

УДК 541(64+127):547(256.2+239)

**НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ
ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ
бис-(2-МЕТОКСИЭТОКСИ)НАТРИЙАЛЮМИНИЙГИДРИДА**

**Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В.,
Агаджанян И. М., Коршак В. В.**

Методом ГЖХ изучены некоторые кинетические закономерности реакции циклотримеризации фенилизоцианата и 2,4-толуилендиизоцианата и их совместной полициклотримеризации в присутствии *бис*-(2-метоксиэтокси)натрийалюминийгидрида. Определены порядок реакции и энергия активации. Установлено, что уменьшение концентраций фенилизоцианата и 2,4-толуилендиизоцианата в реакционных смесях происходит почти с одинаковой скоростью.

Несмотря на наличие большого количества работ по циклотримеризации изоцианатов в присутствии различных каталитических систем экспериментальных данных по кинетике этого процесса сравнительно мало. Некоторые кинетические закономерности полициклотримеризации изоцианатов как побочного процесса были изучены при образовании полиуретанов [1, 2], а в работах [3, 4] исследован механизм образования активного комплекса третичный амин — сокатализатор и его инициирующее действие на процесс полициклотримеризации и образование изоциануратных циклов.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых кинетических закономерностей процесса циклотримеризации фенилизоцианата и 2,4-толуилендиизоцианата и их смеси в присутствии каталитического комплекса *бис*-(2-метоксиэтокси)натрийалюминийгидрида $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3)$ («сингидрида») [5].

Фенилизоцианат имел т. кип. $162\text{--}3^\circ/571$ тор; 2,4-толуилендиизоцианат — $124\text{--}126^\circ/8$ тор.

Реакцию циклотримеризации проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и насадкой для пропускания аргона. Пробы для исследования отбирали через определенные промежутки времени. Кинетику циклотримеризации изучали методом ГЖХ на хроматографе «Virus-500» на колонке длиной 1 м и диаметром 0,5 см, наполненной твердой фазой — целиком С-22 — и жидкой фазой — силиконовым эластомером марки «300» в количестве 10% от веса твердой фазы. Определение проводили с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Контроль за изменением концентрации изоцианатов осуществляли по высоте пика сравнением с калибровочной кривой.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, скорости реакций циклотримеризации как фенилизоцианата (ФИЦ), так и 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) зависят не только от начальной концентрации изоцианатов, но и от концентрации катализатора — «сингидрида». Так, при начальной концентрации изоцианатов 1 моль/л и концентрации «сингидрида» 0,0041 моль/л начальные скорости превращения соответственно равны 0,0463 для ФИЦ и 0,0440 моль/л·мин для 2,4-ТДИ, а при начальной концентрации изоцианатов 0,25 моль/л и той же концентрации «сингидрида» скорости превращения на начальных участках резко уменьшаются — для ФИЦ до

0,0017 и для 2,4-ТДЦ до 0,0018 моль/л·мин. Уменьшение скорости поликлопримеризации на начальных стадиях процесса можно наблюдать также и при уменьшении концентрации «сингидрида» в исходной реакционной смеси при постоянной начальной концентрации изоцианатов (табл. 1).

По данным численных значений констант скоростей, рассчитанных интегральным методом, а также графически (рис. 2) было показано, что

