

УДК 547.317.3; 547.322.7; 547.914.1

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОЦИАНАТОВ**

Житинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. Г.

В обзоре приведены и проанализированы имеющиеся в литературе сведения, касающиеся кинетики и механизма реакции циклотримеризации и полициклотримеризации изоцианатов в присутствии различного рода катализаторов. Особое внимание уделено работам, опубликованным в течение последних десяти лет. На основании представленных сведений об исследуемом процессе выявлен ряд особенностей, характеризующих кинетику циклотримеризации изоцианатов. Рассмотрен механизм реакции в присутствии основных катализаторов.

Библиография — 263 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1866
II. Катализ третичными аминами и каталитическими системами на их основе	1867
III. Катализ соединениями олова, цинка, сурьмы, фосфора, мышьяка, нафтенатами и ацетилацетонатами металлов	1875
IV. Катализ карбоксилатами щелочных металлов и четвертичного аммония	1879
V. О некоторых особенностях кинетики циклотримеризации изоцианатов и предполагаемых механизмах процесса	1885

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных реакций изоцианатов реакция их циклотримеризации (ЦТ) и полициклотримеризации нашла в настоящее время широкое практическое применение. Это объясняется рядом факторов, а именно: высокой термо- и огнестойкостью, стойкостью к действию органических растворителей и агрессивных сред изоциануратсодержащих полимерных материалов; большим ассортиментом и доступностью катализаторов циклотримеризации изоцианатов, позволяющих целенаправленно проводить синтез полимеров в мягких условиях.

Реакция ЦТ изоцианатных групп используется в полимеризационных процессах при получении покрытий, пленок, лаков, эластомеров, клеев, различных смол [1—9]. Однако наибольшая часть разработок в этой области касается получения полизоциануратсодержащих пенопластов [10—50], которые находят все большее применение как термо- и огнестойкие, тепло-, электро-, звукоизоляционные и конструкционные материалы в таких отраслях как строительство, холодильная техника, приборостроение, транспорт, судостроение, авиация, космическая техника и др. [29, 30, 51—53].

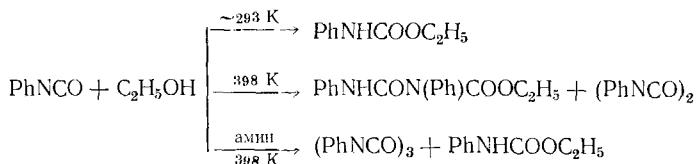
Несмотря на то, что циклотримеризация изоцианатов была осуществлена более века назад [54—56], к ее изучению и практическому использованию вернулись лишь в конце шестидесятых — начале семидесятых годов настоящего столетия. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных как изучению реакции циклотримеризации и социклотримеризации изоцианатов [57—117], так и получению различных материалов на ее основе [1—53]. Большинство работ, касающихся исследования реакций ЦТ изоцианатов, направлено на изучение эффективности различного рода катализаторов в этом процессе; значительно меньшее число исследований относится к изучению кинетики и механизма реакции. Представленные в этих работах сведения носят часто противоречивый характер. В то же время большой интерес к этому процессу, связанный с практическими возможностями его использо-

зования при создании новых материалов, требует анализа и обобщения накопленных о нем сведений. Опубликованные обзорные работы [8, 41–43, 58, 62, 63, 118–129] не содержат достаточно полной информации по этому вопросу.

Циклотримеризация изоцианатов в отсутствие катализатора медленно протекает при температуре 373 К. Для проведения ее в более мягких условиях и осуществления селективности процесса в настоящее время используют большой ассортимент катализаторов как кислотного, так и основного характера. Кислоты являются сравнительно слабыми катализаторами этого процесса и эффективны только при повышенных температурах [41, 130]. Основными типами катализаторов ЦТ изоцианатов, известными в настоящее время, являются: третичные амины [5, 12, 15, 32, 50, 59, 84, 95, 100, 115, 131–138]; фосфины и фосфиты [5, 96–98; 139, 140]; алкоксиды металлов [95, 102, 142, 141–144]; карбоксилаты металлов [4, 5, 9, 56, 59, 60, 62, 82, 83, 101, 102, 108, 109, 115, 118, 125, 145, 146]; окислы металлов [77, 110]; четвертичные аммониевые основания, а также их алкоголяты, карбоксилаты [8, 95, 147–150]; гидриды [111]; ацетилацетонаты Co, Fe, Sn [79, 80]; металлорганические соединения [61, 112, 113, 145, 146, 151–154]; комбинированные катализаторы (амин/эпоксид, амин/альдегид, амин/имин, амин/алкиленкарбонат, амин/спирт, амин/окись алкилена/донор протонов, амин/карбоновая кислота, амин/карбоксилат металла, амин-металлоорганическое соединение, карбоксилат щелочного металла/простой олигоэфир, амин/алкоксид металла) [6–8, 21, 25, 29, 31, 34, 45–50, 74, 88, 91–95, 104, 116, 118, 120, 128, 150, 155–160, 161–171]; прочие катализаторы (амино-имида, сульфониевые цвиттерионы, щелочные соли: аминокислот, амида, глицина, а также их комбинации с другими катализаторами) [24, 172–179]. Из всего огромного ассортимента приведенных катализаторов наибольшее практическое значение в настоящее время имеют карбоксилаты щелочных и щелочно-земельных металлов, карбоксилаты (а также алкоголяты или феноляты) четвертичных аммониевых оснований, некоторые третичные амины: моно-, ди- и тризамещенные (диалкиламиноалкил) фенолы, N,N',N''—три(диалкиламиноалкил)-сим-гексагидротриазины, а также некоторые комбинированные катализаторы и катализитические системы [8, 10–40, 45, 46, 128, 148–150, 161–168, 180–182].

II. КАТАЛИЗ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Относительная катализитическая активность различных третичных аминов в реакции ЦТ изоцианатов оценивалась в работах [50, 95, 136]. Рядом исследователей отмечено при этом, что в присутствии третичных аминов алифатической или циклоалифатической структуры образование циклических тримеров из изоцианатов наблюдается только при повышенных температурах [84, 137]. Даже в присутствии такого активного в процессе уретанообразования амина как триэтилендиамин (ТЭДА) наблюдали образование только димера фенилизоцианата (ФИЦ) [94]. В присутствии спирта или уретана и амина наблюдается увеличение выхода тримера, на основании чего Коганом была предложена схема циклотримеризации изоцианата в такого рода системе через образование димера и аллофаната [84]:



В последующих работах было установлено, однако, что реакция образования димера изоцианата является независимым по отношению к циклотримеризации процессом [62, 79], а реакция образования — диссоциации аллофаната является сопряженным с ЦТ процессом [50].

Наиболее активными по отношению к реакции ЦТ изоцианатов третичными аминами оказались моно-, ди- и три-(диалкиламиноалкил)фенолы, а также симметричные три-(диалкиламиноалкил)-гексагидротриазины, которые нашли довольно широкое применение в реальных процессах получения полизоциануратсодержащих материалов [31—40]. Еще в ранних работах [92, 94, 95] было установлено, однако, что такие соединения как окиси олефинов, альдегиды, алкиленимины, 2-метилимидазол являются эффективными сокатализаторами реакции ЦТ изоцианатов в присутствии третичных аминов. В работе [80] показано, что в качестве сокатализаторов в аналогичных системах могут выступать этиленкарбонат и β -пропиолактон, а в работах [72, 73] для этой цели использованы алкиленсульфины. Кетоны (метилизобутилкетон, ацетон), эфиры (диоксан, тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтилентригликоля), сложные эфиры (этилацетат), а также акрилонитрил не приводят к заметной активизации процесса ЦТ изоцианатов в присутствии третичных аминов [94], хотя впоследствии авторами работ [134, 136] было отмечено ускорение реакции ЦТ 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) в присутствии ряда простых эфиров, в том числе и с эпоксидами. Следует, однако, отметить, что в этом случае простые эфиры играли скорее роль второго растворителя (они вводились в большом избытке даже по отношению к ТДИ), влияя на свойства среды и специфическую сольватацию реагентов. Из данных табл. 1, а также данных по эффективности различных типов катализаторов в процессе ЦТ изоцианатов, приведенных в работе [50], видно, что в присутствии эпоксида увеличивается каталитическая активность всех исследованных аминов. При этом основность амина не является единственным определяющим фактором; на процесс влияет также строение заместителей у атома азота [136].

Относительная эффективность различных сокатализаторов в реакции ЦТ фенилизоцианата в присутствии триэтилендиамина оценена в работе [94]. При этом установлено, что низкомолекулярные окиси олефинов и альдегиды являются значительно более эффективными как сокатализаторы, чем их высшие гомологи. Представлен ряд сокаталитической активности окисей олефинов: окись этилена > окись пропилена > окись бутилена > эпихлоргидрин > окись стирола > 1,2-окись гексена > 1,2-окись октилена. Было установлено также, что N-метилэтиленамин сам является катализатором ЦТ изоцианатов, но в сочетании с ТЭДА его активность увеличивается, равно как и в сочетании с окисью алкилена [94]. Оценив зависимость скорости ЦТ 2,4-ТДИ от концентрации катализатора, сокатализатора и мономера, автор работы [92] показал, что с увеличени-

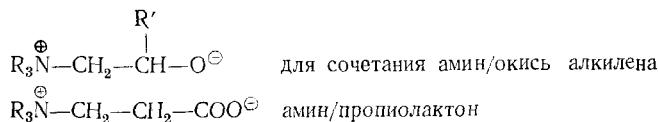
Таблица 1

Относительная активность третичных аминов в реакции циклопримеризации изоцианатов [95, 136]

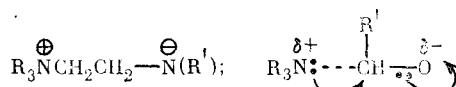
В хлорбензоле (4 N раствор ФИЦ [95])		2,4-ТДИ (0,35 моля), в массе, в присутствии окиси пропилена (0,03 моля) [136]			
катализатор	относительная скорость, ЦТ	катализатор	количество амина, моль	τ , мин до T_{\max}	pK_a амина
2,4,6-Три-(диметиламино-метилен)-фенол (I)	1,0	триэтилендиамин	0,0022	6,0	8,6
(I) + диглицидиловый эфир <i>bis</i> -фенола (A) (1:1)	1,2	N,N,N',N'-тетраметилбутилендиамин	0,0035	30,8	10,6
N,N',N"-три-(диметиламино-пропилен)-симв-гексагидротриазин (II)	2,4	пиридин	0,0025	75,0	5,29
(II) + диглицидиловый эфир <i>bis</i> -фенола (A)	*	N-метилморфорлин	0,0023	**	7,41
Триэтиламин + окись пропилена	*	2-метилимидазол	0,012	**	—
2-Гидроксиридин	*	—	—	—	—

* Реакции не наблюдалось в течение 30 мин; ** реакции не наблюдалось в течение 120 мин.

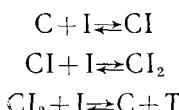
ем концентрации каждого из ингредиентов каталитической смеси скорость реакции увеличивается и во всех случаях реакция подчиняется уравнению формальной кинетики первого порядка. Рассматривая возможный механизм обнаруженного сокаталитического действия различных соединений в реакции ЦТ изоцианатов в присутствии третичных аминов по аналогии с предложенными в работе [88] гипотетическими структурами образующихся при этом цвиттер-ионов:



он предположил, что активными для сочетаний амин/имин, амин/альдегид являются каталитические структуры:

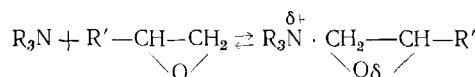


Принимая во внимание наличие индукционного периода при ЦТ изоцианата в присутствии систем амин/сокаталитатор и отсутствие автокатализа продуктами реакции (димером и тримером изоцианата), автор предположил также, что наблюдаемый автокатализ связан с образованием переходного промежуточного соединения постоянной концентрации, который может содержать комплекс катализатор — изоцианат с одной или двумя молекулами изоцианата в соответствии со следующей схемой процесса:

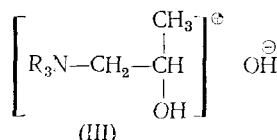


где С — ТЭДА/сокаталитатор; I — изоцианат; T — тример.

Впоследствии было выполнено несколько исследований, посвященных изучению кинетики процесса ЦТ изоцианатов в присутствии системы амин/эпоксид и выяснению роли сокаталитатора и возможного механизма процесса [6—8, 74, 120, 136, 155—158, 163, 164, 168, 169, 183]. При этом были выдвинуты различные предположения относительно механизма сокаталитического действия эпоксидов в этой системе. Наряду с предложенной ранее [94] и обсуждаемой позднее [145, 184] структурой цвиттер-иона рассматривались: комплекс эпоксида с амином, образующийся за счет частичного перераспределения зарядов без раскрытия эпоксидного цикла [74]:

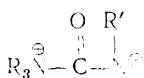


Комплекс эпоксида с изоцианатом [135, 136]; продукт взаимодействия третичного амина, эпоксида и воды (следы которой, как правило, присутствуют в каталитических системах) [6, 8, 94]:



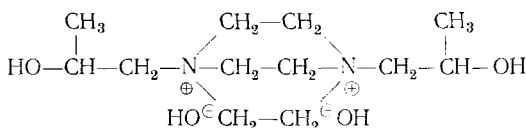
комплекс 3C^* с тримером изоцианата, где C^* — соединение с активным центром, инициирующие ЦТ изоцианата, которые могут представлять собой цвиттер-ионы или продукт типа (III) [120, 155—158]. К сожалению, ни одна из предполагаемых структур не была при этом доказана экспериментально. Было, однако, количественно подтверждено, что в присутствии системы амин/эпоксид скорость циклотримеризации изоцианатов изменяется пропорционально изменению концентрации обоих

ингредиентов [74]. В работе [136], правда, было показано, что пропорциональная зависимость между скоростью ЦТ изоцианатов и концентрацией эпоксида сохраняется не во всех растворителях. На основе этого фактора и учитывая также отрицательный результат пробы Ауэрбаха на присутствие соединений четвертичного аммония, неизменное содержание эпоксидных групп в ходе реакции, авторы объясняют сокаталитический эффект эпоксидов (так же, как и некоторых простых эфиров) образованием комплексов с изоцианатом. Предложенный механизм катализа исследуемой реакции предусматривает непосредственное взаимодействие третичного амина с изоцианатом с образованием цвиттериона структуры [135, 136]:



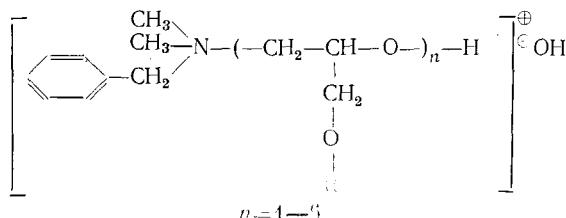
Следует, однако, заметить, что постоянная концентрация эпоксидных групп в ходе реакции ЦТ, по-видимому, не является однозначным указанием на то, что в системе отсутствует возможность протекания взаимодействий с раскрытием эпоксидного цикла и образованием активных продуктов, поскольку концентрация последних может быть чрезвычайно мала по сравнению с исходной концентрацией эпоксида.

Предположение о возможности образования продукта типа (III) в катализической системе амин/эпоксид было сделано еще автором работы [94]. Он показал, что продукт взаимодействия ТЭДА, окиси пропилена и воды, которому автор предложил следующую структуру:



является эффективным катализатором циклотримеризации ТДИ. В случае, когда ТЭДА и окись пропилена были тщательно осушены и реакция ЦТ проводилась в трубке под вакуумом, образования тримера не наблюдалось в течение более чем 4,5 ч. С учетом этого факта, автор допускает необходимость наличия следов влаги в катализической системе амин/эпоксид для образования активного катализического комплекса. Однако реакция ЦТ изоцианата в присутствии продукта типа (I) сохраняла индукционный период [94], что является свидетельством того, что образование этого продукта не является достаточным условием эффективного инициирования процесса.

