

УДК 541(64+127):536.6

**КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
АРИЛ- И АЛКИЛИЗОЦИАНАТОВ**

*Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель И. М.,
Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.*

Методом калориметрии изучены кинетические закономерности и измерены тепловые эффекты циклотримеризацииmono- и диизоцианатов в диглиме и в массе в присутствии триэтилендиамина и катализитической системы триэтилендиамин – фенилглицидиловый эфир. Показано, что скорость реакции во времени проходит через максимум. Энтальпии циклотримеризации фенилизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата в диглиме составляют $-51,8$ и $-91,2$ кДж/моль, а 1,6-гексаметилендиизоцианата в диглиме и в массе $-150,2$ и $-156,4$ кДж/моль соответственно.

Интерес к циклотримеризации арил- и алкилизоцианатов связан с возможностью получения изоциануратсодержащих полимеров с повышенными термо- и теплостойкостью, хемо- и огнестойкостью, светостойкостью и хорошими физико-механическими показателями [1, 2]. Однако для реализации этих свойств необходимо осуществление полициклотримеризации с количественной конверсией изоцианатных групп, а также выбор оптимальных условий, предотвращающих многочисленные побочные реакции, к которым так склонны изоцианаты [2, 3].

Цель настоящего исследования — изучение кинетических закономерностей и измерение теплового эффекта циклотримеризации ароматических и алифатических mono- и диизоцианатов в растворителе и в массе. Объектами исследования были выбраны фенилизоцианат (**ФИЦ**), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (**МДИ**) и 1,6-гексаметилендиизоцианат (**ГМДИ**).

Скорость циклотримеризации измеряли при 120° с помощью двойного калориметра. Циклотримеризацию ароматических изоцианатов изучали в диглиме, используя в качестве катализатора триэтилендиамин. ГМДИ тримеризовали в присутствии катализитической системы триэтилендиамин – фенилглицидиловый эфир при мольном соотношении 1:2 (в диглиме) и 1:3 (в массе). Реакция начиналась после введения раствора катализатора (разбивали ампулы) в раствор изоцианата при 120° .

Глубину конверсии оценивали методом ИК-спектроскопии по уменьшению оптической плотности полосы поглощения NCO-группы при 2280 cm^{-1} и по увеличению оптической плотности полосы валентного колебания C=O-группы изоциануратного кольца при 1720 cm^{-1} . При проведении реакции в массе в качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения CH₃-группы 2970 cm^{-1} . ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20.

ФИЦ, МДИ, ГМДИ, триэтилендиамин, фенилглицидиловый эфир, диглим очищали по методикам [2, 3].

Полученные экспериментальные данные по циклотримеризации ФИЦ в диглиме в зависимости от концентрации триэтилендиамина и ФИЦ приведены на рис. 1. Циклотримеризация ФИЦ в изученных условиях имеет автокатализический характер. Максимальная скорость реакции пропорциональна концентрации триэтилендиамина (рис. 1, б) и квадрату концентрации ФИЦ (рис. 1, в). Независимо от концентрации катализатора и мономера максимум скорости наблюдается при 22–25%ном превращении ФИЦ в трифенилизоцианурат. Продолжительность периода индукции и время достижения максимальной скорости практически постоянны в изученном интервале концентраций триэтилендиамина и обратно пропорциональны концентрации ФИЦ.

