

ЛИТЕРАТУРА

1. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В., Ефремова Г. Д., Лёнин А. С. Огнестойкие сополимеры на основе стирола.— В реф. сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИПМ, вып. 10 (142), с. 10.
2. Шулындина С. В., Борисова Н. Х., Иванов Б. Е. Совместная полимеризация винильных и диеновых производных фосфора.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 410.
3. Тужиков О. И., Хохлова Т. В. О присоединении хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты к глицидилметакрилату.— В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1978, с. 52.
4. Хардин А. П., Тужиков О. И., Вьюнов К. А., Хохлова Т. В. Кинетика реакции хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом.— Ж. общей химии, 1979, т. 49, вып. 5, с. 1031.
5. Pat. 1050760 (FRG). Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Acyloxyhalogenalkoxy - phosphorsäureestern bzw. - phosphorsäure-estern / Lanham W. M.— Patentblatt, 1959, № 7.
6. Мономеры / Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
7. Современные методы эксперимента в органической химии / Пер. с англ. Стерлина Р. Н., под ред. Кнунианца И. Л. М.: Госуд. научно-техн. изд-во химич. лит., 1960.
8. Вагдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
9. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
10. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978.
11. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970, с. 189.
12. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
13. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. Кинетические особенности радикальной полимеризации н-алкилметакрилатов.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2635.

Волгоградский
политехнический институт

Поступила в редакцию
14.VII.1980

УДК 541.64:547.239

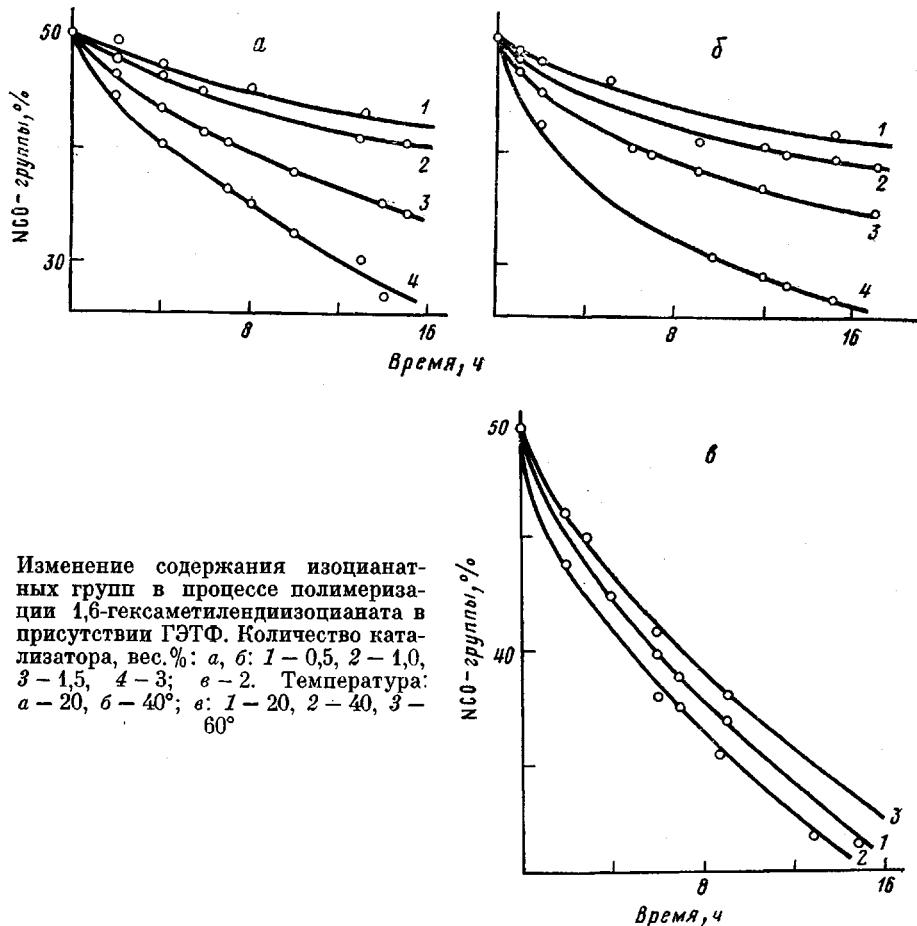
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,6-ГЕКСАМИТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАЭТИЛТРИАМИДОФОСФИТА

Бахитов М. И., Водопьянов В. Г., Ризванова Н. Р.

Соединения трехвалентного фосфора обладают каталитической активностью в реакциях циклополимеризации изоцианатов [1–3]. В зависимости от условий реакции они могут катализировать циклическую ди- и тримеризацию изоцианатов. При проведении регулируемой полимеризации реакция может быть остановлена на необходимой стадии путем введения в реакционную смесь галогеналкилов или хлорангидридов кислот в stoиhiometрических количествах по отношению к катализатору; при этом происходит дезактивация катализатора. Из органических соединений трехвалентного фосфора в качестве катализаторов полимеризации изоцианатов представляют интерес полные амиды фосфористой кислоты. Они вступают в разнообразные реакции, типичные для всех производных трехвалентного фосфора. В молекулах таких фосфамидов *p*-электроны атома азота сопряжены с вакантными 3d-орбиталами фосфора. Этим определяется высокая активность фосфамидов [4].

