polymer. Letters, 1973, v. 1, № 1, p. 5.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
26.XI.1984