

УДК 541.64:547.551.43

**СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛОПРИМЕРИЗАЦИЯ  
2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА**

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

Изучены особенности процесса совместной поликлопримеризации 2,4-толуилендизоцианата и фенилизоцианата. Получены плавкие и растворимые олигоизоцианураты, строение и свойства которых зависят от условий их синтеза (тип катализатора, природа растворителя и т. п.).

Ранее были установлены некоторые кинетические закономерности реакции циклопримеризации 2,4-толуилендизоцианата, фенилизоцианата и их смеси [1] и определено, что олигоизоцианураты, полученные совместной поликлопримеризацией эквимольных количеств 2,4-толуилендизоцианата и фенилизоцианата, имеют сложное строение [2].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса поликлопримеризации на примере смеси 2,4-толуилендизоцианата (2,4-ТДИ) и фенилизоцианата (ФИЦ) в различных условиях на строение и свойства образующихся при этом плавких и растворимых олигоизоциануратов.

2,4-ТДИ и ФИЦ, триэтиламин и ацетонитрил очищали по методике работы [2]. 2,4,6-Трис-(диметиламинометил)фенол (ДМАМФ) готовили по методике работы [3]. Циклопримеризацию 2,4-ТДИ и ФИЦ осуществляли при 80° в токе аргона в присутствии триэтиламина или ДМАМФ.

При совместной поликлопримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ общая концентрация изоцианатов в смеси была равна 1 моль/л. В ходе процесса отбирали пробы и титрованием избытка диэтиламина стандартным раствором соляной кислоты определяли содержание изоцианатных групп в реакционной смеси.

Олиго-2,4-толуиленфенилизоцианураты, полученные в присутствии триэтиламина, выделяли осаждением реакционной массы в 10-кратный избыток безводного бензола.

При совместной поликлопримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ в присутствии ДМАМФ при достижении определенной продолжительности реакции в реакционную массу добавляли фенол [4] для блокирования остаточных изоцианатных групп. Олигоизоцианураты очищали переосаждением из хлороформа в гексане.

ММ олигомеров определяли методом эбулиоскопии в растворе в хлороформе. ИК-спектры олигомеров снимали на приборе UR-10. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. ЯМР-спектры олигоизоциануратов снимали в 20%-ном растворе в диоксане с внешним стандартом — гексаметилендисилоксаном. Газожидкостной анализ проводили по методике работы [1].

Термомеханические свойства олиго-2,4-толуиленфенилизоциануратов изучали на приборе Цетлина [5].

В табл. 1 приведены некоторые свойства олигоизоциануратов, образующихся при совместной поликлопримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ в растворе в ацетонитриле при 80° в присутствии триэтиламина, взятого в качестве катализатора. Как видно, ММ олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурата, полученного при эквимольном соотношении 2,4-ТДИ и ФИЦ, составляет 4600, а ММ олигоизоцианурата, полученного в тех же условиях, но при меньшей доле 2,4-ТДИ, — 3100 (опыты 2 и 4).

Интересно отметить, что при увеличении продолжительности совместной поликлопримеризации 2,4-ТДИ (0,352 моль/л) и ФИЦ (0,528 моль/л) от 4 до 6 ч выход олигомеров увеличивается с 52,7 до 91,7%, при этом их ММ изменяется от 1200 до 3100 соответственно (табл. 1, опыты 3 и 4).

При совместной поликлопримеризации эквимольных количеств 2,4-ТДИ и ФИЦ происходит блокирование одного положения в изоциануратном кольце монофункциональным мономером — фенилизоцианатом;

Таблица 1

**Условия совместной полициклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ и свойства  
олигоизоциануратов**  
(Концентрация триэтиламина 0,100 моль/л)

Опыт, №	2,4-ТДИ, моль/л	ФИЦ, моль/л	Время, ч	Выход, %	T° размягч	Степень превращения по изоцианатным группам, %	Содержание азота в олигомере *, %	M
1	0,338	0,084	4	99,0	>300	—	<u>14,55</u> <u>14,74</u>	Нерастворим
2	0,438	0,438	6	80,8	>280	96,33	<u>14,02</u> <u>14,44</u>	4600
3	0,325	0,528	4	52,7	—	67,18	—	1200
4	0,325	0,528	6	91,7	>200	71,60	<u>13,57</u> <u>13,87</u>	3100
5	0,325	0,528	6	96,7 **	180–210	89,03	<u>13,90</u> <u>13,87</u>	2400

\* В числителе — найдено в олигоизоцианурате в знаменателе — вычислено для исходной смеси 2,4-ТДИ и ФИЦ.

\*\* Использованы триэтиламин и эпихлоргидрин в мольном соотношении 1 : 1.

