

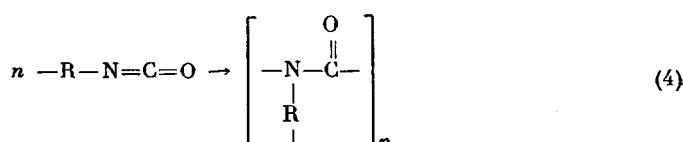
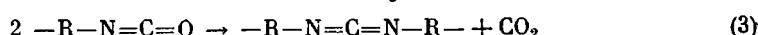
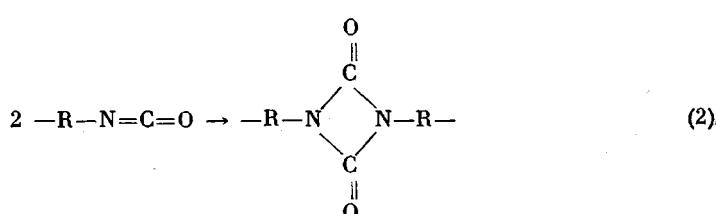
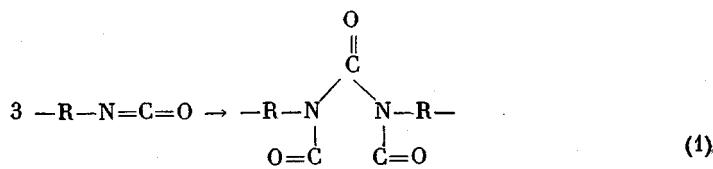
УДК 541.64:547.239.1

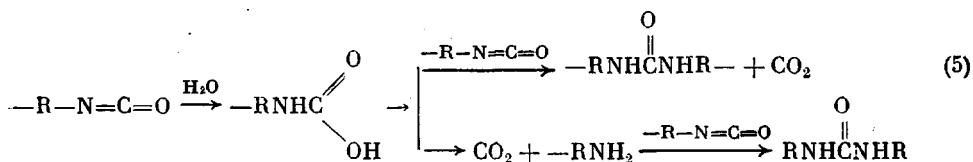
**ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ**

**Виноградова С. В., Панкратов В. А., Френкель І. М.,  
Ларина Л. Ф., Комарова Л. И., Коршак В. В.**

Показано, что проведение совместной полициклотримеризации ароматического и алифатического компонентов при использовании в качестве катализатора каталитической системы триэтилендиамин — фенилглицидиловый эфир открывает возможность селективного осуществления полициклотримеризации дизоцианатов в массе с количественной конверсией функциональных групп. Изучено влияние концентрации триэтилендиамина, а также соотношения 4,4'-дизоцианатодифенилметана и гексаметилендиизоцианата на скорость и закономерности протекания совместной полициклотримеризации.

Одновременно циклотримеризацией, приводящей к образованию изоциануратного цикла по реакции (1), изоцианаты склонны вступать в побочные реакции (2)–(5) (димеризацию, карбодиимидизацию, линейную полимеризацию, обрыв цепи за счет гидролиза изоцианатных групп и др.) значительно в большей мере, чем другие классы соединений с кратными C—N-связями [1], обусловливая образование полимеров с высокой степенью разнозвездности [2]





Протекание этих многочисленных побочных процессов, избежать которых чрезвычайно трудно, особенно при проведении реакции в массе, является основным препятствием как на пути исследования механизма циклотримеризации, строения образующихся спиртных полимеров, так и на пути реализации потенциально высокой термостойкости полизиоциануратов, которую можно ожидать, учитывая устойчивость модельных соединений, в частности трифенилизоцианурата [3]. Разнозвенность полимеров, вызванная многочисленными побочными реакциями, должна скрываться как на понижении термо- и теплостойкости, так и на физико-механических показателях [2].

Цель настоящей работы — изучение возможности осуществления полизицлопримеризации диизоцианатов в массе высокоселективно с количественной конверсией функциональных групп. Для этого было изучено влияние природы катализатора, температурного режима и ряда других факторов на строение образующихся полимеров и глубину превращения функциональных групп.

