

УДК 547.317.3; 547.322.7; 547.914.1

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОЦИАНАТОВ

*Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина и С. Г. Энтелис*

Приведен обзор современного состояния проблемы полимеризации изоцианатов: циклической ди- и тримеризации, гомополимеризации и сополимеризации изоцианатов с другими мономерами. Рассматривается механизм процессов с участием различных каталитических систем и обсуждаются результаты исследования полимеризации изоцианатов, а также их теоретическая и практическая важность.

Библиография — 125 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1627
2. Циклическая димеризация и тримеризация . . . . .	1673
3. Линейная гомополимеризация . . . . .	1683
4. Сополимеризация изоцианатов с другими мономерами . . . . .	1689

## 1. Введение

Химические реакции изоцианатов чрезвычайно многообразны, однако пока лишь некоторые из них находят применение в промышленной практике, в частности в полимерной химии. К ним относятся в основном реакции изоцианатов с нуклеофильными реагентами, содержащими так называемый активный (подвижный) атом водорода (спирты, диолы, вода, амины и др.). Наиболее изучены реакции образования уретанов. Их исследование проводилось и проводится систематически в настоящее время как на модельных, так и на полимерных объектах, и достигнутые успехи в понимании механизма этих реакций отражены в ряде обзорных работ <sup>1-3</sup>. Другие реакции изоцианатов значительно менее изучены, что в известной мере ограничивает возможность их целенаправленного использования.

Из многочисленных реакций, в которые вступают изоцианаты, существенный интерес для полимерной химии представляют реакции циклической димеризации и тримеризации, а также гомополимеризации изоцианатов и их сополимеризации с другими мономерами с образованием высокомолекулярных продуктов. В настоящее время опубликовано несколько десятков работ, посвященных исследованию полимеризации изоцианатов. С единой позиции эти работы до сих пор не обсуждались, а имеющиеся в некоторых статьях <sup>4,5</sup> и монографиях <sup>1,6</sup> краткие обзоры литературы по реакциям димеризации и тримеризации изоцианатов, открытых еще в прошлом веке Гофманом, не могут претендовать на полноту охвата материала. Возможность гомополимеризации изоцианатов с образованием высокомолекулярных продуктов была впервые установлена Шашуа в 1959 г. <sup>17</sup>, и с тех пор появилось большое число работ, посвященных количественному рассмотрению закономерностей полимеризации изоцианатов на различных каталитических системах и поиску новых инициаторов полимеризации.

То, что изоцианаты способны вступать в реакции автоциклизации или полимеризации с образованием линейных высокомолекулярных продук-

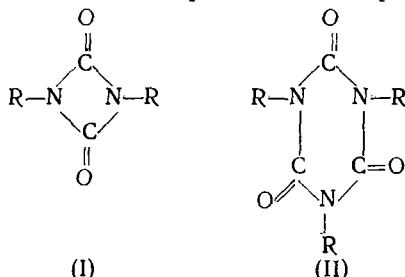
тов не удивительно, если учесть электронное строение NCo-группы, представляющей собой кумулированную систему двойных N=C- и C=O-связей. В этом отношении изоцианаты чрезвычайно похожи на кетены  $R_2C=C=O$ , способность которых к циклизации и гомополимеризации хорошо известна<sup>8</sup>.

В настоящем обзоре будут рассмотрены практически все работы, в той или иной мере касающиеся реакций полимеризации изоцианатов. При этом нам кажется рациональным объединить обсуждение результатов исследования димеризации и тримеризации изоцианатов, поскольку в ряде случаев эти реакции протекают в присутствии одних и тех же или близких по химической природе катализаторов, хотя и имеется ряд принципиальных отличий этих процессов друг от друга.

Проблема гомополимеризации и сополимеризации изоцианатов с другими мономерами требует отдельного рассмотрения. Наряду с важностью ее для химии полимеров, прямое отношение к этой проблеме имеет вопрос о возможности раскрытия C=O-связи в NCO-группе в реакциях присоединения нуклеофильных реагентов к изоцианатам, неоднократно обсуждавшийся (в том числе и авторами настоящего обзора<sup>2, 3, 9-11</sup>) при рассмотрении механизма урстапообразования.

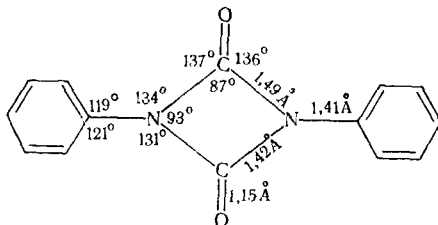
## 2. Циклическая димеризация и тримеризация

Циклические димеры (I) и тримеры (II) изоцианатов представляют собой продукты автоциклизации, протекающей с раскрытием N=C-связи:

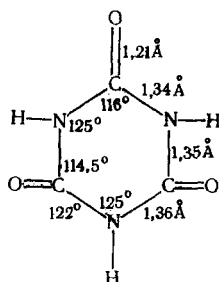


Димеры представляют собой своеобразные симметричные дикетоны (1,3-дизамещенные уретидиндионы); тримеры являются производными циануровой кислоты (1,3,5-тризамещенные изоцианураты). Строение димеров и тримеров изоцианатов показано спектрально, методами химического анализа<sup>4, 12</sup>, а также путем сопоставления продуктов димеризации и тримеризации изоцианатов с продуктами независимого синтеза. Так, например, трифенилизотиоцианурат был получен из фенилцианамида<sup>13</sup>, а триметилизоцианурат — из циануровой кислоты и диазометана<sup>14</sup>. Соединения типа (II) были получены также конденсацией циануровой кислоты с окисью этилена, аллилхлоридом, этилхлорацетатом и акрилонитрилом<sup>15</sup>.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура димера фенилизотиоцианата<sup>16</sup>:



Центральное четырехчленное кольцо является плоским. Длина С — N-связи примерно соответствует длине этой связи в амидах, например в ацетамиде (1,426 Å) <sup>17</sup>, а длина связи С — О в ароматическом ядре незначительно отличается от обычной длины этой связи в бензоле. Данных о структуре тримеров в литературе нет, но определенное представление о ней можно получить из результатов рентгеноструктурного анализа циануровой кислоты <sup>18</sup>:

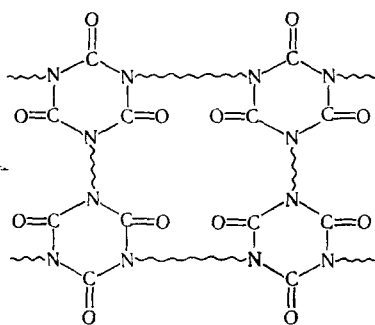


Шестичленное кольцо циануровой кислоты является плоским. Вряд ли следует ожидать, что при переходе от циануровой кислоты к изоцианату произойдет существенное изменение структуры центрального шестиугольного кольца.

До рассмотрения закономерностей димеризации и тримеризации изоцианатов на различных каталитических системах, отметим, почему эти реакции, представлявшие до последнего времени лишь чисто академический интерес (как химические свойства NCO-группы), могут успешно использоваться в полимерной химии для создания новых материалов.

Основным приемом, обычно используемым при получении структурированных (сшитых) полиуретанов, является введение в полимеризующуюся систему различных разветвляющих добавок. В качестве последних при реакциях олигомерных полиэфирдиолов с диизоцианатами используются триолы; центрами разветвления могут служить также полиэфирполиолы или полиизоцианаты, содержащие больше двух NCO-групп на молекулу. Основная сложность, возникающая при практической реализации этих процессов, сводится к соблюдению точного соотношения концентраций NCO- и OH-групп, а также к необходимости, с помощью специальных каталитических добавок или температурного режима, регулирования соотношения скоростей всех протекающих в системе реакций между NCO- и OH-группами, реакционная способность которых различна в зависимости от того, являются ли они первичными, вторичными или третичными <sup>1</sup>.

При получении структурированных полиуретанов по реакции тримеризации изоцианатов <sup>19, 20</sup> в качестве исходного используют преполимер, содержащий концевые NCO-группы, которые обычно вводят путем реакции гидроксилсодержащего полиола с диизоцианатами, NCO-группы которых имеют достаточно различную реакционную способность (например, 2,4-толуилendiизоцианат). В присутствии катализаторов тримеризации преполимеры, имеющие концевые NCO-группы, образуют пространственную трехмерную сетку:



В системе, не содержащей гидроксильных групп, происходит лишь одна реакция — тримеризация изоцианата, скорость которой легко регулируется путем подбора соответствующего катализатора тримеризации.

Определенные перспективы в техническом отношении имеют пены, лаки и полиалифатические смолы, отверждение которых ведется путем тримеризации концевых NCO-групп. Полиизоциануратные смолы, например, образованные путем циклической полимеризации алифатических диизоцианатов, отличаются повышенной прочностью, термостабильностью, хорошими оптическими свойствами и могут быть использованы для изготовления стеклопластиков с повышенной оптической прозрачностью, применяемых в авиации<sup>20</sup>.

В настоящее время реакции циклической ди- и тримеризации NCO-групп в полимерных системах изучены недостаточно, хотя некоторые данные о протекании этих реакций с участием мономерных изоцианатов имеются. Основной интерес представляют каталитические системы, использующиеся при этом, и некоторые кинетические закономерности, наблюдающиеся в реакциях.

