

УДК 541.64:547 (241+239.1)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1,4-ТЕТРАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА
С 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ
tris-(ДИЭТИЛАМИДО)ФОСФИТА**

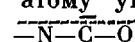
***Бахитов М.И., Давлетбаев И.Г., Прокопьев В.П.,
Кузнецов Е.В.***

Исследованы закономерности полимеризации и сополимеризации 1,4-тетраметилендиизоцианата с 1,6-гексаметилендиизоцианатом при использовании в качестве катализатора *tris*-(диэтиламидо)фосфита. Показано, что использование данного катализатора позволяет осуществлять циклополимеризацию диизоцианатов в массе с образованием полимеров, содержащих уретидинционные и изоциануратные циклы. Исследованы термо- и теплостойкость гомо- и сополимеров, полученных реакцией циклополимеризации алифатических диизоцианатов.

Ранее нами была показана возможность осуществления циклополимеризации диизоцианатов в массе при использовании в качестве инициатора тексаэтилтриамидофосфита, обуславливающего образование разнозвездных полимеров, содержащих изоциануратные и уретидинционные звенья [1].

Цель настоящей работы — на примере 1,4-тетраметилендиизоцианата (ТМДИ) и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) исследовать циклополимеризацию алифатических диизоцианатов и изучить ряд свойств синтезированных полимеров. Образующиеся в результате полимеризации олигоизоцианаты с уретидинционными и изоциануратными звеньями представляют значительный интерес как активные структурирующие добавки при модификации ряда композиционных и лакокрасочных составов [2]. Преимуществом их является способность образовывать в присутствии катализатора или при повышении температуры дополнительное количество поперечных связей, за счет которых возрастает степень спшивания в молекуле. Наличие в таких полимерах изоциануратных звеньев приводит к увеличению их термостойкости и улучшению физико-механических свойств [2, 3]. Применение доступного и менее токсичного *tris*-(диэтиламидо)фосфита (ТДФ) [4] в качестве катализатора циклополимеризации вместо три-*n*-бутилфосфина [2] открывает удобный метод синтеза олигомеров и полимеров диизоцианатов. ТДФ является активным катализатором циклополимеризации изоцианатов [1].

Полимеризацию диизоцианатов проводили в массе в токе аргона. ТМДИ легко полимеризуется в присутствии ТДФ. Особенностью полимеризации ТМДИ в изученном интервале температур является возрастание скорости реакции с понижением температуры (рис. 1). Так, при 50° и терmostатировании в течение 25 мин полимеризация ТМДИ не наблюдается. Однако при последующем снижении температуры до 30° она протекает практически с той же скоростью, что и при проведении реакции непосредственно при 30°. В стадии инициирования в результате обратимого присоединения $P[N(C_2H_5)_2]_3$ к электрофильному атому углерода NCO-группы мономера образуется биполярный ион



[5], инициирующий полимеризацию. Анион в ионной паре находится рядом с противоионом. Вероятно, ионная пара становится частично раз-

деленной в переходном состоянии. В частности, об этом свидетельствуют данные изучения свойств полимеризационного раствора в ходе реакции методом высокочастотного титрования [6]. Под действием электрического поля облегчается частичная диссоциация ионной пары. Она проявляется в увеличении проводимости раствора (рис. 2). При гомополимеризации ТМДИ проводимость системы достигает максимума быстрее, чем при сополимеризации ТМДИ с ГМДИ. Под действием электрического поля ГМДИ поляризуется медленнее, чем ТМДИ.

Анионный рост осуществляется путем последовательного присоединения мономера по связи N=C [1].