В качестве основного метода исследования была выбрана ИК-спектроскопия. О скорости реакции и глубине конверсии судили по убыванию полосы поглощения группы  $\text{---N=C=O}$  в области  $2280 \text{ см}^{-1}$  и по изменению оптической плотности полосы валентного колебания группы  $\text{---C=O}$  в изоциануратном цикле ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ). В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения  $\text{CH}_3$ -группы ( $2970 \text{ см}^{-1}$ ).

Селективность реакции контролировали по отсутствию в ИК-спектрах полос поглощения возможных побочных продуктов: уретидиндионовой структуры ( $1780$ ), карбодиимидной ( $2115$ — $2145$ ) и замещенных мочевин ( $1550$  и  $1740 \text{ см}^{-1}$ ).

Известно [4], что циклотримеризация изоцианатов протекает в присутствии катализаторов как основного, так и кислотного характера. Однако большинство известных катализаторов не приводит к селективной полизицлопримеризации диизоцианатов. Осуществление селективного процесса особенно осложняется при проведении полизицлопримеризации в массе.

Для нахождения катализатора, способствующего селективному протеканию полизицлопримеризации диизоцианатов, нами на примере модельной реакции — циклотримеризации фенилизоцианата — были исследованы в качестве возможных катализаторов этого процесса оловоорганические соединения, ацетилацетонат хрома и третичные амины. Реакцию проводили в растворе дитолилметана (нитробензола или диглима) в запаянных ампулах (концентрация мономера 1 моль/л, концентрация катализатора 0,05 моль/л). Было изучено также влияние природы растворителя и температуры на закономерности циклотримеризации фенилизоцианата.

Оказалось, что опробованные нами оловоорганические соединения (дигидилдикауринат олова, трибутилоловоацетат, дихлорид ацетилацетоната олова, *трис*-(трибутилолово)изоцианурат) слабо катализируют циклотримеризацию фенилизоцианата в вышеуказанных условиях. При этом на ИК-спектрах продуктов реакции наблюдаются дополнительные пики по сравнению с исходным фенилизоцианатом и чистым трифенилизоциануратом, что указывает на наличие побочных процессов.

Ацетилацетонат хрома, являющийся активным катализатором циклотримеризации цианатов, очень слабо катализирует циклотриметризацию

**Совместная поликлротимеризация 4,4'-дизоцианатодифенилметана (III)  
и гексаметилендиизоцианата (IV) в присутствии катализитической системы  
I+II ([III]=3,5 мол. %)**

Образец, №	III : IV, мол.	[II], мол. %	Температура реакции, °C	Выдержка при указанных температурах, ч	Время до начала гелебразования при 120°, мин	Данные ИК-спектров продуктов реакции		
						соотношение [-N=C=O]: [O=C-N-C(=O)-N-] по $D_{2280}/D_{1720}$		$\text{--N}=\text{C}(\text{=O})\text{--N}--\text{C}(=\text{O})\text{--N}=\text{C}(\text{=O})\text{--N}^-$ (1780 см <sup>-1</sup> )
1	1 : 0	1,0	120	2,0	0,5	0,80	Следы	Следы
			200	11,0		0,15	»	»
			220	13,3		0,12	»	»
			240	15,5		0,08	»	»
2	1 : 1	1,0	120	2,0	1,0	0,55	Отсутствует	Отсутствует
			200	11,0		0,10	»	»
			220	13,3		0,06	»	»
			240	15,5		0	»	»
3	1 : 2	1,0	120	2,0	2,0	0,40	Отсутствует	Отсутствует
			200	11,0		0,10	»	»
			220	13,3		0	»	»
4	0 : 1	1,0	120	2,0	10,0	0,35	Отсутствует	Отсутствует
			200	11,0		0,06	»	»
			220	13,3		0	»	»
5	1 : 2	1,0	120	2	2	0,43	Отсутствует	Отсутствует
			180	8,8		0,12	»	»
			220	13,3		0	»	»
			240	15,5		0	»	»
6	1 : 2	0,5	120	2,0	3	0,50	Отсутствует	Отсутствует
			180	8,8		0,28	»	»
			220	13,3		0,05	»	»
			240	15,5		0	»	»
7	1 : 2	0,3	120	2,0	7	0,55	Отсутствует	Отсутствует
			180	8,8		0,30	»	»
			220	13,3		0,08	»	»
			240	15,5		0	»	»
8	1 : 2	0,1	120	2,0	25	0,85	Отсутствует	Отсутствует
			180	8,8		0,55	»	»
			220	13,3		0,35	»	»
			240	15,5		0,12	»	»
			260	17,8		0,03	»	»

изоцианатов, в частности фенилизоцианата в растворе дитолилметана, даже при 150–180°. При этом процесс сопровождается многочисленными побочными реакциями.