С точки зрения использования реакции тримеризации в полимерной химии существенным является то, что изоцианураты значительно более термостойки, чем обычные полиуретаны. Так уретановая цепочка рвется уже при 150—200°, в то время как термическая деструкция изоцианурата начинается лишь при температуре 300°<sup>21</sup>. Структурированные за счет тримеризации NCO-групп полимеры являются весьма жесткими и для получения достаточно эластичных материалов в качестве исходных прополимеров необходимо использовать олигомеры, молекулярный вес которых равен 3000—5000; возможно также использование пластификаторов.

Димеризация изоцианатов является равновесной реакцией, в то время как равновесие тримеризации практически полностью сдвинуто вправо. Равновесные концентрации димера 2,4-толуилендиизоцианата при 78 и 100° составляют 8,5 и 7,1%, соответственно<sup>22</sup>. С уменьшением температуры происходит существенное увеличение равновесной концентрации димера и при 25 и 10° она уже составляет 71—74%<sup>1</sup> и 90%, соответственно<sup>4</sup>. При 150—175° димер 2,4-толуилендиизоцианата практически полностью превращается в мономер.

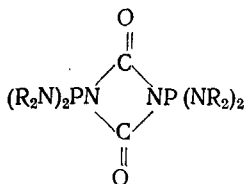
Описаны многочисленные каталитические системы димеризации изоцианатов<sup>4-6</sup>. Отмечается также возможность спонтанной некаталитической димеризации, которая протекает крайне медленно. Так, равновесная концентрация димера 2,4-толуилендиизоцианата при 78° достигается лишь за 1500 часов. Энергия активации спонтанной димеризации этого изоцианата составляет 21 ккал/моль<sup>22</sup>. Лучшими катализаторами димеризации являются триалкилфосфины<sup>23, 24</sup>; арил- и алкиларилфосфины

менее активны. Изоцианаты димеризуются также в присутствии третичных аминов, таких, как триалкиламины, пиридин и его производные<sup>4, 5, 25</sup>. В последние годы установлено, что димеризация изоцианатов протекает также в присутствии бензоата натрия<sup>26</sup>, различных металлоорганических соединений<sup>6</sup> и хелатных комплексов металлов<sup>6, 27</sup>. В большинстве случаев наряду с димеризацией происходит тримеризация, однако указанные выше каталитические системы, особенно фосфины и третичные амины, в основном способствуют реакции димеризации.

В присутствии ацетилацетоната железа димеризация изоцианатов значительно ускоряется по сравнению с некаталитическим процессом<sup>27</sup>. При этом наблюдается первый порядок реакции по катализатору, а энергия активации несколько снижается и для реакции димеризации 2,4-толуилендиизоцианата она составляет 19,5 ккал/моль.

Причины каталитической активности таких нуклеофильных реагентов, как фосфины и амины, не следует искать лишь в их сильной основности. Например, диметилфенилфосфин и диметиланилин имеют близкую основность, однако первый значительно активнее как катализатор димеризации. Некоторые фосфины и их окиси катализируют реакции образования карбодиимидов  $R-N=C=N-R$  из изоцианатов<sup>28, 29</sup>. Эта реакция представляет собой своеобразную димеризацию  $RNCO$ , протекающую с выделением  $CO_2$ :  $2RNCO \rightarrow R-N=C=N-R + CO_2$ . В кинетическом отношении образование карбодиимидов на ряде каталитических систем изучено довольно подробно<sup>30, 31</sup>.

Способность к димеризации сильно зависит от структуры изоцианатов. Значительно лучше димеризуются ароматические изоцианаты, что связано с более низкой электрофильностью последних. Описана также димеризация и тримеризация ацилизоцианатов  $RCONCO$ , в частности бензоилизоцианата и его  $CH_3O$ -,  $Cl$ - и  $NO_2$ -замещенных в присутствии триэтиламина<sup>32</sup>. Процесс образования димеров и тримеров ацилизоцианатов сопровождается побочными реакциями образования циклических продуктов с нарушением карбонильной  $C=O$ -связи. Недавно описаны димеры изоцианатов кислот трехвалентного фосфора<sup>33</sup> общей формулы:

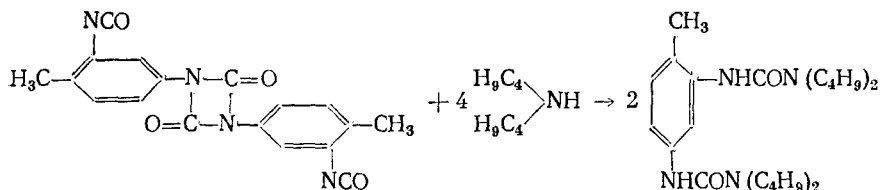


Можно получить уретидиндионы, состоящие из двух различных изоцианатов<sup>12</sup>.

В кинетическом отношении реакции димеризации изучены крайне слабо. Можно указать лишь на работы Дэвиса<sup>22, 27</sup> по исследованию реакции димеризации 2,4-толуилендиизоцианата в массе методом ИК-спектроскопии. Наличие весьма интенсивной полосы валентных колебаний  $C=O$  уретидиндионового кольца в области  $1790 \text{ см}^{-1}$  дает возможность легко идентифицировать димеры и исследовать кинетику их образования из изоцианатов. В работах Дауна и Хааса<sup>34, 35</sup> приведены ИК-спектры ряда димеров — производных фенилизоцианата и спектры ЯМР по  $^{19}F$  димеров изоцианатов, содержащих в качестве заместителя атом фтора. Димеры арилизоцианатов имеют т. пл.  $160\text{--}200^\circ$  в зависимости от их строения<sup>4</sup>.

Реакционная способность димеров обусловлена возможностью их диссоциации с образованием исходных изоцианатов, поэтому при взаи-

модействии со спиртами, водой, аминами димеры образуют, соответственно, уретаны, мочевины и биуреты. В связи с тем, что димеры могут спонтанно образоваться при хранении изоцианатов существенным является вопрос о правильности определения изоцианатного числа мономеров химическим методом<sup>36</sup>. Так, например, показано<sup>37</sup>, что реакция димера 2,4-толуилендиизоцианата с дибутиламином, протекает по уравнению



и уже при 50° наблюдается более 70% превращения NCO-групп. Значительная активность димера при определении содержания NCO-групп в мономере может привести к завышенным значениям изоцианатного числа. Последнее обстоятельство имеет прямую связь с проблемой нахождения оптимального соотношения NCO/OH при получении полиуретанов из диизоцианатов и гидроксилсодержащих полиэфирполиолов. Реакционная способность димеров по отношению к гидроксильной группе спиртов и полиолов крайне низка, и требуется очень длительное время, чтобы даже в чистом спирте протекала реакция уретанообразования. Реакция с кислыми спиртами (например, с фенолами) заметно протекает лишь при 100—150°. Количественные данные по реакционной способности димеров в литературе отсутствуют.

Тримеризация изоцианатов протекает в присутствии каталитических количеств триэтилфосфина<sup>38</sup>, ацетатов, формиатов и карбонатов щелочноземельных металлов<sup>13, 39</sup>, нафтенатов металлов<sup>40</sup>, хлористого алюминия<sup>41</sup>, щавелевой кислоты<sup>42</sup>, триэтиламина<sup>43</sup>, растворимых в органических растворителях солей железа, натрия, магния, ртути, никеля, меди, цинка, алюминия, олова, хрома и др.<sup>44</sup> В кратком обзоре ранних работ по тримеризации Арнольда, Нельсона и Вербанка<sup>4</sup> содержится перечень каталитических систем для тримеризации изоцианатов, открытых до 1957 г. В последние годы интерес к этой реакции значительно вырос. Открыты новые катализаторы тримеризации: бензоат натрия в диметилформамиде (ДМФ)<sup>26, 45</sup>, окись пиридина<sup>32</sup>, четвертичные аммониевые и фосфониевые основания<sup>46</sup>, алкоколяты металлов<sup>47</sup>, третичные амины<sup>21</sup>, органические соединения четырехвалентного олова<sup>48</sup>, окиси триалкилсурьмы и мышьяка<sup>49</sup>, ацетилацетонаты металлов и другие комплексы<sup>27, 50, 51</sup>. Тримеры образуются также при синтезе уретанов в присутствии третичных аминов. Когон показал<sup>52</sup>, что при реакции фенилизоцианата с этанолом при 125° в присутствии N-метилморфолина наряду с уретаном образуется тример фенилизоцианата. Интересно, что тример появляется только в системе, содержащей амин и спирт; в присутствии амина и уретана (этилкарбамата) тримеризация не протекает. Джонс и Сэвилл<sup>53</sup> при попытке приготовить N-замещенные оксазолидоны конденсацией эпосидов с изоцианатами в присутствии пиридина показали, что в этих условиях бурно протекает реакция тримеризации. Трифенилизоцианурат был получен в растворах окисей этилена, пропилена, стирола и эпихлоргидрина в присутствии следов пиридина с выходом, близким к 100%. Четвертичные аммониевые основания в присутствии окисей также катализируют тримеризацию, но значительно слабее<sup>53, 54</sup>. Впоследствии эти результаты послужили отправной точкой к поиску новых сокатализаторов тримеризации, протекающей в присутствии третичных аминов.