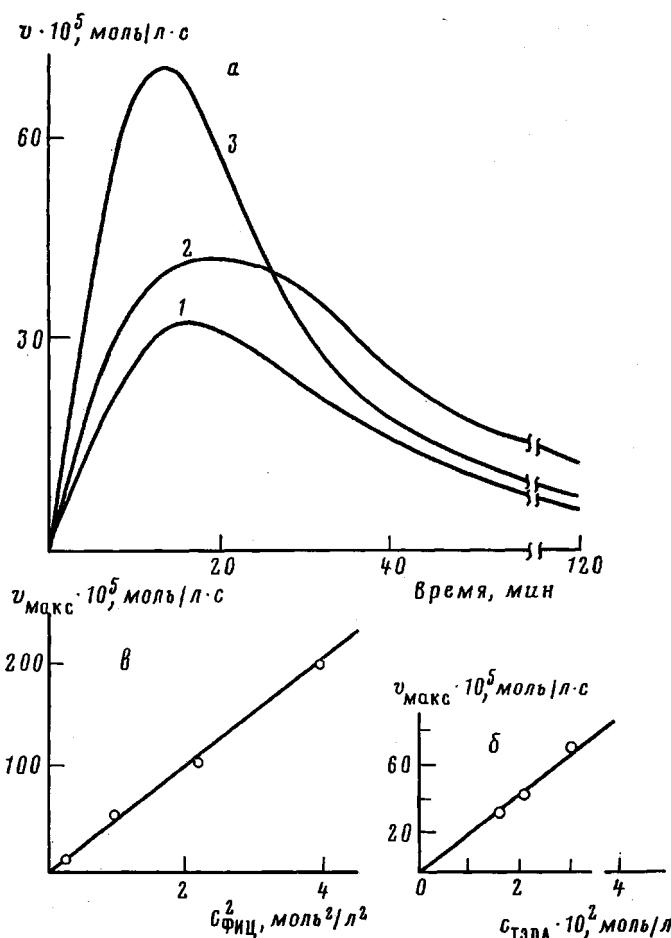


Рис. 1. Кинетические кривые циклопримеризации фенилизоцианата в диглиме в присутствии триэтилендиамина (ТЭДА) при 120° (с_{ФИЦ}=1,5 моль/л, с_{ТЭДА}·10²=1,5 (1); 2 (2) и 3 моль/л (3)) (а), а также зависимость максимальной скорости реакции от концентрации катализатора (с_{ФИЦ}=1,5 моль/л) (б) и мономера (с_{ТЭДА}=3·10⁻² моль/л) (в)

Тепловой эффект циклопримеризации ФИЦ, определенный графическим интегрированием кинетических кривых скорость — время составляет $\Delta H_{298\text{ K}} = -51,8 \pm 2,9$ кДж/моль. Эта величина несколько отличается от двух имеющихся в литературе значений. Одно из них $\Delta H_{298\text{ K}} = -66,9 \pm 2,1$ кДж/моль [4] определено термометрическим методом при 25° в хлорбензоле в присутствии двойной каталитической системы триэтилендиамин — окись пропилена. Расхождение между этой величиной и полученной нами может быть связано с различием в электронодонорных свойствах использованных растворителей — диглима и хлорбензола. Действительно, согласно шкале относительных величин, характеризующих электронодонорную силу растворителей, диглиму соответствует значение 35, а хлорбензолу — 2 [5]. Следовательно, из-за более прочных ассоциатов ФИЦ с диглином тепловой эффект циклопримеризации фенилизоцианата в диглиме должен быть меньше, чем в хлорбензоле. Аналогичное влияние природы растворителей, различающихся по сольватирующей способности, на величину теплового эффекта было установлено ранее для циклопримеризации арилцианатов [6].

Другая известная из литературы [7] величина теплового эффекта циклопримеризации ФИЦ $\Delta H_{298\text{ K}} = -79,9 \pm 2,1$ кДж/моль была определена косвенным методом по данным теплот сгорания ФИЦ и трифенилизоцианурата. Расхождение между этой величиной и полученной нами может быть вызвано различием в фазовых состояниях исследованных веществ. В ра-

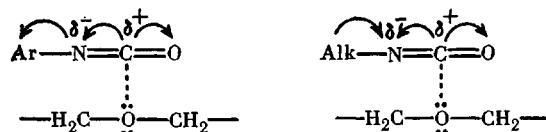
боте [7] исследовали ФИЦ в жидким, а трифенилизоцианурат в кристаллическом состоянии, в данной работе изучали их растворы в диглиме.

Характер кинетических кривых поликлотримеризации МДИ в диглиме в зависимости от концентрации триэтилендиамина и мономера аналогичен циклотримеризации модельного ФИЦ. Максимальная скорость поликлотримеризации МДИ пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора, квадрату концентрации мономера и наблюдается при 10% -ном превращении мономера в полимер независимо от концентрации мономера и катализатора. Продолжительность периода индукции и время достижения максимальной скорости в изученном интервале концентраций катализатора и мономера практически постоянны. Величина теплового эффекта составляет $\Delta H_{393} = -91,2 \pm 3,3$ кДж/моль (или $-45,6$ кДж/моль в расчете на одну NCO-группу). Близкие значения величин теплового эффекта и совпадение кинетических закономерностей модельной реакции — циклотримеризации ФИЦ и поликлотримеризации МДИ можно считать одним из доказательств селективности поликлотримеризации МДИ в изученных условиях.

