

УДК 541.64:547.551

**О РОЛИ ПРОТОНОДОНРОВ В ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОЦИАНАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ АМИН — ЭПОКСИД**

***Шибанова Н. А., Житинкина А. К., Турецкий Л. В.,
Варенцова Н. В.***

Изучены кинетика циклотримеризации фенилизоцианата под действием катализитической системы 2-метил-диазабисциклооктан — фенилглицидиловый эфир в присутствии протонодоноров, а также изменения в самой катализитической системе во времени. В качестве протонодоноров использованы вода, метanol, фенол, дифенилмочевина, метил-N-фенилуретан и метил- α,γ -дифенилаллофанат. Показано, что при взаимодействии всех трех компонентов катализитической системы образуются продукты типа четвертичных аммониевых оснований, обладающие высокой основностью и значительно более высокой катализитической активностью в исследуемом процессе, чем бинарная система амин — эпоксид. Наибольшую активность как протонодонор имеет дифенилмочевина. Установлена пропорциональность между скоростью циклотримеризации и концентрацией активного аддукта, образующегося в тройной системе.

При разработке полимерных материалов с повышенной термо- и огнестойкостью широко применяют реакцию циклотримеризации изоцианатов, которую, как правило, осуществляют в присутствии соединений с подвижным атомом водорода — гидроксилсодержащих простых или сложных олигоэфиров, гликолов и полиолов, воды и т. д. [1—4]. В качестве катализаторов часто используют третичные амины в сочетании с эпоксидами [1, 2, 4—6]. Различные исследователи [1, 6] отмечали сокатализитическую роль воды в реакции циклотримеризации изоцианатов, катализированной системой третичный амин — эпоксид, однако в кинетическом аспекте [1, 5—8] влияние протонодоноров на данную реакцию не рассматривалось.

Ранее нами было показано [9—11], что катализитическая активность системы амин — эпоксид по отношению к циклотримеризации изоцианатов значительно повышается при предварительной выдержке амина с эпоксидом. При этом с увеличением влажности системы рост ее катализитической активности более ярко выражен. На основании полученных результатов сделано предложение о том, что катализ циклотримеризации изоцианатов осуществляется продуктом, образующимся из третичного амина, эпоксида и гидроксилсодержащего соединения, присутствие которого в этих системах неизбежно [12]. Было замечено также, что наряду с типичными протонодонорами (вода, спирты) сокатализитической активностью в исследуемой реакции могут обладать и продукты первичного и вторичного взаимодействия их с изоцианатом, а именно уретан, аллофанат, мочевина, биурет.

Настоящая работа посвящена более детальному изучению роли протонодоноров в катализе реакции циклотримеризации фенилизоцианата (ФИЦ) под действием катализитической системы 2-метил-диазабисциклооктан (метил-ДАБЦО) — фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) в присутствии различных протонодоноров (ПД). С целью установления природы образующегося активного продукта изучены превращения, происходящие в самой катализитической системе амин — эпоксид — ПД в период ее выдержки.

Реакцию циклотримеризации ФИЦ проводили в хлорбензоле в изотермических условиях при 25° и в адиабатических условиях при начальной температуре 25°. В связи с ограниченной растворимостью компонентов катализитической системы в хлор-

Таблица 1

Влияние предварительной выдержки каталитической системы
метил-ДАБЦО – ФГЭ – ПД на кинетику циклопримеризации ФИЦ при 25° в
хлорбензоле
([ФИЦ]₀=1,44 моль/л)