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности гексаэтилтриамидофосфита в реакции гомополимеризации 1,6-гексамитилендиизоцианата (ГМДИ). ГМДИ склонен к гомополимеризации в присутствии катализаторов с образованием полимеров изоциануратной структуры [5–8]. Оказалось, что ГМДИ легко полимеризуется в мягких условиях в присутствии гексаэтилтриамидофосфита (ГЭТФ). Реакцию проводили в массе изоцианата; за ходом полимеризации следили по изме-

нению содержания изоцианатных групп и вязкости реакционной массы. Исследовали влияние температуры, концентрации катализатора на скорость реакции (рисунок). Скорость реакции пропорциональна концентрации ГЭТФ. В логарифмических координатах зависимость скорости расходования NCO-групп (определенная при помощи графического дифференцирования по угловому коэффициенту наклона касательных к кинетической кривой, проведенных в разных точках) от концентрации катализатора



Изменение содержания изоцианатных групп в процессе полимеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата в присутствии ГЭТФ. Количество катализатора, вес. %: а, б: 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 1,5, 4 – 3; в – 2. Температура: а – 20, б – 40°; в – 60°

изображается прямой линией. Тангенс угла наклона равен 0,9, т. е. порядок реакции по катализатору равен единице.

Температурная зависимость скорости реакции оказалась сложной. Как видно, (рисунок, в) с повышением температуры с 20 до 40° скорость реакции возрастает, а дальнейшее увеличение температуры до 60° приводит к замедлению реакции. Такая особенность изменения скорости реакции от температуры обусловлена дезактивацией катализатора в результате его взаимодействия с изоцианатом [4]. Для проверки этого предположения была проведена реакция ГМДИ с ГЭТФ в мольном соотношении 1 : 2. В ИК-спектре продукта реакции присутствует полоса 1660 см⁻¹, которая может быть отнесена к колебаниям группы C=O. Отсутствие полосы, характерной для изоцианатов (2270–2280 см⁻¹), свидетельствует об отсутствии в соединении группы NCO. Методом газожидкостной хроматографии определяли содержание остаточного ГМДИ по ходу реакции. Так, после 15 ч, при концентрации катализатора 1,5 и 2 вес. % содержание ГМДИ в реакционной массе составило соответственно 23 и 17%.

В ходе полимеризации вязкость реакционной смеси возрастает. Олигомеры, выделенные на неглубоких степенях превращения, представляют собой вязкие бесцветные жидкости, хорошо растворимые в бензоле, диоксане, ацетоне и др. Для таких олигомеров \bar{M}_n , определенная эбулиоскопическим методом в бензole, составляет 520–2060, а содержание изоцианатных групп 14–21%. Если процесс вести в неконтролируемых условиях, в результате полимеризации образуются спитые полимеры, нерастворимые в обычных органических растворителях; они набухают в H_2SO_4 и ДМФ.

В ИК-спектрах полимеров ГМДИ имеется интенсивная полоса поглощения в области 1700–1710 cm^{-1} , соответствующая группе C=O изоциануратного цикла, и полоса в области 2270–2280 cm^{-1} , характерная для групп NCO. Полосы поглощения в области 1780 cm^{-1} , характерные для циклических димерных звеньев, являются также интенсивными. Таким образом, в результате полимеризации ГМДИ в присутствии ГЭТФ в зависимости от глубины реакции образуются олигомеры или спитые полимеры изоциануратной и уретидинионной структуры.

ГМДИ и ГЭТФ очищали перегонкой в вакууме в токе аргона; их характеристики соответствовали лит. данным [3, 4]. Гексан и диэтиловый эфир очищали известными методами [9]. Полимеризацию ГМДИ в массе проводили в термостатируемых условиях в запаянных ампулах или в пробирках с притертymi пробками. Содержание изоцианатных групп в ходе полимеризации определяли по методике работы [10]. После полимеризации содержимое ампулы выливали при перемешивании в сухой гексан или диэтиловый эфир. Высажденный полимер отделяли, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 25°. ММ олигомеров определяли эбулиоскопически в бензоле.

ЛИТЕРАТУРА

- Arnold R. G., Nelson J. A., Verbang J. J. Recent Advances in Isocyanate Chemistry.—Chem. Rev., 1957, v. 57, № 1, p. 47.
- Бахитов М. И., Жарков В. В., Кузнецов Е. В., Хайруллина Ф. З. Кинетика катализитической димеризации фенилизоцианата в присутствии триалкилфосфитов.—Известия высш. учебн. заведен.: Химия и химич. технология, 1975, т. 18, вып. 7, с. 1048.
- Степанова И. И., Бахитов М. И., Кузнецов Е. В., Зайнутдинова Л. Ш. Синтез олигомеров 1,6-гексаметилендиизоцианата в присутствии триалкилфосфитов.—В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казанский химико-технологический ин-т, 1978, вып. 7, с. 6.
- Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971, с. 91.
- Липатова Т. Э., Бакало Л. А., Рачева Л. В. Исследование полимеризации гексаметилендиизоцианата.—В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, вып. 9, с. 25.
- Постникова В. А., Спирин Ю. Л., Благонравова А. А. Изучение циклизации изоцианатов.—В кн.: Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1975, с. 58.
- Hakman Nathan, Marom Grad. Properties of polyisocyanate resins obtained by polymerization of hexamethylene diisocyanate by organotin catalysts.—Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 9, p. 675.
- Благонравова А. А., Драбкина Е. С., Некрасова А. И., Постникова В. А., Тартаковская А. М., Ямский В. А. Полизицианаты для полиуретапов с высоким содержанием сухого остатка.—Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, т. 3, с. 69.
- Вайсбергер А., Проккаэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 58.
- Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971, с. 209.

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

Поступила в редакцию
15.VII.1980