

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ
ТРИЭТИЛ- И ТРИИЗОПРОПИЛФОСФИТОВ**

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

Реакция циклической димеризации и тримеризации изоцианатов является перспективным методом получения олигомеров с концевыми изоцианатными группами. Активными катализаторами циклополимеризации изоцианатов являются некоторые соединения трехвалентного фосфора [1]. Среди таких фосфорорганических соединений каталитическую активность в реакциях циклической димеризации и тримеризации изоцианатов проявляют триалкилфосфиты [2]. Цель настоящей работы — изучение циклополимеризации 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) в присутствии триэтил- и триизопропилфосфитов. Кроме того, представлялось интересным сопоставить полученные результаты с данными циклополимеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата, поскольку поведение алифатических изоцианатов резко отличается от поведения ароматических изоцианатов [3]. Алифатические изоцианаты не образуют димеров, а тримеризация ароматических изоцианатов может сопровождаться димеризацией.

Ранее [4] нами была исследована полимеризация 1,6-гексаметилендиизоцианата в присутствии триалкилфосфитов (ТАФ) при различном соотношении диизоцианата и фосфита. В зависимости от глубины реакции были получены линейные растворимые и спиртовые фосфорсодержащие полимеры. По данным ИК-спектроскопии установлено наличие в них изоцианатных групп и изоциануратных циклов. В спектрах не обнаружено наличие полос поглощения, характерных для димеров изоцианатов (1380 и 1780 см^{-1}).

С целью изучения влияния концентрации ТАФ на процесс циклополимеризации реакции проводились при различном соотношении диизоцианата и фосфита. В ходе исследования было установлено, что циклополимеризация ТДИ сопровождается изменением в ИК- и ЯМР ^{31}P -спектрах и заметным нарастанием вязкости реакционного раствора. Оказалось, что в принятых нами условиях одновременно с циклотримеризацией NCO групп ТДИ происходит также их димеризация. Направление реакции циклополимеризации зависит от начального соотношения изоцианата и ТАФ, температуры и глубины реакции.

Было установлено, что увеличение температуры и концентрации триалкилфосфитов приводит к уменьшению количества образующегося димера [3, 5]. При малых концентрациях ТАФ в основном протекает реакция димеризации ТДИ. Нами исследована кинетика образования димера ТДИ в присутствии триизопропилфосфита. Для расчета кинетических параметров димеризации была использована концентрация димера в реакционной зоне, которую определяли методом ИК-спектроскопии.

Спектр димера ТДИ характеризуется двумя исключительно интенсивными полосами при 1380 и 1780 см^{-1} (рис. 1, a). В качестве аналитической для определения количества димера была использована полоса 1780 см^{-1} [2, 5]. Концентрацию димера рассчитывали непосредственно по оптической плотности раствора при частоте 1780 см^{-1} (рис. 2). Реакции проводили в массе.

В ходе реакции наблюдается образование политриизоциануратов с некоторым периодом индукции, который зависит от температуры, продолжительности реакции и соотношения реагентов. При 60 , 80° период индукции сокращается, что осложняет расчет константы скорости димеризации из-за интенсивного расхода изоцианата на обе параллельные реакции.

Расчет катализитической константы скорости димеризации k_k проводили по уравнению реакции третьего порядка [2]. Применение уравнения необратимой реакции было вызвано тем, что димеризация сопровождается неизбежно циклотримеризацией, которая не позволяет определить постоянную равновесия димеризации. Однако использование для расчетов лишь начальных периодов кинетической кривой, далеких от состояния равновесия, дает возможность использовать уравнение необратимой реакции с достаточной корректностью. Это подтверждается и независимостью рассчитанных констант от времени (табл. 1).

Кроме того, на примере димеризации фенилизоцианата нами было показано, что учет равновесия лишь незначительно сказывается на величи-

