

- кова А. А., Заиков Г. Е. // Трансплантация и искусственные органы. М., 1984. С. 152.
7. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam, 1962. P. 734.
8. Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соедин. 1964. Т. 6. № 11. С. 2083.
9. Kagovec L., Porod G., Ruck H. // Kolloid Z. 1953. V. 133. № 1. P. 16.
10. Osawa Z., Nagashima K., Ohshima H., Cheu E. L. // Polymer Letters. 1979. V. 17. № 7. P. 409.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1986

УДК 541.64:547.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В.,
Кудрявцева Н. Н., Твердохлебова И. И., Суткевич О. И.

Известно, что строение олигомеров и полимеров, образующихся при циклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), и особенно при совместной полициклотримеризации с фенилизоцианатом (ФИЦ) [1, 2], в значительной степени зависит от реакционной способности изоцианатных групп исходных мономеров [3, 4].

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию процесса циклотримеризации ТДИ, совместной полициклотримеризации ТДИ и ФИЦ и определению строения и свойств образующихся олигомеров в зависимости от последовательности введения мономеров.

Олигоизоцианураты синтезировали по методике [1]. В опыте 1 табл. 1 ФИЦ добавляли при содержании изоцианатных групп в реакционной смеси ~25,4%.

Циклотримеризацию ТДИ (табл. 2, опыты 1, 2) осуществляли до содержания групп NCO в реакционной массе 24,3–24,4%, и на этой стадии добавляли этиловый спирт или фенилизоцианат. Продолжительность реакции после добавления этанола составляла 5 ч, фенилизоцианата – 36 ч. Продукты реакции очищали переосаждением в гексан.

Контроль количественного содержания групп NCO в реакционной смеси проводили путем отбора аликвот через определенные промежутки времени с использованием методики [5].

Содержание ТДИ, ФИЦ и трифенилизоцианурата (ТФИЦ) в реакционной смеси и олигомерах определяли с помощью ГЖХ на приборе ЛХМ-80 с использованием пламенно-ионизационного детектора с колонками длиной 1,0 и 0,35 м, заполненными твердой фазой «Chromaton N-AW» и 5 вес. % жидкой фазы Е-30.

M_n олигомеров определяли эбуллиоскопически в хлороформе или в ацетоне на приборе ЭП-75.

Разделение продуктов в опыте 1 (табл. 2) проводили в стеклянной колонке с силикагелем, в качестве элюента использовали смесь гексан – ацетон (3:1), а продуктов в опыте 2 (табл. 2) – на колонке с Al_2O_3 , элюентом служила смесь гексан – хлороформ (1:3).

Таблица 1

Условия синтеза и свойства олигоизоциануратов на основе ТДИ и ФИЦ
([ТДИ] = [ФИЦ] = 0,5; [ТЭА] = 0,01 моль/л; 80°; продолжительность 6 ч)

Опыт, №	ТДИ, г-моль	ФИЦ, г-моль	Содержа- ние групп NCO до введения ФИЦ, %	Содержа- ние оста- точных групп NCO, %	Степень превраще- ния, %		Мольное соотноше- ние ТДИ ФИЦ в сополи- мере	Вы- ход, %	T° размягч	\bar{M}_n (в аце- тоне)
					ТДИ	ФИЦ				
1	0,0200	0,0200	25,4	3,24	89,0	76,00	$\frac{1,59}{1,00}$	85,21 *	270–350	2970
2	0,0200	0,0200	—	5,34	82,0	77,0	$\frac{1,10}{1,00}$	79,56	>350	5350

* Обнаружено 2,8% трифенилизоцианурата.

Циклотримеризацию ТДИ проводили в присутствии триэтиламина (катализатор) в растворе в ацетонитриле до уменьшения в ~2 раза содержания изоцианатных групп в реакционной массе по сравнению с содержанием их в исходном реакционном растворе (48,0%) (первая стадия). Затем добавляли фенилизоцианат (вторая

Таблица 2

Циклотримеризация 2,4-толуилنديзоцианата
(Растворитель ацетонитрил; [ТДИ] = 0,5 моль/л; катализатор ТЭА;
[ТЭА] = 0,01 моль/л)