Протонодо- нор	[Метил- ДАБЦО] · 10 ²	[ФГЭ] · 10 ²	[ПД] · 10 ²	Время выдержки, ч	w_{\max} , моль/л·мин	τ_0 , мин
	моль/л	моль/л	моль/л			
Без ПД	1,6	3,2	–	0	0,04	50
	1,6	3,2	–	2	0,08	25
	1,6	3,2	–	4	0,17	10
	1,6	3,2	–	10	0,27	3,3
	1,6	3,2	–	24	0,59	1,0
Метанол	1,6	3,2	3,2	0	0,04	50
	1,6	3,2	3,2	2	1,72	0,25
	1,6	3,2	3,2	4	3,42	–
	1,6	3,2	3,2	6	6,84	–
	1,6	3,2	3,2	24	11,60	–
	1,6	3,2	3,2	48	12,00	–
Фенол	1,6	3,2	3,2	0	0,09	16,7
	1,6	3,2	3,2	0,1	1,32	0,1
	1,6	3,2	3,2	2	11,6	–
	1,6	3,2	3,2	4	13,72	–
	1,6	3,2	3,2	6	18,28	–
	1,6	3,2	3,2	10	22,00	–
	1,6	3,2	3,2	24	24,00	–
Мочевина	0,8	1,6	1,6	0	–	>60
	0,8	1,6	1,6	1	3,06	0,22
	0,8	1,6	1,6	4	8,00	0,1
	0,16	0,32	0,32	24	4,28	0,1
Уретан	0,8	1,6	1,6	0	–	>60
	0,8	1,6	1,6	1	0,31	4,8
	0,8	1,6	1,6	4	2,00	0,3
	0,16	0,32	0,32	24	1,2	0,7
Аллофанат	0,8	1,6	1,6	0	–	>60
	0,8	1,6	1,6	1	1,92	0,30
	0,8	1,6	1,6	2	4,40	0,10
	0,8	1,6	1,6	4	13,20	0,05
	0,16	0,32	0,32	24	2,35	0,05

бензоле ее готовили в виде раствора в ДМФ при следующих концентрациях: [метил-ДАБЦО]=0,2, [ФГЭ]=0,4 и [ПД]=0,4 моль/л.

Продукт циклопримеризации идентифицировали методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения 1420 и 1710 см⁻¹, принадлежащим трифенилизоцианурату.

В изотермических условиях кинетику циклопримеризации ФИЦ контролировали химическим методом по конверсии NCO-групп, а в адиабатических условиях, наиболее близких к реальным процессам получения пенополизоциануратов, – методом термометрии [9, 13, 14] по таким параметрам, как период индукции и начальная скорость.

Каталитическую систему исследовали методами аргентометрического, диэлектрометрического и потенциометрического титрования. Аргентометрическое титрование, контролирующее содержание эпоксидных групп в каталитической системе, проводили на приборе Ph-340 с использованием стеклянно-серебряной пары электродов. Диэлектрическую проницаемость в каталитических системах в бензole измеряли на приборе «Танганс» при частоте 10⁶ Гц, используя в качестве титранта растворы ПД. Значения дипольных моментов рассчитывали по Дебаю.

Относительную основность каталитических систем в нитрометане или ДМФ определяли по данным потенциометрического титрования, используя прибор Ph-340, стеклянно-хлорсеребряную пару электродов и 0,05 н. раствор HClO₄ в диоксане в качестве титранта. Стандартом служил дифенилгуганидин. Относительную основность определяли по разности потенциалов полунейтрализации $\Delta E_{1/2}$ исследуемой системы и дифенилгуганидина (ДФГ).

Все растворители были очищены и осушены согласно методике [15]. В хлорбензоле ([Cl⁻]<0,001%) контролировали содержание хлор-ионов. ФИЦ выдерживали над окисью кальция и дополнительно для снижения концентрации хлор-иона ниже 0,001% в течение 1 ч с диметилэтаноламином (~1 вес.% от ФИЦ), затем фильтровали

ли и перегоняли в вакууме, используя фракцию с т. кип. 67°/13,3 гПа и содержанием Cl- < 0,001 вес. %.