Образование тримеров изоцианатов протекает также при высокотемпературной (230—250°) конденсации бис-уретанов типа  $\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{C}}(=\text{O})-\text{OR}$  в присутствии бутилата титана<sup>55</sup>. В этих условиях образуются также димеры изоцианатов и более высокомолекулярные продукты различного состава. В тех случаях, когда тримеризация и димеризация изоцианатов протекают одновременно, выход и скорость накопления каждого продукта существенно изменяется в зависимости от условий и строения мономера. Так, например, при изучении реакции циклической полимеризации фенилизоцианата в ДМФ в диапазоне температур 0—70° под действием бензоата натрия показано<sup>26</sup>, что при 70° за три часа выход тримера составил 50% от теоретического, а димера менее 5%. При 0° содержание тримера уменьшилось до 30%, а димера возросло до 10%. При 30° соотношение скоростей димеризации и тримеризации составляет 0,05<sup>26</sup>. При циклической полимеризации бензоилизоцианата и его производных в присутствии третичных аминов и окиси пиридина установлено существенное изменение направления реакции в зависимости от строения изоцианата: бензоилизоцианат при 50—80° образует в этих условиях, в основном, димер, тогда как менее реакционноспособный *p*-метоксибензоилизоцианат дает тример — трибензоилизоцианурат<sup>32</sup>.

В работе Хербстмана<sup>49</sup> подробно изучена тримеризация изоцианатов различного строения в присутствии ряда органических производных сурьмы и мышьяка. В присутствии 2 мол.% окисей три-*n*-бутилсурьмы триизобутилмышьяка фенилизоцианат и *m*-хлорфенилизоцианат тримеризуются с выходом 94—100% при комнатной температуре менее чем за 1 час. Менее реакционноспособные изоцианаты, *p*-CH<sub>3</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCO и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NCO образуют тримеры лишь при нагревании до 80° с выходом 95—97%. Тримеризация изоцианатов очень легко протекает при низких температурах в присутствии каталитических количеств диэтилата и диацетата три-*n*-бутилсурьмы. В присутствии окиси трифенилмышьяка даже такой инертный мономер, как CH<sub>3</sub>NCO тримеризуется в течение 15 минут, а *m*-хлорфенилизоцианат в этих условиях образует 30% тримера и 70% карбодимида. Производные сурьмы, типа (*p*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Sb и (*p*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub> не катализируют процесс тримеризации. Установлено, что окись трибутилсурьмы дает прочный комплекс с фенилизоцианатом, ответственный, вероятно, за катализ<sup>49</sup>. В ИК-спектре комплекса имеется сильная полоса поглощения C=O (1725 см<sup>-1</sup>); полосы N—H, N=C=O и C=O трифенилизоцианурата (1705 см<sup>-1</sup>) отсутствуют. Комплекс между катализатором и трифенилизоциануратом не образуется.

Оловоорганические соединения значительно менее активны как катализаторы тримеризации. Блудворс и Дэвис<sup>48</sup> показали, что метокси-трибутилолово [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnOCH<sub>3</sub>] и окись бис-трибутилолова [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Sn—O—Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] при эквимолекулярном соотношении с изоцианатом образуют аддукты состава 1 : 1. При этом процесс превращения RNCO в тример протекает крайне медленно.

Строгих количественных данных о скоростях тримеризации под действием металлоорганических соединений в литературе нет, за исключением результатов исследования тримеризации 2,4-толуилендиизоцианата в присутствии ацетилацетоната железа<sup>27</sup>. Тримеризация имеет первый порядок по катализатору, причем каталитический эффект ацетилацетоната железа в реакции тримеризации более сильный, чем в реакции димеризации. Так, 0,51 вес. % катализатора в массе при 78° ускоряют

процесс димеризации в 60 раз, а процесс тримеризации в 200 раз. Энергия активации тримеризации, протекающей спонтанно, в отсутствие катализатора составляет 16 ккал/моль<sup>22</sup>, а в присутствии ацетилацетоната железа 10,5 ккал/моль<sup>27</sup>. Следует отметить, что протекание циклополимеризации изоцианатов в присутствии ацетилацетоната железа приводит к дополнительному расходованию NCO-групп в процессе уретанообразования, где ацетилацетонат железа часто используется в качестве катализатора<sup>56,57</sup>. В общем случае это важно, однако, сопоставляя скорости уретанообразования при взаимодействии 2,4-толуилendiизоцианата с гидроксильной группой полиэфирполиола и ди- и тримеризации этого изоцианата в присутствии 0,5 вес. % ацетилацетоната железа, получаем, что при ускорении первой реакции примерно в 50 раз<sup>57</sup> расход NCO-групп в побочной реакции ди- и тримеризации составляет всего 0,1 %<sup>27</sup>, т. е. может не приниматься во внимание.

В присутствии металлоорганических соединений тримеры изоцианатов не образуют комплексов с катализаторами<sup>48,49</sup>, хотя известно, что даже с обычными органическими растворителями изоцианураты легко образуют молекулярные комплексы, хорошо идентифицируемые спектрально<sup>58</sup>. Комплексы ряда арилизоциануратов с бензолом, ацетоном и ДМФ состава 1:1 легко выделяются в виде бесцветных кристаллов. ИК-спектр комплексов содержит практически те же полосы, что и свободный изоцианурат, однако полоса C=O меняет относительную интенсивность и положение. В табл. 1 приведены данные по частотам колебаний C=O-группы ряда изоциануратов и их комплексов с растворителями. Метанол, эфир и бензофенон не образуют комплексов с изоциануратами, однако этиленкарбонат при 130° дает прочный комплекс с трифенилизоциануратом состава 1:1 и молекулярным весом 230, что соответствует формуле  $(C_6H_5NCO)_3 \cdot C_2H_4O_3$ <sup>59</sup>. Следует отметить, что в присутствии следов N-метилморфолина тримеризация изоцианатов протекает значительно быстрее при введении в систему этиленкарбоната в качестве сокатализатора, причем в реакции с первичными аминами реакционная способность образующегося тримера, связанного в комплекс с этиленкарбонатом, выше, чем свободного<sup>59</sup>.

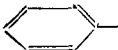
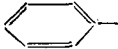
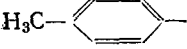
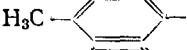
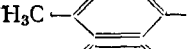
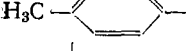
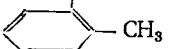
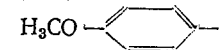
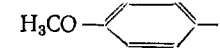
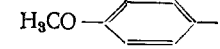
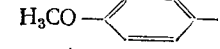
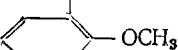

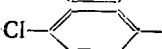
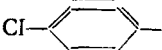
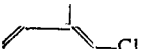
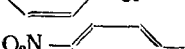
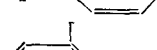
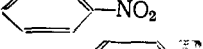
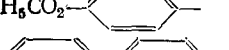

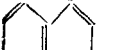
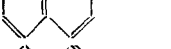
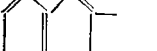
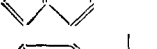

Комплексы арилизоциануратов с органическими растворителями довольно устойчивы при комнатной температуре. В вакууме при 100—200° происходит разложение комплексов на исходные компоненты. Алифатические изоцианураты образуют комплексы значительно хуже.

О механизме и кинетических закономерностях тримеризации NCO-групп можно в настоящее время судить, лишь на основании работ по тримеризации в присутствии третичных аминов и каталитических систем третичный амин — сокатализатор<sup>21, 60, 61</sup>. В качестве сокатализаторов обычно используют, как уже отмечалось, окиси алкиленов; высокой сокаталитической активностью обладают также альдегиды, лактоны, алкиленкарбонаты, имины. Процесс тримеризации NCO-групп осуществляется, вероятно, по анионному механизму. Об этом, в частности, свидетельствуют данные по реакционной способности арилизоцианатов в тримеризации: электроноакцепторные заместители ускоряют тримеризацию, электронодонорные замедляют (табл. 2)<sup>21</sup>. Обработка данных по относительной реакционной способности мета- и пара-замещенных фенилизоцианатов в соответствии с уравнением Гамметта дает  $\rho \approx 3,5$ , что подтверждает нуклеофильный характер тримеризации изоцианатов. Существенную роль играют стерические факторы. Это отражается в резком снижении реакционной способности орто-замещенных арилизоцианатов (табл. 2)



ТАБЛИЦА 1

Положение полосы  $C=O$  в изоциануратах и их комплексах с органическими растворителями<sup>58</sup>

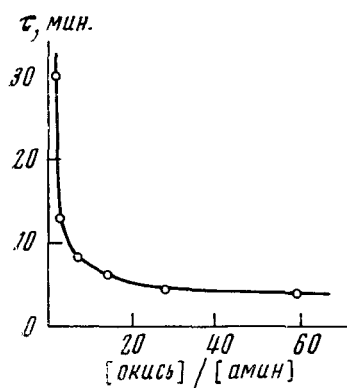
Радикал	Т. пл. тримера, °C	Растворитель	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
	280	—	1695 <sup>52</sup> , 1710
	—	ДМФ	1700, 1670
	264	—	1765, 1715, 1690
	—	ДМФ	1700, 1675
	—	Бензол	1700
	—	Ацетон	1700
	180	—	1695 <sup>52</sup>
	260	—	1765, 1715, 1690
	—	ДМФ	1700, 1680
	—	Бензол	1700
	—	Ацетон	1700
	261	—	1703 <sup>52</sup>
	318	—	1770, 1715, 1690
	—	ДМФ	1700, 1670
	—	Ацетон	1700
	201	—	1700 <sup>52</sup>
	350	—	1765, 1715, 1685
	260	—	1703
	246	—	—
	374	—	1709 <sup>53</sup>
	335	—	1713 <sup>53</sup>
	344	—	1700 <sup>53</sup>
	162 (разл.) <sup>52</sup>	—	—
	19—22 <sup>15</sup>	—	—
	71—78 <sup>15</sup>	—	—
	228—230 <sup>15</sup>	—	—

Реакция тримеризации в присутствии аминов существенно быстрее протекает в полярных средах, чем в растворителях с низкой диэлектрической постоянной. Так, относительная реакционная способность фенилизотиоцианата в бензоле ( $D=2,3$ ), хлорбензоле ( $D=5,7$ ) ацетонитриле ( $D=37,5$ ) и диметилсульфоксиде ( $D=45,0$ ) равна 1,5; 2,4; 8,4; 12,3 соответственно<sup>21</sup>.