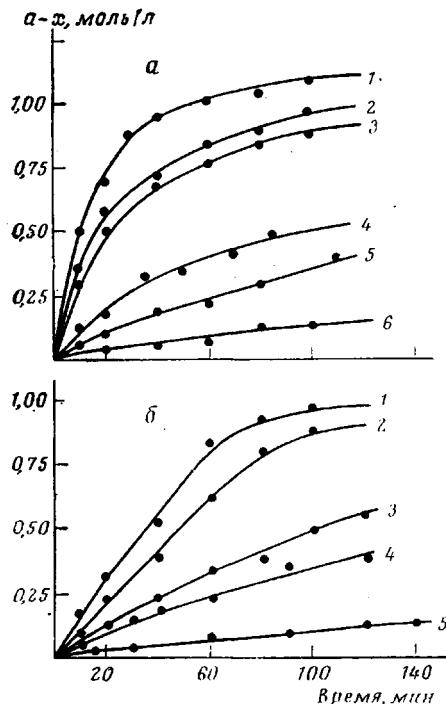


Рис. 1

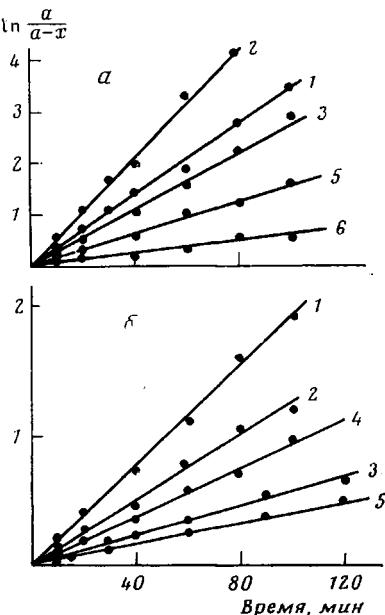


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\ln[a/(a-x)]$ от времени поликлопримеризации при 80° фенилизоцианата (а) и 2,4-толуилендиизоцианата (б) (a — начальная, ($a-x$) — текущая концентрации). Обозначения те же, что и на рис. 1

реакция циклопримеризации ФИЦ и 2,4-ТДЦ относится к реакции первого порядка. По уравнению Аррениуса вычислены эффективные энергии активации процесса: для 2,4-ТДЦ — 6,76 и для ФИЦ — 6,80 ккал/моль.

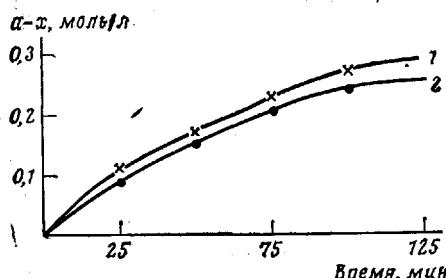


Рис. 3. Зависимость текущей концентрации (а— x) фенилизоцианата (1) и 2,4-толуилендиизоцианата (2) при совместной поликлопримеризации от времени. Концентрация изоцианатов по 0,50 моль/л, «сингидрида» — 0,0041 моль/л, 80°

Вследствие близких значений скоростей реакции поликлопримеризации и энергии активации этих изоцианатов в одинаковых условиях можно было предположить относительно регулярное чередование звеньев ФИЦ

Таблица 1

Кинетика циклотримеризации изоцианатов

Концентрация, моль/л		T, °C	Начальная скорость, моль/л·мин	Константа скорости, мин ⁻¹	Степень превращения за 60 мин., %
изоцианата	«сингидрида»				

Фенилизоцианат

1,25	0,0041	80	0,0725	2,0482	81
1,00	0,0041	80	0,0463	1,6732	76
0,50	0,0041	80	0,0055	0,8366	45
0,25	0,0041	80	0,0017	0,2734	25
1,00	0,0073	80	0,0667	2,5726	84
1,00	0,0041	80	0,0463	1,6732	76
1,00	0,0023	80	0,0125	0,4528	40
1,00	0,0041	80	0,0463	1,6732	81
1,00	0,0041	60	0,0150	0,8419	66
1,00	0,0041	40	0,0077	0,4168	42

2,4-Толуиллендизоцианат

1,00	0,0041	80	0,0440	1,0732	62
0,50	0,0041	80	0,0060	0,7114	48
0,25	0,0041	80	0,0018	0,2804	27
1,00	0,0081	80	0,0650	1,5726	82
1,00	0,0041	80	0,0440	1,0732	62
1,00	0,0010	80	0,0070	0,3511	33
1,00	0,0041	100	0,0819	2,0584	73
1,00	0,0041	80	0,0447	1,1090	62
1,00	0,0041	60	0,0238	0,7451	30

и 2,4-ТДЦ в сополимере на их основе. Из табл. 2 видно, что в выбранных условиях начальные скорости превращения ФИЦ и 2,4-ТДЦ при совместной полициклотримеризации мало отличаются от начальных скоростей реакции раздельной полициклотримеризации (табл. 1). Из рис. 3 видно, что скорости превращения изоцианатов, участвующих в реакции, также очень близки на протяжении всего процесса, и степень превращения через 60 мин. составляет 44 и 38% для ФИЦ и 2,4-ТДЦ соответственно.