На рис. 2 представлены кинетические кривые поликлотримеризации ГМДИ в зависимости от концентрации мономера и катализатора в диглиме и от концентрации катализатора при проведении реакции в массе. Автокаталитический характер кинетических кривых сохраняется и для алифатических дизоцианатов (рис. 2, а). Максимальная скорость реакции в диглиме пропорциональна квадрату концентрации мономера (рис. 2, б), корню квадратному из концентрации триэтилендиамина (катализическая система триэтилендиамин — фенилглицидиловый эфир при мольном соотношении 1 : 2) (рис. 2, в) и наблюдается при 17% -ном превращении независимо от концентрации мономера и катализатора. Продолжительность периода индукции и время достижения максимальной скорости практически постоянны. Величина теплового эффекта составляет $-150,2 \pm 7,1$ кДж/моль, что значительно превосходит по величине энталпию поликлотримеризации ароматических изоцианатов. Основная причина этого явления, на наш взгляд, заключается в электронном и стерическом влиянии, которое ароматически и алифатически радикалы оказывают на функциональную группу как в исходном мономере, так и в образующихся фрагментах сетчатого полимера. Для арилизоцианатов в отличие от алкилизоцианатов характерно сопряжение NCO-группы с бензольным кольцом, которое, безусловно, должно снизить тепловой эффект циклотримеризации по сравнению с алкилизоцианатами.

На величину энталпии поликлотримеризации наряду с химической природой мономера может оказывать влияние и ряд других факторов: различие в теплоте взаимодействия растворителя с мономером и полимером, образование водородных связей, различных ассоциатов мономера и полимера и др.

Диглим является довольно сильным донором электронов за счет неподеленной электронной пары у атома кислорода и способен к образованию достаточно прочных комплексов за счет специфической сольватации полярной молекулы мономера:



Поляризация должна быть максимальной в случае ароматического заместителя и минимальной для алкильных заместителей; следовательно, наиболее прочные комплексы образуются в первом случае. На их разрушение при поликлотримеризации ароматических дизоцианатов затрачивается больше энергии и суммарный тепловой эффект за счет этого снижается в большей степени, чем в реакции с участием алифатических дизоцианатов. Кроме того, на тепловой эффект реакции может оказывать