Позднее, в работах [6, 8] также было показано, что в условиях, исключающих попадание влаги в катализическую систему диметилбензиламин/фенилглицидиловый эфир ЦТ 2,4-ТДИ не наблюдалось. Эти авторы отметили также исчезновение эпоксидных групп при взаимодействии эквимолярных количеств диметилбензиламина, фенилглицидилового эфира и воды. В ИК-спектре было замечено при этом появление полосы поглощения гидроксильных групп. Для выделенных при этом продуктов авторы предложили следующее строение:



Показано, что катализическая активность этих соединений в процессе ЦТ 2,4-ТДИ и полидиендиизоцианатов значительно выше активности бинарной системы амин/эпоксид. Однако индукционный период реакции и в этом случае имел место. Сравнительно высокая катализическая

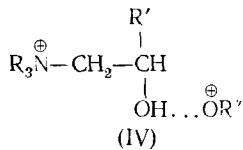
активность гидроокисей четвертичного аммония в реакции ЦТ изоцианатов отмечалась и ранее [95]. В связи с изложенными результатами, такого рода катализаторы, в свое время, нашли практическое применение при получении полизициануратных материалов [148, 149, 181, 185—187].

О зависимости скорости ЦТ изоцианатов от продолжительности предварительного контактирования компонентов амин/эпоксид сообщалось в работе [188]. Там же было отмечено, что для образования активного промежуточного соединения в этой системе необходимо присутствие третьего компонента — донора протонов. Затем авторами работы [182] было обнаружено, что при взаимодействии третичных аминов (ТЭДА и др.), окисей алкиленов и таких доноров протонов (ПД), как спирты, фенолы или любые другие соединения с подвижным атомом водорода (уретан, аллофанат, мочевина, биурет) [150, 189] образуются продукты типа алкоголятов (фенолятов) четвертичных аммониевых оснований, являющиеся значительно более активными катализаторами циклотримеризации изоцианатов, чем исходные бинарные каталитические системы, и более активными, чем аддукты на основе третичных аминов, эпоксидов и воды.

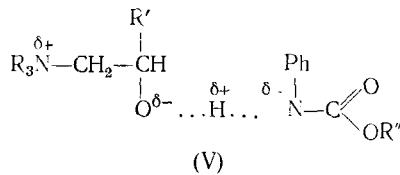
Зависимость кинетики реакции циклотримеризации изоцианата от продолжительности предварительного взаимодействия компонентов каталитических систем амин/эпоксид и амин/эпоксид/ПД, а также от типа ПД впервые была исследована в работах [163, 164, 168, 190]. Изучая кинетику ЦТ фенилизоцианата в среде хлорбензола, в присутствии каталитической системы 2-метилтриэтилендиамин/фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), было установлено, что с увеличением продолжительности предварительного контактирования компонентов каталитической системы, а также с увеличением содержания в ней влаги скорость ЦТ фенилизоцианата возрастает, а индукционный период — уменьшается [163, 168, 190]. Обнаружено также, что в результате предварительного взаимодействия амина, эпоксида и таких ПД как спирты и фенол активность исследуемой каталитической системы в реакции ЦТ изоцианата увеличивается более чем на два порядка, а период индукции при этом резко уменьшается. Процесс взаимодействия при этом заканчивается через 2—48 ч в зависимости от условий реакции, концентрации реагентов и типа ПД, а образующиеся активные аддукты стабильны при хранении без доступа влаги. Было обнаружено, кроме того, что продукты первичных и вторичных реакций изоцианата со спиртом или водой (уретан, аллофанат, мочевина, биурет) также могут играть роль активных ПД в исследуемой каталитической системе [163, 168]. Характеры зависимости скорости основной реакции и величины обратной времени индукции от времени выдержки (и соответственно активности) каталитической системы амин/эпоксид/ПД идентичны, что говорит об определяющей роли стадии инициирования в общей кинетике процесса. Было показано также, что длительность индукционного периода и скорость реакции зависят от концентрации каждого из трех компонентов каталитической системы, т. е. для образования активного продукта участие всех трех компонентов является обязательным. В присутствии тщательно очищенных компонентов бинарной смеси амин/эпоксид реакции ЦТ фенилизоцианата не наблюдалось в течение нескольких часов [168]. В дальнейшем авторы детально исследовали роль ПД в катализе реакции ЦТ изоцианатов системой амин/эпоксид [150]. Методом аргентометрического титрования установлено [150, 168], что в системе 2-метил-ТЭДА/эпоксид/ПД имеет место уменьшение концентрации эпоксидных групп во времени; причем скорость изменения их концентрации возрастает с увеличением количества ПД и при замене метанола на фенол. Методами дипольметрического и потенциометрического титрования было установлено [150, 163], что в процессе взаимодействия в системе 2-метил-ТЭДА/эпоксид/ПД происходит раскрытие эпоксидных циклов и образование молекулярных комплексов состава 1 : 1 : 1, обладающих большей полярностью, чем исходные компоненты, и основностью на уровне основности

четвертичных аммониевых оснований. По данным ИК-спектроскопии [164, 169] указанное взаимодействие сопровождается значительными изменениями в структуре ПД, в частности сильной ионизацией связей O—H или N—H соответственно. Таким образом, показано, что роль ПД в исследуемой катализитической системе заключается в том, что он способствует раскрытию эпоксидного цикла в присутствии третичного амина и входит в состав образующегося продукта — активного катализатора ЦТ изоцианатов.

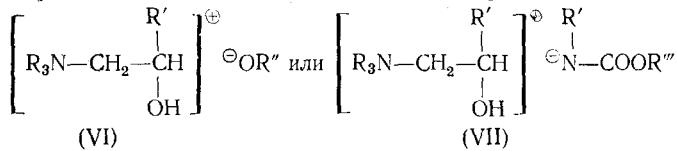
Анализ работ в области полимеризации эпоксидных соединений в присутствии третичных аминов и спиртов [191—200], которые в принципе не связаны с процессом циклотримеризации изоцианатов, но посвящены изучению взаимодействия в тройных системах амин/эпоксид/спирт, показывает, что в таких системах имеет место образование продуктов типа алкоголятов (фенолятов) четвертичных аммониевых оснований, которые являются эффективными катализаторами полимеризации эпоксидов. Выполненные в этой области исследования [197—199] показали, что при взаимодействии в системе амин/эпоксид/спирт наблюдается исчезновение эпоксидных групп и появляются гидроксильные группы с полосой поглощения при 3280 см^{-1} , которые автор работы [195] относит к OH-группе в каталитическом комплексе следующего строения:



Скорость взаимодействия в системе амин/эпоксид/спирт не находится в прямой зависимости от основности амина, но в значительной степени определяется его пространственной структурой [136]. В работах [150, 168] сделано предположение об аналогичных превращениях в катализических системах ЦТ изоцианатов на основе аминов и окисей олефинов в присутствии ПД. Структура образующихся продуктов в случае спирта в качестве ПД представлена при этом аналогично комплексу (IV), а в случае уретана в качестве ПД — в виде комплекса следующего строения:



Рассмотрение вероятности образования донорно-акцепторных комплексов в системе амин/эпоксид/ПД с помощью полуэмпирического квантовохимического метода СП МО ЛКАО в приближении CNDO/BW показало [201], что соединения типа (IV) и (V) должны быть переходными на пути к образованию ионных соединений тетраалкиламмония типа:



В работах [150, 183] авторы установили пропорциональную зависимость между концентрацией аддуктов типа (VI), (VII) и скоростью ЦТ ФИЦ (частный порядок реакции по каталитическому аддукту равен единице). При этом наиболее активным оказался аддукт на основе мочевины. Повышенной активностью обладает также аддукт на основе фенола. Увеличение активности при переходе от воды и метанола к фенолу может быть объяснено увеличением полярности и основности образующегося каталитического аддукта [150]. Относительно высокая каталитическая активность системы на основе мочевины объясняется, по-видимому,

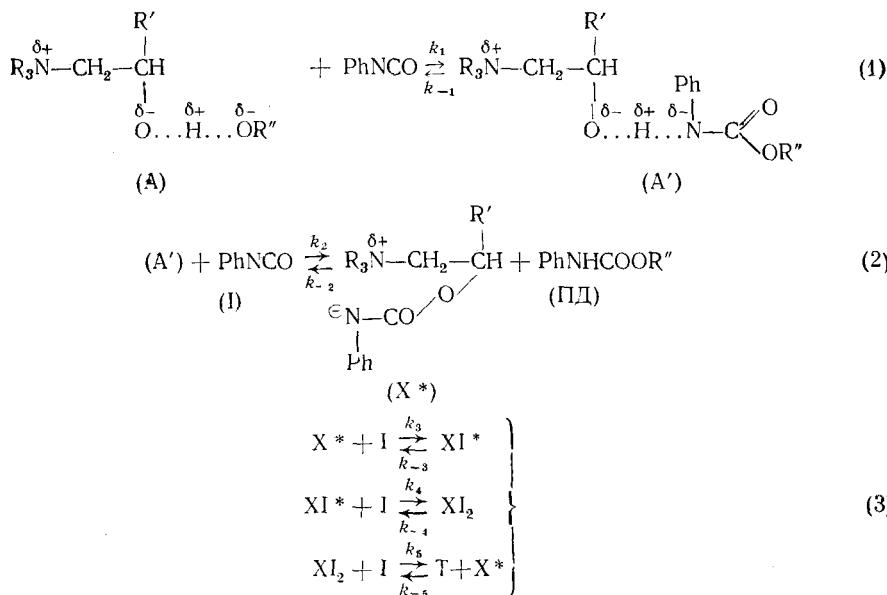
мому, тем, что вода и продукты ее взаимодействия с изоцианатом оказывают различное влияние на исследуемые процессы в зависимости от их концентрации в системе. В малых количествах они могут выступать эффективными ПД-сокатализаторами, в то время как увеличение их концентрации может приводить к заметному снижению скорости ЦТ изоцианатов [8, 144].

В слабополярном растворителе (например, хлорбензоле) форма кинетических кривых ЦТ фенилизоцианата в присутствии соединений типа алкоголятов четвертичного аммония соответствует квазимономолекулярной реакции первого порядка вплоть до конверсии ~90% с индукционным периодом, величина которого определяется концентрацией и структурой катализатора. По окончании индукционного периода реакция протекает со скоростью близкой к максимальной, а концентрационный порядок по мономеру при этом равен двум [150].

На кинетику ЦТ изоцианатов в присутствии катализаторов основного характера существенное влияние оказывают ингибиторы кислотного характера [150]. Можно полагать, что индукционный период исследуемой реакции определяется двумя факторами, а именно: действием ингибитора и медленным инициированием.

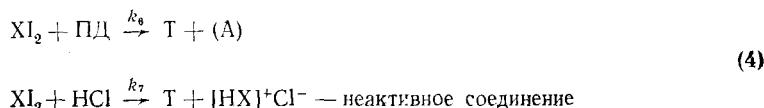
В соответствии с полученными результатами гипотетическая схема процесса, предложенная авторами работы [168], выглядит следующим образом (схема 1):

Схема 1



где X^* — инициатор.

Согласно этой схеме, в результате взаимодействия в период индукции катализатора с изоцианатом образуется инициатор (X^*), значительно более активный, чем исходный катализатор. Стадия (2) может включать при этом, по-видимому, и более сложные взаимодействия между исходным катализитическим комплексом и изоцианатом (или продуктами его превращений). В случае же использования исходного катализатора, полученного на основе третичного амина, окиси слефина и уретана в качестве ПД процесс следует рассматривать со стадии (2). Обрыв цепи на стадии (3) может происходить при этом за счет присутствующего в системе ПД или каких-либо других примесей (преимущественно кислотного характера), например HCl :



Авторам работы [169] не удалось, однако, установить корреляцию между скоростью ЦТ изоцианата и концентрацией катализатора типа четвертичного аммония. Исследуя кинетику ЦТ фенилизоцианата в смеси растворителей (хлорбензол/диметилсульфоксид) методом ИК-спектрометрии, они наблюдали двустадийный характер реакции, начинающейся в этих условиях без индукционного периода. При этом пропорциональная зависимость между концентрацией катализатора и скоростью образования тримера наблюдается только для первой стадии процесса. По мнению авторов, наблюданная двустадийность реакции связана с перестройкой катализатора в процессе реакции. Можно предположить, однако, что в исследуемых системах аномальность кинетики может быть обусловлена возможным взаимодействием мономера с диметилсульфоксидом [145, 146, 154].

Особое место в ряду работ, посвященных исследованию кинетики ЦТ изоцианатов в присутствии каталитической системы (КС) амин/эпоксид занимают работы [120, 155—158]. Исследуя кинетику реакции ЦТ *m*-хлорфенилизоцианата (*m*-Cl-ФИЦ) в диоксане в присутствии КС окись пропилена/триэтилендиамин, авторы нашли, что тример, полученный на каталитической системе ТЭДА/окись пропилена, ускоряет реакцию ЦТ изоцианата (в отличие от тримера, полученного на одном ТЭДА). Причем, будучи введенным в реакционную смесь одновременно с КС, тример не ускоряет реакции, в то время как после предварительной выдержки его с КС имеет место факт ускорения реакции ЦТ *m*-Cl-ФИЦ и уменьшение индукционного периода. Основываясь на этих фактах, а также с учетом того, что авторы нашли порядок реакции по активному центру (C^*) равным 1—3 и 2,6 — по мономеру, ими предложен матричный механизм катализа ЦТ изоцианатов. Согласно этому механизму, образующийся тример играет роль матрицы, на которой группируются три активных центра. Такая структура матричного катализатора, по мнению авторов, позволяет координироваться на нем сразу трем молекулам изоцианата. Таким образом, процесс идет по схеме (схема 2):

Схема 2

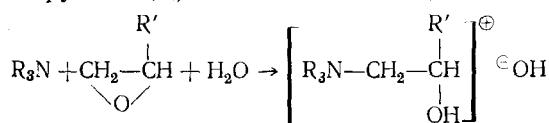


где А — амин, O_x — окись алкилена, C^* — активный центр. Первая стадия образования тримера — затравки. Вторая стадия — образование матричного катализатора (Z), способного к быстрой координации трех молекул мономера с образованием конечного продукта.

Моделирование предложенной кинетической схемы на аналоговой вычислительной машине позволило получить качественное совпадение основных закономерностей кинетики реакции, полученных расчетным и экспериментальным путем. Авторы считают, что полученная ими совокупность данных о реакции ЦТ изоцианатов с определенностью говорит в пользу того, что образование активного продукта происходит на катализаторе матричного типа, состоящем из молекулы тримера, содержащей три активных центра [120, 155—158].

Нельзя не отметить, однако, некоторых противоречий, касающихся предложенного механизма. Прежде всего, ускоряющая роль тримера на ЦТ изоцианатов не была подтверждена в ряде работ [94, 136, 137, 147, 150]. Одним из основных признаков предлагаемого механизма авторы [158] считают порядок реакции от 1 до 3 по C^* . Однако для расчета C^* в момент реакции ими используется эффективная константа скорости

($k_{\text{оф}}$) образования активных центров из амина и окиси, полученная экстраполяцией значений $k_{\text{оф}}$, характеризующих скорость указанной реакции в водном диоксане, к чистому диоксану. Рассматривая кинетику образования активных продуктов из ТЭДА и ОП в водном диоксане, авторы считают, что роль воды в этом процессе заключается в изменении ϵ среды и возможной сольватации ее с реагентами (ТЭДА). В то же время, из работ, выполненных в области изучения процессов протекающих при полимеризации эпоксидов [191—200], а также по данным работ [6, 163, 168, 201] в настоящее время можно с определенностью утверждать, что взаимодействие в системе амин/эпоксид с раскрытием эпоксидного цикла без наличия хотя бы следов ПД вообще не имеет места. Вода является эффективным ПД в такого рода системах и участвует непосредственно в реакции, входя в состав образующегося продукта (аналогично спиртам и другим ПД):



С учетом этого, следует, по-видимому, достаточно осторожно пользоваться значением $k_{\text{оф}}$, полученным методом указанной экстраполяции, особенно применительно к реакционной системе, содержащей изоцианат и возможные активные примеси (например, вода, мочевина). Скорость накопления активных центров в такой системе будет определяться, вероятно, не только концентрациями окиси и амина, но и наличием третьего сореагента, участие которого является обязательным для образования активных центров с раскрытием эпоксидного цикла [6, 150, 163, 168].