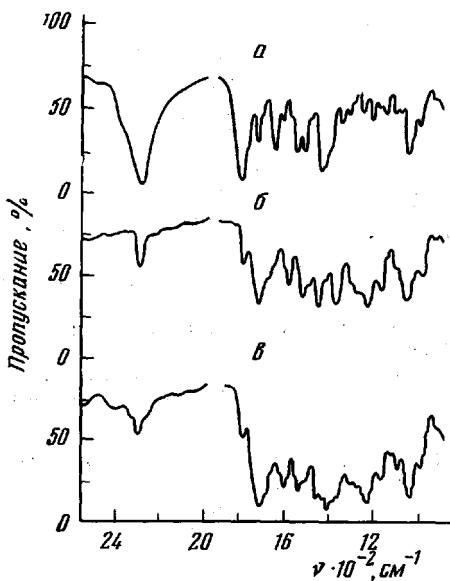


Рис. 1

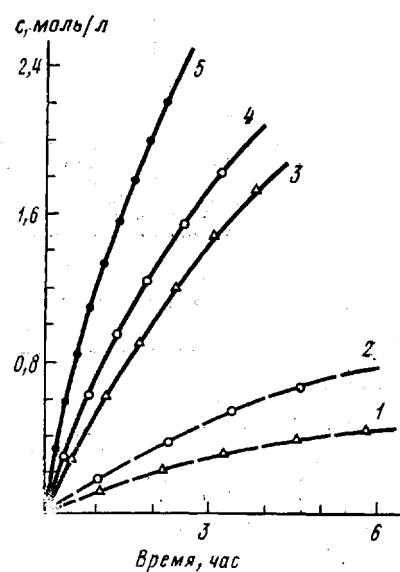


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры олигомеров:

а — димер ТДИ, б, в — синтезированы при эквимольном соотношении ТДИ и триэтилфосфита при 20 и 80° соответственно

Рис. 2. Кинетические кривые накопления димера при взаимодействии ТДИ с триизопропилфосфитом при:

20 (1, 2), 40 (3, 4), 60° (5); [ТДИ] = 6,45 (1); 5,85 (2, 4, 5), 6,45 моль/л (3); [триизопропилфосфит] = 0,433 (1, 3); 0,795 моль/л (2, 4, 5)

нах констант скоростей и практически не отражается на энергии активации [6]. Катализитическая энергия активации димеризации ТДИ в присутствии триизопропилфосфита, определенная по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k_k$ от $1/T$, составляет 12,4 ккал/моль.

Изучение процесса циклизации ТДИ при значительном избытке ТАФ и при повышенной температуре позволило выяснить некоторые особенности исследуемой реакции. В этих условиях основным направлением реакции является циклотримеризация изоцианатных групп. В ИК-спектрах (рис. 1, б, в) продуктов реакции наблюдается интенсивная полоса поглощения $1715\text{--}1710 \text{ см}^{-1}$, соответствующая C=O изоциануратных звеньев, слабая полоса поглощения 1780 см^{-1} уретидиндионового кольца и полосы в области 1240 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями фосфорильной группы. Интенсивная полоса поглощения изоцианатной группы наблюдается в области 2280 см^{-1} . В олигомерах, синтезированных при значительном избытке триалкилфосфита, эта полоса малоинтенсивна.

Таблица 1

Экспериментальные данные по кинетике димеризации
ТДИ в присутствии триизопропилфосфита

ТДИ	ТАФ *	T°	$k_K \cdot 10^7$, $\text{с}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$
6,45	0,433	20	20,0±2,6
5,85	0,795	20	21,7±2,2
6,90	0,086	40	77,2±1,8
6,75	0,201	40	75,0±6,8
6,45	0,433	40	77,1±6,5
5,85	0,795	40	83,0±7,3
6,95	0,0584	60	250±17
6,90	0,0865	60	249±19
6,75	0,201	60	301±26
5,85	0,795	60	245±23

* При малых концентрациях триизопропилфосфита реакции димеризации идет с очень малой скоростью, что делает затруднительным изучение реакции. Так, при концентрации триизопропилфосфита 0,1—0,2 вес.% выход димера составил при 40° за 5 час 1—1,5%, при 60° за 24 час — 6—7% от веса исходного диизоцианата.

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые характеристики фосфорилированных олигомеров 2,4-толуилендиизоцианата

Состав исходной смеси, моль/л		Условия реакции		Выход, %	T° пл	M_n	Найдено, %			Состав олигомера		содержание звеньев, %	содержание димеров, %**
ТДИ	ТАФ	T°	продолжительность, час				N	P	NCO	ТАДИ	ТАФ		
3,22	3,22	20	10	70	82—84	496	11,56	7,32	—	60,9	39,1	10,9	—
4,43	2,22	20	10	60	176—178	—	—	4,89	13,4	—	26,1	—	—
1,22	4,87	40—45	28	85,5	—	—	—	7,20	—	—	38,4	—	—
3,22	3,22	65—70	14	69	210 ***	1195	—	5,51	—	—	29,3	—	—
4,78	1,91	65—70	15	72	220 ***	—	12,91	3,50	—	81,3	18,7	—	—
5,42	1,37	65—70	19	60	240	—	14,54	1,70	—	90,9	9,1	—	—
5,37	0,5	65—70	10—12	65	157—158	—	16,03	—	—	—	—	100	—
3,22	3,22	80	8—10	71	—	683	11,21	7,67	10,4	59	41	10,6	—
3,23	3,23	80	18—20	66,6	250	1240	—	5,07	—	—	27,1	—	—
3,74	2,80	80	8—10	75	—	—	10,87	6,22	29,7	67,0	33,0	—	—
4,43	2,22	80	8—10	69	—	—	—	5,67	25,9	—	30,3	—	—

