

нии результатов работы. Авторы также благодарны Р. Портеру, любезно предоставившему образцы полиэтилена.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 X 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Вундерлих*, Физика макромолекул, «Мир», 1977, стр. 624.
2. *В. Г. Баранов*, Химич. волокна, 1977, № 3, 14.
3. *R. S. Porter, J. H. Southern, H. Weeks*, Polymer, 15, 213, 1975.
4. *P. H. Hermans, A. Weidinger*, Makromolek. Chem., 44, 24, 1961.
5. *M. A. Мартынов, К. А. Вылегжанина*, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 94.
6. *D. C. Bassett, S. Block, G. J. Piermarini*, J. Appl. Phys., 45, 4146, 1974.
7. *M. Yasuniwa, R. Enoshita, T. Takemura*, Japan. J. Appl. Phys., 15, 1421, 1976.
8. *Ю. А. Зубов, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, Н. М. Котов, В. И. Селихова, В. Ф. Щирец, Г. П. Белоев*, Докл. АН СССР, 217, 1118, 1974.
9. *A. Keller*, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 58, 395, 1977.
10. *C. Я. Френкель*, Химич. волокна, 1977, № 3, 11.
11. *T. Yamamoto, H. Miyaji, K. Asai*, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1891, 1977.

УДК 541(64+24):547.551

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В.,  
Коршак В. В.

Ранее было показано [1], что в условиях совместной полициклотримеризации скорости превращения 2,4-толуилендиизоцианата и фенилизоцианата очень близки на протяжении всего процесса, а образующиеся растворимые сополимеры имели удельную вязкость в ДМФ 0,17 (при 25°). Однако сложность процесса полициклотримеризации, обусловленная не только различной реакционной способностью изоцианатных групп в исходных мономерах, но и изменением их реакционной способности в промежуточных соединениях [2], определяет как скорость образования разветвляющих единиц на каждом этапе процесса, так и строение и свойства образующихся при этом олигомеров. Поэтому для определения строения олигоизоциануратов нами был использован метод определения некоторых параметров ММР.

Данная работа посвящена определению молекулярно-массовых характеристик олиго-2,4-толуиленфенилизоциануратов, растворимых в ацетонитриле, хлороформе и нерастворимых в гексане.

Для получения олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурата использовали: 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ) (т. кип. 90–91°/2 тор;  $n_D^{20}$  1,568), фенилизоцианат (ФИЦ) (т. кип. 162–163°,  $n_D^{20}$ =1,535), перегнанные в токе аргона. Константы соответствовали литературным данным [3].

Ацетонитрил кипятили над гидридом кальция и перегоняли над пятиокисью фосфора. Другие применяемые растворители абсолютизировали по известным методикам [4].

Олигоизоцианурат получен при совместной полициклотримеризации эквимолярных количеств 2,4-ТДИ и ФИЦ в растворе ацетонитрила при концентрации 1 моль/л при 80°. Продолжительность реакции 6 час.

Триэтиламин, служивший катализатором, был взят в количестве 10 мол.% от суммы смеси 2,4-ТДИ и ФИЦ.

Остаточные концевые изоцианатные группы (2,0%) определяли по методике работы [5] в растворе ацетонитрила. Для блокирования их реакционную массу обрабатывали пятикратным избытком пропилового спирта при комнатной температуре в течение 24 час, и затем выливали в десятикратный объем бензола. Выпавший при этом твердый продукт отфильтровывали, промывали несколько раз бензолом и суши-

ли при комнатной температуре до постоянного веса. Полученный олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурат (выход 80,8%), хорошо растворялся в ацетоне, хлороформе, диметилформамиде и т. п. и имел характеристическую вязкость  $[\eta] = 0,069 \text{ дL/g}$ ,  $\bar{M}_w = 232\ 200$ ,  $\bar{M}_n = 4600$ .

Олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурат фракционировали методом дробного осаждения при комнатной температуре из 3%-ного раствора в хлороформе, осадитель — гексан. Вес фракций, выпадающих через 24 часа в виде желтоватого осадка, приблизительно составлял 0,1–0,3 г. Фракции сушили при пониженном давлении при комнатной температуре до постоянного веса. В результате фракционирования было получено 29 фракций. Данные фракционирования приведены в таблице.