Как следует из экспериментальных данных [158], предварительная выдержка тримера с катализитической системой ТЭДА/ОП приводит не к исчезновению, а лишь к уменьшению индукционного периода ЦТ *m*-Сl-ФИЦ. В то же время, кажется очевидным, что при образовании матричного катализатора в этих условиях реакция должна начинаться без индукционного периода.

С другой стороны, известно, что в определенных условиях (температура, катализаторы) устойчивый изоциануратный цикл при действии α -окисей может распадаться с образованием 2-оксазолидонов [202]. Не исключено, что наблюдаемый эффект влияния тримера в исследуемом процессе [120, 155—158] связан с такого рода превращениями.

Естественно, что одним из подтверждений матричного механизма реакции ЦТ изоцианатов может служить экспериментальное обнаружение комплексного катализатора матричного типа.

Квантовохимические расчеты, выполненные методом СП МО ЛКАО в приближении CNDO/BW, показали, что структурные характеристики компонентов КС амин/эпоксид и тримера свидетельствуют о малой вероятности образования матричного катализатора вследствие стерических затруднений [201].

III. КАТАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯМИ ОЛОВА, ЦИНКА, СУРЬМЫ, ФОСФОРА, МЫШЬЯКА, НАФТЕНАТАМИ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ МЕТАЛЛОВ

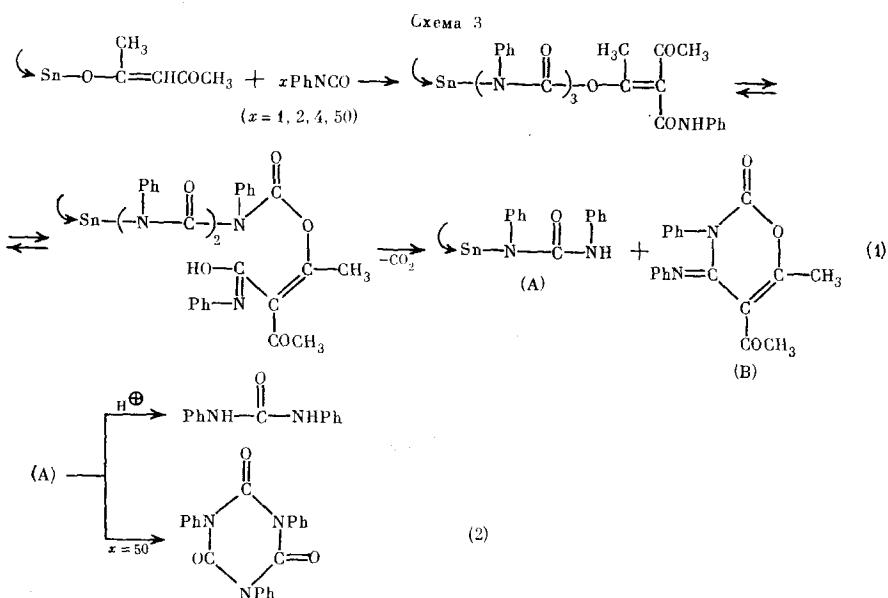
Практически все работы по указанным типам катализаторов [61, 77—80, 118, 145, 146, 151—155], содержат лишь оценку катализитической активности такого рода соединений по отношению к ЦТ изоцианатов и некоторые представления о механизме протекания этой реакции в исследуемых условиях. Отличительным признаком почти всех предлагаемых схем реакции ЦТ изоцианатов на такого рода катализаторах является катализ с помощью «вставных» реакций [61].

О каталитической активности в реакции ЦТ изоцианатов триалкиллоксидов сурьмы и мышьяка сообщили авторы работы [77]. В присутствии три-*n*-бутиллоксида сурьмы и триизобутилоксида мышьяка ими были получены с высоким выходом тримеры ФИЦ, *o*-метоксифенил- и этилизоцианатов, гексаметилендиизоцианата, *m*-нитро- и *m*-хлор-фенил-

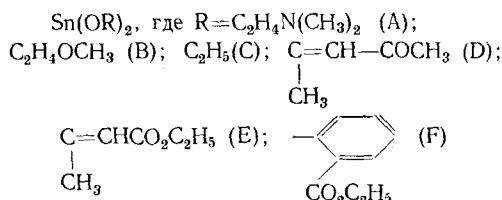
изоцианата. Было также обнаружено, что диэтоксид три-*n*-бутилсурьмы и диацетат триизобутилсурьмы, так же как и диоксиды, являются активными катализаторами ЦТ изоцианатов. Более основные оксиды триалкилсурьмы и триалкилмышьяка обладали большей катализитической активностью в реакции ЦТ изоцианатов. Авторы предположили, что при катализе исследованными соединениями первоначально образуется стехиометрический комплекс изоцианата с катализатором, который реагирует в дальнейшем с избытком изоцианата, образуя тример. Предполагаемый комплекс был выделен в результате реакций три-*n*-бутилоксида сурьмы с небольшим избытком фенилизоцианата и охарактеризован по элементному составу и с помощью ИК-спектроскопии. Продукт обладал высокой катализитической активностью в реакции ЦТ изоцианата.

Циклотримеризацию 2,4-ТДИ в присутствии ацетилацетона железа в качестве катализатора наблюдал автор работ [79, 80]. При этом он показал, что димеризация изоцианата является в этом случае независимым процессом. Было найдено, что начальная скорость димеризации с максимального значения снижается практически до нуля при равновесной концентрации димера и процесс тримеризации в этих условиях не является равновесным, а энергия активации составила 44,2 кДж/моль.

Исследуя превращение ФИЦ в присутствии β -дикарбонильных соединений олова, авторы работы [151] предложили механизм катализа с участием «вставных» реакций, т. е. с внедрением изоцианата по связи Sn—O (схема 3). Образующийся при этом на первой стадии продукт может претерпевать различные превращения в зависимости от соотношения $\text{PhNCO}/\text{Sn}(\text{acac})_2$.



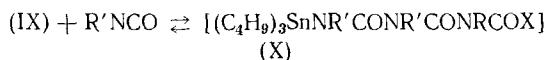
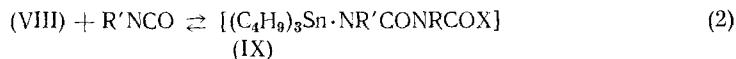
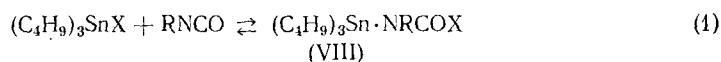
На «вставные» реакции при ЦТ изоцианатов в присутствии катализаторов, содержащих связь Sn—S и Sn—O (окиси, алкооксиды) указывают работы [61, 155, 203]. Исследуя ЦТ ФИЦ и этилизоцианата в присутствии катализаторов структуры



авторы [152] нашли, что эти соединения являются активными катализаторами ЦТ изоцианатов. При этом наибольшая активность была отме-

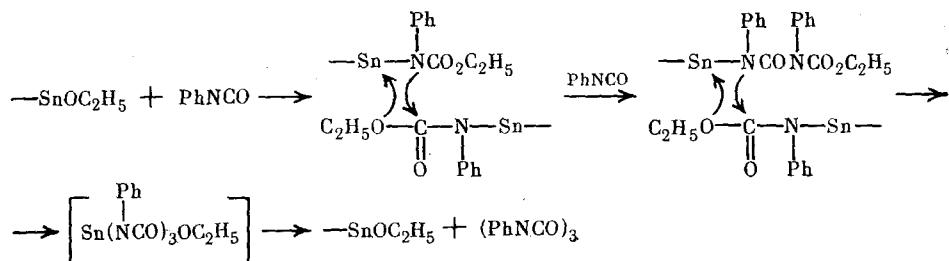
чена для соединения (A), наименьшая — для (F). Отсюда сделан вывод о том, что нуклеофильность кислородного атома имеет большое значение при катализе реакции ЦТ изоцианатов соединениями двухвалентного олова. Этими авторами было показано также, что соединения 4-х валентного олова такие как $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OS}_4\text{H}_9)_3$, практически не катализируют ЦТ ФИЦ в тех же условиях. Авторы работы [155], исследуя взаимодействие изоцианатов с оксидами и аллоксидами четырехвалентного олова, нашли, что в их присутствии происходит медленное превращение изоцианата в тример. Различные изоцианаты могут давать при этом смешанные изоцианураты. Отсюда авторы заключили, что реакция ЦТ в присутствии R_3SnX протекает через последовательное внедрение изоцианата между Sn(IV) и противоионом (X), давая сначала карбомат, а затем аддукты состава 1:2 (аллофанат) и 1:3 (схема 4):

Схема 4



Однако наблюдать прямые случаи образования продукта типа (IX) не удалось. Во всех случаях при гидролизе продуктов получался только карбамат и тример, откуда было сделано предположение, что аллофанат очень быстро реагирует с дальнейшим превращением в карбамат.

В отличие от этого, для соединений двухвалентного олова, основываясь на изменении выхода продуктов гидролиза, авторы работы [152] предложили механизм катализа ЦТ изоцианатов, включающий 4-х центровое межмолекулярное взаимодействие

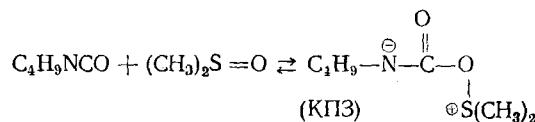


Подтверждением предложенного пути реакции они считают ослабление нуклеофильной атаки азота в $\text{Sn} \left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \text{N} \text{—} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2$ по сравнению с $\text{Sn} \left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} \text{—} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2$.

В работах [145, 146, 154] исследованы две группы катализаторов в процессе ЦТ ароматических и алифатических изоцианатов: первая группа включает $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$; $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; вторая — нафтенаты Pb , Zr , Co . При этом показано, что катализаторы первой группы являются эффективными при ЦТ ароматических изоцианатов и практически неэффективными — при ЦТ алифатических изоцианатов. Добавка полярных растворителей (диметилформамид — ДМФА; диметилсульфоксид — ДМСО) в отношении к изоцианату 1:1 приводит к резкому ускорению ЦТ ФИЦ в присутствии катализаторов первой группы, в то время как в присутствии катализаторов второй группы ускорение ЦТ ФИЦ происходит уже при небольшом добавлении ДМФА или ДМСО. В случае $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}$ добавка полярных растворителей практически не приводит

к ускорению ЦТ в присутствии катализаторов первой группы. В случае же катализаторов второй группы добавка небольших количеств, например, ДМСО приводит к заметному ускорению ЦТ C_4H_9NCO , хотя в целом этот процесс остается более медленным, чем в случае ФИЦ. При этом для C_4H_9NCO имеет место оптимум зависимости скорости ЦТ (в присутствии катализаторов второй группы) от содержания ДМСО в системе, равный 5÷10-кратной концентрации катализатора.

Объяснение наблюдаемым фактам вытекает из рассмотрения вопросов комплексообразования в системах изоцианат — растворитель и изоцианат — катализатор. Показано [145, 146, 154], что в сравнении с ФИЦ C_4H_9NCO имеет лишь слабое взаимодействие с ДМСО и концентрация образующегося при этом комплекса с переносом заряда (КПЗ) (более активного, чем исходный мономер) очень мала:



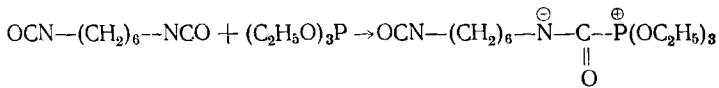
Этим и объясняется отсутствие увеличения скорости ЦТ алифатических изоцианатов в присутствии полярных растворителей.

Исходя из заметного увеличения скорости ЦТ изоцианатов (как ароматических, так и алифатических) в присутствии малых количеств ДМСО при катализе соединениями второй группы, авторы предположили, что очень низкие концентрации комплекса с переносом заряда эффективны в комплексообразовании с металлом, в результате которого образуется катализический комплекс изоцианата с металлом катализатора. Исследуя процесс комплексообразования в системе изоцианат — нафтенат кобальта спектрофотометрическим методом, они нашли [146], что как ФИЦ, так и C_4H_9NCO образуют с катализатором комплекс состава $[NCO]/[Co]=3$. При этом показано, что в комплексообразовании с металлом NCO-группа алифатического изоцианата является значительно более слабым лигандом, чем NCO-группа ФИЦ. Это приводит к тому, что в случае алифатического изоцианата ДМФА или ДМСО при больших концентрациях могут конкурировать с изоцианатом в процессе комплексообразования с металлом катализатора, приводя тем самым к увеличению индукционного периода реакции ЦТ. В случае же ФИЦ, который образует комплексы с катализаторами второй группы значительно быстрее и с более высоким значением константы равновесия, наблюдалась скорость ЦТ в тех же условиях значительно выше.

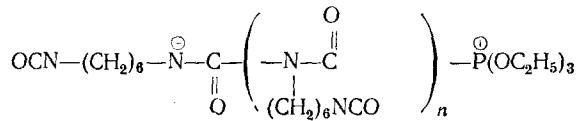
Циклотримеризация органических изоцианатов в присутствии органических соединений ($RZnNR_2'$ или $RZnOR'$) описана в работе [113]. Авторы работ [106, 118] исследовали реакцию социклотримеризации хлоргексилизоцианата (ХГИЦ) и ФИЦ в присутствии октоата цинка в толуоле при 353÷383 К. При этом показали, что ХГИЦ имеет большую реакционную способность, чем ФИЦ. Кинетические кривые ЦТ имели S-образный характер: скорость реакции возрасла до максимальной по окончании индукционного периода и затем начинала медленно убывать (при 30÷50%-ной конверсии по мономеру). Полученные результаты авторы интерпретируют с позиций матричного механизма катализа, хотя ускоряющая роль тримера ФИЦ была показана лишь после предварительной выдержки его с катализатором при 353 К. Представляется маловероятным образование устойчивого комплекса катализатора с тримером ФИЦ в указанных условиях.

О катализитическом действии некоторых соединений фосфора на реакцию ЦТ изоцианатов сообщалось в ряде работ [97, 98, 105, 140]. Активными катализаторами этой реакции являются третичные фосфины [105]. Триалкилфосфиты (ТАФ), также представляющие собой энергичные нуклеофильные реагенты, катализируют образование циклических димеров и тримеров изоцианатов [97, 140]. По мнению авторов, полимеризация диизоцианатов, инициированная ТАФ, включает нуклеофильную атаку атома фосфора фосфита на углеродный атом изоцианатной групп-

лы — наиболее электрофильный центр молекулы:



В результате образуется биполярный ион; присоединение последующих молекул изоцианата осуществляется по аниону:



Автоциклизация макроаниона на стадии тримера может существовать спонтанно с регенерацией триалкилfosфита.