Ускорение реакции в средах с высокой диэлектрической постоянной указывает на существенную полярность переходного комплекса в процессе тримеризации.

Основные данные о каталитической активности третичных аминов в комбинации с различного типа сокатализаторами содержатся в работе Бейчмана<sup>60</sup>, который калориметрическим методом по скорости достижения максимального разогрева системы исследовал каталитическую активность большого ряда композиций третичный амин — сокатализатор. Характерно, что в при-

сутствии системы триэтилендиамин — окись алкилена кинетическая кривая имеет S-образный характер. По окончании индукционного периода, величина которого существенно зависит от концентрации обоих компонентов каталитической системы и изоцианата, реакция протекает по пер-



Зависимость времени достижения максимального разогрева системы при тримеризации толуиленизоцианата в массе на каталитической системе триэтилендиамин — окись пропилена от соотношения  $[окись]/[амин]$  (построено по данным работы<sup>60</sup>)

вому порядку относительно мономера и достигает 100% превращения. S-Образный характер кинетических кривых тримеризации не является результатом автокаталитического действия продукта реакции: форма кинетических кривых не меняется, если до начала реакции в систему ввести димер или тример. Скорость реакции, катализируемой системой третичный амин — окись алкилена резко возрастает с увеличением соотношения  $[окись]/[амин]$  (см. рисунок) и достигает примерно постоянной величины, начиная с соотношения  $\approx 30:1$ . Как в дальнейшем было установлено<sup>61</sup>, скорость тримеризации пропорциональна произведению концентраций компонентов каталитической системы, причем наличие индукционного периода, наблюдаемого при катализе системой триэтилендиамин — окись пропилен<sup>60</sup>, не является общей закономерностью реакций, катализируемых системой третичный амин — окись.

Каталитическая активность аминов при совместном катализе в присутствии окисей и других сокатализаторов существенно зависит от их строения, однако здесь не наблюдается прямой связи с основностью аминов. По каталитической активности третичные амины располагаются в ряд: триэтилендиамин > триэтиламин >

ТАБЛИЦА 2

Влияние заместителя в кольце фенилизотиоцианата на реакционную способность мономеров при реакции тримеризации

Заместитель	$\sigma$	Относительная реакционная способность
<i>o</i> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Очень медленно
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>		0,06
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	-0,07	1,92
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0,17	3,95
<i>o</i> -Cl		0,09
H	0,00	10,0
<i>m</i> -Cl	0,37	70,0
<i>p</i> -Cl	0,23	128,0
<i>p</i> -Br	0,23	144,0
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>		20,5
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	0,71	Очень быстро
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	0,78	Очень быстро

>N, N, N', N'-тетраметил-1,3-бутилендиамин>N-метилморфолин>2-метилимидазол<sup>60</sup>.

Следует также отметить, что высокой каталитической активностью в реакции обладают третичные амины, имеющие в своем составе гетероциклы, близкие по структуре к изоциануратному кольцу, например, симметричный N, N', N''-три-(диметиламинопропил)гексагидротриазин или 2,4,6-три-(диметиламинометил)фенол<sup>21</sup>. Не исключено, что наряду с фактором основности в механизме катализа такими аминами существенную роль играет возможность координации мономера на катализаторе. Для выяснения этого факта требуются детальные исследования кинетики реакции и комплексообразования катализатора с мономером.

ТАБЛИЦА 3

Активность окисей олефинов, альдегидов и иминов как сокатализаторов реакции тримеризации изоцианатов (тримеризация 2,4-толуиленидиизоцианата в массе; 26—27°; катализатор—триэтилендиамин—0,0022 моль/л)

Сокатализатор*	τ, мин.**	t <sub>макс</sub> , °С***
Окись этилена (0,020)	3,0	207
Окись пропилена (0,030)	6,0	202
Окись бутилена-1,2 (0,030)	7,7	—
Окись стирола (0,030)	49,0	164
Уксусный альдегид (0,055)	16,0	73
Масляный альдегид (0,063)	45,0	110
Энантовый альдегид (0,056)	93,0	53
Триоксиметиленальдегид (0,056)	67,0	128
Анисовый альдегид (0,063)	242,0	70
Изодекальдегид (0,066)	128,0	87
Бензойный альдегид (0,055)	69,0	82
1-Нафтилальдегид (0,056)	>76,0	—
Этиленмин (0,0023)	3,0	164
N-Метилэтиленмин (0,0018)	<2,0	141
2-Метилэтиленмин (0,0018)	59,0	129

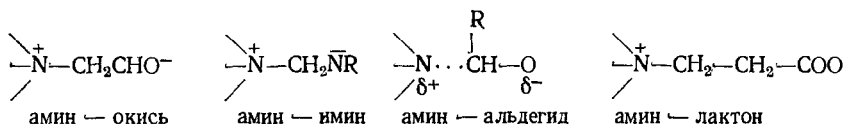
\* В скобках указана концентрация в моль/л.

\*\* Время достижения максимального разогрева в реакции, характеризующее относительную активность сокатализатора.

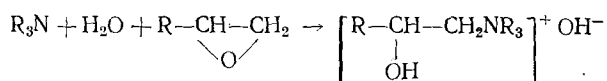
\*\*\* Максимальная температура разогрева реакционной массы.

Из табл. 3 видно, что в ряду сокатализаторов различной химической природы наиболее сильными являются окиси олефинов. И хотя данные по времени достижения максимального разогрева системы, строго говоря, нельзя рассматривать в качестве критерия каталитической активности, однако для качественных оценок эти данные могут быть использованы.

Вопрос о природе активного центра при катализе тримеризации системой третичный амин — сокатализатор является дискуссионным. Несмотря на то, что существует принципиальная возможность раскрытия эпоксидного, лактонного или иминного кольца в присутствии третичных аминов<sup>62,63</sup>, а также существенной поляризации карбонильной группы при взаимодействии аминов с альдегидами, экспериментальные доказательства участия таких цвиттер-ионов



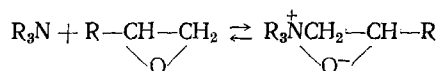
в качестве активных форм катализатора в реакции до настоящего времени не найдены. Следует также принимать во внимание возможность образования в системе амин — окись олефина четвертичных аммониевых оснований<sup>64-66</sup>, в результате взаимодействия со следами воды, часто присутствующих в растворе в достаточно больших, по сравнению с катализатором, количествах:



Определенную информацию о природе активного центра в данной реакции можно получить из данных ЯМР, однако такие работы отсутствуют. В близкой по химической природе системе (триэтилфосфин — альдегид и триэтилфосфин — акрилонитрил) при полимеризации формальдегида и акрилонитрила методом ЯМР установлено<sup>67, 68</sup>, что активными частицами являются цвиттер-ионы типа  $(C_2H_5)_3\overset{+}{P}-CH_2-\bar{O}$  и  $(C_2H_5)_3\overset{+}{P}-CH_2-\underset{\text{CN}}{\bar{C}}H$ , которые при взаимодействии с водой или спиртом обра-

зуют соединения четвертичного фосфония, аналогичные четвертичным аммониевым основаниям.

Петров, Раппопорт и Коган<sup>61</sup> показали, что при сливании диметилбензиламина с фенилглицидиловым эфиром электропроводность смеси очень быстро возрастает примерно в 200 раз и в дальнейшем почти не изменяется в течение нескольких часов. Процесс раскрытия эпоксидного кольца фенилглицидилового эфира протекает значительно медленнее. Тот факт, что при тримеризации NCO-групп на данной каталитической системе не наблюдается индукционного периода, не происходит изменения электропроводности после резкого ее подъема в начале реакции и имеет место линейная связь скорости процесса с произведением концентраций компонентов каталитической системы, позволил авторам предположить возможность образования в качестве каталитически активных частиц ионных пар без раскрытия эпоксидного кольца:

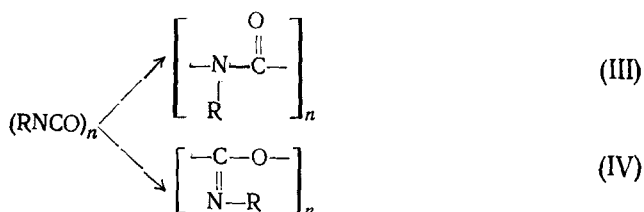


Окончательное установление природы активного центра в реакции тримеризации, причин замыкания цикла на стадии тримера или димера и зависимости выхода тримера или димера от характера и природы катализатора, возможно лишь в результате детального исследования кинетики реакции в различных условиях, и изучения процессов, протекающих при взаимодействии катализатор — сокатализатор. Эти исследования непосредственно связаны с изучением полимеризации изоцианатов и образованием высокомолекулярных продуктов, поскольку в обоих случаях имеет место анионный характер процесса, заключающийся в нуклеофильной атаке электрофильного атома углерода NCO-группы.