Триэтилфосфит

3,22	3,22	20	10	70	82—84	496	11,56	7,32	—	60,9	39,1	10,9	—
4,43	2,22	20	10	60	176—178	—	—	4,89	13,4	—	26,1	—	—
1,22	4,87	40—45	28	85,5	—	—	—	7,20	—	—	38,4	—	—
3,22	3,22	65—70	14	69	210 ***	1195	—	5,51	—	—	29,3	—	—
4,78	1,91	65—70	15	72	220 ***	—	12,91	3,50	—	81,3	18,7	—	—
5,42	1,37	65—70	19	60	240	—	14,54	1,70	—	90,9	9,1	—	—
5,37	0,5	65—70	10—12	65	157—158	—	16,03	—	—	—	—	100	—
3,22	3,22	80	8—10	71	—	683	11,21	7,67	10,4	59	41	10,6	—
3,23	3,23	80	18—20	66,6	250	1240	—	5,07	—	—	27,1	—	—
3,74	2,80	80	8—10	75	—	—	10,87	6,22	29,7	67,0	33,0	—	—
4,43	2,22	80	8—10	69	—	—	—	5,67	25,9	—	30,3	—	—

Триизопропилфосфит

0,99	3,97	40—45	5	84 *	98—99	—	14,54	2,78	—	81,4	18,6	8,9	—
0,53	4,25	40—45	10	87 *	240	—	13,85	3,71	—	75,1	24,9	10,1	—
0,275	4,41	40—45	10	87,7 *	—	—	12,79	3,89	—	73,9	26,1	5,4	—
2,76	2,76	75	17	85,6	275	—	—	4,54	—	—	30,5	—	—
0,99	3,97	80—85	3	69,3 *	230	—	—	4,60	—	—	30,9	—	—

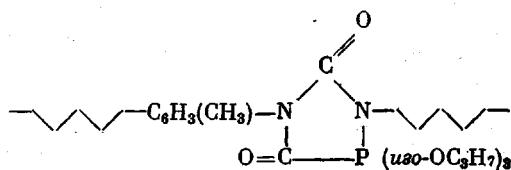
* Выход определен в расчете на исходный изоцианат.

** Содержание димера определено методом ИК-спектроскопии и по найденному содержанию азота в олигомерах.

*** Продукт плавится с разложением.

Соотношение изоциануратных и димерных звеньев в продуктах реакции зависело от глубины реакции. Увеличение температуры реакции и концентрации триалкилфосфита приводит к уменьшению количества образующегося димера. Проведение циклизации ТДИ при избытке ТАФ показало, что последние не только катализируют циклополимеризацию изо-

цианатных групп, но и могут взаимодействовать с ними с образованием звеньев циклического производного пентакоординированного фосфора. В ЯМР ^{31}P -спектрах реакционной системы и выделенных аддуктов имеются химические сдвиги, соответствующие значениям для подобных фосфоранов (рис. 3) [7]. Структура такого звена может быть представлена формулой



Синтезированные олигомеры растворяются в диоксане, бензоле, диметилформамиде, циклогексаноне и др., большинство из них не плавится, разлагаются при нагревании выше 200° .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что, варьируя условия реакции циклополимеризации ТДИ в присутствии три-

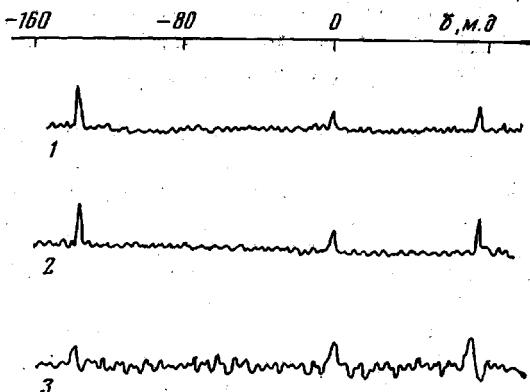


Рис. 3. ЯМР ^{31}P -спектры:

1, 2 — реакционная смесь ТДИ с триизопропилфосфитом через 1 час и через 2 час от начала реакции соответственно, 3 — олигомер на основе ТДИ и триэтилфосфита (соотношение исходных эквимольное, температура реакции 20°)

алкилфосфитов, можно изменять направление реакции в сторону образования циклического димера или фосфорилированных полизицианатных олигомеров, содержащих изоциануратные звенья.

