

Число дефектов в образце 3 (продавлен и облучен) и в образце 4 (облучен, а затем продавлен) одинаково, а скорость полимеризации в последнем случае во много раз меньше.

Очевидно, при деформации не только образуются дефекты, но и гибнут активные центры, ведущие полимеризацию. Это доказывается следующим опытом. ТО облучали, продавливали через отверстие, затем облучали той же дозой ($0,45 \text{ Mrad}$) второй раз. Число дефектов при вторичном γ -облучении не меняется, но активные центры образуются вновь. При нагревании до 55° такой ТО полимеризуется и дает тот же выход полимера, что и образец 3. Разрушение активных центров во время деформации может быть связано с увеличением подвижности в момент деформации, но этот вопрос еще требует дополнительного изучения.

Обнаруженный нами эффект объясняет плохую воспроизводимость результатов при твердофазной полимеризации ТО и может быть использован при изучении механизма полимеризации.

Выводы

1. С помощью метода ядерного магнитного резонанса широких линий изучено нарастание концентрации дефектов решетки и изменение способности к радиационной полимеризации при деформации кристалла триоксана.

2. Показано, что при деформации (продавливании через отверстие в прессформе) возрастает число дефектов, и при последующем облучении скорость пост-полимеризации уменьшается. При деформации предварительно облученного образца триоксана он практически полностью теряет способность к полимеризации.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
17 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Rao, D. S. Ballantine, J. Polymer Sci., A3, 2579, 1965.
2. А. А. Берлин, Г. М. Трофимова, Л. К. Пахомова, Э. В. Прут, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Прага, 1965, препринт 273.
3. А. А. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 160, 1104, 1965; 161, 373, 1965.
4. Я. Г. Урман, Э. В. Прут, И. Я. Слоним, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б9, 770, 1967.
5. K. Kulyński, J. G. Powles, Proc. Phys. Soc., 83, 983, 1964.
6. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолаев, Ж. структ. химии, 6, 531, 1965.

УДК 66.095.26:678.664

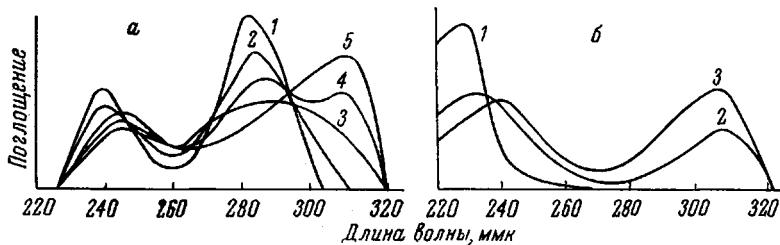
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ДИАМИНОВ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ

А. Г. Гроздов, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников

Одним из наиболее распространенных методов синтеза полимочевины является сополимеризация диаминов с диизоцианатами. Однако механизм этой реакции до настоящего времени изучен недостаточно. В частности, нет единого мнения об элементарном акте реакции — взаимодействии групп аминной с изоцианатной. Предложено несколько различных схем этого процесса, но ни один из них не является достаточно достоверным, так как заключения о механизме реакции делались либо при полукачественных теоретических расчетах, либо на основании кинетических закономерностей.

Оба метода были в данном случае недостаточно надежны. Изучение механизма этой реакции классическим методом — выделением и идентификацией промежуточных продуктов — связано с большими трудностями ввиду очень высоких скоростей превращения.

Нами применен для исследования механизма подобных реакций спектральный метод, позволяющий быстро проводить анализ промежуточных продуктов без выделения их из реакционной смеси. Наиболее просто изучать механизм взаимодействия групп аминной с изоцианатной на монофункциональных соединениях, поэтому в качестве модельной системы



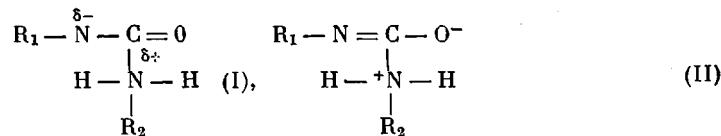
УФ-спектры поглощения:

- a* — снятые при реакции анилина с 1,6-гексаметилендиизоцианатом: 1 — анилин; 2 — смесь через 10 мин. от начала реакции; 3 — то же через 30 мин.; 4 — то же через 60 мин.; 5 — то же через 120 мин.;
b — снятые при реакции фенилизоцианата с 1,6-гексаметилендиамином: 1 — фенилизоцианат, 2 — смесь через 15 мин. от начала реакции; 3 — то же через 45 мин.

были выбраны реакции анилина с гексаметилендиизоцианатом и гексаметилендиамина с фенилизоцианатом.