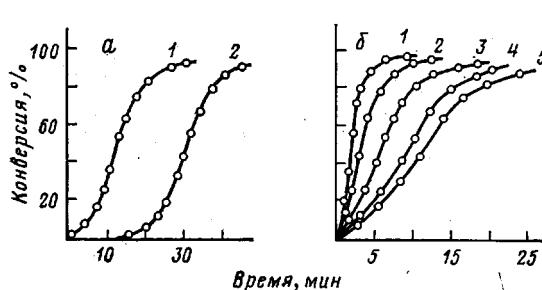


Рис. 1

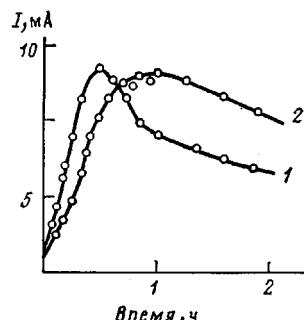


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТМДИ в присутствии ТДФ. а: 1 – температура реакции 30°, 2 – после термостатирования при 50° в течение 20 мин с последующей полимеризацией при 30°; [ТДФ]=0,5 вес.%; б: 1 – температура реакции -19, 2 – 0, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20°; [ТДФ]=0,3 вес.%

Рис. 2. Изменение индуктивности раствора в ходе полимеризации ТМДИ (1) и сополимеризации ТМДИ с ГМДИ (2) в присутствии ТДФ при 20°. Соотношение сомономеров эквимольное; [ТДФ]= $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Повышение температуры полимеризации вызывает появление реакций ограничения роста цепи вследствие окисления катализатора до амидофосфата [7]. Полимеризация ТМДИ под влиянием ТДФ характеризуется S-образными кинетическими кривыми (рис. 1). Это типично для процессов, в которых скорости инициирования и роста мало различаются или инициирование протекает гораздо медленнее, чем рост [8]. Момент, отвечающий максимальной скорости, может быть принят за окончание реакции инициирования; падение скорости в конце процесса происходит из-за значительного уменьшения концентрации мономера. Степень конверсии в ходе полимеризации ТМДИ, определенная импульсным методом ЯМР [1], удовлетворительно соответствует данным, полученным в результате выделения образцов полимеров (табл. 1).

Применение данного катализатора обеспечивает протекание полициклическотримеризации, сопровождаемой димеризацией. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах продуктов реакции интенсивной полосы поглощения в области 1700 см^{-1} , соответствующей группе C=O изоциануратного цикла, и полосы поглощения в области $1780-1770 \text{ см}^{-1}$, характерной для группы C=O уретидиндионного цикла. Имеющееся поглощение в области $2280-2270 \text{ см}^{-1}$ соответствует группе NCO. Соотношение димерных и тримерных фрагментов в полимерах, определенное по данным ИК-спектров продуктов реакции по D_{1780}/D_{1700} , составляет 0,4–1,4. При этом с повышением температуры реакции содержание димерных фрагментов снижается, а количество изоциануратных звеньев возрастает. Продукты полимеризации ТМДИ, являясь пространственно-структурированными, нерастворимы в органических растворителях. Они представляют собой прозрачные стекла.

Исследования совместной полимеризации ТМДИ с ГМДИ показали, что введение в состав реакционной смеси менее активного ГМДИ замедляет полимеризацию; продолжительность реакции возрастает с повышением концентрации ГМДИ. Проведение сополимеризации при низкой

температурае обеспечивает образование сополимеров при большой скорости и глубине процесса (рис. 3). О протекании совместной циклополимеризации судили по данным методов ДТА и турбидиметрического титрования, аналогично описанному ранее [4] для полициклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата с ГМДИ.

Полиизоцианураты, синтезированные на основе диизоцианатов методом циклополимеризации являются спищими полимерами, узлами сетки которых служат изоциануратные циклы, образованные за счет реакции трехфункциональных групп мономера. Для первичной характеристики синтезированных полимеров методом термомеханического анализа исследова-

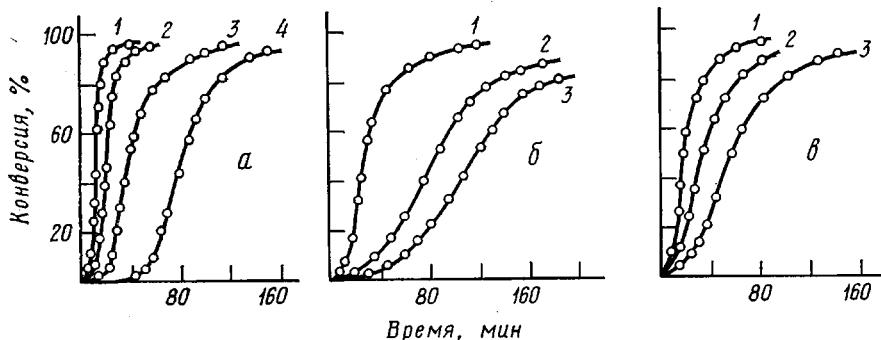


Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации ТМДИ с ГМДИ при -10° (а), 0° (б) и 20° (в) в присутствии 0,5 (а, б) и 1 вес.% ТДФ (в). Весовое соотношение ТМДИ : ГМДИ = 70 : 30 (1), 60 : 40 (2), 50 : 50 (3), 25 : 75 (4)