### 3. Линейная гомополимеризация

Исходя из строения изоцианатной группы следует рассматривать возможность существования в линейном полиизоцианате, по крайней мере, двух типов гомополимеров, образующихся в результате разрыва

N=C-III или C=O-связей (IV), соответственно:



В первом случае макромолекулярная цепочка имеет структуру N-замещенного полиамида, во втором — полиацетальную структуру. Аналогичное явление в химии полимеров известно. Так, при полимеризации близких по структуре к изоцианатам кетенов  $\left( \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right)$  в зависимо-

сти от условий и химической природы катализатора может происходить образование как поликетенов (полимеризация по C=C-связи), так и полиацеталей (полимеризация по C=O-связи). В более общем случае может происходить образование полимеров с чередующимися блоками, или полимеров, имеющих структуру сложного эфира<sup>69,71</sup>. При гомополимеризации изоцианатов реализовать возможность включения в полимерную цепь одновременно структур (III) и (IV) оказывается весьма сложно и удастся лишь в некоторых специфических случаях. Более того, гомополимер изоцианата, имеющий лишь полиацетальную структуру цепи, до сих пор не получен, однако, как ниже будет показано, в некоторых реакциях сополимеризации рост цепи осуществляется в основном в результате разрыва C=O-связи.

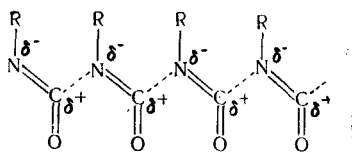
В присутствии катализаторов анионного типа, как показали Шашуа<sup>7,72</sup> и Натта<sup>73</sup>, гомополимеризация моноизоцианатов протекает с образованием высокомолекулярных ( $M=10^4-10^5$ ) полимеров со структурой типа (III) в основной цепи, т. е. замещенных I-нейлонов. Изучена полимеризация около 30 различных изоцианатов в условиях анионной полимеризации<sup>72</sup>. Полимеризация протекает с хорошим выходом в присутствии цианида натрия, натрийнафталена, бензофеноннатрия в ДМФ при  $-20 \div -100^\circ$ . Изучена полимеризация алифатических и ароматических изоцианатов в присутствии этиллития, диэтилбериллия, *n*-октилнатрия, этилата лития в различных растворителях при  $-60 \div -78^\circ$ <sup>73</sup>. Рентгенографически показано, что во всех случаях образующиеся полимеры являются высоко кристаллическими. Полимеры имеют характерные полосы поглощения в ИК-спектре в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , ответственные за наличие C=O-группы. В присутствии катализаторов катионного типа ( $\text{AlBr}_3$  и  $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) образуются аморфные полимеры со значительно меньшими выходами<sup>73</sup>. В этом случае, вероятно, имеет место образование смешанной структуры (III и IV) в основной цепи.

Выход и молекулярный вес полимера, полученного в условиях анионной полимеризации, проходит через максимум в зависимости от концентрации катализатора и мономера в смеси. При снижении температуры выход и молекулярный вес существенно возрастают<sup>72</sup>.

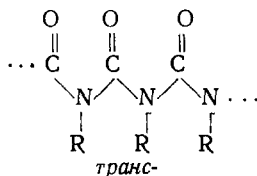
Описана полимеризация моноизоцианатов под действием водорастворимых инициаторов — щелочей, солей неорганических и органических кислот в ДМФ при  $-50^\circ$ <sup>50, 74</sup>. В присутствии щелочей полимеризацию инициируют ионы  $\text{OH}^-$ ; в присутствии солей неорганических кислот — анионы кислот. Когда в качестве инициирующей системы используются щелочные соли карбоновых и дикарбоновых кислот, наблюдается очень резкая зависимость выхода полимера от  $pK_a$  кислоты. В случае натрие-

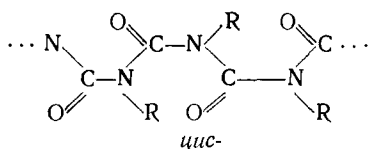
вых солей карбоновых кислот, имеющих  $pK_a$  (в воде) порядка 1—3, полимеризация практически не протекает, тогда как при использовании солей, образованных более слабыми кислотами ( $pK_a=3-6$ ), выход полимера составляет 50—80%. С увеличением соотношения  $[H_2O]/[мономер]$  происходит снижение выхода и молекулярного веса полимера<sup>74</sup>.

Установлено, что гомополимеризация изоцианатов протекает спонтанно при длительном нагревании мономера<sup>75</sup>, а также при радиационнохимическом<sup>76</sup> и электрохимическом иницировании<sup>77</sup>. При пиролизе 2,4-толуилendiизоцианата удалось получить линейные димеры, тримеры и гептамеры, имеющие структуру 1-нейлона в основной цепи<sup>75</sup>. Интересно, что путем радиационной полимеризации при  $\gamma$ -облучении ( $^{60}Co$ ) при  $20 \div -196^\circ$  удается с хорошим выходом получать гомополимеры изоцианатов, которые так же, как и в присутствии типичных анионных катализаторов, образуются путем полиприсоединения с раскрытием двойной  $N=C$ -связи. Радиационная полимеризация характеризуется отсутствием индукционного периода, прямой пропорциональностью между скоростью полимеризации и мощностью дозы, а также ускорением полимеризации при низких температурах, когда полимер находится в твердом состоянии. Существенно также и то, что в присутствии дифенилпикрилгидразила не происходит изменения выхода полимера, что указывает на нерадикальный характер процесса радиационной полимеризации. ИК-спектры полимеров, полученных в жидкой и твердой фазах, различны, а стереорегулярность «твердофазного» полимера значительно выше. Структура этого полимера идентична со структурой полиизоцианата, полученного анионной полимеризацией<sup>72, 73</sup> и электрохимическим путем<sup>78</sup>. Предполагается<sup>77</sup>, что в кристаллическом состоянии радиационная полимеризация осуществляется в результате кооперативного взаимодействия возбужденных молекул мономера по связи  $N=C$ :



Таким образом, имеющиеся данные показывают, что при анионной полимеризации моноизоцианатов основным звеном полимерной цепи является амидная группа. Диэлектрические измерения<sup>79</sup>, а также исследования вязкости и седиментации поли-N-бутилизоцианата<sup>80</sup> свидетельствуют о том, что полиизоцианаты, полученные полимеризацией по  $N=C$ -связи, являются чрезвычайно жесткими и, вероятно, имеют спиральную конформацию. Данные рентгеноструктурных исследований поли-n-бутилизоцианата подтверждают представления о спиральной конфигурации полимерной цепи<sup>81</sup>. Период идентичности спирали 1,94 Å; параметры гексагональной ячейки  $a=13,3$  Å,  $c=15,4$  Å. Предполагается, что конформация элементарного звена полиизоцианата больше соответствует *цис*-, чем *транс*-структуре<sup>81</sup>:





К аналогичному выводу приводят данные по вязкости и светорассеянию растворов поли-*n*-гексизоцианата в тетрагидрофуране (ТГФ).<sup>82</sup>

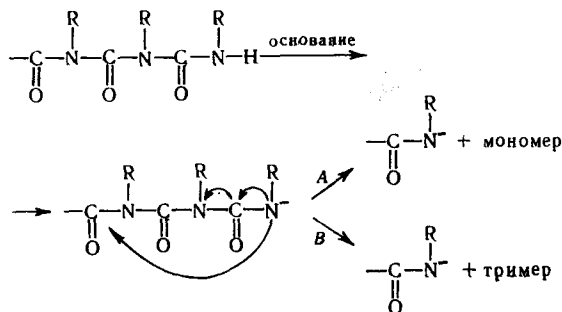
Бургард<sup>80</sup> методом седиментации и диффузии измерил молекулярные веса поли-*n*-бутилизоцианатов, полученных анионной полимеризацией, и установил связь между вязкостью полимера в бензоле и ТГФ и молекулярным весом:

$$[\eta]_{\text{ТГФ}} = 0,457 \cdot 10^{-3} \cdot M^{1,18}; \quad [\eta]_{\text{бензол}} = 1,10 \cdot 10^{-3} \cdot M^{1,11}$$

При исследовании диэлектрических свойств поли-*n*-бутилизоцианата в бензоле установлена сильная зависимость времени релаксации от молекулярного веса<sup>79</sup>. Так, при изменении молекулярного веса от  $1,4 \cdot 10^5$  до  $2,3 \cdot 10^6$   $\tau_{\text{набл.}}$  меняется от  $1,6 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  сек. Отсюда следует вывод о наличии широкого молекулярновесового распределения полимера. Так, например, путем независимого определения  $M_w$  и  $M_n$  разных образцов полимера, полученного в толуоле при  $-78^\circ$  в присутствии *n*-бутиллития, показано<sup>79</sup>, что величина  $M_w/M_n$  составляет 3,2—4,3.