Опыт. №	ТДИ, г-моль	Продолжительность до блокировки, мин	t°	Содержание групп NCO, %	Блокирующий агент	Мольное отношение блокирующего агента к группам NCO	Выход, %		T° размягч	M	Элементный состав *, %		
							общий	продуктов по фракциям			C	H	N
1	0,0402	45	25	24,4	Этанол	5,00	95,2	42,0	134-5	266 **	58,87	6,83	10,43
									136 лит.	266	58,65	6,77	10,53
								37,2	120-130	527 **	-	-	-
								16,0	150-170	910 ***	58,84	6,01	12,00
										60,00	5,45	12,73	
2	0,0250	20	80	24,3	Фенил-изоцианат	2,00	91,1	4,2	281	-	70,89	4,55	11,93
											70,60	4,60	11,76
								86,9	212-216	1100 ***	67,00	3,91	13,42
											1230	66,99	3,88

* В числителе найдено, в знаменателе вычислено.

** *m/e* получен по данным масс-спектрологии.

*** По данным эбуллиоскопии в ацетоне.

стадия) и осуществляли процесс совместной полициклотримеризации в тех же условиях.

Условия совместной полициклотримеризации ТДИ и ФИЦ, некоторые свойства полученных продуктов, образующихся при последовательном введении исходных соединений в реакционную массу (опыт 1) и (для сравнения) при их одновременной загрузке, приведены в табл. 1.

Видно, что в продуктах, образующихся в опыте 1 при совместной циклотримеризации ТДИ и ФИЦ, взятых в эквимольном соотношении и концентрации 0,5 моль/л, содержание групп NCO меньше (3,24%), а степень превращения ТДИ больше (89,0%) по сравнению с опытом 2, где содержание остаточных изоцианатных групп 5,34%, а степень превращения ТДИ — 82,0%. Степень превращения ФИЦ в опытах 1 и 2 (табл. 1) практически не отличается (76,0 и 77,0% соответственно).

По данным ГЖХ найдено, что при последовательной загрузке изоцианатов в реакционную массу в продуктах реакции обнаружено 2,8 вес.% ТФИЦ, считая на исходный ФИЦ, причем образование ТФИЦ происходит лишь в первые 15-20 мин после добавления ФИЦ, а затем его концентрация остается постоянной (рисунок, а, кривая 3).

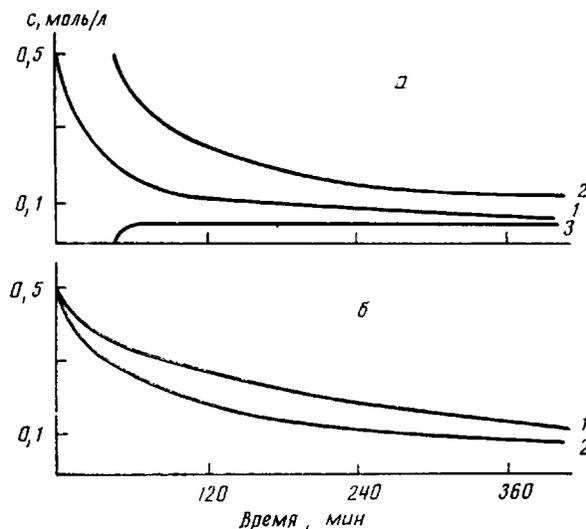
Таким образом, при последовательном введении исходных соединений в образовании олигоизоцианурата участвуют 1,59 моля ТДИ и 1,00 моля ФИЦ, а состав олигоизоциануратов, образующихся в опыте 2, определяется мольным соотношением ТДИ : ФИЦ = 1,10 : 1,00.

По-видимому, при последовательном введении ТДИ и ФИЦ в реакционную смесь на начальной стадии полициклотримеризации ТДИ образует олигоизоцианураты с тремя и более концевыми изоцианатными группами. Следовательно, в данном случае олигоизоцианураты имеют бо-

лее разветвленное строение в отличие от олигоизоциануратов, полученных в опыте 2 табл. 1.

На рисунке представлены графические зависимости изменения концентраций ТДИ и ФИЦ от продолжительности реакции при последовательной (рисунок, а) и одновременной (рисунок, б) загрузке мономеров (по данным ГЖХ).

Как видно, начальная скорость превращения ТДИ в ходе полициклотримеризации уменьшается от $1,04 \cdot 10^{-2}$ до $0,22 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин, а со-



Зависимость изменения концентраций ТДИ, ФИЦ и ТФИЦ от продолжительности реакции при последовательной (а) и одновременной загрузке мономеров (б). 1 — ТДИ, 2 — ФИЦ, 3 — ТФИЦ

держание групп NCO изменяется от 48,0 до 25,4% (до момента добавления ФИЦ).