лись их деформационные свойства. Термомеханические кривые полимеров на основе ТМДИ высокоэластического состояния не обнаруживают (рис. 4). Подъем кривых в области деформируемости и переход их к области 100%-ной пенетрации резкий. Наблюдающиеся закономерности свидетельствуют об образовании при полимеризации спищих полимеров. Чем больше степень спшивания, тем ниже располагается начальный участок кривых, становясь при этом более ярко выраженным, почти параллельным оси абсцисс [9]. На кривых отчетливо прослеживается влияние температурного режима на полимеризацию. Наблюдающееся возрастание температуры деформации у образцов, синтезированных при низких температурах (-19 и 20°), и уменьшение ее в случае образцов, синтезированных при 30 и 50° (кривые 3 и 2), вероятно, обусловлено изменением степени спшивания в полимерах. Термомеханические кривые синтезированных полимеров имеют подъем только при температурах, где начинаются деструктивные процессы. Исследование влияния термообработки [9] гомополимеров ТМДИ и ГМДИ на их термомеханические свойства (рис. 3, кривые 1, 4) показало, что у образцов, подвергнутых термообработке, сдвигается температура начала деформации в сторону низких температур; при этом чем выше температура термообработки, тем ниже температура начала деформации. Для образцов полимеров ГМДИ, подвергнутых термо-

Таблица 1

Данные определения степени конверсии ТМДИ в ходе полимеризации в присутствии 0,5 вес.% $[(C_2H_5)_2N]_3P$

Условия полимеризации	время, мин	Степень конверсии (%), определенная	
		методом ЯМР	по выходу полимера после экстрагирования ацетоном
-19	6	97,5	93
10	21	95	94
15	23	95	94
20	41	97,5	89
30	149	75	83

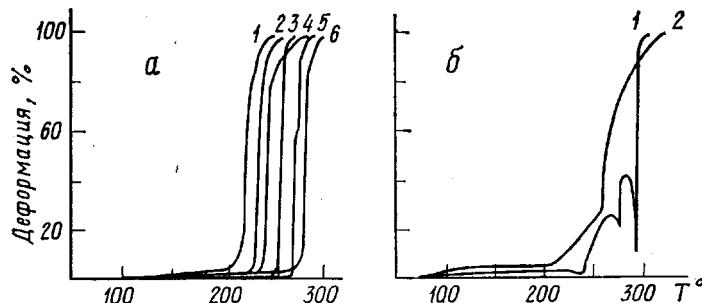


Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров ТМДИ (а) и ГМДИ (б). а: [ТДФ] = 0,5 вес. % при 30 (1, 3, 4), 50 (2), -19 (5) и 20° (6). 1, 4 - образцы после прогревания в течение 3 ч при 150° (1) и 100° (4); 5 - 20° (6). б: [ТДФ] = 0,5 вес. %, 20°; 1 - после прогревания при 100° в течение 3 ч, 2 - до прогревания