Амидная структура полиизоцианатов, полученных при анионной полимеризации моноизоцианатов, доказана в работе Ивакуры и сотр.<sup>83</sup> путем исследования продуктов и закономерностей химической деструкции полимеров в присутствии ди-*n*-бутиламина. Продуктами реакции, протекающей при температурах  $30 \div 100^\circ$  в течение нескольких десятков часов, являются, в основном, циклические тримеры и соответствующая *N*, *N*-ди-*n*-бутил-*N'*-замещенная мочевина. Реакция ускоряется в присутствии оснований и электронодонорных растворителей. В некоторых случаях наблюдалось образование небольших количеств свободного изоцианата (деструкция полимеров, образованных из арилизоцианатов с электронодонорными заместителями в кольце).

Механизм деструкции в присутствии основания, роль которого сводится к отрыву протона от конца полимерной цепочки с образованием макроаниона, можно представить следующим образом:

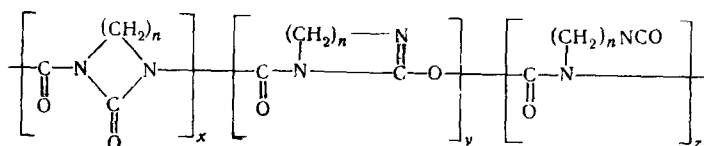


В зависимости от химической природы и конформации полимерной цепочки реакция будет протекать, в основном, по пути *A* или *B* или одновременно по обоим направлениям.

Интересные закономерности наблюдаются при гомополимеризации алифатических изоцианатов, имеющих различную длину метиленового

мостика между двумя NCO-группами. В образующихся из таких мономеров гомополимерах впервые обнаружены участки с полиацетальной структурой цепи, что доказывает возможность гомополимеризации изоцианатов с раскрытием двойной C=O-связи. Полимеризация алифатических  $\alpha$ ,  $\omega$ -полиметилендиизоцианатов  $\text{OCN}(\text{CH}_2)_n\text{NCO}$  с  $n=1-4$  в присутствии цианида натрия в ДМФ при низких температурах изучена одновременно Кингом<sup>84</sup> и Ивакурой с сотр.<sup>85</sup> Образующиеся полимеры весьма термостойки и разлагаются, как правило, при температуре выше 350°, за исключением полимера, образованного из этилендиизоцианата. Полимеры растворимы при нагревании в серной кислоте, *т*-крезоле, диметилсульфоксиде, этиленкарбонате.

Показано, что в ИК-спектрах полимеров имеются два типа полос поглощения C=O-группы: при 1710—1770 и 1690  $\text{см}^{-1}$ . Это доказывает наличие в полимере одновременно карбонильной группы в кольце (высокие частоты) и в основной цепи (низкие частоты). На основании этих данных<sup>84,85</sup> и данных по химической деструкции полимеров<sup>85</sup> установлено, что в общем случае в полимере может содержаться три типа структур:



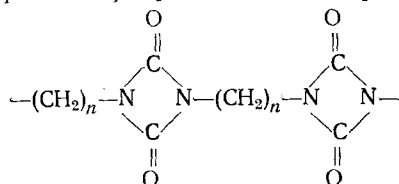
Количественное соотношение между содержанием в цепи различных структур зависит от природы мономера, в частности от длины полиметиленовой цепочки (табл. 4). На основании исследований

ТАБЛИЦА 4

Содержание различных структур в цепи полимеров  $\alpha$ ,  $\omega$ -полиметилендиизоцианатов (в %)

$n$ в $\text{OCN}(\text{CH}_2)_n\text{NCO}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{N} = \text{C} - \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{NCO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$
1	66		34
2	0	100	0
3	76	24	0
4	40	60	0

ИК-спектров полимера отвергнута «полидимерная» структура цепи,

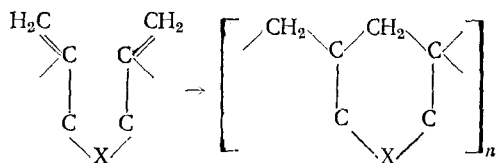


хотя полимеризация некоторых диизоцианатов и протекала в присутствии типичных катализаторов циклической димеризации, например пиридина<sup>85</sup>.

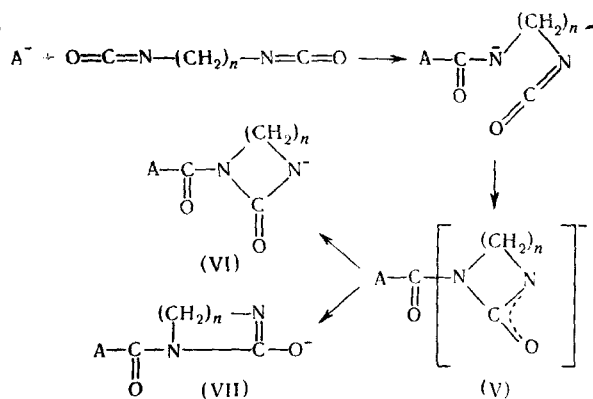
Линейная циклополимеризация наблюдалась также, когда в качестве мономеров использовались циклогексилендиизоцианат, оксиметилендиизоцианат и 1, 2, 3-пропилентриизоцианат<sup>84</sup>.



Таким образом, можно сделать вывод, что при анионной полимеризации  $\alpha,\omega$ -полиметилendiизоцианатов образование линейных полимеров, содержащих повторяющиеся циклические участки в основной цепи, осуществляется в соответствии с чередующимися межмолекулярным и внутримолекулярным механизмами роста. Подобного рода циклообразование в растущей основной цепи макромолекул хорошо известно из исследований полимеризации диенов<sup>86</sup> и других бифункциональных соединений, содержащих концевые, двойные связи<sup>87</sup>. Основное звено таких линейных циклополимеров можно себе легко представить исходя из необходимости осуществления при полимеризации чередующегося внутримолекулярного и межмолекулярного механизмов роста цепи:



При линейной циклополимеризации диизоцианатов иницирование протекает путем атаки аниона катализатора на углеродный атом изоцианатной группы, расположенной на одном из концов мономера. В результате происходит раскрытие двойной  $C=N$ -связи, так же как и при анионной полимеризации моноизоцианатов, с образованием 1-нейлонов. Вторая, внутримолекулярная стадия роста может заключаться в координации аниона атома азота с углеродным атомом другой изоцианатной группы мономера с образованием кольца:

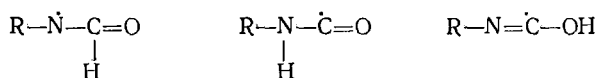


В циклическом промежуточном продукте (V) отрицательный заряд в общем случае делокализован между азотом и кислородом. В зависимости от структуры мономера происходит образование структуры (VI) или (VII). Межмолекулярный рост цепи осуществляется путем атаки макроанионом другой молекулы мономера по связи  $N=C$ .

Вопрос о раскрытии  $N=C$ - или  $C=O$ -связи в различных реакциях с участием изоцианатов является одним из основных вопросов химии этих соединений. Расчеты распределения электронной плотности в  $NCO$ -группе, выполненные по методу ЛКАО МО, показывают, что в зависимости от строения изоцианата электронная плотность может быть выше как на атоме азота, так и на атоме кислорода<sup>88</sup>. Возможность протекания реакций уретанообразования и гидролиза изоцианатов через ста-

дию раскрытия  $C=O$ -связи была недавно показана методом изотопного обмена кислорода<sup>11</sup>. Данные, позволяющие сопоставить энергии  $N=C$ - и  $C=O$ -связей в кумулированной системе  $N=C=O$ , в литературе отсутствуют, однако косвенные сведения о большей или меньшей легкости разрыва той или иной связи можно почерпнуть из исследований спектров ЭПР радикалов, образующихся при  $\gamma$ -облучении изоцианатов и изотиоцианатов и при их реакциях с тепловыми атомами водорода<sup>89</sup>.

Из возможных радикалов, образующихся при таких реакциях с различными алкил- и арилизоцианатами, протекающих по  $NCO$ -группе:



только первые два были обнаружены в системе<sup>89</sup>, причем в зависимости от строения изоцианата получался радикал, имеющий неспаренный электрон либо на азоте, либо на углероде. Однако эти весьма полезные данные не следует трактовать как доказательство невозможности раскрытия связи  $C=O$  в нуклеофильных реакциях изоцианатов.

Рассмотренные нами закономерности полимеризации изоцианатов и данные о их сополимеризации, которые ниже будут приведены, подчеркивают лишь сделанный ранее вывод<sup>10,11</sup> о возможности протекания реакций изоцианатов с разрывом  $N=C$ - и  $C=O$ -связи, которая зависит как от строения мономера и, следовательно, от распределения электронной плотности в  $NCO$ -группе, так и от химизма процесса и условий реакции.