увеличение доли ФИЦ приводит к обрыву полимерной цепи с образованием олигомеров меньшей ММ. При большей относительной доле 2,4-ТДИ увеличивается возможность получения неплавких и нерастворимых продуктов реакции.

Катализическая система на основе смеси триэтиламина и эпихлоргидрина [6], взятых в эквимольном соотношении (табл. 1, опыт 5), в данных условиях существенно не влияет на процесс совместной полициклотримеризации, а образующиеся при этом олигоизоцианураты имеют  $M=2400$ . Кроме того, для процесса циклотримеризации в качестве катализатора использовали ДМАМФ [7]. На рис. 1 показано превращение изоцианатных групп во времени при циклотримеризации 2,4-ТДИ (1 моль/л) и ФИЦ (1 моль/л) в растворе ацетонитрила в присутствии триэтиламина и ДМАМФ. Из этого рисунка видно, что при циклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ в присутствии триэтиламина и ДМАМФ характер изменения начальных концентраций исходных изоцианатов на начальных этапах практически одинаковый, однако скорость превращения изоцианатных групп 2,4-ТДИ и ФИЦ больше, если реакцию проводить в присутствии ДМАМФ. При циклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ в присутствии триэтиламина начальные скорости превращения изоцианатных групп составляют 0,0235 и 0,0286 моль/л·мин, а в присутствии ДМАМФ — 0,0403 и 0,0500 моль/л·мин соответственно.

Замечено, что в процессе циклотримеризации 2,4-ТДИ в данных условиях при достижении содержания изоцианатных групп в реакционной смеси ~14,0% происходит гелеобразование, что хорошо согласуется с литературными [8].

На рис. 2 приведена зависимость степени превращения изоцианатных групп во времени в процессе совместной полициклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ, взятых в различных мольных соотношениях в растворе в ацетонитриле в присутствии ДМАМФ (концентрация 0,01 моль/л). Из рисунка видно, что с увеличением мольной доли 2,4-ТДИ в реакционной массе скорость превращения изоцианатных групп увеличивается, а после 60 мин для всех соотношений становится почти одинаковой. Разная скорость превращения изоцианатных групп при совместной полициклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ на начальных этапах реакции связана с различной реакционной способностью изоцианатных групп исходных изоцианатов, а на последующих стадиях связана, по-видимому, с тем, что при возрастании

ММ олигомера уменьшается подвижность макромолекул, а следовательно, и образование центров циклотримеризации.

Из рис. 3 видно, что превращение изоцианатных групп в растворе в толуоле происходит медленнее, чем в ацетонитриле, причем данные ГЖХ-анализа реакционной смеси показали, что в растворе в толуоле концентрация фенилизоцианата изменяется за 3 ч от 0,50 до 0,35 моль/л. Кроме того, было замечено, что из раствора толуола через 30 мин начинает выпадать осадок. Через 3 ч после начала реакции вес осадка составляет 18% от загрузки исходных изоцианатов.

В растворе толуола при совместной полициклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ на начальных стадиях при достижении определенной ММ олигомер и растворитель образуют гетерогенную систему. При полице-

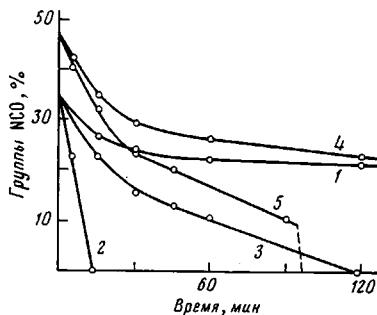


Рис. 1

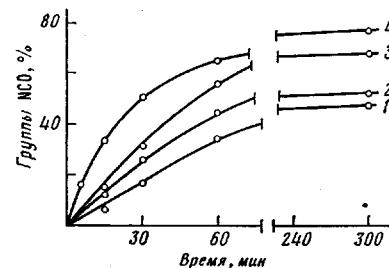


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания групп NCO в реакционной смеси от времени циклотримеризации ФИЦ (1–3) и 2,4-ТДИ (4, 5) в присутствии триэтиламина (1, 4) и ДМАМФ (2, 3, 5). Концентрация катализатора, моль/л: 1, 2, 4 – 0,1; 3, 5 – 0,01. Концентрация изоцианатов 1,0 моль/л

Рис. 2. Зависимость степени превращения групп NCO от времени при соотношении ФИЦ:2,4-ТДИ равном 1:0,25 (1): 1:0,50 (2); 1:1 (3) и 1:2 (4). Катализатор ДМАМФ (0,01 моль/л)

меризации 2,4-ТДИ и ФИЦ в аналогичных условиях в растворе в ацетонитриле образующийся олигоизоцианурат растворим в реакционной массе до более глубоких степеней превращения.