Следует предположить, что на начальной стадии в реакции участвуют наиболее активные группы NCO, при этом происходит преимущественно образование циклотримера ТДИ и продуктов дальнейших его превращений.

Однако осуществить встречный синтез циклотримера и выделить его по методике [6] не удалось из-за высокой скорости реакции и образования неплавкого и нерастворимого продукта.

Скорость превращения ФИЦ после добавления его в реакционную массу на начальных и последующих стадиях соизмерима со скоростью превращения ТДИ. Это может быть тогда, когда активность катализатора не изменяется в ходе процесса.

При одновременной загрузке ТДИ и ФИЦ (рисунок, б) незначительное отличие скоростей превращения исходных изоцианатов имеет место только на начальных стадиях (в течение ~40–45 мин), но в дальнейшем их скорости превращения практически не отличаются.

Как видно из рисунка, циклотримеризация ТДИ и ФИЦ в присутствии триэтиламина (ТЭА), взятого в качестве катализатора, в растворе в ацетонитриле происходит без индукционного периода, что согласуется с данными, приведенными в литературе [7].

Интересно отметить, что при содержании групп NCO 25,4% свободного ТДИ в реакционной массе находится $0,84 \cdot 10^{-2}$ г-моль, и в момент добавления ФИЦ мольное соотношение ТДИ и ФИЦ равно 1:2,5.

В этом случае ФИЦ в основном принимает участие в процессах «блокировки» концевых изоцианатных групп образующихся олигоизоциану-

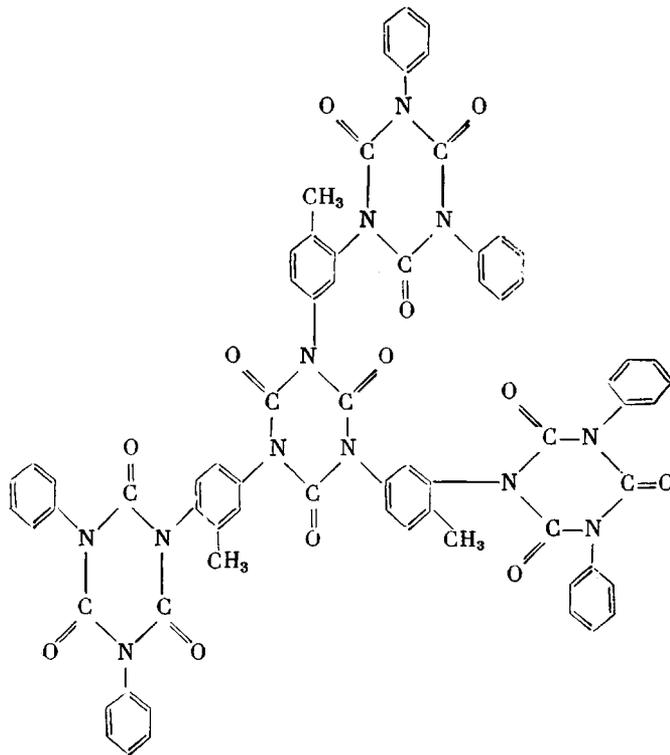
ратов и в реакции образования ТФИЦ. При одновременной загрузке ТДИ и ФИЦ, взятых в эквимольном соотношении, данные опыта 2 и рисунка, б показывают, что как на начальной, так и на последующих стадиях циклотримеризации ТДИ и ФИЦ участвуют в образовании олигоизоциануратов с почти одинаковой скоростью. Таким образом, при одновременном введении мономеров ФИЦ вступает в совместную циклотримеризацию уже на начальной стадии и способствует образованию менее разветвленных олигомеров.

Олигомеры, полученные при последовательном введении исходных изоцианатов, имеют $T_{\text{размягч}}=270-350^\circ$ и $\bar{M}_n=2970$ по сравнению с $T_{\text{размягч}}>350^\circ$ и $\bar{M}_n=5350$ для олигомеров, полученных при одновременной загрузке исходных.

С целью исследования свойств олигомеров, образующихся при гомоциклотримеризации ТДИ, в реакционную массу, содержащую 24,4 (табл. 2, опыт 1) и 24,3% изоцианатных групп (табл. 2, опыт 2), добавляли избыток этилового спирта или фенилизотиоцианата соответственно. При этом следовало ожидать образования олигоизоциануратов, содержащих уретановые группировки, или «блокированных» ФИЦ олигоизоциануратов.