Метил-ДАБЦО освобождали от следов влаги, первичных и вторичных аминов выдержкой в течение 30–40 мин с 1–2 вес.% толуилендиизоцианата, отфильтровывали и перегоняли в вакууме, используя фракцию с т. кип. 72–74°/13,3 гПа. ФГЭ сушили над гидридом кальция и перегоняли в вакууме (т. кип. 101–105°/6,6 гПа). Метил-N-фенилуретан получали, прибавляя ФИЦ по каплям к абсолютированному метанолу, и перекристаллизовывали из метанола; его идентифицировали по полосам поглощения 1220 и 1760 см⁻¹ в ИК-спектре. Метил- α , γ -дифенилаллофанат получали из димера ФИЦ и метанола и идентифицировали по полосам поглощения 1240, 1280, 1695 и 1740 см⁻¹. Дифенилмочевину синтезировали медленным добавлением воды к ФИЦ, для ее идентификации использовали полосы поглощения 1220, 1230 и 1708 см⁻¹ в ИК-спектре.

Ранее нами было установлено [9–11], что катализитические количества ПД, а также тримера изоцианата, введенные в реакционную систему одновременно с бинарным катализатором амин – эпоксид, не вызывают замет-

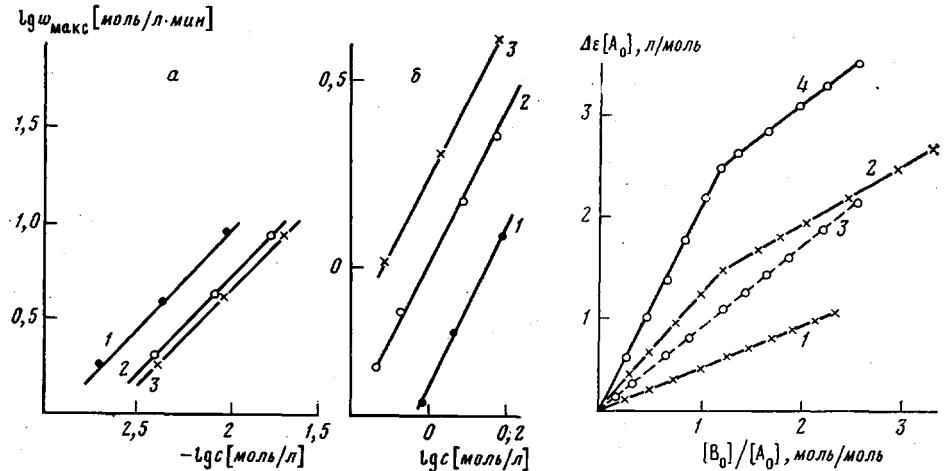


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Биолографические зависимости скорости циклотримеризации ФИЦ от концентрации компонентов катализитической системы метил-ДАБЦО (1), фенола (2), ФГЭ (3) (а) и от концентраций ФИЦ для уретана (1), метанола (2), мочевины (3) (б). а: 1 – [ФГЭ] = фенол = 8 · 10⁻³ моль/л; 2 – [метил-ДАБЦО] = 4 · 10⁻³, [ФГЭ] = 8 · 10⁻³ моль/л; 3 – [метил-ДАБЦО] = 4 · 10⁻³, [фенол] = 8 · 10⁻³, [ФИЦ] = 1,44 моль/л; б: 1 – [метил-ДАБЦО] = 1,6 · 10⁻³, [ФГЭ] = [уретан] = 3,2 · 10⁻³ моль/л; 2 – [метил-ДАБЦО] = 0,8 · 10⁻², [ФГЭ] = [метанол] = 1,6 · 10⁻² моль/л; 3 – [метил-ДАБЦО] = 1,6 · 10⁻³, [ФГЭ] = [мочевина] = 3,2 · 10⁻³ моль/л

Рис. 2. Кривые диэлькометрического титрования системы метил-ДАБЦО – ФГЭ метанолом (1, 2) и фенолом (3, 4) без выдержки (1, 3) и при выдержке в каждой точке в течение 4 ч (2, 4). A₀ – (метил-ДАБЦО + ФГЭ), B₀ – протонодонор