Спектральные исследования проводились в близкой УФ-области. Известно, что эта область является наиболее удобной частью спектра для исследования структур с π^* -электронными облаками. Высокая энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ и $K \rightarrow \pi^*$ -переходов позволяет работать с очень низкими концентрациями исходного вещества, а компенсационный метод измерения дает возможность проводить исследования с большой точностью.

При взаимодействии аминов с изоцианатами может происходить раскрытие различных двойных связей: $-\text{N}=\text{C}-$ (если реакция идет через прямую миграцию водорода от атома азота амина к атому азота изоцианата) или $-\text{C}=\text{O}$ (если реакция идет через карбонильную группу). В образующихся такими путями переходных структурах будут содержаться также комбинации двойных и простых связей, которые обусловливают различное взаимодействие электронов двойной связи с π -электронами атома азота:



Образование и исчезновение одной из этих структур может быть зарегистрировано при помощи УФ-спектроскопии.

Спектры поглощения в процессе реакции в близкой УФ-области были сняты на спектрофотометре СФ-4. Реакцию проводили при концентрации исходных веществ 10^{-4} г-экв./л в гептане. Такие низкие концентрации обеспечивают длительное течение реакции и позволили снять с реакционной системы большое число спектров. Было снято четыре спектра поглощения через 10, 30, 60 и 120 мин. после начала взаимодействия (рисунок, *a*).

Максимумы поглощения системы в процессе реакции постепенно смешались в область более длинных волн, а именно к ~ 240 и 310 мкм (в исходной системе 234 и 270 мкм [1]). Наличие этих максимумов характерно для N-арил-N'-алкилзамещенных мочевин. При изучении реакции

анилина с гексаметилендиамином не было обнаружено появления новой области поглощения с максимумом $\sim 252 \text{ мкм}$, образование которой проходило бы в случае переходного комплекса, содержащего азометиновую группу $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{C} =$. Расшифровка спектра при проведении реакции анилина с гексаметилендиизоцианатом, однако, затруднена ввиду большой размытости и ширины области поглощения. Значительно более четкие закономерности получены при изучении реакции фенилизоцианата с гексаметилендиамином.

Гексаметилендиамин практически прозрачен во всей УФ-области. Область поглощения фенилизоцианата, максимум которой находится при 232 мкм [2], очень узкая и не мешает проведению исследования.

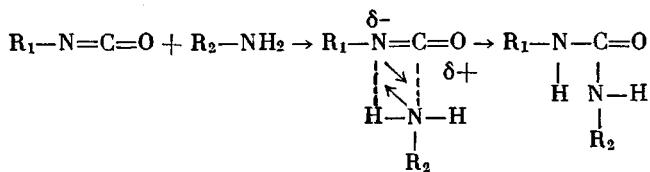
Как известно, скорость реакции анилина с гексаметилендиизоцианатом значительно меньше, чем скорость реакции фенилизоцианата с гексаметилендиамином. Поэтому при проведении последней по той же методике, что и первой реакции, нам удалось снять только два спектра с реакционной системы, до образования конечного продукта реакции — через 15 и 45 мин. от начала взаимодействия.

Как и при взаимодействии анилина с гексаметилендиизоцианатом, реакцию в данном случае проводили в квадратной измерительной ячейке с толщиной слоя 1 см и объемом 5 мл. Фенилизоцианат и гексаметилендиамин предварительно были растворены в гептане. Реакционную массусливали в кювету, помещенную в держатель спектрофотометра. При реакции (рисунок, б) фенилизоцианата с гексаметилендиамином поглощение в области с максимумом 232 мкм постепенно ослабевало и смещалось в область более длинных волн.

Новая область поглощения, возникающая в результате взаимодействия аминной и изоцианатной групп, с максимумом $\sim 320 \text{ мкм}$, характерна для образующейся N -арил- N' -алкилмочевины.

На спектрах отчетливо видно, что область 246—280 мкм на протяжении всей реакции оставалась прозрачной и, следовательно, в системе не присутствовало веществ с группировкой $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{C} =$.

Возникновение области поглощения с максимумом поглощения 310 мкм позволяет предположить, что в переходном состоянии не образуется структура  — $\text{N} = \text{C}^+ - \text{O}^-$, и реакция амина и изоцианата может быть по-видимому, описана схемой, предложенной ранее Бэкером [3]:



Выводы

При помощи УФ-спектроскопии исследованы реакция аминов с изоцианатами: 1,6-гексаметилендиизоцианата с анилином и 1,6-гексаметилендиамина с фенилизоцианатом. Показано, что в среде гептана реакция, в основном, проходит без раскрытия двойной связи $-\text{C}=\text{O}$ изоцианатной группы.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
17 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шоргин, П. М. Бугай, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, 2208.
2. J. A. Bagany, B. Rianka, J. Chem. Soc., 1949, 1898.
3. J. W. Baker, D. N. Bailey, J. Chem. Soc., 1957, 4646.