IV. КАТАЛИЗ КАРБОКСИЛАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ

Хотя карбоксилаты щелочных металлов и четвертичного аммония нашли в настоящее время, пожалуй, самое широкое распространение в практических системах для получения изоциануратов содержащих полимеров и различных материалов на их основе [10, 21, 25, 44—47, 204] работ, посвященных изучению кинетик этого процесса и его механизма в присутствии такого рода катализаторов сравнительно мало [9, 62, 101, 102, 125, 128, 147, 161, 166—168, 205, 206]. До недавнего времени существовало мнение, что карбоксилаты щелочных металлов являются слабыми катализаторами ЦТ изоцианатов и эффективны лишь при повышенных температурах [136]. В связи с этим их использовали чаще всего в комбинации с другими катализаторами ЦТ изоцианатов [21, 25].

Особенности процесса ЦТ ароматических изоцианатов на примере ФИЦ в растворе ДМФА в присутствии ацетата лития были изучены в работах [9, 62, 108, 109, 125]. Процесс превращения ФИЦ в тример проходил при этом ~ за 3 ч при 333 К. Был установлен второй порядок реакции по изоцианату и первый — по катализатору. В начальных стадиях реакции, наряду с образованием тримера, авторы наблюдали образование димера ФИЦ (как независимый, параллельный процесс), который к концу реакции полностью превращался в тример. Показано также, что димер ФИЦ в растворе ДМФА при 333 К и катализе ацетатом лития реагирует с высокой скоростью с образованием тримера. Авторы полагают, что при взаимодействии димера ФИЦ с ацетатом лития образуются катализически активные соединения, способные превращать димер в мономер и тример [62, 125]. Из общих представлений авторы предполагают, что активным центром в процессе ЦТ является в этом случае продукт присоединения ФИЦ к ацетату лития, т. е. литиевая соль замещенного уретана [62].

В работе [45] был обнаружен и предложен для использования при получении изоциануратов содержащих пенопластов эффект сокатализитического действия линейных простых олигоэфиров при ЦТ изоцианатов в присутствии ацетатов (алкоголятов, фенолятов) щелочных металлов. Впоследствии этими же авторами был выполнен комплекс исследований, посвященных изучению кинетики реакций ЦТ изоцианатов в присутствии ацетатов щелочных металлов и различных простых олигоэфиров, а также их низкомолекулярных аналогов — глимов, в качестве сокатализаторов [44, 128, 161, 162, 165, 190, 206], изучению процесса комплексообразования в системах ацетат щелочного металла/простой олигоэфир (или глим) [44, 167, 168] и выяснению роли простых олигоэфиров в катализе реакции ЦТ изоцианатов ацетатами щелочных металлов [128, 161, 165, 168].

В работах [161, 162] впервые был количественно охарактеризован сокатализитический эффект соединений, содержащих простую эфирную связь (диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиоксипропилентриол с

$M_M \sim 3000$) в реакции ЦТ изоцианатов (2,4-ТДИ) в присутствии ацетата калия в качестве катализатора. Показано при этом, что активность каталитических систем $AcOK$ /сокатализатор зависит от концентрации как катализатора, так и сокатализатора, а также от эквивалентного отношения $[-O-]/[AcOK]$. С увеличением этого отношения скорость реакции ЦТ увеличивается, а индукционный период — уменьшается. С учетом полученных данных по теплоте взаимодействия $AcOK$ с полиокси-пропилентриолом (~ 21 кДж/моль; $AcOK$) авторы выдвинули предположение о том, что обнаруженный сокатализитический эффект линейных простых олигоэфиров в исследуемом процессе обусловлен специфической сольватацией иона калия простым полиэфиром (аналогично действию глинов и циклических простых полиэфиров — краун-эфиров на растворы солей щелочных металлов) [207—214], в результате чего катализатор из состояния контактных ионных пар может переходить в состояние сольватно-разделенных ионных пар, активность которых значительно выше, например, по отношению к процессам анионной полимеризации различных мономеров [215—226].

В последующих работах [44, 128, 165, 166, 168, 227—229] выполнены более детальные исследования как по влиянию различных простых олигоэфиров на кинетику процесса ЦТ 2,4-ТДИ [44, 165, 166, 168], так и по изучению природы и структуры комплексов, образующихся в системах $AcOM$ /простой олигоэфир (где M — щелочной металл) [128, 227—229]. При этом установлено, что $AcOK$ в виде растворов в метаноле или этиленгликоле является в исследуемых условиях (298 К, в массе) очень слабым катализатором ЦТ 2,4-ТДИ (реакции не наблюдалось в течение, по крайней мере, двух часов) [168]. Добавление уже небольших количеств простых полиэфиров на основе окиси этилена (O_2) или окиси пропилена приводит к резкому увеличению скорости исследуемой реакции (процесс проходит за несколько минут). При изучении кинетики ЦТ 2,4-ТДИ в присутствии $KC AcOK$ /простой полиэфир было установлено, что зависимость скорости реакции от эквивалентного отношения $[-O-]/[AcOK]$ имеет вид кривых с насыщением при определенном значении $[-O-]/[AcOK]$, зависящем от структуры и молекулярной массы полиэфира. Установлено, что олигоэфиры на основе O_2 являются значительно более эффективными сокатализаторами в исследуемом процессе, чем олигоэфиры на основе ОП; на эффективность сокатализаторов оказывают также влияние их M_M и функциональность [128, 166, 168]. Диметиловые эфиры гликолей (глины) также ускоряют реакцию ЦТ изоцианата в присутствии $AcOK$, однако их активность ниже по сравнению с более высокомолекулярными аналогами — линейными олигоэфирами на основе O_2 (см. табл. 2) [128, 168].

По данным работ [213, 230] относительная способность различных соединений, содержащих простые эфирные связи, к комплексообразованию с солями щелочных металлов ($NaCl$, KI , $CsCl$) убывает в ряду: дibenzo-18-краун-6 > полиэтиленоксид ($M_M \sim 18\,000$) > глин 8 > глин 7 > > глин 6 > глин 5. При образовании комплексов рассматриваемых лигандов с катионами металлов наблюдаются заметные тепловые эффекты [230]; величины энтропии являются при этом в большинстве случаев отрицательными и отражают ограничение подвижности молекул лигандов. Важной особенностью процессов комплексообразования простых полиэфиров с солями металлов является уменьшение электростатического взаимодействия между противоионами, следствием чего является разделение ионов [128]. Поскольку большинство ионных катализаторов находится в полимеризационной смеси в виде ионных ассоциатов и ионных контактных пар, то координация с простыми полиэфирами приводит к превращению последних в сольватно-разделенные ионные пары или свободные ионы. В то же время известно, что каталитическая активность разделенных ионных пар в процессе ионной полимеризации на 2—5 порядков выше, чем активность контактных ионных пар [215], и близка к активности свободных ионов. Известны примеры использования глинов и циклических простых полиэфиров в качестве активаторов при полимеризации.

меризации стирола [216], α -метилстирола [217], пропиленсульфида [218], окисей олефинов [219], лактонов [220], бутадиена [215] и некоторых других мономеров.

Изучение процесса комплексообразования AcOK (в метанольном растворе) с различными линейными простыми олигоэфирами и глиамми методами калориметрии и кондуктометрии позволило установить [128, 167, 168], что при концентрации более 0,1 моль/л AcOK находится в метаноле в состоянии контактных ионных пар и их агрегатов. Добавление простых олигоэфиров к разбавленным растворам AcOK (10^{-3} — 10^{-4} моль/л) приводит к уменьшению предельной эквивалентной проводимости, что является следствием увеличения объема и уменьшения подвижности иона калия в результате его координации с полиэфиром (радиус Стокса увеличивается от 2,9 Å до 8,45 Å). Добавление простых олигоэфиров к концентрированному раствору AcOK в метаноле (0,5 моль/л) приводит к частичному разделению ионов и разрушению ионных агрегатов, в результате чего электропроводность раствора несколько увеличивается. Установлено также [227—229], что линейные простые полиэфиры на основе ОЭ и ОП в растворах метанола образуют частично диссоциирующие, координационно-насыщенные комплексы за счет донорно-акцепторного взаимодействия кислорода простой эфирной связи полиэфира с катионом калия. Взаимодействие AcOK с полиэфирами сопровождается тепловым эффектом, величина которого зависит от характеристик полиэфира: полиоксиэтилендиоды > полиоксипропилендиоды (равной степени полимеризации) > полиоксипропилентриолы (равной эквивалентной массы). Состав комплексов зависит от молекулярной массы полиэфиров, т. е. от содержания в полиэфире электронодонорных групп — простых эфирных связей. Полиэфиры с достаточным значением ММ (например, $MM \geq 1000$ для полиоксипропилендиолов) могут взаимодействовать с двумя и более катионами [227—229]. Взаимодействие полиэфиров с AcOK характеризуется сравнительно невысокими значениями констант равновесия [229]; для олигоэфиров на основе ОЭ эти значения в 2—3 раза выше (~250 л/моль AcOK), чем для олигоэфиров на основе ОП (~100 л/моль) равной степени полимеризации, что согласуется с данными других авторов по комплексообразованию роданида калия с линейными полиэфирами [230].

Установлено [227], что наличие простых эфирных связей является необходимым, но недостаточным условием эффективного комплексообразования иона калия с электронодонорными лигандами и соответственно сокатализитического действия последних в процессе ЦТ изоцианата. Так, полифурит, диоксан, дибутиловый эфир не сольватируют K^+ и не ускоряют ЦТ 2,4-ТДИ в присутствии AcOK. Очевидно, сольватирующая способность такого рода лигандов обусловлена не только их химическим строением, но и конформацией молекул. По данным [231] конформация полиэтиленоксида — спираль с периодом идентичности $19,3 \cdot 10^{-10}$ м; в структурных комплексах полиэтиленоксид представляет собой непланарный зигзаг с периодом идентичности $11,75 \cdot 10^{-10}$ м [232], конформация полифурита — плоский зигзаг, диоксана — кресло [233]. Только первая из конформаций обеспечивает возможность одновременного участия двух и более соседних электронодонорных групп во взаимодействии с катионом металла, благодаря высокой гибкости цепи полиэтилен-полипропиленоксидов и их полидентатной структуре.

Зависимость $\Delta H - \Delta S$ при комплексообразовании AcOK с полиоксиэтилен- и полиоксипропиленолигоэфирами линейна и описывается уравнением [229]:

$$-\Delta H = -0,36 \Delta S + 1,85$$

Такая зависимость является общей закономерностью донорно-акцепторного взаимодействия [234]. Зависимость $-\Delta H = f[-O-]/[AcOK]$ для всех исследованных систем AcOK/олигоэфир имеет вид кривых с насыщением [227, 228], аналогично тому, как это было показано для зависимости скорости ЦТ 2,4-ТДИ равной $f[-O-]/[AcOK]$ [44, 128,

Таблица 2

Параметры комплексообразования ($-\Delta H^\circ$ кДж/моль AcOK и $K_p \text{ л}^n/\text{моль}^n$) различных электронодоноров (ЭД) с AcOK и их сокаталитическая активность в процессе ЦТ 2,4-ТДИ [168]

ЭД	ММ	$[-\text{O}-]/[\text{AcOK}]$ при V_{\max}^1 и ΔH_{\max}	$-\Delta H^\circ$ кДж/моль AcOK	$K_p \text{ л}^n/\text{моль}^n$ ²	V_{\max} ЦТ, относительная
Диглим	134	—	15	42	1,0
Тетраглим	222	20	33	66	1,4
ПОЭД-400	420	10	35	240	6,4
ПЭО ³	520	10	41	260	6,7
ПОПД-500 ⁴	540	25	31	98	2,5
ПОПД-1000	1050	25	22	30	1,2
ПОПТ-500	510	30	21	130	0,8
ПОПТ-1000	1030	30	20	65	0,8

¹ V_{\max} и ΔH_{\max} — максимальные скорости ЦТ 2,4-ТДИ и энталпия комплексообразования соответственно;

² n — содержание молей ЭД в комплексе;

³ ПЭО — не содержит OH-групп;

⁴ ПОПД-500 — синтезирован на диэтиленгликоле, содержит ~12% оксиэтильных групп.

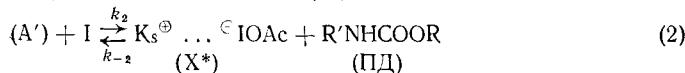
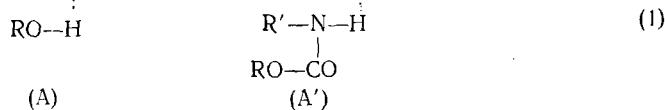
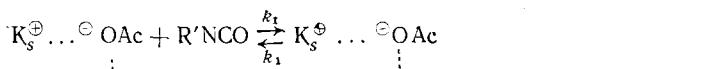
168, 232], что свидетельствует о непосредственной связи процесса комплексообразования в исследованных КС с их катализитической активностью в процессе ЦТ изоцианата. Об этом же свидетельствуют ряд других закономерностей, общих как для процесса комплексообразования, так и для кинетики ЦТ в присутствии КС AcOK/линейный простой олигоэфир: большие значения теплот взаимодействия и констант равновесия, характеризующие комплексообразование в КС на основе AcOK и олигооксиэтиленов по сравнению с КС на основе AcOK и олигооксипропиленов и соответственно более высокая катализитическая активность первых систем в реакции ЦТ 2,4-ТДИ (табл. 2); отсутствие взаимодействия (и соответственно сокаталитического действия в процессе ЦТ) полифурита, диоксана, дибутилового эфира с AcOK и пр.

В работе [235], в которой в качестве катализаторов ЦТ изоцианатов при получении изоциануратуретановых пенопластов использованы катиевые соли аминокислот, просматриваются основные закономерности по влиянию линейных простых олигоэфиров на каталитическую активность систем, наблюдавшихся авторами работ [44, 168]. Так, при равном массовом содержании олигоэфира в композиции, замена олигооксиэтилендиола-200 на олигооксипропилендиол-200 приводит к увеличению времени вспенивания композиции в 2 раза (с 35 до 68 с). Увеличение эквивалентного соотношения $[-\text{O}-]/[\text{K}^+]$ приводит к уменьшению указанного параметра.

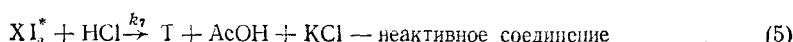
Сокаталитический эффект линейных простых олигоэфиров на основе ОП и ОЭ использован авторами работы [236] для создания высокоеффективных КС, пригодных для получения изоциануратуретановых пенопластов с высокими физико-механическими показателями, термо- и огнестойкостью [45—47].

Анализ данных [44, 128, 166, 168] по кинетике ЦТ изоцианатов в присутствии КС AcOK/простой олигоэфир показывает, однако, что образующиеся комплексы, по-видимому, не являются «кистинными» инициаторами этой реакции, так, как индукционный период сохраняется (при достаточно низких концентрациях катализатора). По окончании индукционного периода реакция начинается со скоростью близкой к максимальной и подчиняется формальному кинетическому уравнению первого порядка. Порядок реакции по катализатору равен единице [168]. Исходя из указанных факторов, авторы работ [166, 168] представили гипотетическую схему ЦТ изоцианатов в присутствии такого рода КС следующим образом (для систем, содержащих ROH, схема 5):

Схема 5



или:



Обрыв цепи в такой системе для стадии (3) может быть обусловлен, по-видимому, циклизацией в присутствии ПД с регенерацией исходного катализатора.

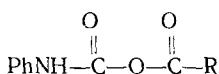
Возможно также, что стадия (2) включает в себя более сложные взаимодействия.