ного ускорения циклотримеризации изоцианатов. Изучение влияния предварительного контактирования ПД с катализитической системой амин – эпоксид на кинетику циклотримеризации показало, что в процессе выдержки этой тройной системы ее катализитическая активность резко возрастает во времени и зависит от типа ПД и концентраций компонентов, входящих в систему. При концентрации катализатора (по метил-ДАБЦО) $\geq 10^{-2}$ моль/л индукционный период практически исчезает через 2–4 ч выдержки катализитической системы (табл. 1), а время, необходимое для достижения максимальной катализитической активности ее в изученных условиях, лежит в интервале 4–24 ч. Достигнутая при выдержке системы активность в циклотримеризации ФИЦ не снижается затем в течение длительного времени (10–30 сут).

Изучение концентрационной зависимости катализитической системы, предварительно выдержанной в течение 24 ч, показало, что она зависит от концентрации каждого из входящих в систему компонентов. Частные порядки исследуемой реакции по каждому из компонентов катализитической системы равны единице, а концентрационный порядок по

Таблица 2

Зависимость степени превращения эпоксидных групп α_0 в катализитической системе метил-ДАБЦО – ФГЭ – ПД от времени выдержки и типа протонодонора ([Метил-ДАБЦО]=0,3; [ФГЭ]=[ПД]=0,6 моль/л; хлорбензол, 25°)

Время выдержки, ч	α_0 , % для различных ПД			Время выдержки, ч	α_0 , % для различных ПД		
	без ПД	метанол	фенол		без ПД	метанол	фенол
6	5,3	48,6	63,5	48	22,2	92,4	92,6
24	8,1	65,6	84,5	96	70,0	100,0	100,0

Таблица 3

Характеристики относительной основности аддуктов, образующихся в системе метил-ДАБЦО – ФГЭ – ПД
([Метил-ДАБЦО]=0,2; [ФГЭ]=[ПД]=0,4 моль/л; время выдержки 24 ч; ДМФ, 25°)

ПД	$\Delta E_{1/2}$, мВ	ПД	$\Delta E_{1/2}$, мВ	ПД	$\Delta E_{1/2}$, мВ
Вода	210	Фенол	270	Аллофанат	160
Метанол	220	Уретан	225	Мочевина	220
				Без ПД	60

ФИЦ равен двум (рис. 1). Предварительное контактирование ПД с одним амином или с одним эпоксидом не приводит к повышению катализитической активности системы амин – эпоксид – ПД. Полученные результаты свидетельствуют, таким образом, об участии всех ингредиентов тройной катализитической системы амин – эпоксид – ПД в образовании продукта, являющегося значительно более активным катализатором циклотримеризации изоцианатов, чем бинарная система амин – эпоксид.

В связи с изложенным представляет практический и теоретический интерес изучение процессов, происходящих в тройной системе и установление природы образующихся при этом продуктов. В данной работе они рассмотрены преимущественно на примере катализитических систем амин – эпоксид – фенол (или метанол), однако зависимости, установленные при этом, характерны и для других исследованных систем.

В табл. 2 представлены результаты аргентометрического титрования катализитических систем на разных стадиях их выдержки. Как видно, при выдержке тройных систем происходит исчезновение эпоксидных групп, причем скорость изменения их концентрации возрастает с увеличением количества ПД и при замене метанола на фенол.

При динамическом титровании системы амин – эпоксид раствором ПД обнаружено, что в отсутствие предварительной выдержки тройной системы значение ϵ прямо пропорционально концентрации ПД (рис. 2, кривые 1, 3), а при последующей выдержке тройной катализитической системы ϵ увеличивается во времени. Так, величина ϵ для раствора метил-ДАБЦО – ФГЭ – фенол в течение 24 ч изменяется от 2,402 до 2,466, причем максимальная скорость ее увеличения наблюдается в начальный период выдержки. Эти данные свидетельствуют о том, что, хотя при смешении катализитической системы и наблюдается заметная поляризация протонодонора, мгновенного образования прочных донорно-акцепторных комплексов не происходит, тогда как в процессе выдержки тройной системы в ней образуется и накапливается продукт более полярный, чем исходные компоненты.

