

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Гюльбубагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.
2. Mstra N. C., Ratnail K. K. — Ind. J. Chem. Soc., 1971, v. 48, № 5, p. 448.
3. Авт. свид. 503573 (1975), СССР/Довлатян В. В., Березовский М. Я. — Бюлл. изобр. 1976, № 7.
4. Березовский М. Я., Хачатрян А. Р. — Химия в сельском хозяйстве, 1980, № 4, с. 35.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 197—202 (1989 г.)

УДК 647.872.3/874/875

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

III. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИОКСИМЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. ДЖ. ГЕВОРКЯН, З. А. АКОПЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

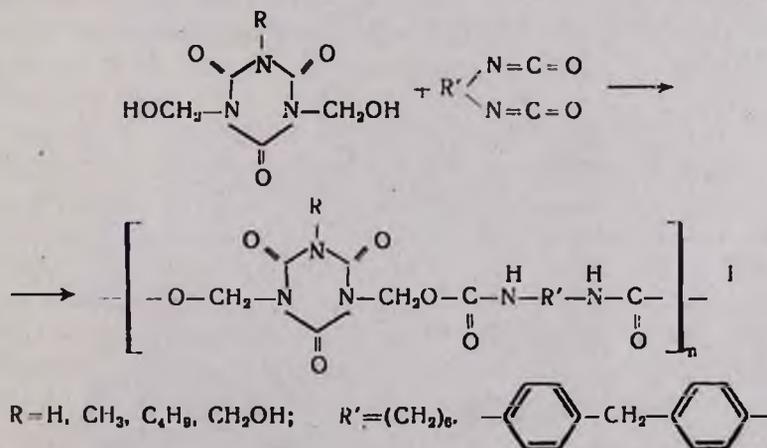
Поступило 14 VII 1987

Осуществлен синтез поли- и сополиуретанов, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. Исследовано влияние различных факторов на выход и свойства образующихся при этом полимеров. Изучены сорбционная способность, химическая и термическая стойкость некоторых синтезированных полиуретанов. Показано, что они являются эффективными сорбентами для поглощения переходных металлов из растворов.

Табл. 4, библиограф. ссылок 12.

Полиуретаны являются одними из наиболее распространенных полимеров, нашедших применение в различных областях народного хозяйства [1]. В литературе мало сведений о полиуретанах с циануровыми циклами в полимерной цепи. В работе [2] описан синтез полиуретанов взаимодействием N-(β-оксиалкил) изоциануратов с алифатическими и ароматическими диизоцианатами, на основе которых получены огне- и термостойкие пенопласты.

Целью настоящей работы являлись синтез поли- и сополиуретанов на основе ди- и триоксиметилизоциануратов и изучение некоторых их свойств.



Как и следовало ожидать, при стехиометрическом соотношении исходных мономеров образуются линейные, растворимые полиуретаны почти с количественным выходом. Строение полученных полимеров подтверждено данными ИК спектров, в которых имеются полосы поглощения, характерные для СО и NH уретановых групп (1725 и 3270, соответственно). Выходы и некоторые свойства полученных полиуретанов приведены в табл. 1.

Таблица 1

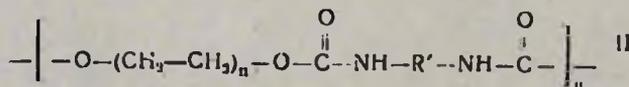
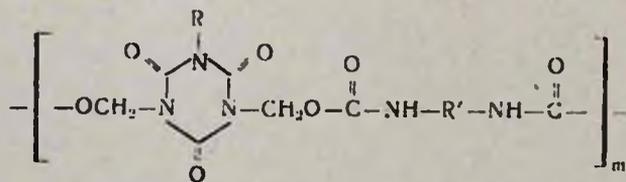
Выходы и некоторые свойства полиуретанов I

| R | R' | Выход полимеров, % | Т. разм. полимеров, °С | [η], д.л./г, 20°С (H ₂ SO ₄) | Термостойкость полимеров, ТГ | | Содержание азота, % | |
|-------------------------------|---|--------------------|------------------------|---|------------------------------|------------------|---------------------|-----------|
| | | | | | G _{B5} | G ₂₁₀ | най-дено | вычислено |
| H | (CH ₂) ₆ | 96,8 | 280—289 | 0,19 | 295 | 315 | 19,0 | 19,6 |
| CH ₃ | (CH ₂) ₆ | 97,0 | 250—260 | 0,21 | 274 | 298 | 18,5 | 18,8 |
| C ₄ H ₉ | (CH ₂) ₆ | 97,0 | 245—255 | 0,18 | 281 | 300 | 16,7 | 16,9 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₄ —CH ₂ —C ₆ H ₄ | 96,5 | 267—275 | 0,20 | 296 | 315 | 13,63 | 14,13 |
| CH ₂ OH | (CH ₂) ₆ | 98,4 | 242—250 | 0,16 | 277 | 310 | 17,9 | 18,8 |
| CH ₂ OH | C ₆ H ₄ —CH ₂ —C ₆ H ₄ | 95,6 | 273—280 | 0,17 | 295 | 316 | 15,5 | 14,9 |