Кинетика ЦТ ФИЦ в присутствии различных катализаторов, в том числе карбоксилатов четвертичного аммония, описана недавно в работах [147, 205]. Авторы сообщили [205], что в присутствии карбоксилата четвертичного аммония реакция имеет первый порядок по изоцианату при низких степенях конверсии: при высоких степенях конверсии реакция отклоняется от первого порядка. Правда, в следующей работе [147] эти же авторы, проводя реакцию ЦТ ФИЦ в диглеме, показывают второй порядок по мономеру в присутствии того же типа катализатора. Кроме того, они установили, что скорость реакции в присутствии карбоксилата четвертичного аммониевого основания (продукт DABCO TMR) в этих условиях нелинейно зависит от концентрации катализатора и порядок реакции по катализатору близок к двум. По другим типам катализаторов порядок реакции равен единице [147]. Таким образом, были получены достаточно противоречивые данные. К сожалению, представленные в этих работах сведения по кинетике ЦТ ФИЦ получены при использовании в качестве катализаторов товарных продуктов фирм (DABCO TMR; APCI). Данные о их точной структуре и степени чистоты отсутствуют, что не позволяет проанализировать приведенные результаты с точки зрения влияния различных факторов.

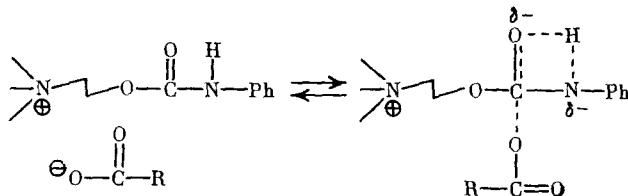
В работе [147] установлено, что тример ФИЦ не оказывает ускоряющего действия на кинетику ЦТ в присутствии исследованных катализаторов (в присутствии тримера скорость ЦТ даже несколько ниже). Авторы показали также, что в присутствии карбоксилата четвертичного аммониевого основания (DABCO TMR) скорость ЦТ ФИЦ снижается с повышением температуры. Поскольку сам катализатор не теряет активности после термостатирования при 323 К, они полагают, что этот эффект связан с деполимеризацией растущей цепи на стадиях, предшествующих ЦТ. Исследуя влияние структуры катализатора на скорость ЦТ ФИЦ, авторы [147] установили, что среди соединений данного типа катализаторы с первичными OH-группами являются более эффективными, чем катализаторы со вторичными OH-группами; последние же более эффективны, чем катализаторы с третичными OH-группами. Увеличение количества OH-групп в катализаторе, напротив, приводит к уменьшению скорости ЦТ ФИЦ. Установлено также, что с повышением основности

карбоксилат-аниона активность катализатора увеличивается, а добавление карбоновой кислоты к катализатору замедляет скорость ЦТ ФИЦ. Интерпретировать как-либо последний факт авторы не берутся.

При низкой концентрации или низкой активности катализатора индукционный период сохраняется. В случае замещенных бензоатов четвертичного аммония его продолжительность находится в обратнопропорциональной зависимости от основности карбоксилат-аниона. По мнению авторов работы [147], индукционный период обусловлен медленным образованием активированного катализатора в результате присоединения молекулы изоцианата к OH-группе и такой продукт обладает несколько большей каталитической активностью по сравнению с исходным катализатором в реакции ЦТ ФИЦ. Исследуя структуру продукта присоединения ФИЦ к N-(гидроксиэтилтриметил)-аммонийнитробензоату (в эквивалентном соотношении) методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, они наблюдали наличие полосы поглощения уретанового карбонила, отсутствие свободных NCO-групп и отсутствие смешанного ангидрида карбаминовой кислоты:

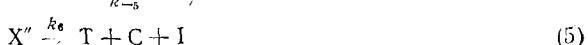
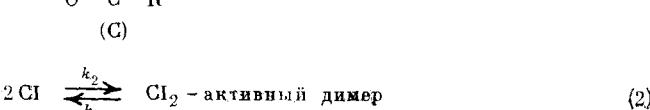
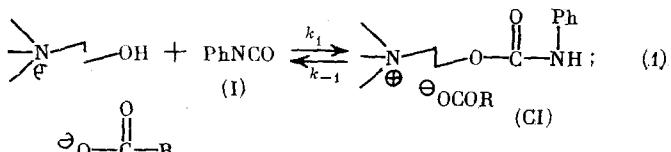


В то же время в спектрах ЯМР было обнаружено наличие очень «кислого» протона. На основании полученных результатов структура образующегося активированного изоцианатом катализатора изображается ими следующим образом:



Однако, пытаясь объяснить наблюдаемый второй порядок по катализатору, авторы считают далее, что этот продукт образует в стадии инициирования «очень активный димер», представляя следующую схему процесса ЦТ изоцианата в присутствии ROH (схема 6):

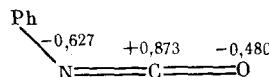
Схема 6



Представить природу такого димера достаточно трудно, о чем сообщили и сами авторы.

V. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КИНЕТИКИ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ И ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ МЕХАНИЗМАХ ПРОЦЕССА

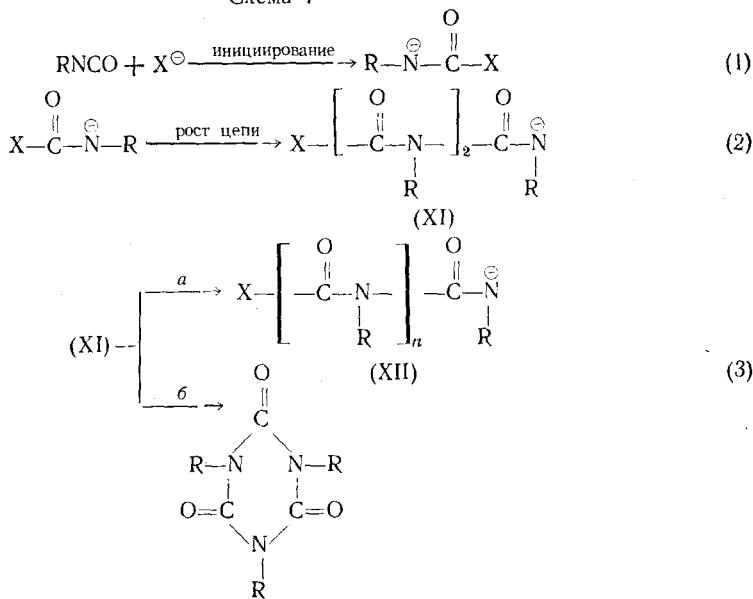
Изоцианаты относятся к классу ненасыщенных соединений с кумулированными двойными связями [237—240], что определяет их реакционную способность по отношению к различным соединениям, в том числе друг к другу. Электронная плотность в NCO-группе распределена так, что азот и кислород обладают электронодонорными, а углерод — акцепторными свойствами. Квантовохимические расчеты распределения электронной плотности в изоцианатах, выполненные методом ППДП/БУ с оптимизацией геометрии, качественно совпадающие с неэмпирическими расчетами [241], показывают, что атом азота несет на себе больший отрицательный заряд, чем атом кислорода:

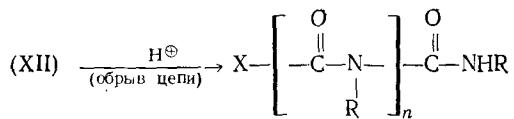


Исходя из приведенных в [242] значений энергии связей $C=O$ (635 кДж/моль) и $C=N$ (375 кДж/моль), можно полагать, что присоединение по $N=C$ -связи пойдет легче. Результаты исследований спектров ЭПР радикалов, образующихся при γ -облучении изоцианатов и их взаимодействии с активными атомами водорода, подтверждают это [243]. Все последующие работы, посвященные получению линейных гомополимеров изоцианатов [244—247], их сополимеров [64—71] и циклических тримеров свидетельствуют о преимущественном раскрытии $N=C$ -связи. Выяснению причин анионной полимеризации изоцианатов преимущественно по $N=C$ -связи посвящены работы [241, 248], в которых на основе квантовохимических расчетов показано, что в момент взаимодействия с нуклеофильными агентами происходит большая поляризация $N=C$ -связи (по сравнению с $C=O$), чем и объясняется ее высокая реакционная способность в таких процессах.

Впервые реакция ЦТ изоцианатов была рассмотрена как частный случай анионной гомополимеризации в работах [249, 250]. В присутствии типичных катализаторов анионной полимеризации (цианида натрия и др.), при температуре 173—253 К были получены с высоким выходом линейные полимеры полиамидной структуры ($M_M \sim 10^4$ — 10^5) и в качестве побочного продукта выделен тример. Авторами была предложена общая схема ступенчатого механизма полимеризации изоцианатов под действием анионов, в которой как частный случай представлена реакция циклотримеризации (схема 7):

Схема 7





a — низкая температура, низкая концентрация катализатора;

b — высокая температура, высокая концентрация катализатора.

Ионный характер полимеризации изоцианатов в настоящее время не вызывает сомнений [60]. Даже под действием γ -облучения (^{60}Co) процесс идет не по радикальному механизму [251]. Методом анионной электротренициируемой полимеризации получены циклические тримеры алифатических и ароматических изоцианатов [252—254]. Типичными признаками протекания реакции циклотримеризации изоцианатов по анионному механизму являются следующие. Реакционная способность изоцианатов при циклотримеризации зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей, смежных с NCO-группами: изоцианаты с акцепторными заместителями (ароматические), являются более реакционноспособными, чем изоцианаты с донорными заместителями (алифатические) [58, 60, 145]. В ряду замещенных фенилизоцианатов изоцианаты, содержащие акцепторные заместители в *пара*-положении, циклотримеризуются быстрее, чем незамещенный фенилизоцианат, а изоцианаты с электронодонорными заместителями в *пара*-положении, — медленнее [60, 95].

Высокое положительное значение константы Гамметта (ρ) для замещенных изоцианатов [59, 95] говорит о том, что заместители, принимающие электроны, увеличивают значение $k_{\text{кат}}$, т. е. в процесс активации вовлечен электрофильный углеродный центр изоцианатной группы. О том, что инициирование реакции циклотримеризации изоцианатов осуществляется путем воздействия нуклеофильных групп на электрофильный атом углерода изоцианата свидетельствуют также установленные недавно факты увеличения $k_{\text{кат}}$ в процессе циклотримеризации с увеличением нуклеофильности каталитического центра [60, 147, 205].

Как неоднократно отмечалось в процессе рассмотрения кинетики ЦТ изоцианатов в присутствии различного рода катализаторов, при достаточно низких концентрациях катализатора, исследуемая реакция во многих случаях имеет индукционный период, величина которого зависит от концентрации катализатора, сокатализатора, изоцианата, природы и полярности растворителя. Изучению причин, вызывающих индукционный период при ЦТ изоцианатов и связи этого момента с общим механизмом процесса, уделяется, по-видимому, недостаточное внимание. Исходя из анализа рассмотренных данных, можно полагать, что появление индукционного периода при ЦТ изоцианатов обусловлено медленным инициированием, с одной стороны, и возможностью действия ингибитора — с другой.

Известно [150, 255], что сильные кислоты (например, HCl) являются эффективными ингибиторами ЦТ изоцианатов при умеренных температурах. В то же время, возможность присутствия следов HCl в изоцианатах (которые практически всегда имеют место) в кинетических исследованиях, как правило, не учитывается. Это может служить причиной того, что при концентрациях ингибитора, соизмеримых с концентрацией катализатора, наблюдается иногда непропорциональная зависимость скорости ЦТ изоцианата от концентрации катализатора [132]. Следует отметить, однако, что в подавляющем большинстве экспериментов имеет место первый порядок реакции по катализатору [60, 62, 74, 94, 118, 125, 128, 136, 137, 144, 150, 168, 172].

При проведении реакции ЦТ изоцианатов в сильно полярных средах (ДМФА, ДМСО) индукционный период, как правило, не наблюдается, что свидетельствует об увеличении скорости инициирования в такого рода растворителях. Исследование зависимости скорости ЦТ изоцианатов от диэлектрической постоянной среды [60] показывает соответствие с уравнением Кирквуда [256]. Это говорит о том, что образующийся в

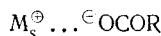
результате инициирования активный центр полимеризации имеет более высокое разделение зарядов, чем исходные реагенты. С другой стороны, показано, что скорость ЦТ изоцианатов не может быть однозначно определена такими характеристиками растворителя, как диэлектрическая проницаемость и дипольный момент [60, 136]. Большое влияние оказывают при этом также электронодонорная способность растворителя и специфическая сольватация реагентов растворителем [60, 128, 168].

По основному мономеру в различных экспериментах наблюдались порядки реакции ЦТ изоцианатов от нулевого [137] до второго [60, 147, 150] и выше [155—158] в зависимости от типа применяемого катализатора, растворителя и т. д. В большинстве случаев кинетические кривые исследуемой реакции подчиняются формальному кинетическому уравнению первого порядка [62, 74, 94, 136, 150, 168, 172].

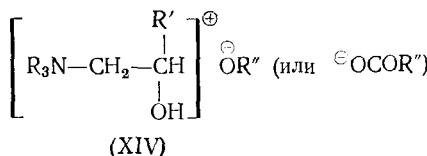
В неполярных и практически несольватирующих растворителях (бензол, хлорбензол), где инициирование является медленной, лимитирующей скорость основной реакции, стадией, наблюдается, преимущественно, первый временной порядок реакции ЦТ изоцианатов по мономеру и второй — концентрационный [150, 163, 168]. Указанные закономерности, а также тот факт, что по окончании индукционного периода реакция начинается со скоростью близкой к максимальной, свидетельствуют, по-видимому, о том, что в результате инициирования, включающего в себя взаимодействие катализатора с изоцианатом, образуется инициатор, значительно более активный, чем исходный катализатор, отличающийся высокой полярностью.

В принципе, если рассмотреть наиболее эффективные катализаторы ЦТ изоцианатов, или КС, рекомендуемые в настоящее время для практического использования, легко заметить, что все они представляют собой ионные пары с разделенными зарядами, в которых катион в достаточной степени локализован:

1. Системы карбоксилат (алкоголят) щелочного металла/простой олигоефир, представляющие собой сольватно-разделенные ионные пары [44, 168]:

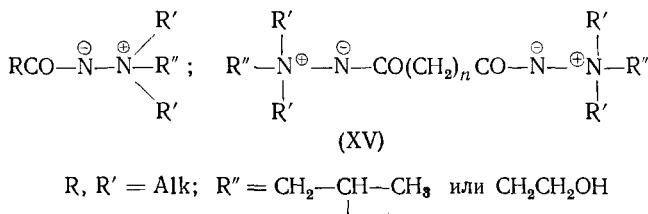


2. Производные четвертичного аммония, получаемые из третичных аминов, окисей алкиленов и ПД (вода, спирты, фенолы, карбоновые кислоты) [147, 150, 163, 168, 205]:



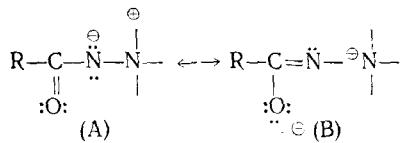
Анализ структуры соединений типа (XIV), выполненный с помощью квантовохимических расчетов [201, 257], показал, что анион в таких соединениях обладает значительной свободой миграции.

3. Аминимиды [173—175]:

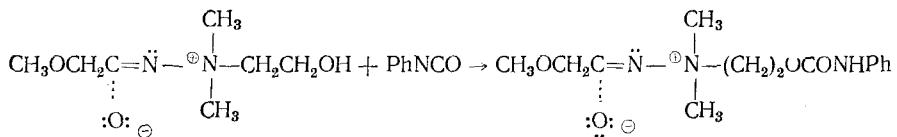


Наиболее активными являются при этом производные с первичными OH-группами. Ациламинимиды представляют собой цвиттер-ионы, имею-

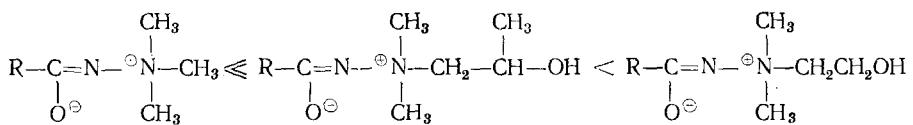
щие следующую резонансную структуру [173]



На основании данных ИК-спектроскопии предпочтение отдается структуре (B). Авторы показали, что при взаимодействии диметил-2-гидроксиэтиламин-метоксиацетимида с ФИЦ в ацетонитриле образуется карбамат:

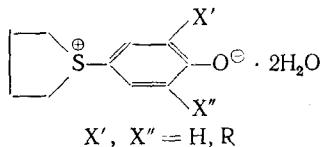


Образованием карбамата, который, по мнению авторов, способствует индуцированной поляризации изоцианата за счет образования водородной связи, они и объясняют более высокую каталитическую активность гидроксилсодержащих ациламинимидов по сравнению с алкилзамещенными производными:



К сожалению, в работе [173] не приводятся экспериментальные кинетические данные, что не позволяет судить об основных кинетических закономерностях реакции ЦТ изоцианатов в присутствии такого рода катализаторов.