На рис. 2 (кривые 2, 4) приведены результаты измерения величины ϵ при титровании раствора метил-ДАБЦО – ФГЭ раствором ПД с выдержкой в каждой концентрационной точке не менее 4 ч. Как видно, в этих условиях действительно обнаруживаются прочные аддукты, полярность которых значительно выше полярности исходных компонентов. Напри-

мер, дипольные моменты для метанола и фенола в бензоле равны 1,65 и 1,70 D соответственно, а в составе катализитических аддуктов они имеют значение 3,53 и 4,04 D. Образующиеся аддукты имеют, как это видно из рис. 2, эквимольный состав, если одним из компонентов считать ПД, а другим — систему метил-ДАБЦО — ФГЭ. Правомерность использования данного метода для расчета дипольных моментов и для определения состава образующихся в системе аддуктов обоснована в работе [16].

На рис. 3 и в табл. 3 приведены результаты потенциометрического титрования исследованных катализитических систем. Зависимость относительной основности системы от времени, как и в диэлькометрии, изучали для тройной системы метил-ДАБЦО — ФГЭ — фенол. Кривая потенциометрического титрования свежеприготовленной системы полностью совпа-

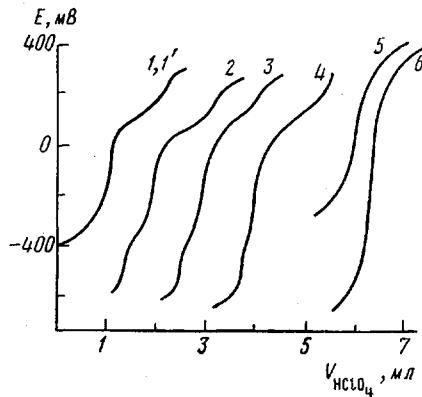
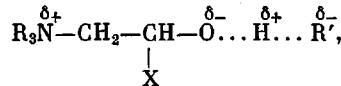


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования катализитической системы метил-ДАБЦО — ФГЭ — фенол (1—4), метил-ДАБЦО (1'), дифенилгуанидина (5) и гидроокиси тетраметиламмония (6) в нитрометане; время выдержки катализитической системы 0 (1), 1 (2), 4 (3) и 24 (4)

дает с кривой титрования одного метил-ДАБЦО, и на рис. 3 они представлены одной кривой 1. С выдержкой катализитической системы в течение 1 ч происходит качественное изменение кривой потенциометрического титрования: появляется новый скачок в области -600 — -450 мВ, что свидетельствует об образовании в системе нового продукта. По мере увеличения продолжительности выдержки катализитической системы возрастает концентрация образующегося продукта при одновременном снижении концентрации метил-ДАБЦО, так что суммарная концентрация продукта и метил-ДАБЦО сохраняется постоянной.

Как видно из табл. 3, при выдержке во всех исследованных системах происходит образование продукта, относительная основность которого значительно превышает основность метил-ДАБЦО, а в системе с фенолом (рис. 3, кривые 2—4) основность продукта превышает основность взятого для сравнения четвертичного аммониевого основания. По данным ИК-спектроскопии [17], взаимодействие компонентов катализитической системы сопровождается значительной перестройкой структуры всех исследованных ПД, в частности сильной ионизацией связей O—H или N—H в них.

Результаты комплексного исследования катализитической системы третичный амин — эпоксид — ПД позволяют сделать вывод о том, что при взаимодействии всех трех компонентов этой системы происходит образование аддуктов типа производных четвертичного аммония с предположительной структурой



отличающихся высокой полярностью и основностью, которые и являются эффективными катализаторами циклотримеризации.