Третичные амины, как известно [4], являются активными катализаторами циклоримеризации изоцианатов. Исходя из доступности, легкости очистки, относительно высокой каталитической активности и стабильности при хранении нам представлялся наиболее целесообразным для исследования в качестве катализатора 1,1,1,2,2,2-диазобициклооктан (I), известный в литературе также под названием триэтилендиамина.

Триэтилендиамин оказался значительно более активным катализатором по сравнению с перечисленными выше. Однако эффективность его

действия во многом зависит от условий проведения процесса, в частности от природы выбранной реакционной среды и температуры реакции. Так, в дитолилметане при  $140^\circ$  реакция идет очень медленно. Повышение температуры до  $170^\circ$  значительно ускоряет циклотримеризацию, но при этом наряду с основным процессом протекает и карбодиимидаизация.

Замена неполярного дитолилметана на диглицидиловый эфир приводит к селективной циклотримеризации фенилизоцианата с количественным выходом трифенилизоцианурата уже при  $120-130^\circ$  в течение 2–3 ч. Однако уменьшение температуры ниже  $100^\circ$  приводит к протеканию наряду с тримеризацией и димеризации.

Основываясь на этом, мы провели полициклотримеризацию бифункционального  $4,4'$ -диизоцианатодифенилметана (концентрация 0,5 моль/л) в условиях, обеспечивающих селективное ее протекание на модельном соединении с количественным завершением. Однако оказалось, что процесс образования полимера идет не столь селективно, как модельная реакция, и сопровождается димеризацией и карбодиимидаизацией. Еще в большей степени эти побочные реакции, особенно димеризация, усиливаются при проведении полициклотримеризации  $4,4'$ -диизоцианатодифенилметана в массе в присутствии катализатора I (1–5 мол. %) при  $130^\circ$ . При этом продукт реакции становится непрозрачным. Повышение начальной температуры реакции до  $180^\circ$  способствует уменьшению количества димеров в продуктах реакции, однако в этих условиях усиливается карбодиимидаизация, сопровождающаяся выделением  $\text{CO}_2$  и вспениванием реакционной массы. При этом для достижения количественной конверсии необходим ступенчатый подъем температуры до  $280^\circ$ .

Применение двойной каталитической системы триэтилендиамин – фенилглицидиловый эфир (II)<sup>1</sup> позволило понизить концентрацию катализатора и конечные температуры реакции при проведении полициклотримеризации  $4,4'$ -диизоцианатодифенилметана в массе. При этом в значительной мере подавлялись нежелательные побочные процессы, протекающие при использовании одного только соединения I. Однако и с двойной каталитической системой полностью избежать димеризации и достигнуть практически полной конверсии функциональных групп без образования относительно небольшого количества карбодиимидаизированных структур при проведении полициклотримеризации  $4,4'$ -диизоцианатодифенилметана в массе нам не удалось (таблица, образец 1). Это, по-видимому, обусловлено следующим. В процессе блочной полициклотримеризации  $4,4'$ -диизоцианатодифенилметана образуется полимер с весьма жесткой сетчатой структурой, затрудняющей диффузию ведущих полициклотримеризацию активных центров. Поэтому на завершающих стадиях реакции при высоких температурах ( $>200^\circ$ ) в значительной степени идет термическая карбодиимидаизация.

