

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+542.952.6+547.495.1

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
 СОЧЕТАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

III. СИНТЕЗ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Л. А. АКОПЯН, С. В. ГЕВОРКЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

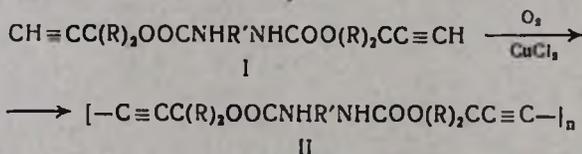
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 24 X 1969

Окислительным сочетанием ацетиленовых *бис*-уретанов и реакцией миграционной сополимеризации синтезированы полиуретаны, содержащие диацетиленовые группировки. Показано, что окислительная дегидрополиконденсация *бис*-уретанов пропаргилового спирта, в отличие от остальных известных *бис*-пропаргиловых производных, приводит к растворимым полимерам.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что диацетиленовые соединения с концевыми третичными ацетиленовыми группами (формали и α,γ -диэферы третичных ацетиленовых спиртов), в отличие от дипропаргиловых производных, при окислительном сочетании образуют исключительно растворимые плавкие полимеры. Было сделано предположение, что нерастворимость полимеров, полученных из диацетиленов с первичными концевыми ацетиленовыми группами, связана с побочной окислительной реакцией за счет активного водорода, находящегося в α -положении к тройной связи [1]. В связи с этим представлялось интересным изучить окислительное сочетание *бис*-уретанов ацетиленовых спиртов, приводящее к новому типу полиуретанов, содержащих диацетиленовые группировки.



Окислительную дегидрополиконденсацию проводили методом Хей [2] в пиридиновом растворе в присутствии однохлористой меди при 30°. Окислителем, как и в предыдущих работах, служил кислород. Очистка полимеров включала осаждение разбавленной соляной кислотой, обеспечивающее полное удаление следов катализатора; отсутствие меди во всех случаях установлено аналитически.

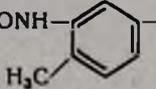
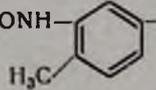
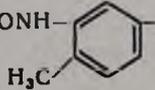
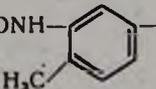
Таблица 1

Некоторые свойства диацетиленовых полиуретанов, синтезированных методом окислительной дегидрополиконденсации

Полиуретаны	Выход, %/о	Внешний вид	$[\eta]$ в ДМФ	Т. разл., °С	Содержание азота, %	
					найдено	вычислено
$[\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOCOCCH}_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	95,0	Розовый, хлопьевидный	0,49	160	10,20	10,00
$[-\text{C} \equiv \text{CCCH}_2\text{OCONH} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \text{NHOCOCCH}_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	75,0	Светло-серый, порошкообразный	0,08	116–120	9,85	9,77
$[-\text{C} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	37,5	Белый, порошкообразный	0,10	156–162	8,63	8,38
$[-\text{C} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCONH} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \text{NHOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	42,5	Белый, порошкообразный	0,01	85	8,36	8,23

Таблица 2

Некоторые свойства диацетиленовых и ацетиленовых полиуретанов, синтезированных миграционной сополимеризацией диизоцианатов с диацетиленовыми и ацетиленовыми гликолями

