

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Ландау, Е. Либшиц, Механика сплошных сред, Государственное изд-во технико-теорет. лит., 1948.
- Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 556.

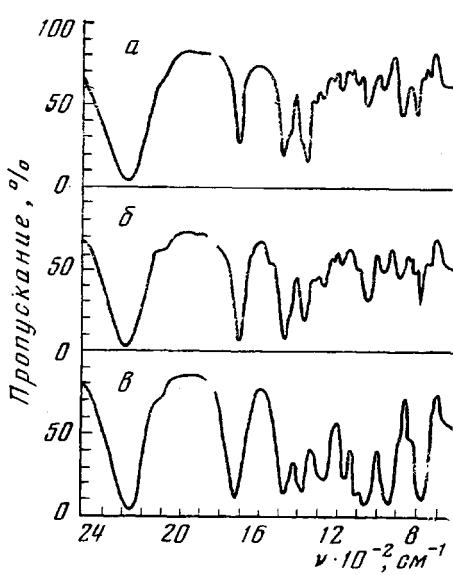
УДК 541.64:547.241

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ

Бахитов М. И., Кузнецов Е. В., Зайнутдинова Л. Ш.

Эффективными катализаторами циклополимеризации изоцианатов являются третичные фосфины [1, 2]. Из других соединений трехвалентного фосфора триалкилфосфиты (ТАФ) также представляют собой энергичные нуклеофильные реагенты. Они катализируют полимеризацию изоцианатов, в частности реакцию образования циклических димеров и тримеров [3].

В настоящей работе исследованы некоторые закономерности полимеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) под действием триэтил- (ТЭФ) и триизопропилфосфитов. В ходе исследования было установлено, что полимеризация ГМДИ сопровождается изменениями в ИК-спектрах поглощения и заметным нарастанием вязкости реакционного раствора. В зависимости от глубины реакции были получены растворимые и пространственно сшитые продукты. О структуре полимеров судили по их ИК- и ЯМР ^{31}P спектрам.



ИК-спектры олигомеров, синтезированных при концентрациях (моль/л): ГМДИ: а - 5,94; б - 5,88; в - 3,08; ТЭФ: а - 0,18; б - 0,29; в - 3,07

Полоса поглощения в области 2250–2280 cm^{-1} соответствует концевым изоцианатным группам олигомеров. Хотя триалкилфосфиты являются типичными катализаторами циклической димеризации изоцианатов, в ИК-

На рисунке представлены ИК-спектры поглощения олигомеров ГМДИ, синтезированных при различном соотношении исходных веществ. В зависимости от соотношения ГМДИ: ТЭФ изменяется интенсивность характерных полос в спектрах. В ИК-спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения при 770 cm^{-1} , характерная для циклополимеров на основе алифатических диизоцианатов [4]. Полоса 1710–1720 cm^{-1} характерна для C=O изоциануратного цикла.

В олигомере, синтезированном при эквимольном соотношении исходных компонентов, полосы поглощения 1260–1270 и 1020–1030 cm^{-1} , характерные для P=O- и P–O–C-связей фосфонатной группы, являются более интенсивными (рисунок, в). При малых начальных концентрациях триэтилфосфита эти полосы являются более слабыми или отсутствуют (рисунок, а, б).

Некоторые свойства олигомеров ГМДИ, синтезированных в присутствии триалкилфосфитов