На рис. 4 приведены кинетические кривые и их полулогарифмические анаморфозы для цикломеризации ФИЦ в изотермических условиях; эти опыты проведены при примерно одинаковых концентрациях катализитического аддукта, полученного с различными протонодонорами, за исключением аддукта на основе мочевины. На рис. 5 показано, как изменяются кинетические кривые при вариации концентрации катализитического ад-

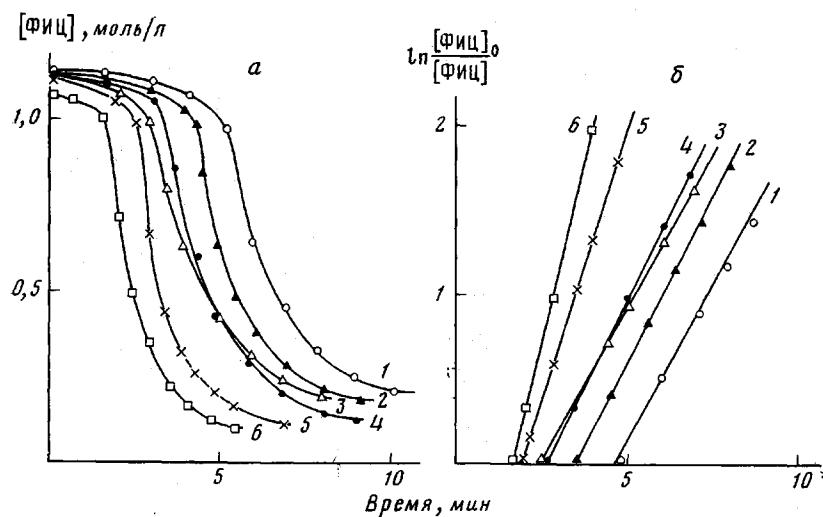


Рис. 4. Кинетические кривые (а) и полулогарифмические анаморфозы (б) для циклопримеризации ФИЦ под действием катализитических систем метил-ДАБЦО – ФГЭ – ПД при 25° в хлорбензоле для разных ПД: 1 – аллофанат, концентрация катализитического аддукта $3,4 \cdot 10^{-4}$; 2 – уретан, $3,8 \cdot 10^{-4}$; 3 – метанол, $3,2 \cdot 10^{-4}$; 4 – вода, $3,2 \cdot 10^{-4}$; 5 – мочевина, $1,4 \cdot 10^{-4}$; 6 – фенол, $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