4. Сульфониевые цвиттер-ионы [159, 160]:



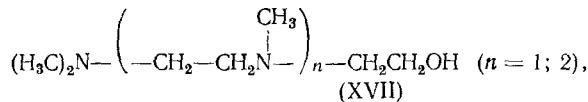
По данным [160], реакция ЦТ ФИЦ в ацетонитриле в присутствии такого катализатора имеет первый порядок по катализатору и второй — по мономеру. При 298 К в присутствии этого катализатора с количественным выходом получается циклический тример; при 248 К образуется 93% тримера и 7% линейного полимера, а при 233 К — 64% тримера и 36% линейного полимера. Важным фактором, определяющим активность катализатора в ЦТ изоцианатов, является нуклеофильность аниона. С увеличением электронной плотности на кислороде циклических сульфониевых цвиттер-ионов каталитическая константа скорости ЦТ увеличивается. Аналогичные результаты наблюдали авторы [147] при ЦТ ФИЦ в присутствии карбоксилатов четвертичного аммония в качестве катализаторов. В то же время, авторы работы [60] показали, что наличие объемистых заместителей в анионе у катализаторов типа MOR не оказывает существенного влияния на скорость ЦТ ФИЦ.

Отмеченное выше и ряд других особенностей, наблюдавшихся в процессе изучения кинетики ЦТ изоцианатов, послужили причиной того, что к настоящему моменту нет четких представлений относительно механизма этого процесса, несмотря на довольно большое количество экспериментальных данных. Вообще говоря, все предлагаемые в этом направлении гипотезы сводятся к тому, что рассматриваются два основных механизма процесса: механизм внедрения (или «вставных реакций») по связям M—X, где X=O, N, S, [61, 155, 203]; N—H — [84, 87]; механизм присоединения по аниону [41, 86, 94, 136, 168, 258].

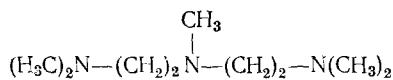
Предложен также механизм матричной полимеризации ЦТ изоцианатов [155—158].

При использовании катализаторов ионного типа, представляющих собой, как правило, ионные пары различной степени диссоциации [128, 147, 168, 205] или цвиттер-ионы [159, 160, 173], применительно к ЦТ изоцианатов (протекающей обычно при умеренных или повышенных температурах), вероятно, следует говорить о полимеризации на разделенных ионных парах. Для реализации процесса с участием свободных анионов последние в этих условиях должны быть стабилизированы [41, 215]. Разделение зарядов в исходных катализаторах ЦТ изоцианатов (типа (XIII) — (XVI)) является, по-видимому, необходимым, но недостаточным условием осуществления эффективного катализа путем атаки на карбонил NCO-группы. Необходима дополнительная активация реагентов, например, поляризации мономера и катализатора за счет использования высокополяризных растворителей или сильных сольватирующих агентов, способствующая взаимодействию катализатора с изоцианатом на стадии инцирования.

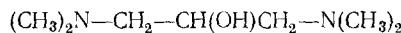
Исследуя ЦТ ФИЦ в ДМФА в присутствии этоксида натрия (NaOC_2H_5) авторы работ [141—143] установили, что в присутствии карbamатов скорость реакции увеличивается пропорционально их концентрации. Наблюдаемый сокаталитический эффект уретана они объясняют поляризацией NCO-групп (также как и для гидроксилсодержащих ацилидов). Ими показано также, что в присутствии карbamатов в исследуемых условиях величина ρ для циклополимеризации изоцианатов снижается. Авторы полагают, что поляризация NCO-групп при этом происходит в такой степени, что индуктивное влияние заместителей в ароматическом кольце изоцианата является менее значительным. В работе [259] не обнаружено, однако, координационного взаимодействия между изоцианатом и уретаном. С сокаталитическим действием карbamатных групп связывают также зависимость каталитической активности гидроксилсодержащих карбоксилатов четвертичного аммония при катализе ЦТ изоцианатов [147, 205]. Этим же эффектом авторы работы [172] объясняют обнаруженную недавно каталитическую активность по отношению к ЦТ изоцианатов ряда третичных аминов структуры:



основываясь на том факте, что амины типа:

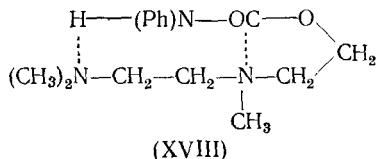


неэффективны в этих условиях. При этом было показано, однако, что диметилэтаноламин также неэффективен, равно как и амины типа



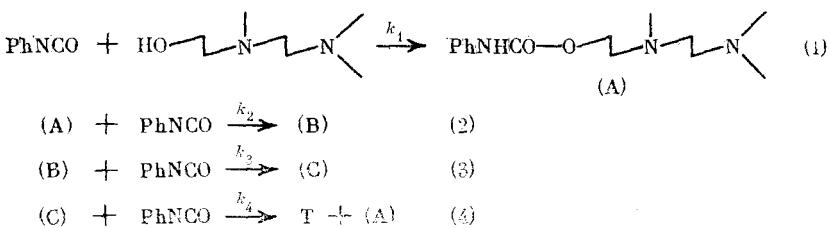
Установлено также, что реакция ЦТ изоцианатов в присутствии такого рода катализаторов в толуоле имеет первый порядок по катализатору и мономеру, характеризуется наличием индукционного периода, величина которого обратно пропорциональна концентрации катализатора. Катализаторы с первичными OH-группами значительно более активны, чем катализаторы с вторичными гидроксилами; увеличение количества заместителей с OH-группами при одном азоте замедляет ЦТ изоцианата (аналогично тому, как это имело место для карбоксилатов четвертичного аммония) [147]. В присутствии спирта образование уретана при наличии указанных катализаторов всегда предшествует ЦТ, причем в условиях небольшого избытка изоцианатов (2 : 1) образуется затем аллофанат и только при дальнейшем увеличении избытка изоцианата наблюдается ЦТ. Авторы работы [172] выделили и охарактеризова-

ли с помощью ИК-спектров продукт присоединения триметиламиноэтилэтаноламина к ФИЦ, приписав ему следующую структуру:



Исходя из того, что реакция уретанообразования в присутствии катализаторов типа (XVII) имеет первый порядок по спирту и практически не зависит от концентрации изоцианата, они считают, что в присутствии ROH образующийся быстро комплекс (XVIII) взаимодействует со спиртом с выделением уретана и регенерацией катализатора. Такое взаимодействие, однако, довольно трудно представить. Кажется более вероятным, что спирт в этих условиях, конкурируя с уретаном в процессе комплексообразования с амином, образует каталитический комплекс $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{R}'\text{OH}$ (в соответствии с общим механизмом катализа реакции уретанообразования третичными аминами [260]), который затем сравнительно быстро взаимодействует с изоцианатом с образованием уретана. Реакцию образования тримера авторы данной работы рассматривают как последовательное присоединение изоцианата по связям N—H в комплексе (XVIII) (схема 8):

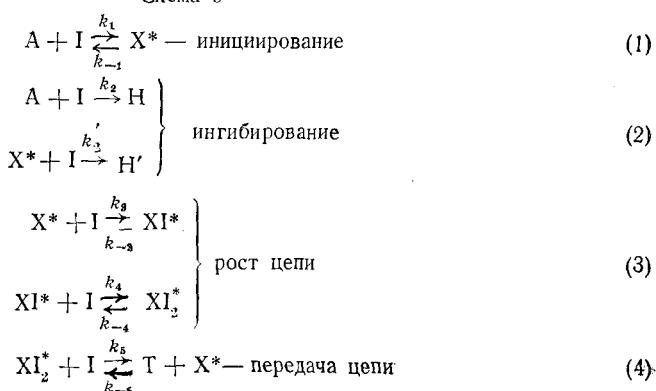
Схема 8



С учетом того, что продукт (A) образуется очень быстро, такая схема не может, однако, объяснить наличие индукционного периода при ЦТ с последующей высокой скоростью процесса. В этой связи сами авторы, отмечая, что природа индукционного периода неизвестна, высказывают противоречащее схеме 8 суждение о том, что причиной индукционного периода может быть медленное образование «сингергического промежуточного комплекса». Допускается также возможность ингибирования реакции ЦТ медленно реагирующими примесями.

С точки зрения более полного объяснения большинства из наблюдаемых и описанных здесь особенностей кинетики ЦТ изоцианатов в присутствии основных катализаторов, по-видимому, более благоприятной является схема, предложенная в работах [60, 163, 168], которую можно представить в общем виде (с учетом возможного ингибирования) следующим образом (схема 9):

Схема 9





И — ингибитор; Н, Н' — неактивные соединения

Без учета действия ингибитора, применительно к условиям квазистационарного процесса, когда:

$$k_1 > k_{-1}; k_{-3} \ll k_3 \approx k_4 \gg k_1; k_5 \gg k_6 \approx k_7,$$

$$[\text{A}_0] = [\text{A}] + [\text{X}^*] + [\text{XI}^*] + [\text{XI}_2^*]$$

эта схема описывается уравнениями:

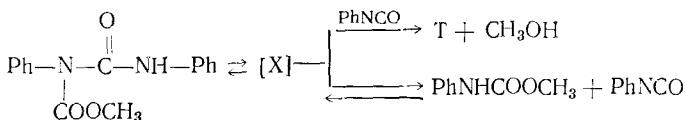
$$\frac{dI}{dt} = k_{\text{кат}} \frac{[\text{A}_0][\text{I}]^2}{1 + B[\text{I}]}; \quad B = \text{const}$$

$$\frac{[\text{I}_0] - [\text{I}]}{[\text{I}][\text{I}_0]} + B \ln \left[\frac{\text{I}_0}{\text{I}} \right] = k_{\text{кат}} [\text{A}_0] \cdot t = k_{\text{эксп}} \cdot t$$

По данным исследования [60] экспериментальные результаты хорошо согласуются с последним уравнением. Схема 9 включает в себя, в принципе, две кинетических цепи: с регенерацией инициатора (X^*) и с регенерацией исходного катализатора (А). Можно предположить, что преимущественная реализация одной из них (в зависимости от условий проведения реакции, типа катализатора) и связанные с этим изменения в соотношениях величин констант отдельных стадий процесса, и приводят к различиям в наблюдаемых закономерностях реакции ЦТ изоцианатов (различный порядок реакции по мономеру, наличие или отсутствие индукционного периода и пр.). В том случае, когда скорость обрыва может увеличиваться в процессе реакции (например, за счет увеличения концентрации активных примесей, повышения температуры), в соответствии с такой схемой должно наблюдаться замедление реакции и соответственно повышение порядка реакции по мономеру (от первого до второго). Некоторые кинетические данные указывают на такого рода факты при ЦТ изоцианатов [147]. Остается, однако, неясным вопрос о структуре инициатора и взаимодействиях, приводящих к его образованию.

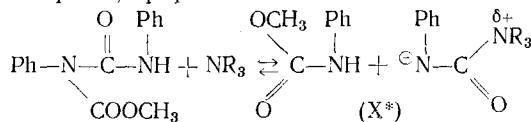
При рассмотрении кинетических данных по изучению ЦТ изоцианатов обращает на себя внимание тот факт, что во многих случаях эта реакция ускоряется в присутствии протонодонорных соединений (спирты, уретаны, гидроксилсодержащие катализаторы) [84, 141—143, 147, 172, 173, 205], даже если используются высокоосновные катализаторы. В присутствии третичных аминов (ТЭДА) при умеренных температурах ЦТ изоцианатов имеет место только при наличии в системе спирта или уретана или аллофаната [137, 171]. Другой особенностью, которую наблюдали некоторые исследователи, были факты, указывающие на то, что реакцией, предшествующей ЦТ [84, 172] или сопряженной с нею [137, 171], является реакция образования — диссоциации аллофаната.

В работах [137, 171] показано, что в присутствии 2-метил-ТЭДА цикломеризации ФИЦ в хлорбензоле не наблюдалось при 353 К в течение 2—3 ч; при введении же в эту систему метил- α - γ -дифенилаллофана (МДА) ФИЦ тримеризовался с высокой скоростью. Было показано также, что в присутствии 2-метил-ТЭДА и МДА циклотримеризация ФИЦ начинается с индукционным периодом, величина которого обратно пропорциональна концентрации МДА и незначительно зависит от концентрации изоцианата. Скорость основной реакции в этих условиях пропорциональна концентрациям катализатора и МДА и не зависит от концентрации мономера. Установлено при этом, что в системе имеют место две сопряженные реакции: диссоциация аллофаната и ЦТ с общим индукционным периодом, природу которого авторы объясняют действием ингибитора на промежуточное соединение (Х), образующееся из аллофаната:



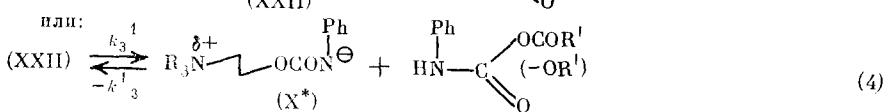
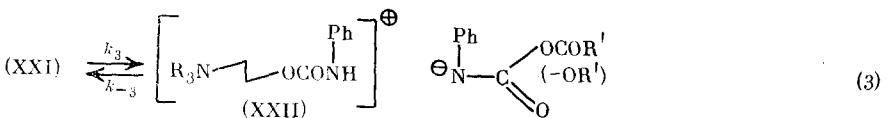
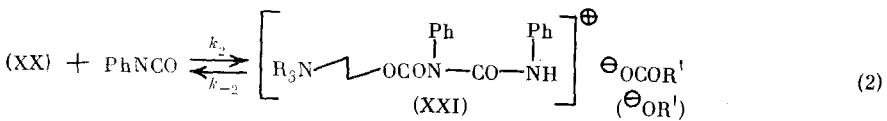
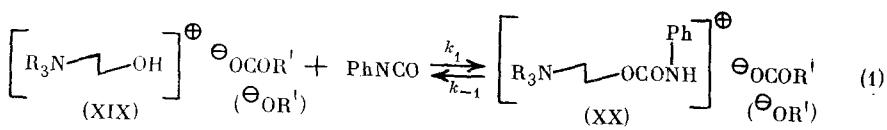
Действие ингибитора именно на продукт (X) обусловлено, по их мнению, тем фактом, что индукционный период сохраняется даже при значительном содержании МДА, заведомо превышающем возможное содержание ингибитора.

