

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Hendus, Kolloid-Z., **165**, 32, 1959.
 2. В. С. Куксенко, С. Низамидинов, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., **A9**, 2352, 1967.
 3. Л. И. Надарейшили, Т. П. Маградзе, Высокомолек. соед., **A10**, 1198, 1968.
 4. A. Keller, J. G. Rider, J. Mater. Sci., **1**, 389, 1966.
 5. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
 6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **A12**, № 9, 1970.
 7. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 353, 1967.
-

УДК 541.(64+128)

КАТАЛИЗАТОРЫ ТРИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОДИЕНДИОЦИАНАТОВ

*В. Н. Андреев, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт,
Ф. С. Коган, Е. П. Щипкова*

Структурирование олигомеров с концевыми изоцианатными группами под воздействием катализитической системы трет.амин — эпоксидное соединение является перспективным методом получения эластомеров [1, 2].

Бейтхманом [3] было высказано предположение, что тримеризацию изоцианатов вызывает катализатор на основе трет.амина и эпоксидного соединения, образующийся в присутствии следов воды, содержащихся в исходных компонентах.

**Характеристика продуктов взаимодействия равномолярных количеств
ДМБА, ФГЭ и воды**

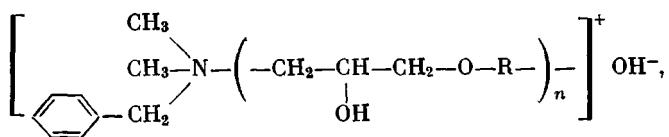
Показатели	Температура опыта, °С				
	фракции			(не фракционирован)	(не фракционирован)
	1	2	3		
Концентрация амина, моль/кг	0,93	1,43	2,6	1,0	1,04
n_D^{25}	1,5580	1,5618	1,5426	1,5542	1,5579
d_4^{20}	1,2100	—	—	1,2044	1,1604
Степень полимеризации по аминному числу	6,0	3,5	1,5	5,5	5,5

Нами показано, что тримеризация олигодиендиизоцианатов с образованием триизоциануратных циклов вызывается не смесью двух компонентов (трет.амин + эпоксидное соединение), а продуктом их взаимодействия, образующимся в присутствии специально вводимой воды.

Были получены и охарактеризованы продукты взаимодействия эквимолярных количеств диметилбензиламина (ДМБА), фенилглицидилового эфира (ФГЭ) и воды. При взаимодействии указанных трех компонентов наблюдали полное исчезновение эпоксидных групп, уменьшение количества «свободной воды» и сохранение практически постоянным количества амина. На ИК-спектрах отмечено появление полосы поглощения гидроксильных групп. Некоторые из полученных продуктов взаимодействия были

расфракционированы дробным осаждением. Результаты анализа полученных соединений представлены в таблице.

Выделенные соединения имеют, по-видимому, следующую структуру:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 1-6$ и более, в зависимости от условий проведения опыта.

Сравнение экзотермических эффектов, наблюдавшихся в процессе тримеризации 2,4-толуилендиизоцианата при использовании раздельно вводимых ДМБА и ФГЭ и продукта их взаимодействия с водой, подтверждает значительно большую катализитическую активность выделенных соединений (рисунок) *. При введении в 2,4-толуилендиизоцианат безводных ДМБА и ФГЭ тримеризации не наблюдали.

Катализитическая активность полученных соединений в реакции тримеризации была также оценена на примере структурирования полидиендиизоцианата молекулярного веса ~ 4000 , содержащего 2,2 вес.% изоцианатных групп. Введение в полидиендиизоцианат 2,5 вес.% продукта взаимодействия ДМБА, ФГЭ и воды понижает время достижения реакционной массой вязкости 3000 пуз при 30° до 70 мин. вместо 180 мин., когда вводили такое же количество смеси ДБМА + ФГЭ.

Применяя продукт взаимодействия указанных трех компонентов, как катализатор структурирования полидиендиизоцианатов, удалось синтезировать эластомеры со свойствами, идентичными свойствам эластомеров, получаемых при использовании раздельно вводимых ДМБА и ФГЭ, причем при меньших дозировках этого продукта и за более короткое время.

Замена двух индивидуальных веществ на продукт их взаимодействия представляет значительный интерес, так как продукт взаимодействия обладает значительно более высокой катализитической активностью, он нелетуч и, следовательно, менее токсичен.

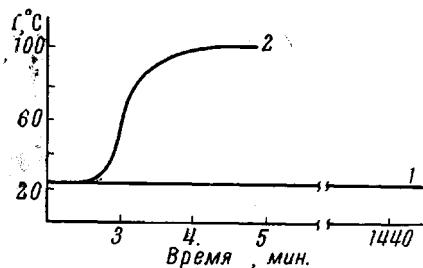
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
9 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. B. D. Beithman, Rubber Age, 98, 65, 1966.
2. Пат. ФРГ, 1090428, 1958; Chem. Abstrs, 55, 17083, 1961.
3. B. D. Beithman, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. and Developm., 5, 35, 1966.

* Анализ ДМБА и ФГЭ показал, что эти вещества в сумме содержат 0,02 вес. % воды.



Экзотермы тримеризации 2,4-толуилендиизоцианата:

1 — механическая смесь равномолярных количеств ДМБА и ФГЭ; 2 — продукт взаимодействия равномолярных количеств ДМБА, ФГЭ и воды