#### 4. Сополимеризация изоцианатов с другими мономерами

Большинство известных сополимеров изоцианатов получено при сополимеризации их с альдегидами. Описаны сополимеры формальдегида с фенил- и алкилизоцианатами<sup>90,91</sup>, ацетальдегида с фенил- и этилизоцианатом, а также с толуилендиизоцианатом<sup>92</sup>, масляного альдегида с фенилизоцианатом<sup>92</sup>. Получены также сополимеры фенилизоцианата и  $N$ -сульфинилизоцианата с хлоралем<sup>93,94</sup>. В большинстве случаев сополимеризация протекает в присутствии типичных инициаторов анионного типа — цианида натрия, натрий-нафталина и флуоренилнатрия, однако при сополимеризации с хлоралем реакция идет в присутствии третичных аминов<sup>93</sup> и металлоорганических комплексов типа ацетилацетонатов металлов<sup>95,96</sup>. Показано, что химическая природа мономеров играет настолько существенную роль в их способности к сополимеризации, что в некоторых случаях реакция вообще не идет. Так, ацетальдегид, бензальдегид, акролеин, метакролеин не вступают в сополимеризацию с фенилизоцианатом<sup>92</sup>; бутилизоцианат же не сополимеризуется с хлоралем<sup>93</sup>. Сополимеры с альдегидами имеют уретановую структуру основного звена,

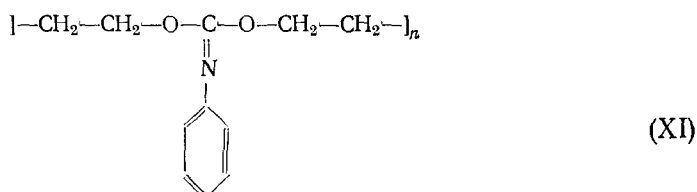


т. е. при сополимеризации происходит раскрытие  $N=C$ -связи изоцианата и  $C=O$ -связи альдегида. Наличие карбонильной группы видно в ИК-спектрах ( $\nu=1725\text{ см}^{-1}$ ) сополимеров. Молекулярный вес сополимеров с хлоралем, полученных в присутствии триэтиламина и триэтилен-



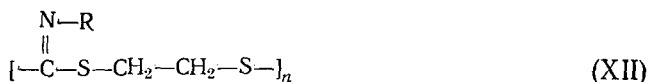
Весьма подробно изучена блок-сополимеризация виниловых мономеров с бутилизоцианатом и 2,4-толуилنديизоцианатом, протекающая по механизму «живой» полимеризации, при низких температурах в присутствии  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в смесях толуол — тетрагидрофуран. Методом гельхроматографии изучено молекулярно-весовое распределение сополимеров:  $M_w/M_n$  в блок-сополимерах стирола с бутилизоцианатом составляет 1,14–1,17, а в сополимерах стирола, метилметакрилата и изопрена с толуилنديизоцианатом 1,5–1,6<sup>99</sup>. Соплимеры диизоцианатов, содержащие свободные NCO-группы (X), легко сшиваются диолами, водой, диаминами и поэтому представляют существенный практический интерес. С целью сшивки этих сополимеров можно использовать реакцию тримеризации NCO-групп.

Прямое отношение к рассматриваемому нами вопросу о возможности раскрытия C=O-связи в реакциях с участием изоцианатов имеют исследования их сополимеризации с окисями олефинов. Впервые Фурукава и сотр.<sup>101, 102</sup> установили, что в присутствии триэтилалюминия в системе фенилизоцианат — окись этилена наряду с образованием полиэтиленоксида протекает сополимеризация мономеров. Соплимеры содержат ацетальные звенья в основной цепи:



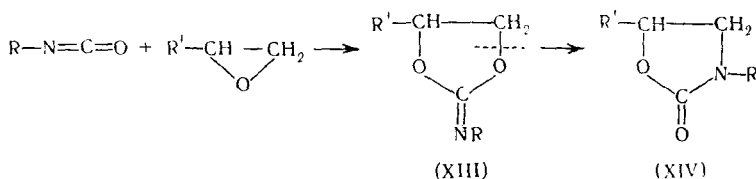
Структура элементарного звена доказана спектрально и путем исследования продуктов гидролиза сополимеров: одним из продуктов гидролиза (XI) является анилин. При гидролизе сополимера, образованного путем присоединения окиси с разрывом N=C-связи изоцианата, должен получаться N-фенилмоноэтаноламин.

В дальнейшем была осуществлена сополимеризация ряда изотиоцианатов с этиленсульфидом в присутствии триэтиламина<sup>103</sup>, бутиллития и натрий-нафталина<sup>104, 105</sup>. Доказано, что при сополимеризации образуется полимер следующей структуры



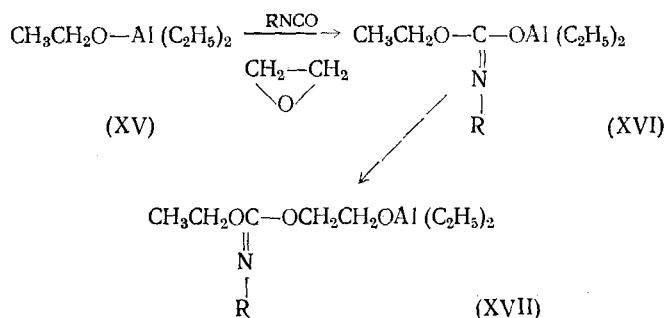
т. е. процесс присоединения этиленсульфида к изотиоцианату протекает с разрывом C=S-связи. Соплимеризация тиоокисей с изотиоцианатами в присутствии типичных инициаторов анионного типа протекает по механизму «живой» полимеризации, что позволяет получать блок-сополимеры нужного состава<sup>105</sup>.

Сам факт полимеризации по C=O- и C=S-связям не является неожиданным. В работах Гульбинса и Хаммана<sup>107</sup> показано, что промежуточной стадией, предшествующей образованию оксазолидонов-2 (XIV) из  $\alpha$ -окисей и изоцианатов является образование продукта присоединения (XIII) с раскрытием C=O-связи:



Превращение продукта (XIII) в оксазалидон-2 (XIV) в результате перегруппировки с разрывом диоксоланового кольца протекает при температуре 150—200° и катализируется льюисовскими кислотами<sup>108</sup>.

Показано, однако<sup>109, 110</sup>, что соединения типа (XIII) и (XIV) не являются промежуточными продуктами в реакциях сополимеризации изоцианатов с эпоксисоединениями в присутствии триэтилалюминия. Сополимеризация протекает по координационно-аннионному механизму путем чередующегося внедрения мономеров по связи Al—O в образующихся моноалкоголяте диэтилалюминия (XV) и соединении (XVI):



Методами ИК-спектроскопии и ЯМР установлена структура промежуточного соединения (XVI).

Рассмотренный выше материал показывает, что, несмотря на наличие большого количества работ, в той или иной мере относящихся к проблеме полимеризации изоцианатов, вопрос о механизме процессов, протекающих с участием различных каталитических систем, еще далек от окончательной ясности. Ограниченное число, а в некоторых случаях отсутствие количественных кинетических исследований сильно затрудняет как интерпретацию результатов, так и возможность направленного регулирования скоростей процессов и состава образующихся полимеров. Следует еще много сделать в области исследования полимеризации изоцианатов, и одна из целей данного обзора заключается в том, чтобы привлечь внимание исследователей к этой интересной и важной в прикладном отношении проблеме.

За время пребывания рукописи в редакции опубликован ряд работ, содержащих сведения о новых каталитических системах и закономерностях тримеризации<sup>111-113</sup>, полимеризации<sup>112, 113</sup> и сополимеризации изоцианатов с различными мономерами<sup>114-121</sup>. Опубликованы данные о термодеструкции полимеров с изоциануратными циклами в цепи<sup>122</sup> и подробные исследования свойств и структуры полиизоцианатов в раство-рах<sup>123-125</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
2. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Усп. химии, **35**, 2178 (1966).
3. С. Г. Энтелис, Сб. Докладов юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям АН СССР, М., 1970, 3.
4. R. G. Arnold, I. A. Nelson, I. I. Verbanc, Chem. Rev., **57**, 47 (1957).
5. В. Тауб, С. Е. McGinn, Dyestuffs, **42**, 263 (1958).
6. А. Фаркас, Г. Миллс, В сб. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, «Мир», М., 1965.
7. V. E. Shashoua, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3156 (1959).
8. С. Пажай, Химия алкенов, «Химия», Л., 1969.
9. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Р. П. Тигер, ДАН, **178**, 661 (1968).
10. Р. П. Тигер, Л. С. Бехли, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ **12**, 318 (1971).
11. Р. П. Тигер, И. В. Кумпаненко, С. Г. Энтелис, ЖОрХ, **7**, 63 (1971).
12. W. Siefken, Ann., **562**, 75 (1949).
13. A. W. Hofmann, Ber., **18**, 764 (1885).
14. K. H. Slotta, R. Tscheshe, Ber., **60**, 301 (1927).
15. T. C. Frasier, E. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., **25**, 1944 (1960).
16. C. J. Brown, J. Chem. Soc., **1955**, 2931.
17. C. J. Brown, Cambridge, Acta Cryst., **7**, 711 (1954).
18. E. H. Wiebenga, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6156 (1952).
19. Ам. пат. 2993870; РЖХим., **1962**, 15Л123.
20. Ам. пат. 3211703; РЖХим., **1967**, 6С299П.
21. L. Nicholas, G. T. Gmitter, J. Cellular Plast., **1**, 85, (1965).
22. A. Davis, Makromolek. Chem., **66**, 196 (1963).
23. A. W. Hoffmann, Ber., **4**, 246, (1871).
24. Ам. пат. 2683144 С. А. **48**, 12465 (1954).
25. H. L. Snare, J. Chem. Soc., **49**, 254 (1886).
26. T. Yamabe, A. Nagasawa, H. Kitano, K. Fukui, U. Koguo Kagaku Zasshi, **66**, 821 (1963); С. А., **60**, 8332 (1964).
27. A. Davis, Makromolek. Chem., **17**, 185 (1964).
28. H. G. Khorana, Chem. Rev., **53**, 145 (1953).
29. W. Campbell, J. J. Monagle, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1493 (1962).
30. E. Dyer, R. F. Read, J. Org. Chem., **26**, 4677 (1966).
31. G. Aksnes, P. Froyen, Acta Chem. Scand., **23**, 2697 (1969).
32. O. Tsuge, R. Mizuguchi, Nippon Kagaku Zasshi, **86**, 325 (1965); С. А., **63**, 4299 (1965).
33. М. В. Колотило, А. Г. Матюша, Г. И. Деркач, ЖОХ, **40**, 758 (1970).
34. A. J. Downs, A. Haas, Spectrochim. acta, **A23**, 1023 (1967).
35. A. Haas, Chem. Ber., **98**, 111 (1965).
36. H. E. Stagg, Analyst, **71**, 557 (1946).
37. J. H. Saunders, E. E. Hardy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5439 (1953).
38. A. W. Hofmann, Ber., **3**, 761 (1870).
39. W. Frentzel, Там же, **21**, 411 (1888).
40. I. C. Kogon, J. Org. Chem., **26**, 3004 (1961).
41. Н. С. Кокунихин, Л. А. Гаева, ЖОХ, **29**, 297 (1959).
42. Y. R. Bailey, A. T. McPherson, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1322 (1917).
43. A. W. Hofmann, Jahresber. Fortschr. Chem., **1862**, 335.
44. H. Havekoss, Polymerization of Diisocyanates, O. P. B. Report 73894, Frames 4709—18, April 10, 1942.
45. T. Yamabe, H. Kitano, K. Fukui, Nippon Kagaku Zasshi, **84**, 690 (1963); С. А., **60**, 8194 (1964).
46. Англ. пат. 837120; РЖХим., **1961**, 13Л193.
47. Англ. пат. 920080; С. А., **58**, 2515d (1963).
48. A. J. Bloodworth, A. G. Davies, J. Chem. Soc., **1965**, 6858.
49. S. Herbstman, J. Org. Chem., **30**, 1258 (1965).
50. T. Minami, H. Kawai, T. Agawa, S. Komoro, Koguo Kagaku Zasshi, **70**, 222 (1967).
51. T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, J. Polymer Sci., part B, **8**, 173 (1970).
52. I. C. Kogon, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4911 (1956).
53. J. I. Jones, N. G. Savill, J. Chem. Soc., **1957**, 4392.
54. М. Ф. Сорокин, Л. В. Курило, Химия и технология орг. веществ и высокомолекулярных соединений; Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 61, М., 1969.
55. T. M. Laakso, D. D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5717 (1957).
56. В. В. Комратова, В. А. Григорьева, А. И. Иванов, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, **11**, 1406 (1970).