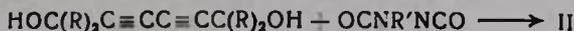
Полиуретаны	Количество			Условия реакции		Выход, %	Т. пл., °С	[η] в ДМФ при 20°
	гликоль, г	изоцианат, г	ДМФ, мл	температура, °С	время, час			
$[-OCH_2C \equiv CC \equiv CCH_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	0,687 0,693	1,049 1,059	2 2	80 80	9,0 25,0	38,0 85,6	130–140* выше 150*	0,14 0,82
$[-OCH_2C \equiv CC \equiv CCH_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	0,763 0,567	1,208 0,897	2 2	80 24	0,5 18,0	сшитый сшитый	— —	— —
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC \equiv CC(CH_3)_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	1 1 1	1,01 1,01 1,01	— 2 2	160 130 115	1,0 12,0 12,0	сшитый сшитый 65,8	— — 75–87	— — 0,16
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC \equiv CC(CH_3)_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	1 1 1	1,04 1,04 1,04	2 2 2	125 80 60	3,0 3,5 13,0	68,2 71,9 72,0	216–230 227–235 210–225	— 0,11 —
$[-OCH_2C \equiv CCH_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	1 1	1,95 1,95	2 2	80 80	1,5 8,0	34,4 81,8	108–110 116–120	— 0,17
$[-OCH_2C \equiv CCH_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	1 1 1	2,02 2,02 2,02	2 2 2	18 20–80 20–80	2,0 3,0 3,5	64,1 93,6 сшитый	142–148 126–140 —	0,14 0,15 —
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC(CH_3)_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	1	1,18	—	100–130	11,0	35,0	195–205	0,17
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC(CH_3)_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	1 1 1	1,22 1,22 1,22	— 2 2	90 80 80–140	8,0 5,0 10,0	84,4 51,1 сшитый	160–162 185–187 —	0,05 0,08 —

* Температура разложения.

Как и следовало ожидать, окислительное сочетание *бис*-уретанов, полученных из диметилэтилкарбинола и гексаметилен- или 2,4-толуилеидиизоцианата ($I, R=CH_3, R'=(CH_2)_6, C_6H_5CH_3$) приводит к растворимым полимерам II, однако было весьма неожиданным образование растворимых полимеров на основе соответствующих *бис*-уретанов пропаргилового спирта ($I, R=H, R'=(CH_2)_6, C_6H_5CH_3$); в этом отношении последние резко отличаются от остальных известных *бис*-производных пропаргилового спирта (простые и сложные эфиры, ацетали, амины) [3].

В таблице I приведены выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных диацетиленовых полиуретанов, представляющих собой порошкообразные или хлопьевидные вещества, разлагающиеся без плавления.

С целью сравнения свойств, аналогичные диацетиленовые полиуретаны были получены также реакцией миграционной сополимеризации, исходя из диацетиленовых гликолей и диизоцианатов:



В некоторых случаях в зависимости от условий реакции, в частности при повышенной температуре, имела место желатинизация с образованием нерастворимого полимера (табл. 2). Полученные этим путем растворимые полиуретаны, в отличие от полиуретанов, синтезированных методом окислительного сочетания, имеют определенный температурный интервал размягчения и не разлагаются при плавлении. Это обусловлено, по-видимому, образованием при миграционной сополимеризации полимеров исключительно линейного строения, тогда как продукты окислительного сочетания содержат частично макроциклические структуры, придающие полимерам термическую неустойчивость.

В ИК спектрах диацетиленовых полиуретанов, полученных разными методами четко обнаруживаются характеристические частоты поглощения следующих групп: амидной $C=O$ ($1670-1700\text{ см}^{-1}$), $N-H$ ($3300-3330\text{ см}^{-1}$), $C-O-C$ ($1135, 1250-1260\text{ см}^{-1}$), $C\equiv C-C\equiv C$ (2160 см^{-1}).

В таблице 2 приведены результаты синтеза полиуретанов на основе ацетиленовых гликолей—2-бутиндиола-1,4 и 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5. Полученные ацетиленовые полиуретаны термостойки; их температуры плавления лежат выше 100° ; они, в отличие от диацетиленовых полиуретанов плавятся без разложения. Марвелу и сотрудникам [4], судя по вязкостям, удалось получить более высокомолекулярные полимеры из бутиндиола-1,4 с гексаметилен- и толуилеидиизоцианатами.