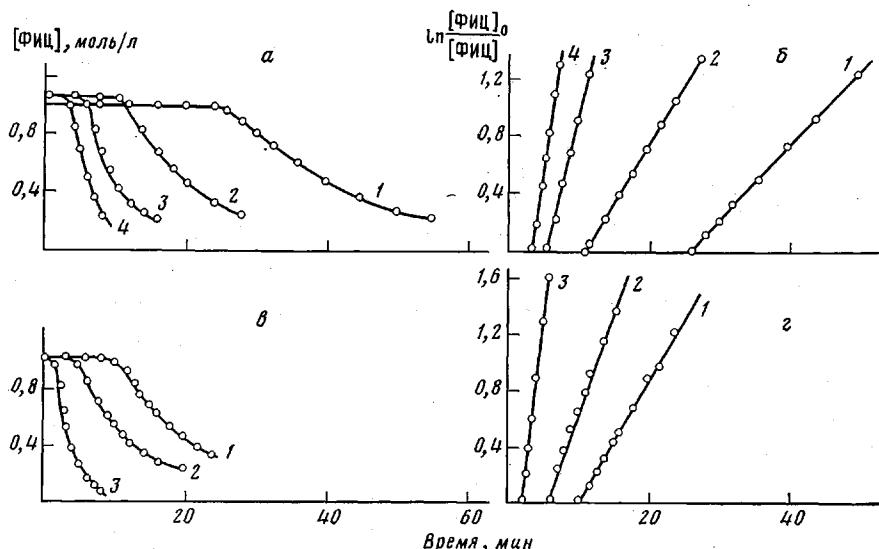


Рис. 5. Кинетические кривые (а, в) и полулогарифмические анаморфозы (б, г) для циклопримеризации ФИЦ под действием катализитических систем метил-ДАБЦО – ФГЭ – ПД в хлорбензоле при 25° с метанолом (а, б) и фенолом в качестве ПД (в, г); концентрация аддукта $0,4 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,8 \cdot 10^{-4}$ (2), $1,6 \cdot 10^{-4}$ (3) и $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

дукта, полученного на основе метанола и фенола. Концентрацию катализитического аддукта определяли потенциометрическим титрованием катализитической системы непосредственно перед ее введением в реакционную среду. Как видно из рис. 4, наиболее активен аддукт на основе мочевины. Повышенной активностью обладает также аддукт с фенолом, тогда как остальные исследованные ПД образуют близкие по катализитической активности аддукты. Увеличение активности при переходе от воды и метанола к фенолу, имеющему большую кислотность, может быть объяснено увеличением полярности и основности образующегося катализитического аддукта. Относительно высокая катализитическая активность системы с мочевиной не может быть объяснена с этих позиций и обусловлена, вероятно, спецификой строения образующегося аддукта, судить о котором в рамках данной работы не представляется возможным.

В исследованных условиях все кинетические кривые циклотримеризации ФИЦ (рис. 4, 5) имеют S-образный вид и характеризуются наличием индукционного периода, по окончании которого реакция начинается со скоростью, близкой к максимальной. С увеличением концентрации катализатора возрастает максимальная скорость циклотримеризации w_{\max} и сокращается длительность индукционного периода τ_0 . На рис. 6 представлена зависимость максимальной скорости циклотримеризации и величины, обратной индукционному периоду, от концентрации катализитического аддукта в билогарифмических координатах. Видно, что частный порядок реакции по катализитическому аддукту в этих случаях равен единице. Временной порядок циклотримеризации по ФИЦ, как видно из

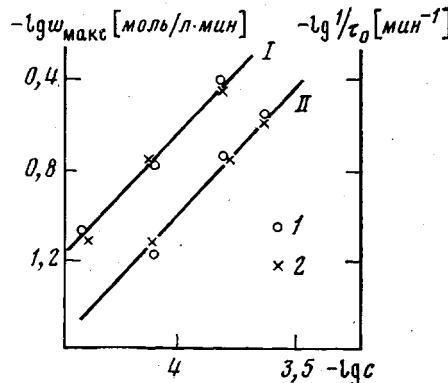


Рис. 6.

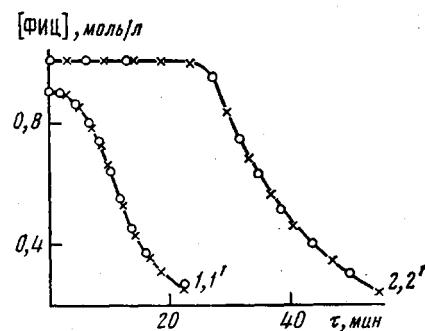


Рис. 7

Рис. 6. Билогарифмические зависимости скорости циклотримеризации ФИЦ (1) и индукционного периода (2) от концентрации аддукта для катализитических систем с фенолом (I) и метанолом в качестве ПД (II); $[\text{ФИЦ}]_0 = 1 \text{ моль/л}$, хлорбензол, 25°

Рис. 7. Кинетические кривые циклотримеризации ФИЦ в присутствии тримера (1'), 2') и без него (1, 2). Растворитель – хлорбензол

анаморфоз на рис. 4, 5, также равен единице. Объяснить наблюдаемый характер кинетических кривых циклотримеризации с точки зрения предложенного недавно [8] матричного механизма катализа исследуемой реакции, на наш взгляд, не представляется возможным, так как этому противоречат установленные кинетические закономерности, а также полученные нами данные по отсутствию влияния тримера на кинетику циклотримеризации ФИЦ в исследуемых условиях (рис. 7). В работе [18] также не было обнаружено сокатализа тримером в реакции циклотримеризации изоцианатов в присутствии катализаторов аналогичного типа.