Характеристические вязкости нефракционированных образцов и фракций изменили на вискосизметре с «висячим» уровнем при 25°. Начальные концентрации рас-

Молекулярно-массовые и вязкостные параметры фракций

Фракция, №	Вес фракции, г	Весовая доля, $w_i$	$[\eta]$ , 25°, диоксан	$\bar{M}_\eta$	$\bar{M}_w$
1	0,0923	0,0237	0,120	—	140 000
2	0,0785	0,0201	0,118	—	113 000
3	0,1381	0,0354	0,113	110 600	—
4	0,0821	0,0211	0,112	107 400	—
5	0,1064	0,0273	0,108	—	108 500
6	0,1115	0,0286	0,108	—	90 000
7	0,1624	0,0417	0,099	80 500	—
8	0,1373	0,0352	0,096	64 200	—
9	0,1587	0,0407	0,093	—	60 000
10	0,1184	0,0304	0,088	48 000	—
11	0,1446	0,0371	0,087	—	50 600
12	0,1182	0,0303	0,087	44 500	—
13	0,0770	0,0198	0,084	41 100	—
14	0,0901	0,0231	0,082	38 000	—
15	0,2866	0,0263	0,081	36 400	—
16	0,1024	0,0435	0,080	35 000	—
17	0,1696	0,0736	0,078	—	32 000
18	0,2027	0,0520	0,075	27 200	—
20	0,1722	0,0336	0,074	22 800	—
21	0,1010	0,0259	0,067	19 400	—
22	0,1110	0,0285	0,065	17 500	—
23	0,1195	0,0307	0,060	13 400	—
24	0,1113	0,0286	0,057	11 300	—
25	0,1386	0,0356	0,055	10 000	—
26	0,3791	0,0973	0,053	—	9 600
27	0,1591	0,0389	0,052	8 805	—
28	0,0648	0,0166	0,050	8 300	—
29	0,0398	0,0102	0,015	(1 300)	—

творов в диоксане составили 2,0–1,0 г/100 мл.  $\bar{M}_w$  определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузиметре «Sofica» (Франция) при  $\lambda = 5640 \text{ \AA}$  под углом 90°. Растворитель — хлороформ. Инкремент показателя преломления, измеренный на диффузионном рефрактометре, равен 0,170.  $\bar{M}_n$  нефракционированного образца измерена эпюллиоскопически на приборе ЭП-75 в хлороформе.

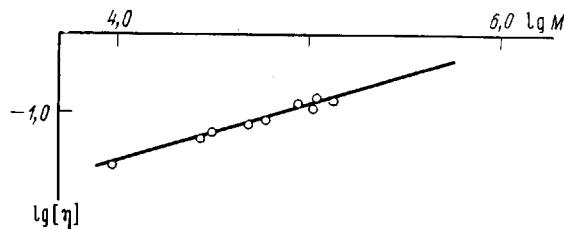
При фракционировании исследуемого олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурата имели место значительные потери образца (~20%) в низкомолекулярной области, связанные, по-видимому, с растворимостью низкомолекулярной части в выбранной системе растворитель — осадитель. Однако даже при таких больших потерях коэффициент полидисперсности олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурата составил  $M_w/M_n = 5,07$ . Такая высокая полидисперсность обусловлена, по нашему предположению, изменением реакционной способности изоцианатных групп продуктов реакции как на первых стадиях циклопримеризации, так и по мере роста полимерной цепи.

На рисунке приведена графическая зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$ . Аналогично эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$[\eta] = 0,3467 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,30}$$