Исходная смесь, моль/д.	Содержание групп NCO после реакции, %	Выход, %	\bar{M}_n	Количество звеньев в олигомерах, %		Найдено, %				Вычислено, %			
				ГМДИ	ТАФ	C	H	N	P	C	H	N	P
Триэтилфосфит													
5,94	0,18	45,5	—	—	—	57,84	7,02	16,78	—	57,75	7,43	16,64	—
5,88	0,29	25,2	70	990	—	56,89	7,23	16,07	—	57,75	7,43	16,64	—
5,69	0,51	24,5	78,7	1980	91,66	8,34	55,32	7,85	16,41	1,06	56,0	7,30	15,29
5,68	0,54	24,3	87	1790	90	10	55,18	7,04	14,48	1,90	55,78	7,33	15,02
5,59	0,56	24,2	71,3	2150	92,30	7,70	56,10	8,0	15,07	1,22	56,07	7,32	15,30
4,57	1,52	19,8	74,6	1020	83,33	16,67	55,10	8,04	14,20	3,10	54,72	7,46	13,95
3,01	3,0	14,2	73,5	1145	80	20	53,88	7,86	13,04	3,30	54,44	7,52	13,36
3,08	3,07	14,6	65	1360	75	25	53,67	6,34	12,50	4,86	53,64	7,59	12,58
Триизопропилфосфит													
5,99	0,14	24,7	75	868	—	57,79	6,98	16,84	0,23	57,75	7,43	16,64	—
5,87	0,24	21,6	64	2840	94,11	5,89	56,92	7,84	16,06	0,50	56,71	7,62	15,47
5,58	0,45	14,7	68	—	94,11	5,89	56,95	7,68	14,72	0,54	56,71	7,62	15,47
													1,07

спектрах олигомеров отсутствуют характерные полосы поглощения уреидиндионового кольца в области 1780 см^{-1} .

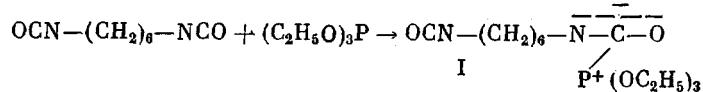
Как известно, способность к димеризации сильно зависит от структуры изоцианатов. Легко димеризуются ароматические изоцианаты, что связано с более низкой электрофильностью последних; алифатические изоцианаты не образуют димеров. Синтезированные нами олигомеры, имеющие концевые изоцианатные группы, реагируют со спиртами. Так, после блокирования метанолом концевых изоцианатных групп в спектре олигомера появляется полоса поглощения $3330-3360\text{ см}^{-1}$, характеризующая NH-группу, и исчезает полоса поглощения $2250-2280\text{ см}^{-1}$ изоцианатной группы. Для изучения влияния соотношения ГМДИ : ТЭФ на содержание фосфора в олигомерах реакции проводили при различном соотношении ГМДИ : ТЭФ.

Как видно из таблицы, с повышением содержания ТЭФ в исходной смеси содержание фосфора в олигомерах увеличивается (соответственно растет количество звеньев ТЭФ). При эквимольном соотношении ГМДИ : ТЭФ содержание фосфора в них 4,86 %. После реакции непрореагировавший ТЭФ легко отделяется от олигомеров обработкой реакционной смеси диэтиловым эфиром.

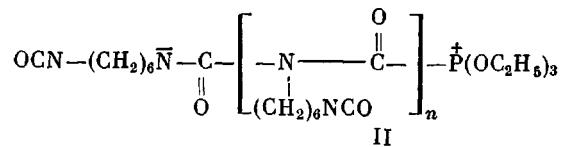
Олигомеры плохо растворимы в эфире. Содержание NCO-групп 8–17 %. Оно увеличивается с уменьшением M_n и содержания фосфора в олигомерах. В присутствии триизопропилфосфита ГМДИ полимеризуется в несколько раз быстрее, чем с триэтилфосфитом, что и следовало ожидать, если учесть, что нуклеофильная реакционная способность фосфитов определяется индуктивным эффектом заместителя [5]. Поэтому триизопропилфосфит реагирует гораздо легче, чем триэтилфосфит. Так, при содержании 3 % триизопропилфосфита ГМДИ желатинизируется при 20° в течение 7–15 суток, тогда как в этих же условиях в присутствии ТЭФ содержание NCO-групп изменяется незначительно.