По данным ТСХ продукты взаимодействия олигоизоциануратов с этанолом или ФИЦ представляли собой смеси индивидуальных соединений и олигомеров. Так, продукт, полученный в опыте 1, содержит 42% 2,4-ди-(этоксикарбониламино)толуола с $T_{\text{пл}}=135-5^\circ$ (по лит. данным [8] 136°), 37,2% олигомера с $T_{\text{размягч}}=120-130^\circ$ и ММ, близкой значению ММ циклотримера ТДИ (по данным масс-спектрологии обнаружен фрагмент с m/e 527), а также 16,0% олигомера с $T_{\text{размягч}}=150-170^\circ$ и $\bar{M}_n=910$.

Осуществляя совместную циклотримеризацию олигомера ТДИ, образующегося в опыте 2 табл. 2, с избытком ФИЦ (из расчета 2 моля ФИЦ на одну группу NCO), были получены с выходом до 86,9% олигомеры с $\bar{M}_n=1100$ и $T_{\text{размягч}}=212-216^\circ$, которые, по-видимому, состоят преимущественно из молекул следующей структуры:



Большее значение молекулярной массы олигомеров, полученных в опыте 2 табл. 2, можно, вероятно, объяснить тем, что скорость уретанобразования значительно выше скорости реакции циклотримеризации. Это подтверждает также более высокий выход олигомеров и незначительное содержание трифенилизоцианурата (опыт 2).

В результате проведенной работы было показано, что строение олигомеров на основе 2,4-толуиленидиизоцианата и фенилизоцианата при совместной циклотримеризации определяется как реакционной способностью функциональных групп, так и последовательностью введения исходных мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 820.
2. *Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А.* // Синтез и исследование свойств полимеров: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1980. Вып. 110. С. 102.
3. *Саундерс Дж. Х., Фриш И. К.* Химия полиуретанов/Пер. с англ. под ред. Энтельса С. Г. М., 1968. С. 198, 200.
4. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров/Пер. с англ. под ред. Коршака В. В. М., 1974. С. 64.
5. *Лосев И. П., Федотова О. Я.* Практикум по химии высокомолекулярных соединений. 2-е изд. доп. и испр. М., 1962. С. 97.
6. *Голов В. Г., Позднякова Л. М.* // Азотная промышленность. М., 1971. № 2. С. 63.
7. *Жигинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. Г.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 188.
8. *Rarker J. A., Thomas J. J., Zeise C. L.* // J. Organ. Chem. 1957. V. 22. № 5. P. 594.

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

Поступила в редакцию
9.VII.1986

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММА ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИЭФИРУРЕТАН — ДИМЕТИЛФОРМАМИД — ВОДА

Герасимов В. К., Чалых А. Е.

Изучение фазового равновесия в трехкомпонентной системе полиэфируретан (ПЭУ) — ДМФА — вода предпринимали неоднократно. Так, в работах [1, 2] приведены фрагменты диаграммы состояния и описана кинетика фазового распада при диффузионном обогащении раствора полимера водой. В работах [3, 4] исследована формирующаяся в этих условиях пористая структура ПЭУ мембран. В работе [5] представлены данные об аморфном и кристаллическом равновесии в этих системах. Во всех упомянутых работах информация об участках бинодальных кривых получена, в основном методом точек помутнения, но отсутствуют данные о составах сосуществующих фаз, критической точке, положении области лабильных растворов.

Цель настоящей работы — получение полной фазовой диаграммы системы ПЭУ — ДМФА — вода и попытка ее количественного анализа в рамках классической теории Флори — Хаггинса — Скотта.

Исследовали ПЭУ ($M=9,5 \cdot 10^4$), полученный на основе полиэтиленгликольдицианата ($M=2 \cdot 10^3$), 4,4-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола, взятые в соотношении 1:3:2, ДМФА квалификации ч.д.а, дистиллированная вода. Все измерения проводили при нормальных условиях на растворах ПЭУ в ДМФА с концентрацией полимера <10% и пленках ПЭУ, полученных из тех же растворов.

Информацию о фазовом состоянии системы получали титрованием растворов ПЭУ водой или водными растворами ДМФА до появления устойчивой мутности, набуханием пленок в смесях ДМФА — вода разного состава, измерением объемов выделявшихся фаз, определением состава жидкой фазы после макрорасслоения. Состав набухших пленок рассчитывали, предполагая, что соотношение ДМФА : вода в