ТАФ перед употреблением перегоняли над натрием из колбы Фаворского в токе аргона. ТДИ перегоняли в вакууме. Чистоту их контролировали по ИК-спектрам. Реакции циклизации проводили непосредственно в массе изоцианата. ТДИ и триизопропилфосфит предварительно смешивали в колбе с притертой пробкой и разливали по пикнометрам, которые помещали в термостат. Периодически один из пикнометров извлекали из термостата и реакционную массу разбавляли хлороформом. Спектр этого раствора регистрировали относительно хлороформа в области $1800-1600 \text{ cm}^{-1}$. По полосе 1780 cm^{-1} определяли содержание димера ТДИ в растворе. Поскольку реакцию проводили в массе, концентрацию димера пересчитывали с учетом разбавления пробы хлороформом. Все спектральные измерения проводили на двухлучевом спектрофотометре UR-8. Для измерений использовали герметичные кюветы с окошками из NaCl , толщиной 0,057 мм.

Синтез олигомеров проводили в запаянных ампулах (табл. 2). По окончании реакции полученные олигомеры переосаждали из диоксана в диэтиловый эфир или гексан, сушили при 60° .

Содержание изоцианатных групп определяли по методике работы [8]. Молекулярную массу олигомеров определяли эбулиоскопическим методом в бензоле или криоскопическим методом в диоксане.

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

Поступила в редакцию
30 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, Chem. Revs, 57, 47, 1957.
2. Ф. З. Хайруллина, М. И. Бахитов, В. В. Жарков, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 3, 4, Казань, 1974, стр. 84.
3. Р. Г. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтилис, Успехи химии, 41, 1687, 1972.
4. И. И. Степанова, М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, Л. Ш. Зайнутдинова, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 7, Казань, 1978, стр. 6.
5. В. В. Жарков, М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, Ж. аналит. химии, 29, 396, 1974.
6. М. И. Бахитов, В. В. Жарков, Е. В. Кузнецов, Ф. З. Хайруллина, Изв. вузов. Химия и хим. технология, 18, 1048, 1975.
7. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, Успехи химии, 43, 933, 1974.
8. М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко, Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ, «Химия», 1971, стр. 209.

УДК 541(64+14+15)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И РАДИАЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Вайсберг С. Э.

Закономерностям поведения фотопроводимости и радиационной проводимости полимерных материалов посвящено много работ, в том числе и обзорного характера [1-4]. Однако работ, где на примере одного и того же полимерного материала сравниваются закономерности проводимостей, наведенных низкоэнергетическим (световым) и высокоенергетическим излучениями (γ -излучением ^{60}Co , электронным излучением и т. д.), мало [5]. Между тем исследования в этом направлении могут дать дополнительную информацию об особенностях механизмов генерации, рекомбинации и стабилизации зарядов в том и другом случае.

Были изучены зависимости установленных значений фотопроводимости σ_f , возбуждаемой светом лампы СВД-120А и ПРК-4, и радиационной проводимости σ_p , возбуждаемой γ -излучением ^{60}Co , от интенсивности излучения I , температуры T , времени после прекращения облучения t и напряженности внешнего электрического поля E . Исследования проводили на пленках ($d=10\text{--}40 \mu\text{m}$) полимида (ПМ-1), высокомолекулярного полупроводника с собственной дырочной проводимостью [6] и ПЭТФ ($d=11 \mu\text{m}$). Сравнительные исследования проводили на одних и тех же образцах, в одних и тех же условиях (вакуум $\sim 5\cdot 10^{-2}$ тор, T , E , внешнее окружение). Электроды (в том числе и полупрозрачные) наносили термическим распылением золота или алюминия в вакууме. При исследовании ПЭТФ электродами служила платиновая сетка. Для предотвращения утечки тока по поверхности образца напыляли также охранное кольцо, заземляемое в процессе измерения.

Было установлено, что для ПМ-1 зависимости σ_f и σ_p от I и температуры в процессе облучения, а также зависимости σ_f и σ_p от t (после прекращения облучения, при $T=\text{const}$) хорошо описываются моделью Роуза — Фаулера для случая непрерывного распределения ловушек по энергии в запрещенной зоне, когда основной вклад в установленныйся ток вносят свободные заряды, термически освобожденные из ловушек. При этом коэффициенты Δ_f и Δ_p , характеризующие степенные зависимости от I ($\sigma_{f,p} \approx I^{\Delta_{f,p}}$), $\Delta_f = \Delta_p = 0,91 \pm 0,02$, а коэффициенты β_f и β_p , характеризующие экспоненциальные зависимости $\sigma_{f,p}$ от температуры ($\sigma_{f,p} \sim \exp \beta_{f,p} T$), равны соответственно $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ и $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ и удовлетворительно согласуются с расчетными значениями [3] $\beta_{f,p} = \frac{43,7(1 - \Delta_{f,p}\Delta_{p,f})}{T} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ K}$.