Большая длительность реакции полимеризации объясняется низкой реакционной способностью ТАФ по отношению к карбонильным соединениям в обычных условиях [5] и малой активностью ГМДИ [1]. Однако проведение реакции в мягких условиях приводит к образованию однородных по составу олигомеров. Об этом свидетельствуют данные элементного анализа (таблица).

Синтезированные олигомеры представляют собой вязкие бесцветные прозрачные жидкости, растворимые в бензole, ацетоне, ДМФ и др. Циклополимеризация ГМДИ, инициированная триалкилфосфитами, по-видимому, включает нуклеофильную атаку атома фосфора молекулы триалкилфосфита на углеродный атом одной из изоцианатных групп как наиболее электрофильный центр молекулы

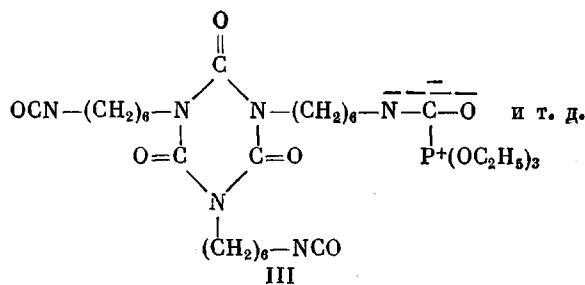


В результате этой реакции фосфор входит в цепь, образуя биполярный ион, к анионной части которого присоединяются мономерные молекулы изоцианата



Автоциклизация макроаниона на стадии тримера может осуществляться спонтанно с регенерацией триалкилфосфита. При этом может возни-

катить новый биполярный ион III за счет взаимодействия неиспользованных на предыдущем этапе NCO-групп с ТЭФ.



В промежуточном продукте отрицательный заряд в общем случае делокализован между азотом и кислородом. Обрыв цепи может протекать в результате образования связи между концевым анионом и фосфониевым центром с образованием пентаковалентного соединения [5] или в результате дезалкилирования алcoxифосфониевого катиона образующимся анионным центром [6].

Таким образом, триалкилфосфиты принимают участие в реакции и как катализатор и как реагент. Они, подобно триалкилфосфинам [1, 2], катализируют циклопимеризацию изоцианатных групп, образуя соответствующие изоциануратные звенья. Параллельно в ходе реакции ТАФ расходуется на образование пентаковалентного соединения или в результате дезалкилирования алcoxифосфониевых производных с образованием фосфорилированных изоцианатов.

В спектре ЯМР ^{31}P олигомера, синтезированного при эквимольном соотношении ГМДИ и ТЭФ, имеется сигнал -19 м.д. , а в ИК-спектре — поглощение при $1260-1270 \text{ см}^{-1}$ фосфорильной группы (рисунок, в), что подтверждает фосфонатную структуру продукта.

Циклополимеризация 1,4-тетраметилендиизоцианата (ТМДИ) в этих условиях существенно быстрее протекает, чем ГМДИ. Уже в течение 20 мин при 40° при содержании 1–2% триизопропилфосфита образуются спиральные полимеры. В ИК-спектрах таких полимеров наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1710 см^{-1} , характерная для C=O-группы изоцианатного цикла. Полизицианураты ТМДИ, нерастворимые в органических растворителях, растворяются в концентрированной серной кислоте.

1,6-Гексаметилендиизоцинат и 1,4-тетраметилендиизоцинат очищали перегонкой в вакууме. Характеристики соответствовали литературным данным [1]. Фосфиты [7] использовали свежеперегнанные над металлическим натрием с колонкой Видмера в атмосфере сухого аргона. Растворители очищали и сушили известными методами [8]. Полимеризацию диизоцианатов проводили в среде аргона в запаянных ампулах при 20° . Продолжительность реакции в зависимости от соотношения ГМДИ:ТАФ составляет с ТЭФ 2–3 месяца, с триизопропилфосфитом 7–15 дней. После полимеризации содержимое ампулы выливали при перемешивании в сухой гексан или диэтиловый эфир. Высаженный полимер отделяли, промывали диэтиловым эфирем и сушили в вакууме. Экстракцию образцов полизициануратов на основе ТМДИ после измельчения осуществляли гептаном и сушили в вакууме при 25° . ЯМР ^{31}P -спектры снимали на приборе ЯМР КГУ-4 в растворах с внутренним стандартом 85%-ной H_3PO_4 ; ИК-спектры на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Содержание изоцианатных групп определялось по методике работы [9]. Молекулярную массу олигомеров определяли эбулиоскопическим методом в бензоле.