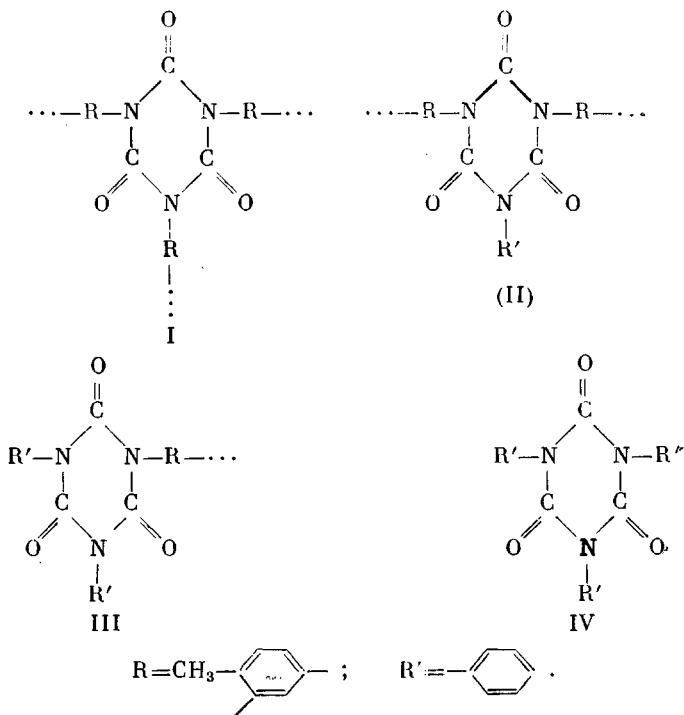
Величина  $a=0,30$  в уравнении Марка—Куна—Хуавиника свидетельствует о разветвленной структуре [6] олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурата, полученного в данных условиях.

На основании экспериментальных данных относительно совместной поликлилотримеризации эквимолекулярных количеств 2,4-толуилендиизо-



Зависимость  $\lg M - \lg [\eta]$  в диоксане

цианата и фенилизоцианата можно предположить образование сложной смеси продуктов, молекулы которых могут содержать главным образом четыре статистически вероятные группировки



При близких скоростях превращения 2,4-ТДИ и ФИЦ, взятых в эквимольных количествах, возможно образование сополимеров [1], содержащих преимущественно группировку II. Высокое содержание низкомолекулярных продуктов  $M_w < 1320$ , обусловлено, по-видимому, процессом гомополиклизации [7] фенилизоцианата (группировка IV), а также его участием в качестве «ограничителя» полимерной цепи на первых стадиях процесса с образованием низкомолекулярных олигомеров с концевыми группировками типа III.

Очевидно, что разветвленные олигомеры, содержащие в качестве узлов ветвления группировку I, образуются в результате гомополиклитриме-

ризации 2,4-ТДИ. Однако учитывая то, что метильный заместитель сильно дезактивирует соседнюю изоцианатную группу, повышая ее электроотрицательность [8], следует предположить, что на первых стадиях процесса образование олигомеров разветвленного строения происходит главным образом за счет реакции циклотримеризации изоцианатных групп, находящихся в положении четыре. Процессы дальнейшего роста и обрыва полимерной цепи на последующих стадиях обусловлены преимущественно медленными реакциями циклотримеризации с участием изоцианатных групп, находящихся в положении два.

Для подтверждения этого предположения процесс полициклотримеризации эквимолекулярных количеств 2,4-ТДИ и ФИЦ осуществляли в тех же условиях в течение 30 час. (ранее процесс вели 6 час.). При этом было найдено, что содержание изоцианатных групп в реакционной массе уменьшается с 2,00% (после 6 час.) до 0,65% (после 30 час.), а полученный олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурат полностью растворяется в ацетонитриле, хлороформе, диоксане, ДМФ и других органических растворителях и имеет  $[\eta]=0,080 \text{ дL/g}$  и  $M_w=35\,000$ .

Значительное снижение скорости процесса и образование растворимых продуктов через 30 час. свидетельствует, по-видимому, о том, что в этом случае некоторое увеличение средней молекулярной массы полученных олигомеров происходит за счет участия изоцианатных групп преимущественно с образованием участков макромолекул типа II, которые, кроме того, могут участвовать в процессах внутримолекулярной циклизации с образованием макроциклов.

Таким образом, данные ММР подтверждают, что олигомеры, полученные совместной полициклотримеризацией эквимольных количеств 2,4-ТДИ и ФИЦ, имеют сложное строение с циклическими участками цепи, соединенными между собой разветвляющимися изоциануратными группировками.

Авторы приносят искреннюю благодарность Л. В. Дубровиной за постоянный интерес к работе, ценные советы и замечания при обсуждении результатов, а также сотрудникам лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН СССР за определение молекулярных масс сополимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Н. В. Чижова, И. М. Агаджанян, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1343, 1977.
2. Дж. Х. Саундерс, К. Р. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 188.
3. Краткая химическая энциклопедия, «Советская энциклопедия», 1961.
4. Органические растворители, под ред. А. Вайсбергера, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 97.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. E. C. Juenge, W. C. Frances. J. Organ. Chem., 26, 3324, 1961.
8. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 64.