Экспериментальная часть

бис-Уретаны I, $R=H, R'(CH_2)_6$, т. пл. 81° и I, $R=CH_3, R'=(CH_2)_6$, т. пл. 103° получали по известным прописям [5].

бис-Уретан пропаргилового спирта и 2,4-толуилеидиизоцианата. Смесь 4,4 г (0,025 моля) толуилеидиизоцианата и 8,4 г (0,15 моля) про-

паргилового спирта нагревали 2 часа при 100° . После отгонки избытка пропагилового спирта получено 6,9 г (95,4%) кристаллического бис-уретана I, $R=H$, $R'=C_6H_5CH_3$ с т. пл. 115° (из CCl_4). Найдено %: N 9,60. $C_{15}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: N 9,77.

бис-Уретан диметилэтинилкарбинола и 2,4-толуилендиизоцианата. Смесь 2,4 г (0,014 моля) толуилендиизоцианата и 11,45 г (0,14 моля) диметилэтинилкарбинола кипятили в присутствии 1 капли пиридина 40 часов при $130-135^{\circ}$. После отгонки избытка диметилэтинилкарбинола получено 4,6 г (97,8%) бис-уретана I, $R=CH_3$, $R'=C_6H_5CH_3$ с т. пл. $122-123^{\circ}$ (из CCl_4). Найдено %: N 8,18. $C_{19}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: N 8,22.

Окислительная дегидрополиконденсация бис-уретанов. К раствору 0,2 г однохлористой меди в 20 мл сухого пиридина добавляли 2 г бис-уретана и при интенсивном перемешивании в течение 3 часов через реакционную смесь пропускали сухой кислород со скоростью 45 мл/мин. Полимеры тщательно очищали последовательным осаждением из реакционной смеси водой, из раствора в диметилформамиде разбавленной (1:10) соляной кислотой, и из того же раствора эфиром. Полученные полиуретаны сушили до постоянного веса в вакууме (12 мм) при 54° (табл. 1)

Миграционная сополимеризация диизоцианатов с ацетиленовыми и диацетиленовыми гликолями. Диизоцианат и гликоль в растворе диметилформамида или без растворителя помещали в стеклянные ампулы, продували азотом и запаивали в вакууме. Количества компонентов, температура и время реакции, а также выходы и некоторые физико-химические характеристики полученных полиуретанов приведены в таблице 2. Полимеры очищались двукратным осаждением из растворов в диметилформамиде эфиром, сушились в вакууме (12 мм) при 54° .

ՊՈԼԻՄԵՐԻՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՑԻԶ ԿՐԿԵԱՊԱՏԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

III. ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՍԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

I. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Բ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Երկու եղանակներով՝ պրոպարգիլալկոհոլից, դիմեթիլէթինիլկարբինոլից և հեքսամեթիլեն- ու 2,4-տոլուիլենդիիզոցիանատներից ստացված ացետիլենային բիս-ուրեթանների օքսիդացուցիչ կրկնապատկմամբ, ինչպես նաև նրշված ալկոհոլներից ստացված դիացետիլենային գլիկոլների և նույն դիիզոցիանատների միգրացիոն համատեղ պոլիմերացմամբ, սինթեզված և բնութագրված են դիացետիլենային խմբավորումներ պարունակող պոլիուրեթաններ:

Յույց է տրված, որ ի տարբերություն մնացած հայտնի բիս-պրոպարգիլային ածանցյալների, պրոպարգիլալկոհոլի բիս-ուրեթանների օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսումը հանգեցնում է լուծելի պոլիմերների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 858 (1969).
2. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, изд. «Наука», Новосибирск, 1967, стр. 193.
3. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, ОХН, (1963), 1343; В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Изв. АН СССР, ОХН, (1963), 1852; В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Высокомолекуляр. соед., 6, 1570 (1964).
4. C. S. Marvel, J. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 72, 1674 (1950).
5. S. Peterson, Lieb. Ann., 562, 205 (1949).