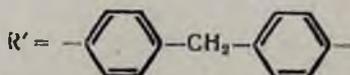
Высокая т. размягчения полиуретанов (табл. 1) свидетельствует о строгой регулярности цепей и, по-видимому, обусловлена сильным меж- и внутримолекулярным взаимодействием NH и СО-уретановых групп [3]. Полученные полиуретаны представляют собой порошки белого и светло-желтого цвета, растворимые в м-крезоле и минеральных кислотах.

При соотношении оксиметильное производное: диизоцианат, равном 1:2, образуются нерастворимые, резиноподобные неплавкие полиуретаны. Это, очевидно, связано с возникновением пространственных сшивок за счет уретановых группировок полимерных цепей с диизоцианатом, находящимся в избытке, с образованием аллофанатных структур [4], что также подтверждено наличием в ИК спектрах характерных полос поглощения для аллофанатных групп (3265 см⁻¹).

С целью повышения растворимости полиуретанов во взаимодействии с основными компонентами реакции был введен третий компонент «мягкий блок» — полиэтиленгликоль (ПЭГ). В результате получены сополиуретаны,



R = H, CH₃, C₄H₉, CH₂OH;



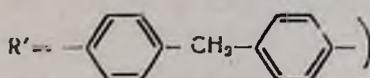
обладающие более низкой т. размягчения и хорошей растворимостью (диоксан, ДМФА, ДМСО, м-крезол).

Для нахождения оптимальных условий синтеза сополиуретанов изучено влияние различных факторов (температура, продолжительность процесса, природа растворителя и катализатора) на выход и свойства образующихся полимеров. Оказалось, что оптимальной температурой является 50—70°, продолжительность 5 ч, лучшим растворителем—диоксан, а испытанные катализаторы по активности образуют ряд: триэтиламин < пиридин > пиперидин > метилморфолин.

Выходы и некоторые свойства полученных сополиуретанов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Выходы и некоторые свойства сополиуретанов II

(катализатор — триэтиламин, растворитель—диоксан)



| R | Выход сополиуретана, % | Т. размягчения сополиуретана, °С | [η] полимера в ДМФА при 20°С, дл/г | Термостойкость сополиуретана, ТГ | |
|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| | | | | G _{B5} | G _{B10} |
| H | 48,5 | 240—250 | 0,31 | 286 | 298 |
| CH ₃ | 98,0 | 205—213 | 0,32 | 228 | 232 |
| C ₄ H ₉ | 97,0 | 215—225 | 0,29 | 236 | 249 |
| CH ₂ OH | 97,8 | 225—235 | 0,33 | 250 | 263 |

Согласно ТГА поли- и сополиуретанов, термограммы не содержат четких экстремумов, характерных для фазовых переходов. Следовательно, можно предположить, что синтезированные полимеры являются аморфными веществами. И, действительно, как показал рентгенофазовый анализ некоторых поли- и сополиуретанов, они являются в основном аморфными веществами. Однако в случае сополиуретана R=H, R'=C₆H₄—CH₂—C₆H₄ дифракционная картина показала наличие аморфной и кристаллической фаз. По соотношению площадей дифракционных максимумов, полученных от кристаллической и аморфной фаз, в интервале углов 2θ=11—42° определено примерное содержание кристаллической фазы—12% (табл. 3).

Известно, что циануровая кислота и некоторые ее производные являются лигандами в металлокомплексах [5]. Можно было ожидать, что синтезированные нами полимеры также могут обладать аналогичными свойствами. И, действительно, как показали исследования на примерах двух полимеров, они обладают более выраженными комплексобразующими свойствами, чем применяемый АН-25 [6], что наглядно иллюстрируется данными табл. 4.

