

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 2236, 1967.
2. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, *J. Polymer Sci.*, **C23**, 231, 1968.
3. А. Н. Гвоздецкий, А. Г. Азизов, Н. В. Горбунова, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 1817, 1968.
4. P. H. Geil, *Polymer Revs*, **5**, 479, 1963.
5. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, *Молек. биология*, **2**, 29, 1968.
6. С. Я. Френкель, *Введение в статистическую теорию полимеризации*, изд-во «Наука», 1965.
7. Л. Г. Шалтыко, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, В. Н. Луценко, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1527, 1963.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, *Докл. АН СССР*, **167**, 124, 1966.

УДК 66.095.26:678.7

О РЕАКЦИИ ТРИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИДИЕНДИИЗОЦИАНАТОВ

Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган

Реакция тримеризации изоцианатов под влиянием каталитической системы окись олефина — третичный амин может быть использована для получения структурированных полиуретанов без применения специальных сшивающих агентов [1]. В отличие от обычно применяемых реакций с полиолами, диаминами и др., тримеризация не требует столь же строгого

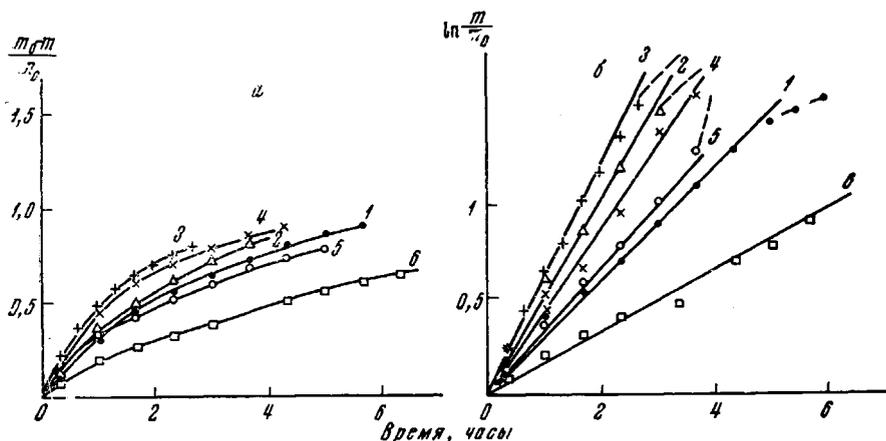


Рис. 1. Кинетические кривые реакции тримеризации полидиендиизоцианата при 28°: а — экспериментальные кривые; б — анаморфозы кинетических уравнений для мономолекулярной реакции. Молярное отношение ДМБА к ФГЭ: 1—5; 2—2; 3, 6—1; 4—0.5; 5—0.2; m_0 : 1—5—0,217; 6—0,227 г·моль/л

поддержания эквивалентности между реагентами в узких пределах и позволяет проводить процесс структурирования при низких температурах [2].

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики тримеризации диизоцианатов с полимерным радикалом, т. е. моделей, наиболее близких к реальному процессу получения структурированных полиуретанов.

В качестве объекта исследования был использован «форполимер», полученный при взаимодействии одного моля низкомолекулярного полибутадиена (молекулярный вес 4000), содержащего концевые ОН-группы [3] с двумя молями 2,4-толуилеңдиизоцианата. Компонентами катализатора были фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) и диметилбензиламин (ДМБА) в молярных соотношениях от 1:5 до 5:1. Реакцию проводили в массе при 28°. Скорость реакции измеряли методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения полосы 2270 см⁻¹, принадлежащей изоцианатной группе [4]. Одновременно в полученных полимерах было констатировано наличие полосы 1710—1720 см⁻¹, со-

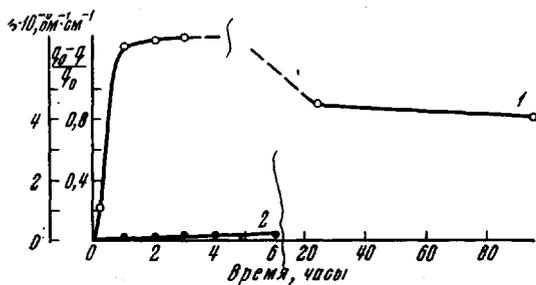


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика взаимодействия эквимоларных количеств ДМБА и ФГЭ по изменению электропроводности смеси (1) и по изменению содержания эпоксидных групп (2). Содержание ДМБА и ФГЭ (q_0) — 35,5 г·моль/л

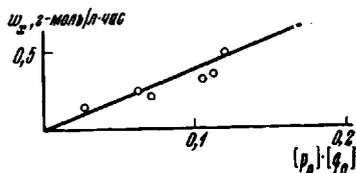


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости тримеризации (w_x) от произведения начальных концентраций ДМБА (ρ_0) и ФГЭ (q_0) для глубины превращения 50%. Начальная концентрация изоцианата (m_0) 0,22 г·моль/л

ответствующей колебаниям карбонильной группы изоциануратного цикла в области 1420 см⁻¹. Результаты эксперимента приведены на рис. 1. С целью оценки скорости образования каталитического комплекса был проведен специальный опыт по определению изменения электропроводности смеси ДМБА и ФГЭ во времени и изменения содержания эпоксидных групп (рис. 2). Из полученных данных обращает на себя внимание следующее: формы кинетических кривых для реакции тримеризации полидиендиизоцианата соответствуют квазимолекулярной реакции до глубины превращения 70—90% (рис. 1, б):

$$-dm / dt = k'm \text{ или } \ln(m_0 / m) = k't \quad (1)$$

На более глубоких стадиях реакции резкое нарастание вязкости среды и образование трехмерной пространственной сетки, по-видимому, вызывают отклонения от указанного закона.