Казанский химико-технологический
инstitut им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 429.
2. О. П. Алексина, М. И. Бахитов, Л. Ш. Зайнутдинова, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 6, Казанский химико-технол. ин-т, 1977, стр. 25.

3. Ф. З. Хайруллина, М. И. Бахитов, В. В. Жарков, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 3 – 4, Казанский химико-технол. ин-т, 1974, стр. 84.
 4. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, Синтез и физикохимия полимеров, вып. 9, «Наукова думка», 1971, стр. 25.
 5. А. Кирби, С. Уоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», 1971, стр. 92.
 6. Э. С. Багырова, Ю. Н. Гирфанова, Г. У. Замалетдинова, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 455.
 7. Синтез органических препаратов, Изд-во иностр. лит., под ред. Б. А. Казанского, 1953, стр. 492.
 8. А. Вайсбергер, Э. Проксауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 275.
 9. М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко, Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ, «Химия», 1971, стр. 209.
-

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ

*Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С.,
Коршак В. В.*

Известно, что при действии на ацетиленовые соединения комплексов переходных металлов происходят процессы полимеризации с раскрытием $C\equiv C$ -связи и образованием полиеновых структур и циклическая тримеризация с образованием ароматических соединений [1–3], например 1,3,5- и 1,2,4-замещенных бензолов. Литературные данные свидетельствуют о том, что при использовании катализической системы $Al(\text{изо}-C_4H_9)_3-TiCl_4$ образуются преимущественно производные бензола [4, 5], как это было показано на примере циклотримеризации фенилацетилена (ФА), причем наибольший выход ароматических соединений наблюдается при соотношении $Al : Ti = 2–4$ [6].

Цель настоящей работы – исследование структуры полифениленов (ПФ), полученных реакцией сополициклотримеризации *n*-диэтилbenзола (*n*-ДЭБ) и ФА на катализаторе $Al(\text{изо}-C_4H_9)_3-TiCl_4$, методом озонолиза и определение доли побочной реакции полиенизации в процессе полициклотримеризации. Известно, что скорость взаимодействия озона с двойными связями $C=C$ на несколько порядков превышает скорость взаимодействия с другими функциональными группами, что обеспечивает высокую селективность анализа двойных связей.

Полифенилены были получены по известной методике [7] при соотношении $Al : Ti = 3$. Исследования проводили на анализаторе двойных связей АДС-3, работающем по методу озонолиза. Навеску ПФ растворяли в CCl_4 и вводили в стеклянный реактор, заполненный CCl_4 , через который подавали с постоянной скоростью озонированный кислород. Реактор находился в термостате при 0° . Концентрацию озона также поддерживали постоянной. Предварительно была проведена градуировка прибора по стильбену. Озонолиз сопряженных двойных связей 1,4-дифенилбутадиена-1,3 проходит количественно.

Количество остаточных этинильных групп в ПФ было найдено на основе соотношения этинильных групп к фенильным по внутреннему стандарту ИК-спектров.

Результаты исследования ПФ приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с увеличением доли ФА в исходной смеси закономерно уменьшается количество остаточных этинильных групп в ПФ до нуля, т. е. возрастает завершенность реакции по этинильным группам. Количество двойных связей несколько колеблется от 0,15 до 0,36 моля на 1 моль ПФ и не зависит от соотношения исходных мономеров. Селективность процесса полиенизации составляет 2–4%, т. е. основным про-