В то же время нами установлено, что на кинетику циклотримеризации изоцианатов, в частности на величину индукционного периода и на максимальную скорость реакции, существенное влияние оказывают ингибиторы кислотного характера, например хлористый водород, возможность присутствия которого в изоцианатах и в хлорбензole следует учитывать. На основании этих данных можно полагать, что индукционный период исследуемой реакции определяется двумя факторами, а именно под действием ингибитора и медленным накоплением активных центров. Более детальная трактовка этих эффектов требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beitchamn B. D. Industr. and Engng Chem., 1966, v. 5, № 4, p. 35.
2. Beitchamn B. D. Pat 3154522 (USA), 1965. – Опубл. в РЖХим, 1967, 3C 265П.
3. Frisch K. G., Patel K. J., Marsch R. D. J. Cellular Plast., 1970, v. 6, № 5, p. 203.
4. Nikolas L., Gmitter G. T. J. Cellular Plast., 1965, v. 1, № 1, p. 85.
5. Петров Г. Н., Раппопорт П. Я., Коган Ф. С. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 11, с. 828.
6. Андреев В. Н., Петров Г. Н., Раппопорт П. Я., Коган Ф. С., Щипкова Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 9, с. 656.

7. Оносова Л. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. 22 с.
8. Тигер Р. П., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 419.
9. Житинкина А. К., Тараканов О. Г., Толстых Н. А., Денисов А. В., Медведь З. Н. Синтез и физикохимия полимеров, 1977, вып. 21, с. 3.
10. Толстых Н. А., Житинкина А. К., Варенцова Н. В. В кн.: Тез. докл. координационного научно-технического совещания по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них. Владимир: ВНИИСС, 1973, с. 39.
11. Толстых Н. А., Житинкина А. К., Турецкий Л. В., Варенцова Н. В. В кн.: Тез. докл. Всес. научно-технического совещания по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них. Владимир: ВНИИСС, 1976, с. 220.
12. Сорокин М. Ф., Шодэ П. Г., Штейниресс А. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 309.
13. Житинкина А. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, с. 145.
14. Денисов А. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: Гос. ин-т азотной пром-ти, 1978, с. 136.
15. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 267.
16. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 38, 71.
17. Корюк Э. Л., Жарков В. В., Житинкина А. К., Варенцова Н. В. Тез. докл. Всес. научно-технического совещания по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них. Владимир: ВНИИСС, 1976, с. 262.
18. Bechara I. S., Mascioli R. L. J. Cellular Plast., 1979, v. 15, № 6, p. 321.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
31.VI.1981

ON THE ROLE OF PROTONODONORS IN CATALYSIS
OF CYCLOTIMERIZATION OF ISOCYANATES
BY THE AMINE-EPOXIDE SYSTEM

*Shibanova N. A., Zhitinkina A. K., Turetskii L. V.,
Varentsova N. V.*

Summary

The kinetics of cyclotrimerization of phenyl isocyanate under the action of the catalytic system: 2-methyl-diazobicyclooctane – phenyl-glycidyl ester in the presence of protondonors has been studied as well as the changes in the catalytic system with time. As protondonors water, methanol, phenol, diphenyl urea, methyl-N-phenyl urethane and methyl- α,γ -diphenyl allophanate were used. The interaction of all three components of the catalytic system was shown to result in the formation of products of quaternary ammonium bases type having the high basicity and much higher catalytic activity in the process under study than the binary amine – epoxide system. Diphenyl urea had the most activity as protondonor. The proportionality between the rate of cyclotrimerization and the concentration of the active adduct formed in the ternary system was established.