Таблица 2

Совместная полициклотримеризация ФИЦ и 2,4-ТДЦ
(Концентрация изоцианатов – по 0,50,
«сингидрида» – 0,0041 моль/л, 80°)

Изоцианат	Начальная скорость, моль/л·мин	Константа скорости, мин ⁻¹	Степень превращения за 60 мин., %
2,4-ТДЦ	0,0047	0,4330	38
ФИЦ	0,0054	0,5135	44

Как показали расчеты, при совместной полициклотримеризации константы скоростей превращения ФИЦ и 2,4-ТДЦ существенно не изменяются, и порядок реакции при этом сохраняется.

В табл. 3 приведены некоторые свойства продуктов, образующихся при полициклотримеризации ФИЦ и 2,4-ТДЦ и их сополициклотримеризации.

В ИК-спектрах трифенилизоцианурата, поли-2,4-толуиллендизоцианата и продукта совместной полициклотримеризации ФИЦ и 2,4-ТДЦ обнаружены полосы 1710 и 1400 см⁻¹, характерные для ароматических изоциануратов [6]. Спектр сополимера имел слабые полосы 690 и 755 см⁻¹,

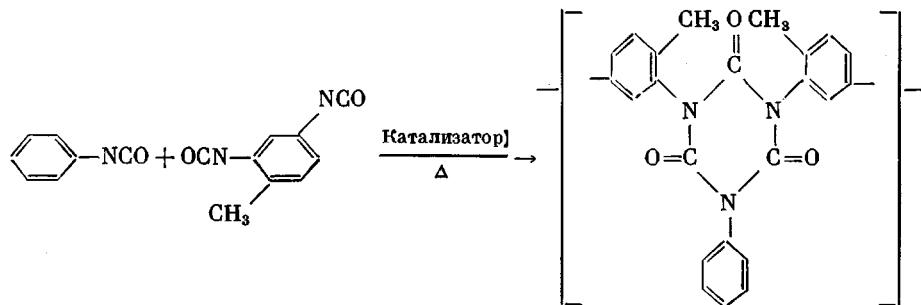
Таблица 3

Некоторые свойства изоциануратов

Изоцианурат	Т. размягч., °C	$\eta_{уд}$	Элементный состав, %					
			вычислено			найдено		
			N	C	H	N	C	H
Трифенилизоцианурат *	281	—	11,76	70,60	4,60	11,94	70,91	4,51
Поли-2,4-толуилиден-дизоцианурат **	310–360 (с разл.)	—	16,0	61,70	4,04	16,20	60,65	5,30
Продукт сополициклической полимеризации	240–300 (с разл.)	0,17 ***	14,30	65,50	3,75	15,59	63,93	5,60
						15,75	63,74	5,72

* Перекристаллизован из этилового спирта, дана температура плавления. ** Нерастворим в ДМФ. *** В ДМФ при 25°.

характерные для внеплоскостных колебаний CH-группы монозамещенного ароматического кольца [7], а также полосы 810 и 1515–1550 cm^{-1} , характерные для CH-группы 1,2,4-замещенного ароматического кольца.



Таким образом, при совместной поликролитримеризации фенилизоцианата и 2,4-толуилидендиизоцианата в присутствии бис-(2-метоксиэтокси)-натрийалюминийгидрида преимущественно образуются сополимеры.

Институт элементоорганических соединений АН ССР

Поступила в редакцию
2 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Davis, Makromolek. Chem., 66, 196, 1963.
2. A. Davis, Makromolek. Chem., 77, 185, 1964.
3. В. Н. Андреев, Г. П. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Е. П. Шипкина, Высокомолек. соед., Б12, 656, 1970.
4. Л. А. Оносова, Диссертация, 1974.
5. J. Vit, Eastman Organ. Chem. Bull., 42, 1, 1970.
6. В. В. Жарков, М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, Ж. аналит. химии, 29, 396, 1974.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.