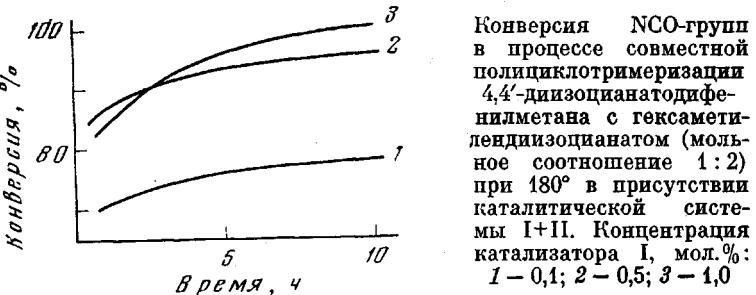
Принимая во внимание вышеизложенное, представлялось целесообразным для реализации высокоселективной полициклотримеризации диизоцианатов в массе с практической количественной конверсией функциональных групп попытаться увеличить подвижность полимерной сетки за счет частичной замены жестких ароматических фрагментом на более гибкие алифатические. С этой целью нами было изучено влияние соотношения ароматического ( $4,4'$ -диизоцианатодифенилметан) и алифатического (гексаметилендиизоцианат) компонентов, а также концентрации триэтилендиамина, одного из компонентов двойной каталитической системы, на протекание совместной полициклотримеризации<sup>2</sup> в массе и

<sup>1</sup> В некоторых опытах эфир II заменяли на эпоксидный олигомер ЭД-20 (20% эпоксидных групп).

<sup>2</sup> О протекании совместной полициклотримеризации в данном случае судили аналогично описанному ранее [5] для полициклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата с гексаметилендиизоцианатом, где образование сополимеров доказывали методами ИК-спектроскопии, ДТА и турбидиметрического титрования.

на структуру синтезируемых полимеров. Полученные данные представлены в таблице.

Как видно из таблицы, совместная блочная полициклотримеризация 4,4'-диизоцианатодифенилметана с гексаметилендиизоцианатом в присутствии каталитической системы I+II (образцы 2, 3, 5-8), а также полициклотримеризации алифатического гексаметилендиизоцианата (образец 4) проходит селективно с количественным выходом. Уже при 220–240° исчезает полоса поглощения группы N=C=O исходных диизоцианатов в области 2280  $\text{cm}^{-1}$ , при этом в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения возможных побочных продуктов — димеров и карбодиимидов, что свидетельствует об образовании преимущественно изоциануратной струк-



Конверсия NCO-групп в процессе совместной полициклотримеризации 4,4'-диизоцианатодифенилметана с гексаметилендиизоцианатом (мольное соотношение 1:2) при 180° в присутствии каталитической системы I+II. Концентрация катализатора I, мол.-%:  
1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0

туры. Лишь в случае использования 4,4'-диизоцианатодифенилметана в продуктах реакции наряду с основной изоциануратной структурой присутствуют незначительные количества димерной и карбодиимидной структуры (образец 1).

Следует отметить, что оптимальной (во избежании димеризации) начальной температурой реакции является 120°.

Данные таблицы свидетельствуют о существенном влиянии соотношения ароматического и алифатического компонентов (III:IV), а также содержания катализатора I в композиции на скорость совместной поликлимеризации. Алифатический диизоцианат является менее реакционноспособным, чем ароматический, что особенно наглядно сказывается на времени до начала гелеобразования. Однако после образования геля увеличение содержания алифатического компонента в композиции ускоряет совместную полициклотримеризацию (образцы 1–4) и способствует завершению процесса ( $D_{2280}/D_{1720}=0$ ) при более низкой температуре.

В не меньшей степени, чем соотношение диизоцианатов, на скорость реакции влияет количество катализатора I (образцы 5–8). Увеличение концентрации триэтилендиамина с 0,1 до 1 мол.% значительно ускоряет реакцию при 120° и позволяет понизить конечную температуру для достижения количественной конверсии с 260 до 220°.

На рисунке представлены результаты совместной полициклотримеризации 4,4'-диизоцианатодифенилметана и гексаметилендиизоцианата при различной концентрации триэтилендиамина. Так, если в присутствии 0,1 моль% триэтилендиамина реакция проходит с 78%-ной конверсией функциональных групп при 180° за 10 ч (кривая 1), то увеличение содержания его до 0,5% повышает конверсию в тех же условиях до 95% (кривая 2), а с 1% катализатора реакция проходит практически количественно (кривая 3). Однако с увеличением количества катализатора I более 0,3 мол.% полициклотримеризация идет настолько быстро, что не удается получить качественные монолитные образцы. Образование пузырей и трещин связано, как можно судить по ИК-спектрам, не с процессом карбодиимида и выделением углекислого газа, а с высокой скоростью гелеобразования. Поэтому нами установлены следующие оптимальные количества триэтилендиамина в зависимости от мольного соотношения ароматического и алифатического компонентов, в присут-

ствии которых целесообразно проводить процесс.