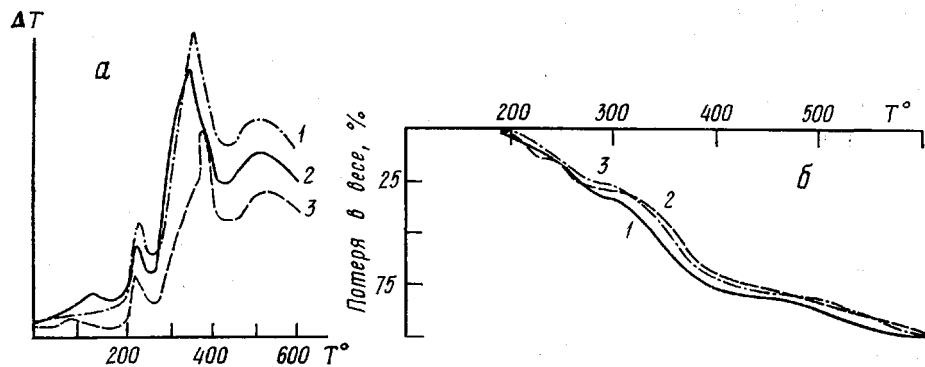


Рис. 5. Термограммы (а) и кривые ТГА (б) полимеров ТМДИ. Образцы синтезированы при [ТДФ] = 0,5 вес. % и -19 (1), 10 (2) и 50° (3)

обработке, термическая деструкция, наблюдаемая на термомеханических кривых, сопровождается газообразованием. Глубокий провал на термомеханической кривой (рис. 4) вызван газовыделением.

На рис. 5 представлены данные ДТА и ТГА. Термограммы гомополимеров ТМДИ характеризуются наличием трех экзотермических пиков при 220–230°, 330–380° и 480–550°. Величины экзотермических пиков на термограмме соответствуют началу и развитию термической деструкции.

Изучением ИК-спектров гомополимеров ГМДИ было установлено, что экзопик в области 220–230° на кривых ДТА обусловлен термической диссоциацией уретидиндионных циклов, а в области 380–400° связан с деструкцией изоциануратных звеньев полимера. В ИК-спектре полизоциануратов ГМДИ после прогревания последних до 230 и 400–440° сначала исчезает полоса поглощения 1780 cm^{-1} , характерная для уретидиндионного цикла, а затем – 1700 cm^{-1} , соответствующая изоциануратному циклу.

Согласно работе [10], разложение полизоциануратов протекает по двум конкурирующим механизмам – в начале доминируют гетеролитические процессы распада исследуемых веществ, а при более высокой температуре возрастает доля радикальных реакций. Из результатов термogravimетрического анализа, проведенного при нагревании со скоростью 3 град./мин на воздухе видно, что интенсивное разложение полимера начинается в интервале температур 200–260°, при этом условия получения практически не влияют на термостойкость полимера (рис. 5).

Методом ДТА и термомеханического анализа исследовались свойства сополимеров ГМДИ и ТМДИ (табл. 2). Полученные результаты указывают на сложность и многостадийность превращения сополимеров в температурном интервале 200–500°. Температуры начала деформации гомо- и сополимеров исследованных диизоцианатов лежат в сравнительно узком интервале. На основании данных термогравиметрии (рис. 5) можно полагать, что деформируемость полученных сетчатых систем связана с деструк-

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые характеристики сополимеров ГМДИ и ТМДИ

Состав исходной смеси, вес. %			Условия реакции		Выход сополимеров, вес. %		Температура начала деформации *, °C	Начало потери веса **, °C
ГМДИ	ТМДИ	ТДФ	T°	время, мин.	по ЯМР	после экстракции		
100	—	0,5	20	54–58 ч	—	—	—	—
75	25	1,0	0	180	94	90	222	196
75	25	0,5	0	200	97	93	208	200
75	25	0,3	10	360	84,6	87	212	196
50	50	0,3	0	140	95,6	85,9	224	196
40	60	0,5	20	165	84	—	216	210
40	60	0,3	20	190	92	88,6	220	180
30	70	0,3	20	180	97,5	90	212	208
40	60	1,0	20	95	93	96	220	184
40	60	0,5	20	165	84	90,3	216	210
40	60	0,3	20	191	92	87,3	225	184
30	70	1,0	20	80	95	90	220	—
30	70	0,5	20	120	95	93	218	196
—	100	0,5	20	41	97,5	92	265	196

* Определяли по термомеханической кривой при нагрузке 0,06 МПа и скорости нагревания 3 град./мин.

** Температура, соответствующая точке пересечения касательных к термомеханической кривой в области начала уменьшения веса при скорости нагревания 3 град./мин.