Свойства олигоизоциануратов, полученных совместной полице-клотримизацией 2,4-ТДИ и ФИЦ в различных мольных соотношениях в растворе в ацетонитриле в присутствии ДМАМФ и блокированных фенолом, представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что при изменении соотношения ФИЦ:2,4-ТДИ в исходной смеси от 1:0,25 до 1:2 температура начала размягчения полу-

Таблица 2

**Влияние соотношения ФИЦ и 2,4-ТДИ на свойства олигомеров**  
(Катализатор ДМАМФ (0,01 моль/л); время реакции 5 ч)

ФИЦ, моль/л	2,4-ТДИ, моль/л	Выход, %	T° размягч	Содержание азота в олигомере, % *		Соотношение интенсивностей полос на ИК-спектрах **
				вычислено	найдено	
0,836	0,208	74,56	122–126	12,92 (8,20)	—	1,46
0,673	0,327	88,71	146–150	13,59 (7,10)	11,30	1,20
0,503	0,497	95,60	>210	14,33 (7,40)	12,10	—
0,334	0,666	96,94	>300	14,99 (7,47)	12,00	0,77

\* Вычислено значение содержания азота для исходной смеси, в скобках — значение содержания азота для смеси изоцианатов, полностью блокированных фенолом.

\*\* Приведено соотношение относительных интенсивностей полос фенильных колец (695 и 755  $\text{cm}^{-1}$ ) к изоциануратным (1720  $\text{cm}^{-1}$ ).

ченных олигомеров увеличивается и составляет 130 и 300°. Выход продуктов реакции при этом также увеличивается от 75 до 97,0%. Элементный анализ олигоизоциануратов не показал заметного отличия в содержании азота в зависимости от взятого соотношения исходных изоцианатов.

В ИК-спектрах олиго-2,4-толуиленфенилизоциануратов наблюдаются полосы 1410 и 1720 см<sup>-1</sup>, характерные для ароматических изоциануратов [9], и отсутствуют полосы поглощения, характерные для уретидионового кольца. Наблюдаются также полосы 695 и 755 см<sup>-1</sup>, характерные для монозамещенного бензольного кольца [10].

Для определения соотношения монозамещенных бензольных колец к изоциануратным группировкам в полученных олигомерах по ИК-спектрам (табл. 2) были выбраны полосы 695, 755 и 1720 см<sup>-1</sup>. Произведено изме-

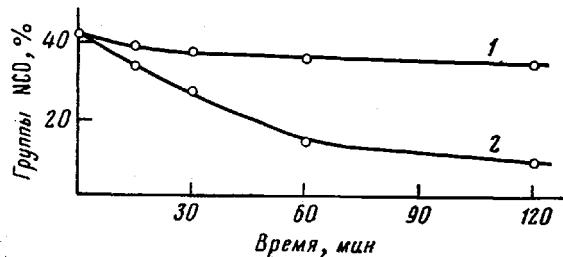


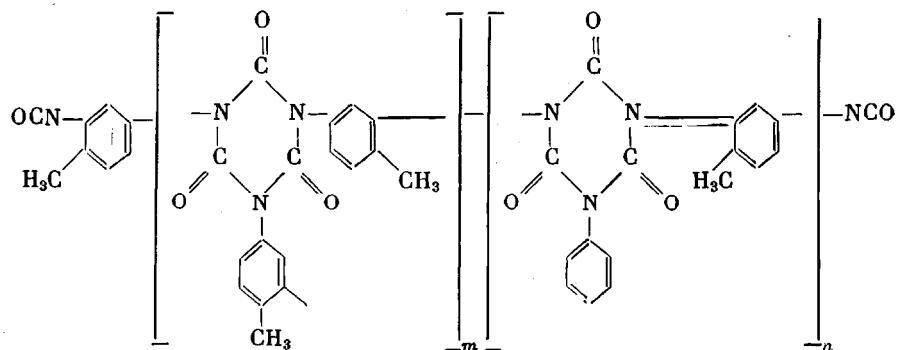
Рис. 3. Влияние растворителя на конверсию групп NCO в реакционной смеси при циклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ (1:1): 1 – толуол, 2 – ацетонитрил

рение отношения оптических плотностей соответствующих полос поглощения в спектрах олигомеров, полученных путем совместной полициклотримеризации при различных соотношениях исходных 2,4-ТДИ и ФИЦ. В качестве эталонного спектра был выбран спектр трифенилизоцианурата.