Мольное отношение	III : IV	1 : 0,5 [I], мол. %	1 : 1 0,1	1 : 2 0,1	0 : 1 0,3	0,5
-------------------	----------	------------------------	--------------	--------------	--------------	-----

Образцы полимеров, синтезированные при таких соотношениях исходных диизоцианатов и количествах катализатора, представляют собой прозрачные, окрашенные, твердые монолитные блоки.

Таким образом, проведение совместной полициклотримеризации ароматического и алифатического компонентов при использовании в качестве катализатора каталитической системы триэтилендиамин — фенилглицидиловый эфир открывает возможность селективного осуществления полициклотримеризации диизоцианатов в массе с количественной конверсией функциональных групп.

Триэтилендиамин очищали перекристаллизацией из толуола с предварительной отгонкой азеотропа толуол — вода. Получали белые игольчатые кристаллы с т. пл. 157–158° (по лит. данным [6] 159–160°).

4,4'-Диизоцианатодифенилметан перекристаллизовывали из гептана (гексана). Получали белые кристаллы с т. пл. 39–40°, что соответствует лит. данным [7].

Гексаметилендиизоцианат очищали вакуумной перегонкой (159°/2 кПа),  $n_D^{25}$  1,4510.

Дитолилметан и нитробензол перегоняли в вакууме. Влажность по Фишеру не более 0,015 и 0,010% соответственно. Диглим предварительно выдерживали над щелочью, затем перегоняли над толуилендиизоцианатом (52°/2 кПа). Срок хранения после перегонки не более трех дней.

Совместную полициклотримеризацию ароматических и алифатических диизоцианатов проводили в запаянных ампулах, предварительно обработанных диметилдихлорсиланом для предотвращения адгезии. Так, например, в случае полициклотримеризации изоцианатов III и IV в мольном отношении 1 : 2 процесс осуществляли следующим образом: 0,2550 г изоцианата растирали с 0,0011 г катализатора I, переносили в стеклянную ампулу, добавляли 0,33 мл изоцианата IV, вакуумировали 3–5 мин при 60° и после остывания добавляли 1 каплю (0,0160 г) соединения II. После перемешивания ампулу продували аргоном, запаивали и помещали в терmostат при 120°. Через 2 ч в течение ~15 мин поднимали температуру до 140° и вновь выдерживали 2 ч. Аналогичным образом осуществляли подъем температуры и выдержку при 160, 180, 200° и т. д. вплоть до достижения выбранной температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, 470 с.
2. Коршак Б. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 239, 267.
3. Коршак Б. В., Грибкова П. Н., Дмитриенко А. В., Пучин А. Г., Панкратов В. А., Виноградова С. В. Исследование термической и термоокислительной деструкции полиизоцианатов. — Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 15.
4. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтегелис С. Г. Полимеризация изоцианатов. — Успехи химии, 1972, т. 41, вып. 9, с. 1672.
5. Сорокин М. Ф., Шодз Л. Г., Синицына Л. А., Стаковская М. А., Гаврилова И. А. Двухкомпонентные полиуретановые композиции и покрытия на их основе. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 3, с. 4.
6. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970, т. 3, с. 458.
7. Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Кинетическое исследование синтеза полиизоцианомочевин и модельной N-фенил-N'-(o-цианофенил)мочевины. — Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2749.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5.III.1980

#### STUDY OF POLYCYCLOTRIMERIZATION OF ISOCYANATES

Vinogradova S. V., Pankratov V. A., Frenkel' Ts. M.,  
Larina L. F., Komarova A. I., Korshak V. V.

#### Summary

The copolycyclotrimerization of aromatic and aliphatic components with catalytic system: triethylene diamine — phenylglycidyl ether permits to perform the selective polycyclotrimerization of diisocyanates in bulk with the quantitative conversion of functional groups. The influence of triethylene diamine concentration as well as 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane and hexamethylenediisocyanate ratio on the rate and regularities of copolycyclotrimerization have been studied.