тивными процессами, происходящими в них при высоких температурах. В таких густосшитых системах [11] термостойкость ограничена их термостойкостью (табл. 2). Природа исходного алифатического дизоцианата, а также их соотношение не оказывает существенного влияния на температуры начала деформации и начала разложения. В полимерах из-за высокой склонности дизоцианатов под действием соединений трехвалентного фосфора (например, ТДФ) к реакции циклической димеризации образуются не столь регулярные сетки, что обуславливает пониженную термостойкость последних по сравнению с известными густосшитыми ароматическими полимерами [11].

Образцы сополимеров, синтезированные при таких соотношениях исходных дизоцианатов и количествах катализатора, представляют собой прозрачные, твердые монолитные блоки.

Таким образом, проведение циклополимеризации алифатических дизоцианатов при использовании в качестве катализатора ТДФ открывает возможность осуществления циклополимеризации дизоцианатов в массе с образованием разнозвездных полимеров, содержащих уретидинионные и изоциануратные циклы.

ТДФ очищали перегонкой в вакууме над металлическим натрием в токе аргона; т. кип. 121–122°/1,33 кПа, n_D^{20} 1,4712, что соответствует лит. данным [4].

Дизоцианаты перегоняли в вакууме в токе аргона; т. кип. ТМДИ 102°/1,6 кПа, n_D^{20} 1,4521; т. кип. ГМДИ 131–132°/1,33 кПа, n_D^{20} 1,4515, что соответствует лит. данным [12].

Блокочленную циклополимеризацию дизоцианатов осуществляли в термостатируемых условиях в запаянных ампулах или в пробирках с притертymi пробками в атмосфере аргона. Степень конверсии в ходе полимеризации определяли импульсным методом ЯМР [1]. Измерения времени спин-спиновой релаксации осуществляли с помощью когерентного ЯМР-релаксометра.

Термомеханические исследования проводили в условиях пепетрации пулансона диаметром 2 мм при нагрузке в 0,624 Н и скорости подъема температуры 3 град./мин.

ТГА тонкоизмельченных образцов полимеров на воздухе осуществляли на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдеи», скорость подъема температуры 3 град./мин.

Высокочастотное титрование проводили в осциллографе типа ОК-302 системы «Dr. E. Pungor» (Венгрия).

Изменение состава реакционной среды при полимеризации изоцианатов под действием ТДФ в ячейке осциллографа вызывает изменение индуктивности, что фиксируется микроамперметром через несложную схему [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопьев В. П., Бахитов М. И., Давлетбаев И. Г., Купрэйшвили Т. И., Кузнецов Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 688.
2. Благонравова А. А., Драбкина Е. С., Некрасова А. И., Постникова В. А., Тартаковская А. М., Ямский В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 3, с. 69.
3. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. Г., Стаховская М. А., Гаврилова И. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 3, с. 4.
4. Ницантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971, с. 91.
5. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Офицеров Е. Н., Замалетдинова Г. У. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, № 5, с. 992.
6. Васильев В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1979, с. 107.
7. Кирбай А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 96.
8. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия микромолекул. М.-Л.: Химия, 1974, с. 25.
9. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 224 с.
10. Грибкова П. Н., Циргиладзе М. В., Ларина Л. Ф., Панкратов В. А., Павлова С. А., Коршак В. В. Высокомол. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 269.
11. 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. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1244.
12. Stefken W. Ann., 1949, v. 562, p. 75.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22.VIII.1982

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 1,4-TETRAMETHYLENEDIISOCYANATE WITH 1,6-HEXAMETHYLENEDIISOCYANATE IN THE PRESENCE OF *tris*-(DIETHYLAMIDO)PHOSPHITE

Bakhitov M. I., Davletbaev I. G., Prokop'ev V. P.,
Kuznetsov Ye. V.

Summary

The regularities of polymerization and copolymerization of 1,4-tetramethylenediisocyanate with 1,6-hexamethylenediisocyanate in the presence of *tris*-(diethylamido)-phosphite have been studied. Using of this catalyst was shown to permit to carry out cyclopolymerization of diisocyanate in bulk resulting in formation of polymers containing urethinedione and isocyanurate cycles. Thermal and heat resistance of homo- and copolymers synthesized by cyclopolymerization of aliphatic diisocyanates were studied.