Высокие значения емкостей по металлам, по всей вероятности, результат не только циануратных комплексов [5], но и дополнительного

комплексобразующего свойства за счет карбонильной группы [7] полиуретановой цепи.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния $-d_{1n}$ и интенсивности дифракционных максимумов $-J/J_1$ кристаллических фаз сополиуретана II $R=H$, $R'=C_6H_4-CH_2-C_6H_4$

| №№ | d_{1n} | J/J_1 | №№ | d_{1n} | J/J_1 |
|----|----------|---------|----|----------|---------|
| 1 | 6,8 | 10 | 9 | 2,86 | 10 |
| 2 | 5,0 | 1 | 10 | 2,71 | 5 |
| 3 | 4,6 | 18 | 11 | 2,56 | 2 |
| 4 | 4,2 | 38 | 12 | 2,51 | 15 |
| 5 | 3,48 | 25 | 13 | 2,42 | 4 |
| 6 | 3,26 | 7 | 14 | 2,28 | 15 |
| 7 | 3,15 | 100 | 15 | 2,19 | 24 |
| 8 | 2,98 | 5 | | | |

Пониженная статистическая обменная емкость (СОЕ) по металлам и полная обменная емкость (ПОЕ) по HCl и NaOH сорбента ($R=C_6H_9$) по сравнению с сорбентом ($R=CH_3$), по-видимому, объясняются пространственными затруднениями, связанными с наличием алкильных заместителей у атома азота.

Высокую химическую и термическую стойкость (табл. 4) полученных сорбентов можно объяснить высокой прочностью изоцианурового кольца. Некоторое изменение обменной емкости полиуретанов, по-видимому, связано с выделением низкомолекулярных веществ за счет разложения полиуретановых групп при длительном воздействии агрессивных сред при повышенных температурах.

Таблица 4

Результаты испытаний полиуретанов I на ПОЕ и СОЕ, химстойкость и термогидролиз сорбентов (диоксиметилизоцианурат:гексаметилендиизоцианат, 1:2)

| Сорбент на основе | ПОЕ (мг·экв/г) | | Сорбция (мг·экв/г) | | | ПОЕ в мг·экв/г (по HCl) после обработки в растворах | | | ПОЕ после обраб. ПОЕ нач. × 100 | | |
|-------------------------------|----------------|--------------|--------------------|------------------|------------------|---|-----|--------|---------------------------------|------|-----|
| | по 0,05 н NaOH | по 0,2 н HCl | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | I* | II* | III*** | I | II | III |
| | | | | | | | | | | | |
| CH ₃ | 6,6 | 5,4 | 6,2 | 4,3 | 4,8 | 5,1 | 5,2 | 5,29 | 94,4 | 96,3 | 96 |
| C ₆ H ₉ | 6,0 | 4,9 | 4,0 | 3,4 | 3,88 | 4,6 | 4,5 | 4,75 | 93,8 | 92,6 | 97 |
| АН-25**** | | | | 0 | 2,3 | | | | | | |

* 5 н NaOH. ** 5 н H₂SO₄. *** — H₂O. **** — сорбент на основе 2-метил-5-винилпиридина и ДВБ (12%/о).

Экспериментальная часть

Температуру размягчения полимеров определяли на микронагревателе «Voitius» с наблюдательным устройством РНМК-0,5, характери-

стическую вязкость—в капиллярном вискозиметре «Уббелод» при 20° для растворов полимеров в H_2SO_4 и ДМФА. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Определение термостойкости полимеров проводили на дериватографе системы «Паулик, Паулик и Эрлей (ОД-102)» нагреванием навесок полимеров на воздухе от 20 до 500° со скоростью 5—10°/мин. За термостойкость принимали точку на кривой, при которой образец теряет 5% ($G_{в5}$) и 10% ($G_{в10}$) массы. Используемые для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [8]. 5-Алкил-1,3-диоксиметилизоцианураты синтезировали по [9]. 1,3-Диоксиметил-, 5-алкил-1,3-диоксиметил- и триоксиметилизоцианураты получали по [10]. Сорбцию проводили при комнатной температуре (20°) из растворов $NiCl_2$, $CuSO_4$ (конц. 1 г/л). Концентрацию ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} после сорбции определяли фотометрически (ФЭК-60-У4) [11]. ПОЕ по $NaOH$ и HCl , а также концентрацию ионов Co^{2+} определяли титрометрически. Для этого навеску сорбента 0,2 г помещали в коническую колбу емкостью 50 мл, добавляли 12,5 мл анализируемого раствора, перемешивали механическим встряхиванием 30 мин и анализировали на содержание ионов OH^- , H^+ и Co^{2+} .

Изучение химической и термической стойкости сорбентов проводили по известным методикам [12]. Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием медного неотфильтрованного излучения.