С другой стороны, можно допустить, что образование активных центров полимеризации (X^*) в такого рода системах сопряжено с актом диссоциации аллофаната через взаимодействие катализатора с его активной (возможно, таутомерной) формой:



Поскольку эта стадия является, по-видимому, чрезвычайно медленной (с учетом обратимости процесса), и лимитирующей скорость ЦТ изоцианата, последняя практически не зависит от концентрации изоцианата, но должна быть пропорциональна концентрациям МДА и катализатора. Возможность же действия ингибитора на активные центры, равно как и на исходный катализатор, нельзя исключать и в этом случае. Появление активных центров полимеризации типа (X^*) может приводить к ЦТ изоцианата с большой скоростью, что и наблюдается по окончании индукционного периода реакции. С позиции возможного участия аллофаната в акте инициирования ЦТ изоцианатов (путем взаимодействия его активной формы с катализатором) могут быть объяснены, по-видимому, и другие случаи влияния гидроксилсодержащих агентов (или уретанов) на кинетику этой реакции. Можно предположить, что в присутствии гидроксилсодержащих карбоксилатов (алкоголятов) четвертичного аммония в процессе инициирования имеют место следующие взаимодействия (схема 10):

Схема 10

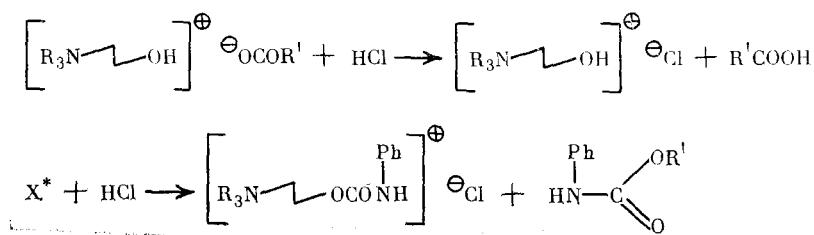


При этом стадии (2) и (3) могут включать в себя дополнительные превращения.

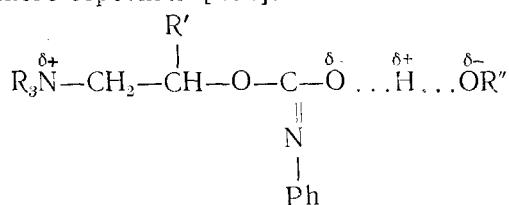
На разделенной ионной паре (XXII), обладающей более высокой полярностью по сравнению с исходным катализатором, или биполярном анионе (X^*) процесс ЦТ начинается с высокой скоростью в соответствии со стадиями (3) и (4) (схема 9). Обрыв цепи может быть обусловлен при этом регенерацией продуктов типа (XIX) или (XX) на стадии циклизации, а также ингибированием активных центров примесями.

С повышением температуры вероятность такого обрыва увеличивается, что может привести к снижению скорости ЦТ изоцианатов [132]. Смещение равновесия на стадиях (2) и (3) (схема 10) влево также должно приводить к уменьшению скорости основного процесса.

Исходя из схемы 10, можно объяснить также понижение активности катализаторов такого рода с заменой первичных гидроксильных групп на вторичные и с увеличением количества OH-содержащих заместителей. Добавление карбоновых кислот к таким системам должно приводить к образованию ассоциатов с анионом [261] и соответственно снижению активности катализатора. Сильные кислоты (HCl) могут, по-видимому, переводить в неактивную форму как исходный катализатор, так и продукты типа (X^*), ингибируя тем самым реакцию ЦТ изоцианата:



С точки зрения аналогичных представлений можно объяснить катализическую активность в реакции ЦТ изоцианатов ряда гидроксилсодержащих аминов [172], ациламинимидов [173], а также действие карbamатов как сокатализаторов при проведении ЦТ изоцианатов в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ [141—143]. Установленная недавно [8] возможность диссоциации уретана в присутствии продуктов типа (III) также является предпосылкой к образованию инициаторов типа (X^*) в системах, содержащих уретан (аллофанат) и сильное основание. Не исключено, что образование такого рода продуктов имеет место и в процессе превращений, связанных с возможным взаимодействием тримера изоцианата с эпоксидом в присутствии катализаторов (сильных оснований) или продуктом присоединения эпоксида к катализатору (типа (III)—(V)), приводящих в итоге к образованию оксазолидонов [202] или продуктов предположительного строения [262]:



Рассмотрение приведенных особенностей кинетики и предполагаемого механизма реакции ЦТ изоцианатов с позиций конформационных представлений [263] имеет, несомненно, большой интерес.

Представленные в настоящем обзоре материалы свидетельствуют о большом многообразии катализаторов и КС, используемых в процессе ЦТ изоцианатов, а также о наличии различных точек зрения относительно механизма этой реакции. Анализ имеющихся по этому вопросу сведений позволил установить, что наиболее эффективные катализаторы ЦТ изоцианатов представляют собой ионные пары с разделенными зарядами, в которых активным центром служит анион, а противоион в достаточной степени локализован.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sandler S. N. J. Appl. Pol. Sci., 1967, v. 11, p. 811.
2. Cinnamorj S., Freireich S., Zilkha A. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 147.
3. Hakman N., Marom G. Ibid., 1978, v. 14, p. 675.

4. Чередникова Е. Г., Майба О. В., Давыдов Е. Я. Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 1, с. 5.
5. Чередникова Е. Г., Тигер Р. П., Ямский В. А., Энтелис С. Г. Там же, 1979, № 5, с. 5.
6. Андреев В. Н., Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Коган Ф. С., Шипкова Е. Н. Высокомолек. соед., Кратк. сообщ., 1970, т. 12Б, с. 656.
7. Коган Ф. С., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н. Каучук и резина, 1971, № 4, с. 3.
8. Раппопорт Л. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1983.
9. Постникова В. А., Благонравова А. А. Лакокрасочн. матер. и их применение. 1972, № 3, с. 15.
10. Moss E. K., Skinner D. L. J. Cell. Plast., 1977, v. 13, pp. 276, 399.
11. Ball G. W., Haggis G. A., Hurd R., Wood J. F. Ibid, 1968, v. 4, p. 248.
12. Frisch K. C., Patel K. J., Marsh R. D. Ibid., 1970, v. 6, p. 208.
13. Sheridan J. E., Heines Ch. A. Ibid., 1971, v. 7, p. 135.
14. Einhorn J. W., Seader J. D., Drake W. O. Polymer Eng. Sci., 1972, v. 12, p. 167.
15. Ashida K., Frisch K. C. J. Cell. Plast., 1972, v. 8, p. 160.
16. Ashida K., Frisch K. C. Ibid., 1972, v. 8, p. 194.
17. Frisch K. C., Reegen S. L. Advances in Urethane Science and Technology, Westport, 1974, v. 3, p. 165.
18. Shitinkina A. K., Malotki P. V. Plaste und Kautschuk, 1976, B. 23, S. 546.
19. Kresta I. E., Frisch K. C. J. Cell. Plast., 1975, v. 11, p. 68.
20. Cear S., Feltzin J., Baldino J. P. Ibid., 1977, v. 13, p. 21.
21. Baumann G. E., Dietrich W. Ibid., 1981, v. 17, p. 144.
22. Ulrich H. Ibid., 1981, v. 17, p. 31.
23. Gluck D. G., Hagan J. R., Hipchen D. E. Ibid., 1980, v. 16, p. 159.
24. Brownbill D. Mod. Plast. Int., 1980, v. 10, p. 22.
25. Frisch K. C., Reegen S. L. Advances in Urethane Science and Technology, Westport, 1978 v. 5, p. 13.
26. Селиверстов П. И., Житинкина А. К., Толстых Н. А., Шамов И. В., Тараканов О. Г. Пласт. массы, 1973, № 9, с. 49.
27. Житинкина А. К., Толстых Н. А., Турецкий Л. В. Там же, 1974, № 3, с. 20.
28. Житинкина А. К., Дементьев А. Г., Толстых Н. А., Тараканов О. Г. Там же, 1974, № 5, с. 50.
29. Шибанова Н. А., Житинкина А. К., Дементьев А. Г., Кузьмина О. Н. Там же, 1979, № 8, с. 34.
30. Житинкина А. К., Толстых Т. Ф., Окунева А. Г., Кузьмина О. Н., Гаршина О. П. Там же, 1979, № 8, с. 36.
31. Пат. Яп. 53-34210 (1978); РЖХим, 1979, 18C372.
32. Пат. США 4124573 (1978); РЖХим, 1979, 2T588.
33. Moss E. K., Skinner D. L. J. Cell. Plast., 1978, v. 14, p. 143, 208.
34. Пат. Яп. 52-21037 (1977); РЖХим, 1978, 3T285.
35. Пат. США 4323658 (1982); РЖХим, 1983, 4T331.
36. Sayigh A. A. R. Polym. News, 1976, v. 2, p. 3.
37. Mouton D. Rev. gen. caoutch. et plast., 1978, B. 55, S. 87.
38. Raymore H. E., Lockwoote R. I., Ulrich H. J. Cell. Plast., 1978, v. 14, p. 332.
39. Skowronski M. I., and Deleon A. Ibid.; 1979, v. 15, p. 152, 162.
40. Plastverarbeiter, Speyer, 1981, B. 32, S. 688.
41. Frisch K. C., Reegen S. L. Advances in Urethane Science and Technology, Westport, 1974, v. 3, p. 141.
42. Raymore H. E. Jr., Carleton P. S., Kolakowski R. A., Sayigh A. A. R. J. Cell. Plast., 1975, v. 11, p. 328, 349.
43. Берлин А. А., Житинкина А. К. В кн.: Пеноматериалы на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1978, с. 110.
44. Denisow A., Shitinkina A., Appenrot H. Vortrage zum 111 Intern. Polyurethane Symp., Leipzig, 1981, S. 157.
45. Житинкина А. К., Шибанова Н. А., Толстых Т. Ф. Авт. свид. СССР 366728 (1969); Бюл. изобр. 1979, № 1, с. 263.
46. Житинкина А. К., Толстых Н. А., Китаева Л. Г., Иващевский В. Б., Толстых Т. Ф. Авт. свид. СССР 472558 (1974); Бюл. изобр. 1979, № 34, с. 254.
47. Пат. Австралии 342869 (1978); РЖХим, 1978, 24T201.
48. Пат. США 4026837 (1977), РЖХим, 1978, 8T355.
49. Пат. США 4212917 (1980); РЖХим, 1981, 2T26.
50. Behrendt G., Joel D. Plast. und Kautsch., 1976, B. 23, S. 177.
51. Lüdke H. Kunststoffe, 1977, B. 67, S. 680.
52. Upjohn Co. CPR Div., Desing News, 2.6.78,12 Plast. Eng., 1978, v. 34, p. 45.
53. Celotex Corp., USA, Europ. Plast. News, 1979, v. 3, p. 4.
54. Hofmann A. W. Ber., 1871, B. 4, S. 246.
55. Hofmann A. W. Ibid., 1870, B. 3, S. 264, 765.
56. Hofmann A. W. Ibid., 1885, B. 18, S. 764.
57. Reegen S. L., Frisch K. C. Advances in Urethane Science and Technology, Stamford, 1971, v. 1, p. 1.
58. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1672.
59. Nawata T., Kresta I. E., Frisch K. C. J. Cell. Plast., 1975, v. 11, p. 267.
60. Kresta I. E., Hsieh H. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1980, v. 21, p. 126.

61. Thiele L. *Acta Polymerica*, 1979, Heft 6, S. 323.
62. Постникова В. А., Спирин Ю. Л. В кн.: Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений. Киев Наукова думка, 1975, с. 58.
63. Фаркас А., Миллс Г. В кн.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965, с. 281.
64. Hashimoto K., Sumitomo H. J. Pol. Sci., 1971, A1, v. 9, p. 101, 1747.
65. Гетманчук Ю. П., Спирин Ю. Л., Дрягилова Р. И. Докл. АН СССР, 1965, с. 171, 1105.
66. Спирин Ю. Л., Гетманчук О. П., Дрягилова Р. И. Высокомолек. соед., 1968, т. 10Б, с. 378.
67. Raes M. G., Karabinos J. V. Dietrich M. J. J. Pol. Sci., 1968, v. 6, p. 1067.
68. Godfrey R. A., Miller G. W. Ibid., 1969, A1, v. 7, p. 2387.
69. Furukawa J., Yamashita S., Maruhashi M. *Makromol. Chem.*, 1965, B, 85, S. 80.
70. Harada K., Furukawa J., Yamashita S. Ibid., 1970, B, 131, S. 185.
71. Harada K., Deguchi A., Furukawa J., Yamashita S. Ibid., 1970, B, 132, S. 281.
72. Белоновская Г. П., Андреанова Л. С., Чернова Ж. Д., Коротнева Л. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 615.
73. Белоновская Г. П., Чернова Ж. Д., Андреанова Л. С., Погоцкая Г. А., Коротнева Л. А. Международн. симп. по макромол. химии, Ташкент, Тезисы, кратк. сообщ., М.: Наука, 1978, т. 2, с. 142.
74. Петров Г. Н., Pannonport L. Я., Коган Ф. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 828.
75. Meith-Cohn O., Thorpe D., Twitchett H. J. Chem. Soc., 1970, № 1, p. 132.
76. Kashiwagi T., Hidai M., Uchida I., Misono A. J. Pol. Sci., 1970, B8, p. 173.
77. Herbstman S. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1258.
78. Arnold R. G., Nelson J. A., Verbane J. J. Chem. Rev., 1957, v. 57, p. 1.
79. Davis H. *Makromol. Chem.*, 1963, B, 66, S. 196.
80. Davis H. Ibid., 1964, B, 77, S. 185.
81. Farland J. W. Mc., Green D., Hubble W. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 702.
82. Britain J. W., Gemeinhardt P. G. J. Appl. Pol. Sci., 1960, v. 4, p. 207; 1962, v. 6, p. 47.
83. Kogon I. C. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 83, 438; 1961, v. 26, p. 3004.
84. Kogon I. C. J. Amer. Chem. Soc. 1956, v. 78, p. 4911.
85. Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3938.
86. Joel D., Behrendt G. Plast und Kautschuk, 1976, B, 23, S. 162.
87. Saunders J. H. *Rubber Chem. and Technol.*, 1959, v. 32, p. 337.
88. Jones J. E., Savill N. G. J. Chem. Soc., 1957, p. 4392.
89. Dyer E., Read R. F. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4677.
90. Tuzuki R., Ichikawa K., Kase M. Ibid., 1960, v. 25, p. 1009.
91. Tuzuki R., Ichikawa K., Kase M. Ibid., 1961, v. 26, p. 1808.
92. Beitchman B. D. *Rubber Age*, 1966, v. 98, p. 65.
93. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Ларина Л. Ф. Авт. свид. СССР 619490 (1976); РЖХим, 1979, 5C326.
94. Beitchman B. D. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev., 1966, v. 3, p. 35.
95. Nicholas L., Gmitter G. T. J. Cell. Plast., 1965, v. 1, p. 85.
96. Жарков В. В., Бахитов М. И., Кузнецов Е. В. В сб.: Химия и практическое применение кремний- и фосфорсодержащих соединений. Л., 1977, с. 55.
97. Бахитов М. И., Кузнецов Е. В., Зайнутдинова Л. Ш. Высокомолек. соед. Кратк. сообщ., 1980, т. 22Б, с. 768.
98. Юхнович Д. М., Бахитов М. И., Кузнецов Е. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, с. 1249.
99. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Шон чан Тхань, Емельянова Л. К. Синтез и исследование пленкообразующих веществ и пигментов, Ярославль, 1979, № 4, с. 3.
100. Николаев В. Н., Кольцов Н. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1980, № 2, с. 219.
101. Голов В. Г., Бахитов М. И., Кузнецов Л. В. Тр. Гос. научно-иссл. и проектн. ин-та азотной пром-ти и продуктов орг. синтеза, 1976, № 42, с. 92.
102. Бахитов М. И., Голов В. Г., Родионова О. А. В сб.: Химия и технология элементо-орг. соед. и полимеров. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1976, вып. 5, с. 59.
103. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Ногтева С. И. Деп. рукопись, ВИНИТИ, М., 1979, № 265-80.
104. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. А., Гаврилова И. А. Лакокр. матер. и их примен., 1974, № 3, с. 4; 1978, № 6, с. 6.
105. Алексина О. П., Бахитов М. И. В сб.: Химия и технология элементоорг. соед. и полимеров. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1977, вып. 6, с. 23.
106. Давыдов Е. Я., Чередникова Е. Г., Мозолева А. П., Уваров А. В., Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Ямский В. А. Лакокрасочн. матер. и их примен., 1979, № 6, с. 32.
107. Постникова В. А., Чередникова Е. Г. Там же, 1978, № 3, с. 66.
108. Постникова В. А., Благонравова А. А., Драбкина Е. С., Ямский В. А., Некрасова А. Н., Новикова Е. А. Там же, 1973, № 5, с. 14.
109. Постникова В. А., Спорыхина В. С. Там же, 1973, № 5, с. 92.
110. Ellrey E. E., Mack C. H. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1600.
111. Newman W. P., Kulein K. *Angew. Chem.*, 1965, v. 77, p. 808.
112. Iton K., Matsuzaki K., Ishii Y. J. Amer. Chem. Soc., 1968, p. 2709.
113. Noltes J. G., Boersma J. J. Org. Chem., 1967, v. 7, p. 6.
114. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова И. Р., Агаджанян И. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1343.
115. Панкратов В. А., Ларина Л. Ф., Коршак В. В., Виноградова С. В. Там же, 1980, т. 22А, с. 1663.