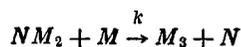
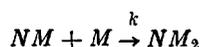
В исследованных нами условиях реакция тримеризации протекает без индукционного периода.

Скорость тримеризации прямо пропорциональна произведению начальных концентраций ДМБА и ФГЭ (рис. 3) *.

При сливании ДМБА и ФГЭ электропроводность смеси менее чем за 10 мин. возрастает примерно в 200 раз и далее в течение долгого времени остается практически постоянной. В то же время процесс раскрытия

* Величину скорости реакции определяли графически по наклону касательной к кинетической кривой в точке, соответствующей 50%-ному превращению.

эпоксидного кольца в ФГЭ протекает значительно медленнее (рис. 2). Полученные результаты могут быть объяснены, если принять для процесса тримеризации ступенчатую схему Бейхмана [5] с тем отличием, что нет какой-либо существенной разницы между отдельными ступенями процесса, т. е. присоединение к каталитическому комплексу (N) первой, второй и третьей молекулы изоцианата (M) протекает однотипно:

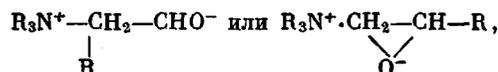


Тогда

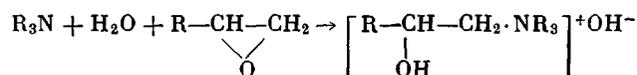
$$dm / d\tau = knm + kn_1m + kn_2m = kNm, \quad (2)$$

что идентично уравнению (1) при условии, что концентрация катализатора практически не меняется в течение процесса тримеризации ($N = \text{const}$). Последнее условие согласуется с данными по измерению электропроводности смеси ДМБА и ФГЭ.

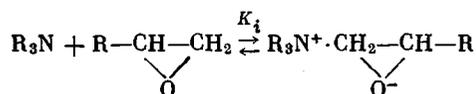
Каталитическому комплексу ДМБА — ФГЭ, вызывающему тримеризацию изоцианата, одни авторы приписывают форму цвиттер-иона или ионной пары [5]



другие [6] — форму четвертичного аммониевого основания, возникающего в результате участия в реакции донора протонов, например воды [7]



Отсутствие индукционного периода в реакции тримеризации, постоянство во времени суммарной концентрации каталитического комплекса и наличие прямой пропорциональности между скоростью тримеризации и произведением концентраций ДМБА и ФГЭ позволяет предположить, что каталитический комплекс представляет собой ионную пару, образующуюся за счет частичного перераспределения зарядов без раскрытия эпоксидного цикла:



Действительно, в этом случае

$$K_i = N / (p_0 - N)(q_0 - N),$$

где p_0 и q_0 — начальные концентрации ДМБА и ФГЭ. Поскольку комплекс N — соединение, по-видимому, неустойчивое, $N \ll p_0$ и $N \ll q_0$. Тогда $N = K_i p_0 q_0$. Подставляя значение N в уравнение (2) и рассматривая значение скорости (w_x) при некоторой глубине превращения (x), получаем:

$$w_x = kK_i m_0 (1 - x) \cdot p_0 q_0$$

На рис. 3 представлена зависимость w_x от произведения $p_0 \cdot q_0$ при постоянной начальной концентрации изоцианата (m_0) и глубине превращения 50%.

Произведение констант kK_i составляет для исследованного нами случая 3,48. Возможно, что процесс тримеризации изоцианатов является разновидностью анионной полимеризации, протекающей под влиянием ионной пары, т. е. в соответствии с представлениями, развиваемыми Шварцем для случая полимеризации виниловых мономеров органическими соединениями щелочных металлов [8].

Следует отметить, что хотя по схеме Бейхмана замыкание изоциануратного цикла с отщеплением катализатора наиболее вероятно на стадии тримера, в принципе возможны и другие варианты, например частичное образование димера или линейного полимера. Во всяком случае описано получение линейных полимеров изоцианатов под влиянием литийорганических соединений, что, по-видимому, достаточно близко к рассматриваемому случаю [9].

Выводы

Проведено кинетическое изучение реакции тримеризации полидиенизоцианатов под влиянием пары третичный амин — окись олефина. Процесс соответствует квазимолекулярной реакции до глубины превращения 70—90%. Скорость тримеризации прямо пропорциональна произведению начальных концентраций третичного амина и окиси олефина.

Высказано предположение, что реакция тримеризации является особым случаем анионной полимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 X 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. H. Saunders, K. C. Frish, Polyurethanes, N — L, 1963, p. 1.
2. B. D. Veitchman, Пат. США 3 179 628; Chem. Abstrs., 59, 1963, 1965.
3. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шибанова, Авт. свид. СССР, № 224060, 1964, Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
4. Л. И. Корпусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии 5, 125, 1966.
5. B. D. Veitchman, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 5, 35, 1966.
6. E. S. Narracott, Brit. Plastics, 26, 120, 1953.
7. A. M. Eastham, Canad. J. Chem., 29, 575, 1951; 29, 585, 1951.
8. M. Szwarc, I. Smid, Химия и технол. полимеров, 5, 3, 1965.
9. G. Natta et al., Makromolek. Chem., 56, 200, 1962.

УДК 678.01:53

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРОВ К КИСЛОРОДУ И ИХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ

И. А. Захаров, Т. В. Шакина, В. Б. Алесковский

Исследование кислородопроницаемости полимеров представляет известный теоретический интерес, ибо эта характеристика играет определяющую роль в кинетике фото- и термоокислительных процессов в полимерах, выпечивания красителей, введенных в полимеры, радиационно-окислительной деструкции и т. п. По величине газопроницаемости можно сделать не-