Расчеты показали, что при уменьшении содержания ФИЦ в исходной смеси уменьшается и доля монозамещенных фенильных колец по отношению к изоциануратным группировкам от величины 1,46 в олигомере, полученном при соотношении ФИЦ:2,4-ТДИ, равном 1:0,25, до 0,77 в олигомере, синтезированном при соотношении соответствующих изоцианатов 1:2.

ЯМР-спектры олиго-2,4-толуиленфенилизоциануратов показали наличие сигналов фенильных протонов в области 7,2 м.д. (7,12 м.д. в дейтеротолуоле, по данным работы [11]) и протонов метильной группы в области 1,3 м.д. (2,2 м.д. в тетрахлорэтане, по данным работы [12]), причем их относительная интенсивность меняется в зависимости от взятого соотношения исходных изоцианатов аналогично изменениям в ИК-спектрах.

Данные ИК- и ЯМР-спектров показывают качественное отличие структуры олигомеров в зависимости от количества вступающих в реакцию исходных мономеров. Строение олигомера можно представить следующим образом:



Термомеханические испытания образцов, полученных при совместной полициклотримеризации 2,4-ТДИ и ФИЦ, взятых в различных мольных

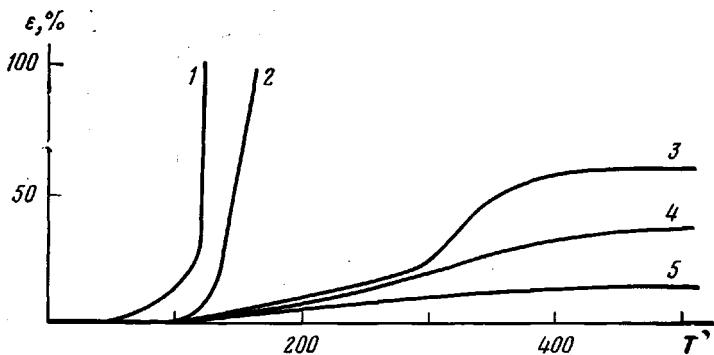


Рис. 4. Термомеханические кривые олигоизоциануратов, синтезированных при мольном соотношении ФИЦ : 2,4-ТДИ равном 1 : 0,25 (1); 1 : 0,5 (2); 1 : 1 (3) и 1 : 2 (4). 5 – поли-2,4-толуиленизоцианурат

соотношениях, показали, что деформационные свойства олигоизоциануратов зависят от состава сополимера. Полимер на основе 2,4-ТДИ при нагревании до 500° имеет деформационные изменения не более 15% (рис. 4, кривая 5). В сополимере, полученном при соотношении 2,4-ТДИ и ФИЦ, равном 2 : 1 и 1 : 1 (кривые 4 и 3), деформационные изменения при 350° составляют 30 и 48% соответственно. При увеличении доли фенилизоцианата в 2 и 4 раза по отношению к поли-2,4-толуиленизоцианурату (кривые 1, 2 и 5) олигомеры полностью протекают при температурах ~150 и 120° соответственно.

Авторы благодарят Л. И. Комарову за обсуждение ИК-спектров олигоизоциануратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Агаджанян И. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1343.
- Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 820.
- Brason N. A., Mactullen C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 1, p. 270.
- Голов В. Г., Бахитов М. И., Юхнович Д. М., Галлямова С. Ф. В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1976, вып. 5, с. 25.
- Цетлин Б. А., Гаврилов В. И., Великовская Н. А. и Кошкин В. В. Заводск. лаб., 1956, № 3, с. 352.
- Коган Ф. С., Pannoport Л. Я. Каучук и резина, 1971, № 4, с. 30.
- Nicholas L., Gmitter G. T. J. Cellular. Plast, 1965, v. 1, № 1, p. 85.
- Alberino L. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, p. 2719.
- Жарков В. В., Бахитов М. И., Кузнецов Е. В. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, № 3, с. 396.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул/Под ред. Пентина Ю. А. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 111.
- Давыдов Е. Я., Чередникова Е. Г., Мозолева А. П., Уваров А. В., Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Ямский В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 6, с. 32.
- Ратов А. Н., Постникова В. А., Выткова Л. А., Благонравова А. А., Уваров А. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 2, с. 53.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
12.VI.1981

#### CO-CYCLOTRIMERIZATION OF 2,4-TOLUYLENE DIISOCYANATE AND PHENYL ISOCYANATE

Sergeev V. A., Shitikov V. K., Chizhova N. V.,  
Korshak V. V.

#### Summary

The features of the process of co-polycyclotrimerization of 2,4-toluylene diisocyanate and phenyl isocyanate have been studied. The melted and soluble oligoisocyanurates were obtained with the structure and properties depending on conditions of their synthesis (catalyst type, solvent nature i.e.).