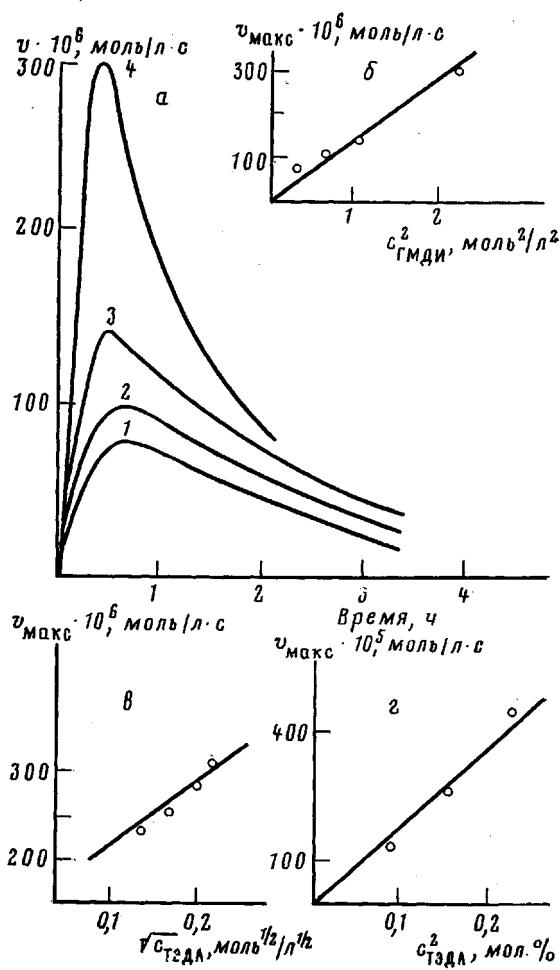


Рис. 2. Кинетические кривые циклополимеризации гексаметилендиизоцианата в диглиме в присутствии катализитической системы триэтилендиамин-фенилглицидиловый эфир (1 : 2, моли) при 120° (стэда=5·10⁻² моль/л; стмди=0,6 (1); 0,8 (2); 1,0 (3) и 1,5 моль/л (4)) (а), зависимость максимальной скорости реакции от концентрации мономера (стэда=5·10⁻² моль/л) (б) и катализатора (стмди=1,0 моль/л) (в), а также зависимость максимальной скорости реакции при полилициклополимеризации гексаметилендиизоцианата в масле от концентрации катализатора триэтилендиамин – фенилглицидиловый эфир (1 : 3, моли) (г)

влияние способность конечного продукта к образованию ассоциатов в растворе.

Гибкость метиленовой цепи в случае алифатического полизиоцианурата должна способствовать образованию ассоциатов за счет диполь-дипольного взаимодействия $\text{C}=\text{O}$ -групп изоциануратного кольца и сопровождаться дополнительным выделением тепла. Образование подобных ассоциатов было подробно исследовано на примере ПММА [8]. Именно таким диполь-дипольным взаимодействием карбонильных групп изоциануратного кольца объяснялась повышенная теплостойкость полизиоциануратов [2], причем условием реализации такого взаимодействия является наличие гибких алифатических фрагментов.

Совокупностью вышеперечисленных и, возможно, других факторов объясняется значительно большая энタルпия полилициклополимеризации ГМДИ по сравнению с МДИ в диглиме.

Интересно отметить тот факт, что Николас и Гмитер [9] ранее также отметили значительно больший экзотермический эффект при циклополи-

ризации смеси алифатического и ароматического изоцианатов по сравнению с ароматическим изоцианатом.

В массе максимальная скорость поликлотримеризации ГМДИ, наблюдаемая при 33%-ном превращении независимо от концентрации катализатора, пропорциональна квадрату концентрации триэтилендиамина (рис. 2, г) (катализическая система триэтилендиамин — фенилглицидиловый эфир при мольном соотношении 1 : 3), а период индукции и время достижения максимальной скорости обратно пропорциональны концентрации катализатора. Величина теплового эффекта в массе составляет $\Delta H_{393\text{ K}} = -156,4 \pm 12,6$ кДж/моль, т. е. близка к теплоте реакции в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтилис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 41, № 9, с. 1672.
2. 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.
3. Виноградова С. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Комарова Л. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1238.
4. Житинкина А. К., Китаева Л. Г., Толстых Н. А., Медведев З. Н., Тараканов О. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров, 1976, вып. 18, с. 43.
5. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 4, p. 767.
6. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1042.
7. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Кипарисова Е. Г., Евстропов А. А., Коршак В. В., Панкратов В. А., Ларина Л. Ф. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 2, с. 383.
8. Карапетян З. А., Атомян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 303.
9. Nicholas L., Gmitter G. T. J. Cell Plast., 1965, № 1, p. 85.

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

Поступила в редакцию
1.XI.1983

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

KINETICS AND HEAT EFFECT OF CYCLOTTRIMERIZATION OF ARYL- AND ALKYLISOCYANATES

*Bonetskaya A. K., Kravchenko M. A., Frenkel' Ts. M.,
Pankratov V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V.*

Summary

Kinetic regularities have been studied and heat effects have been measured by calorimetric method for cyclotrimerization of mono- and diisocyanates in diglime solution and in bulk in the presence of triethylenediamine and triethylenediamine — phenylglycidyl ester catalytic system. The dependence of the rate of the reaction on time is shown to have a maximum. Enthalpies of the process for phenylisocyanate and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate in diglime are equal to -51.8 and -91.2 kJ/mol, while for 1,6-hexamethylene diisocyanate in diglime and in bulk -150.2 and -156.4 kJ/mol respectively.