57. L. B. Weisfeld, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 424 (1961).
58. Y. Iwakura, K. Uno, V. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 255 (1966).
59. R. Tsuzuki, K. Ichikawa, N. Kase, *J. Org. Chem.*, **25**, 1009 (1960).
60. B. D. Beitchman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **5**, 35 (1966); *Rubber Age*, **98**, 65 (1966).
61. Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, *Высокомол. соед.*, **11-Б**, 828 (1969).
62. R. E. Parker, N. S. Isaks, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959).
63. R. Tsuzuki, K. Ichikawa, M. Kase, *J. Org. Chem.*, **26**, 1808 (1961).
64. В. Н. Андреев, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Е. П. Щипкова, *Высокомол. соед.*, *Кр. сообщ.*, **125**, 656 (1970).
65. Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, А. Б. Штейнпресс, *Лакокрасочн. материалы и их примен.*, **1969**, № 3, 75.
66. Y. Ishii, *J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan*, **21**, 567 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 12Ж204.
67. Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопан, *ДАН*, **180**, 143 (1968).
68. М. А. Маркевич, Н. Ф. Кедрина, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколопан, *Там же*, **185**, 125 (1969).
69. G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, M. Gransbini, *Makromolek. Chem.*, **51**, 148 (1962).
70. G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, *Там же*, **44—46**, 537 (1961).
71. Y. Yamashita, S. Nunomoto, *Там же*, **58**, 245 (1962).
72. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).
73. G. Natta, J. DiPietro, M. Combini, *Makromolek. Chem.*, **56**, 200 (1962).
74. Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 793 (1968).
75. H. C. Beachell, C. P. Ngoc Son, *Там же*, **B-1**, 25 (1963).
76. H. Sobue, Y. Tabata, M. Hiraoka, K. Oshima, *Там же*, **C-4**, 943 (1963).
77. Г. С. Шаповал, Е. М. Скобец, Н. П. Маркова, *ДАН*, **173**, 392 (1967).
78. Г. С. Шаповал, Н. П. Маркова, Е. М. Скобец, *Сб. Синтез и физико-химия полимеров*, № 5, «Наукова думка», Киев, 1968.
79. H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2568 (1966).
80. W. Burchard, *Makromolek. Chem.*, **67**, 182 (1963).
81. U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 515 (1969).
82. N. S. Schneider, S. Furasaki, R. W. Lenz, *Там же*, **A-3**, 933 (1965).
83. Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, *Там же*, **A-1**, 1087 (1968).
84. C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 437 (1964).
85. Y. Iwakura, K. Uno, K. Ichikawa, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 3387 (1964).
86. G. B. Butler, *Там же*, **48**, 279 (1960).
87. C. S. Marvel, *Там же*, **48**, 101 (1960).
88. В. Б. Забродин, Кандид. диссерт., МФТИ, Москва, 1968.
89. В. И. Трофимов, И. И. Чхеидзе, *Хим. высоких энергий*, **5**, 404 (1971).
90. Англ. пат. 959527; *C. A.*, **61**, 9642e (1964).
91. Англ. пат. 971246; *C. A.*, **61**, 8443a (1964).
92. H. Takida, K. Nogo, *Chem. High Polymers*, Tokyo, **22**, 463 (1965); *Makromolek. Chem.*, **90**, 307 (1966).
93. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спириц, Р. Н. Дрягилева, *ДАН*, **171**, 1105 (1966).
94. M. C. Raes, J. V. Karabinos, H. J. Dietrich, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 1067 (1968).
95. К. Б. Яцимирский, А. П. Филиппов, Ю. Л. Спириц, Ю. П. Гетманчук, Р. И. Дрягилева, *ДАН*, **189**, 1271 (1969).
96. Ю. Л. Спириц, Ю. П. Гетманчук, Р. И. Дрягилева, *Высокомол. соед.*, **10Б**, 378 (1968).
97. Японск. пат. 7146/63; *РЖХим.*, **1965**, 6С262П.
98. С. Н. Омельченко, В. Г. Матюшова, *Высокомол. соед.*, **11-Б**, 7 (1969).
99. A. Godfrey, G. W. Miller, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 2387 (1969).
100. Ам. пат. 3225119; *РЖХим.*, **1967**, 2С217П.
101. J. Furukawa, S. Yamashita, M. Maruhashi, *Makromol. Chem.*, **85**, 80 (1965).
102. J. Furukawa, S. Yamashita, K. Harada, H. Satani, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, **70**, 1013 (1967).
103. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, *Химия гетероцикл. соед.*, **2**, 223 (19667).
104. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоковская, Б. А. Долгопоск, *ДАН*, **178**, 376 (1968).
105. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоковская, Б. А. Долгопоск, *Высокомол. соед.*, **11-Б**, 144 (1969).
106. K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.*, **73**, 434 (1961).
107. K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.*, **94**, 3287 (1961).

108. T. Mukajuma, T. Fujisawa, H. Nohira, T. Hyugaji, *J. Org. Chem.*, **27**, 3337 (1962).
109. K. Harada, J. Furukawa, S. Yamashita, *Makromolek. Chem.*, **131**, 185 (1970).
110. K. Harada, A. Deguchi, Y. Furukawa, S. Yamashita, Там же, **132**, 281 (1970).
111. Ф. С. Коган, Л. Я. Раппопорт, Г. Н. Петров, *Каучук и резина*, **30**, № 4, 3 (1971).
112. T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, *J. Polymer Sci.*, **B8**, 173 (1970).
113. G. C. Corfield, A. Crawshaw, *J. Macromol. Sci.*, **A-5**, 3, 35 (1971).
114. K. Harada, J. Furukawa, S. Yamashita, *Makromol. Chem.*, **131**, 185 (1970).
115. K. Harada, A. Deguchi, J. Furukawa, S. Yamashita, Там же, **132**, 281 (1970).
116. G. Belonovskaya, Z. Tchernova, B. Dolgoplosk, *Eur. Polymer J.*, **8**, 35 (1972).
117. K. Hashimoto, H. Sumitomo, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **9**, 107 (1971).
118. K. Hashimoto, H. Sumitomo, Там же, **A-1**, **9**, 1747 (1971).
119. G. A. Mortimer, Там же, **B-8**, 323 (1970).
120. R. R. Deleone, Там же, **A-1**, **8**, 609 (1970).
121. K. Harada, Y. Mizoe, J. Furukawa, S. Yamashita, *Makromol. Chem.*, **132**, 295 (1970).
122. Х. Аламинов, Н. Андропова, *Высокомолекулярные соединения*, **12-A**, 2129 (1970).
123. A. J. Bur, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3813 (1970).
124. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjuntsev, Yu. P. Getmanchuk, *Eur. Polymer J.*, **7**, 767 (1971).
125. B. R. Jennings, B. L. Brown, Там же, **7**, 805 (1971).

Институт хим. физики  
АН СССР, Москва