Общий метод получения линейных полиуретанов. В четырехгорлую колбу с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, помещали 0,01 моля соответствующего оксиметилпроизводного ЦУК в 15 мл ДМСО, нагревали смесь до 50° и через капельную воронку быстро вливали половину раствора 0,01 моля соответствующего диизоцианата в 15 мл ДМСО. Вторую половину прикапывали в течение 15 мин, после чего реакционную смесь нагревали еще 2 ч при 70°. По истечении этого времени полимер высаждается. Образовавшийся полимер фильтровали, последовательно промывали горячей водой, ацетоном, эфиром, сушили при 60° до постоянной массы.

Общий метод получения сополиуретанов. В прибор предыдущего опыта помещали 0,01 моля соответствующего оксиметилпроизводного ЦУК, 0,01 моля ПЭГ с $M=4000$, предварительно отвакуумированного при 60° в течение 3 ч, 0,05 масс. % катализатора от суммы масс-мономеров и 4 мл свежелерегнанного диоксана. К полученной смеси, нагретой до 50°, в течение 5 мин из капельной воронки добавляли раствор 0,02 моля дифенилметандиизоцианата (перекристаллизованный из гетана) в 8 мл диоксана. Реакционную смесь выдерживали при 50° в течение 3 ч, а затем при 70° еще 2 ч. После охлаждения содержимое колбы разбавляли диоксаном и высаждали в дистиллированную воду. Полученный сополиуретан отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 50° до постоянной массы.

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՑԻՆ ՑԻԿԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

III. ԴԻ- ԵՎ ՏՐԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՑԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻ- ԵՎ
ՍՈՊՈԼԻՈՒՐԵՏԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Զ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Զ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է գլխավոր պոլիմերային շղթայում իզոցիանուրային ցիկլ պարունակող պոլի- և սոպոլիուրետանների սինթեզը: Հետազոտվել է տարբեր գործոնների ազդեցությունը ստացված պոլիմերների ելքի և հատկությունների վրա: Ուսումնասիրվել են որոշ պոլիուրետանների սորբցիոն հատկությունները և ցույց է տրվել, որ նրանք հանդիսանում են էֆեկտիվ սորբենտներ լուծույթներից փոփոխական վալենտականության մետաղների կորզման համար:

MONOMERS AND POLYMERS CONTAINING ISOCYANURIC RING

III. POLYURETHANES ON THE BASIS OF DI- AND TRIOXIMETHYLOL DERIVATIVES OF CYANURIC ACID

D. N. HOVHANNISSIAN, A. J. GEVORKIAN, Z. H. HAKOBIAN
and G. M. POGHOSSIAN

The synthesis of poly- and sopolyurethanes containing isocyanuric ring in main chain have been realized. The influences of various factors on yield and properties of the polymers have been studied. The sorption, chemical and thermostability of some synthesised polymers have been studied, and it has been shown that they could be used as effective sorbents for extraction of transition metals from aqueous solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Липатов Ю. С., Гриценко Т. М., Качан А. А., Корнев К. А., Лебедева Т. Н., Липатова Т. Э., Омельченко С. И., Спирич Ю. Л. — Успехи химии полнуретанов. К., Наукова думка, 1972, 272 с.
2. Пат. 1080487 (1967), Великобритания/Г. А. Haggjs—РЖХ, 1968, 17С34ОП.
3. Коршик В. В., Стренихеев Ю. А., Моисеев А. Ф. — Пласт. массы, 1961, 16, с. 10.
4. Липатников Н. А., Гриценко Т. М., Попов И. А. — Синтез и физико-химия полимеров, К., Наукова думка, 1970, 198 с.
5. Wagg R. S., Warrener R. N., Watton E. C. — Aust. J. Chem., 1969, № 22, p. 141.
6. Салдадзе К. В. и др.—ЖПХ, 1973, № 10, с. 2252.
7. Коршик В. В., Зубкова Л. Б., Никифорова Л. Я.—ВМС, 1973, Б., т. 15, № 6, с. 419.
8. Вийсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туле Э. — Органические растворители. ИЛ, М., 1958, с. 519.
9. Погосян Г. М., Оганесян Д. Н., Мкртчян А. Т., Тер-Оганесян А. Ж. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 236.
10. Пазенко Э. Н., Човник Л. И. — Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 195.
11. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. — Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М., Мир., 1985, с. 175, 190, 221 и 238.
12. Салдадзе К. М.—Химически активные полимеры и применение. Л., Химия, 1969, с. 194.