116. Виноградова С. В., Панкратов В. А. Там же, 1981, т. 23А, с. 1238.
117. Панкратов В. А., Ладовская А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В. Там же, 1979, т. 21А, с. 1014.
118. Чередникова Е. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: ГИПИ ЛКП, 1982.
119. Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 926.
120. Тигер Р. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1980.
121. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 149.
122. Саундерс Дж., Фриши К. Химия полиуретанов, М.: Химия, 1968.
123. Олок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, М.: Мир, 1970.
124. Лепена А., Састре Р. Rev. Plast. Mod., 1972, v. 23, p. 573.
125. Постникова В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Киев: ИХВС, АН УССР, 1974.
126. Wohrle Adv. Polym. Sci., 1972, 10, p. 36.
127. Frisch K. C., Rumaо L. P. J. Macromol. Sci., 1970, C5, p. 103.
128. Денисов А. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Дзержинск: НИХП, 1978.
129. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 148.
130. Bailey J. R., McPherson A. T. J. Amer. Chem. Soc., 1917, v. 39, p. 1322.
131. Iwakura J., Uno K., Kobayash N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 39, p. 255.
132. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, с. 544.
133. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. Там же, 1977, т. 20, с. 689.
134. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. А. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1973, вып. 74, с. 92.
135. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. А., Гаврилова И. А. Там же, 1974, вып. 80, с. 79.
136. Оносова Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им Д. И. Менделеева, 1974.
137. Бахитов М. И., Жарков В. В., Корзюк Э. М., Кузнецов Е. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 1099.
138. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Козлова Е. А. В сб.: Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1976, с. 13, р. 185.
139. Saunders J. H., Hardy E. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5439.
140. Бахитов М. И., Зайнулдинова Л. М., Кузнецов Е. В., Клигман Ф. Л. В сб.: Синтез полиуретанов, Киев, 1981, с. 114.
141. Kresta I. E., Hsieh K. H. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 2779.
142. Kresta I. E., Hsieh K. H. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 488.
143. Kresta I. E., Hsieh K. H. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 793.
144. Bukac Z., Nechaev A. and Sebenda I. Collection Czechoslovak Chem. Commun., 1982, v. 47, 8, p. 249.
145. Dabi S., Zilkha A. Europ. Pol. J., 1980, v. 16, p. 95.
146. Dabi S., Zilkha A. Ibid., 1980, v. 16, p. 827.
147. Bechera I. S. J. Cell. Plast., 1979, v. 15, p. 321.
148. Пат. США 3817939 (1974); РЖХим, 1975, 11C458.
149. Пат. Голландии 7403748 (1977); РЖХим, 1978, 282.
150. Шибанова Н. А., Житинкина А. К., Турецкий Л. В., Варенцова Н. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 2408.
151. Wakechima J., Suzuki H., Kijima I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 1069.
152. Wakechima J., Kijima I. Ibid., 1975, v. 48, p. 953.
153. Itou K., Matsuzaki K. J. Chem. Soc., 1968, p. 2709.
154. Dabi S., Zilkha A. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 471.
155. Тигер Р. П., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 419.
156. Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Бадаева И. Г., Энтелис С. Г. Там же, 1977, т. 19А, с. 595.
157. Тигер Р. П., Бадаева И. Г. Междунар. симп. по макромол. химии, Ташкент, Тез. кратк. сообщ., М.: Наука, 1979, т. 2, с. 163.
158. Энтелис С. Г., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Тигер Р. П. В кн.: Проблемы химической кинетики, М.: Наука, 1979, с. 149.
159. Kresta I. E., Shen C. S., Polym. Bull., 1979, v. 1, p. 325.
160. Kresta I. E., Shen C. S., Frish K. C. Makromol. Chem., 1977, B. 178, S. 2495.
161. Медведь З. Н., Старикова Н. А., Житинкина А. К., Тараканов О. Г., Толстых Н. А. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров, Киев: Наукова Думка, 1976, № 18, с. 39.
162. Житинкина А. К., Китаева Л. Г., Толстых Н. А., Медведь З. Н., Тараканов О. Г. Там же, 1976, № 18, с. 43.
163. Толстых Н. А., Житинкина А. К., Турецкий Л. В., Варенцова Н. В. Всес. конф. по химии и технологии произв-ва, переработки и примен. полиуретанов и сырья для них. Тезисы докл., Владимир: ВНИИСС, 1976, с. 220.
164. Корзюк Э. Л., Жарков В. В., Житинкина А. К., Варенцова Н. В. Там же, 1976, с. 262.
165. Денисов А. В., Житинкина А. К. Там же, 1976, с. 264.
166. Денисов А. В., Житинкина А. К., Турецкий Л. В., Медведь З. Н. Там же, 1976, с. 255.
167. Медведь З. Н., Житинкина А. К., Денисов А. В., Варенцова Н. В., Тараканов О. Г. Там же, 1976, с. 258.
168. Житинкина А. К., Тараканов О. Г., Толстых Н. А., Денисов А. В., Медведь З. Н. В сб.: Синтез и физико-химия полиуретанов, Киев: Наук. Думка, 1977, № 21, с. 3.

169. Корзюк Э. Л., Жарков В. В., Емелин Е. А. Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 1547.
170. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Панкратов В. А., Аскадский А. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Бычко К. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1244.
171. Корзюк Э. Л., Жарков В. В. Журн. прикл. химии, 1983, № 1247-83 Деп.
172. Bechera I. S. J. Cell. Plast., 1980, v. 16, p. 89.
173. Kresta I. E., Chang R. J., Kathiriyai S., Frisch K. C. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 1081.
174. Пат. США 671562 (1979); РЖХим, 1979, 18Т315.
175. Пат. США 482261 (1975); РЖХим, 1976, 17Т206.
176. Пат. США 4011180 (1977); РЖХим, 1Т323.
177. Пат. США 4104465 (1978); РЖХим, 1979, 5Т388.
178. Пат. США 3986991 (1976); РЖХим, 1977, 11Т294.
179. Пат. США 4003859 (1977); РЖХим, 1978, 18С333.
180. Раппопорт Л. Я., Коган Ф. С. Авт. свид. СССР, 275383. Бюл. изобр. 1970, № 22, с. 85.
181. Пат. США 4148980 (1979); РЖХим, 1979, 20Т337.
182. Житинкина А. К., Толстых Н. А., Турецкий Л. В. Авт. свид. СССР 533245 (1974); Бюл. изобр., 1979, № 34, с. 254.
183. Житинкина А. К. Всесоюзн. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов, Тез. докл., Киев: Наукова Думка, 1979, с. 16.
184. Низельский Ю. Н., Козак Н. В., Липатова Т. Э. В кн.: Катализ и механизм реакций образования полимеров, Киев: Наукова Думка, 1980, с. 100.
185. Пат. США 4116879 (1978); РЖХим, 1979, 6Н79.
186. Пат. США 3988267 (1976), РЖХим, 1977, 12С342.
187. Пат. США 3993652 (1976); РЖХим, 1977, 15С242.
188. Толстых Н. А., Житинкина А. К., Варенцова Н. В. Всес. совещ. по химии и технол. произ-ва, переработки и примен. полиуретанов и сырья для них. Тез. докл., Владимир: ВНИИСС, 1973, с. 39.
189. Житинкина А. К., Толстых Н. А., Турецкий Л. В., Жарков В. В., Корзюк Э. Л. Авт. свид. СССР 727659 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 14, с. 120.
190. Житинкина А. К., Тараканов О. Г. IV Всесоюзн. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов, Тез. докл., Киев: Наукова Думка, 1975, с. 17.
191. Фуркурова Дж., Саегуса Т. В кн.: Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965, с. 278.
192. Sheehter L., Winstra I. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Rev., 1967, v. 6, p. 205.
193. Лидарджик М., Стары С., Млезива Й. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 1748.
194. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б. Там же, 1971, т. 13А, с. 744.
195. Пирожная Л. Н. Там же, 1970, т. 12А, с. 2446.
196. Пирожная Л. Н. Там же, 1972, т. 14А, с. 112.
197. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 20.
198. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б., Финякин Л. Н. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 548.
199. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 309.
200. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21А, с. 1697.
201. Чернова Е. А., Тараканов О. Г., Житинкина А. К. Кинетика и катализ, 1983, № 1226-83 Деп.
202. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. Успехи химии, 1983, т. 41, с. 1018.
203. Thiele L. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 315.
204. Пат. США 4173692 (1979); РЖХим, 1979, 8Т373.
205. Bechera I. S. J. Cell. Plast., 1979, v. 15, p. 102.
206. Житинкина А. К., Медведь З. Н., Толстых Н. А., Старикова Н. А., Тараканов О. Г. Всесоюзн. совещ. по химии и технол. произ-ва, переработки и примен. полиуретанов и сырья для них. Тезисы докл., Владимир: ВНИИСС, 1973, с. 37.
207. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. В кн.: Мембрano-активные комплексы, М.: Наука, 1974, с. с. 64, 262.
208. Pedersen C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 7017.
209. Frensdorff H. K. Ibid., 1971, v. 93, p. 600.
210. Bright D., Truter M. R. J. Pol. Sci., 1970, v. 8, p. 1544.
211. Chan L. L., Wong K. H., Smid I. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1955.
212. Arnett E. A., Ko H. C., Chao C. C. Ibid., 1972, v. 94, p. 4776.
213. Gerard C., Geogree J., Jean J. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 2240.
214. В кн.: Ионы и ионные пары в органических реакциях/Под ред. Шварца М., М.: Мир, 1975, с. 110, 130.
215. Шварц М. В кн.: Анионная полимеризация, М.: Мир, 1971, с. 437.
216. Shinozawa M., Smid I., Szwarc M. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 2175.
217. Ginn I. M., Ivin K. J. Makromol. Chem., 1970, B. 139, S. 47.
218. Henyre P., Boileau S., Sigwalt P., Kaemprf B. J. Polym. Sci., 1975, v. D13, p. 49.
219. Соловьев А. А., Казанский К. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 1063.
220. Slomkonski S., Peneged P. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 367.
221. Бакало Л. А., Чиркова Л. И., Липатова Т. Э. Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 645.
222. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Федосеева Н. Н. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 1585.
223. Давидян А. А., Никосяев Н. Н., Эгонник В. П., Петрова В. И. Там же, 1976, т. 18А, с. 2004.

224. Каган Н. Н., Южелевский Ю. А., Галлер Н. Н., Федосеева Н. Н. Там же, 1971, т. 13Б, с. 798.
225. Orvil I. A. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3322.
226. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. В кн.: Кинетика реакций в жидкой фазе, М.: Химия, 1973, с. 383.
227. Медведь З. Н., Старикова Н. А., Тараканов О. Г., Житинкина А. К. Высокомолек. соед., 1977, 19Б, с. 76.
228. Медведь З. Н., Старикова Н. А., Житинкина А. К., Тараканов О. Г. Там же, 1978, т. 20Б, с. 177.
229. Медведь З. Н., Житинкина А. К. Там же, 1978, т. 20Б, с. 475.
230. Давыдова С. Л., Баранов В. А., Алымова Н. В., Платэ Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1441.
231. Matsui Y., Kuboto T., Tadokoro H., Yoshinara T. J. Polym. Sci., 1965, A3, p. 2275.
232. Iwamoto R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1114.
233. Дащевский В. Г. В кн.: Конформация органических молекул, М.: Химия, 1974, с. 346.
234. Гурянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. В кн.: Донорно-акцепторная связь, М.: Химия, 1973, с. с. 55, 382.
235. Imai J., Hattori G., Hayashi F., Teramoto T. In: Cellular and Non-Cellular Polyurethane, Intern. Polyurethane Symp. Strasbourg, 1980, p. 91.
236. Казанский К. С., Птицина Н. В., Казакевич В. К., Дубровский С. А., Берлин П. А., Энтелис С. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 858.
237. Неницеску К. Д. В кн.: Органическая химия, М.: Изд-во иностр. лит. 1963, с. 827.
238. Khorana H. G. Chem. Rev., 1953, v. 53, p. 143.
239. Липатова Т. Э., Низельский Ю. Н. В сб.: Успехи химии полиуретанов, Киев: Наукова Думка, 1972, с. 214.
240. Коршак В. В., Грибова И. А. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 4, с. 670.
241. Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Багатурьянц А. А., Лебедев В. Л., Энтелис С. Г. Журн. физич. химии, 1980, т. 54, с. 1370.
242. Федотова О. Я., Селлеш И., Лосев И. П. В кн.: Исследование в области химии и технологий органических веществ, 1963, М.: Химия, с. 120.
243. Трифонов В. И., Чхеидзе И. И. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 404.
244. Berger M. R. J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., 1973, v. 9, p. 269.
245. Jablonski H. Polimerytworzywa wielkocząsteczkowe, 1966, v. 11, p. 5.
246. Iwakura J., Uno K., Kobayashi N. J. Polym. Sci., 1968, A1, p. 793.
247. Iwakura J., Uno K., Kobayashi N. Ibid., 1968, A1, p. 1087.
248. Тигер Р. П., Бондаренко С. П., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 605.
249. Shashoua V. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3156.
250. Shashoua V. E., Sweeney W., Tietz R. E. Ibid., v. 82, p. 866.
251. Матюшенко В. Г., Шевчук А. В., Доценко В. П., Мельников С. П. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1233.
252. Шалова Г. С. Там же, 1966, т. 8А, с. 1313.
253. Tidswell B. M., Gilchrist S. C. Polymer, 1980, v. 12, p. 805.
254. Akbulut U. Macromol. Chem., 1979, v. 180, p. 1073.
255. Пат. США 3925437 (1975); РЖХим, 1976, 13C, 4630.
256. Kirkwood I. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 911.
257. Андреев В. Н., Зачеславская Р. К., Петров Г. Н. Кинетика и катализ, 1981, № 363-81. Деп.
258. Пат. США 4110270 (1978); РЖХим, 1979, 12T350.
259. Варенцова Н. В., Гольдштейн И. П., Палеева И. Е., Тараканов О. Г., Гульянова Е. Н. Журн. общ. химии, т. 50, с. 2085.
260. Sacher E. J. Macromol. Sci. Phys., 1979, v. B16, p. 525.
261. Веслов В. В. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976.
262. Царфин М. Я., Жарков В. В., Житинкина А. К., Шибанова Н. А. Всес. конф. по химии и технол. производства, переработки и примен. полиуретанов и сырья для них. Тезис. докл., Владимир: ВНИИСС, 1984, с. 62, 63.
263. Бокало Л. А., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, 4, с. 879.

Ордена Трудового Красного Знамени
Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол, Владимир