

УДК 541(64+24):542.954

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПИАНАТОВ

**Сергеев В. А., Шитиков В. К., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И.,
Чижова Н. В., Кудрявцева Н. Н.**

Измерены ММ и ММР продуктов полициклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата и фенилизоцианата. Дифференциальная кривая ММР имеет бимодальный характер с максимумами в области $M=2,5 \cdot 10^3$ и $3,7 \cdot 10^4$. Олигополиизоцианаты имеют сильно разветвленную структуру. Росту макромолекулы предшествует стадия образования тримера толуилендиизоцианата.

Ранее [1] было показано, что при совместной полициклотримеризации эквимольных количеств 2,4-толуилендиизоцианата (**ТДИ**) и фениллизоцианата (**ФИЦ**), вводимых одновременно в реакционную смесь, происходит образование разветвленных олигоизоциануратов с циклодинейными участками в цепи и широким ММР.

Цель настоящей работы — исследование строения образующихся олигоизоциануратов и их ММР в зависимости от условий проведения реакции, и особенно от последовательности введения ТДИ и ФИЦ в реакционную смесь.

В качестве исходных мономеров использовали ТДИ (т. кип. 90–91°/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,568) и ФИЦ (т. кип. 162–163°, n_D^{20} 1,535) [2]. Ацетонитрил кипятили над CaH_2 и дважды перегоняли над P_2O_5 , триэтиламин и растворители очищали по известным методикам [3].

Реакцию полициклогидропаренизации ТДИ и ФИЦ осуществляли в ацетонитриле в две стадии в присутствии триэтиламина (0,01 моль/л), взятого в качестве катализатора, при 80°. Продолжительность реакции ограничивали 10 ч. Определение группы NCO проводили по методике [4].

На первой стадии реакционный раствор, содержащий 0,0341 моля (0,5 моль/л) ТДИ, нагревали при перемешивании в токе аргона в течение 20 мин до практически полного превращения ТДИ (по данным ГЖХ). Содержание изоцианатных групп в реакционной массе при этом составляло 16,7%. Затем в реакционную систему добавляли 0,0341 моля (0,5 моль/л) ФИЦ и процесс осуществляли до содержания остаточных групп NCO, равного 8,0%. Концентрация непрореагированного ФИЦ составляла 0,11 моль/л.

ГЖХ-анализ проводили на приборе ЛХМ-80 с использованием пламенно-ионизационного детектора на колонке длиной 1 м, твердой фазы «Chromaton N-AW» и 5% жидкой фазы Е-30.

Реакционную массу обрабатывали пятикратным избытком этилового спирта с целью блокирования изоцианатных групп. В данном случае выход блокированного олигоизоцианата после отгонки растворителя из реакционной массы составлял 97,4%. Продукт хорошо растворим в хлороформе, ацетоне и диоксане. Перед фракционированием олигоизоцианат переосаждали из хлороформа в гексан, при этом был выделен твердый продукт с выходом 73,4% и температурой размягчения выше 270°, растворимый в полярных органических растворителях. Из маточного раствора выделен твердый продукт с выходом 24,0% от веса исходного олигомера, с температурой размягчения 92–105°, который в дальнейшем был охарактеризован нами и взят в качестве самой низкомолекулярной фракции.

Фракционирование изоцианурата осуществляли методом распределения между двумя жидкими фазами [5]. Для этого использовали 0,25%-ный раствор олигоизоцианурата в системе тетрахлорэтан:фенол (1:1 по весу) — н-гептан. Температуру в колонке поддерживали равной $25 \pm 0,5^\circ$. В результате фракционирования было получено девять фракций (табл. 1). Вязкости фракций, высущенных в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса, измеряли в диоксане в вискозиметре с «висящим» уровнем в диапазоне концентраций 2–3 г/100 мл при $25 \pm 0,05^\circ$. Концентрацию полимера в растворе подбирали таким образом, чтобы значение η_{sp}/c

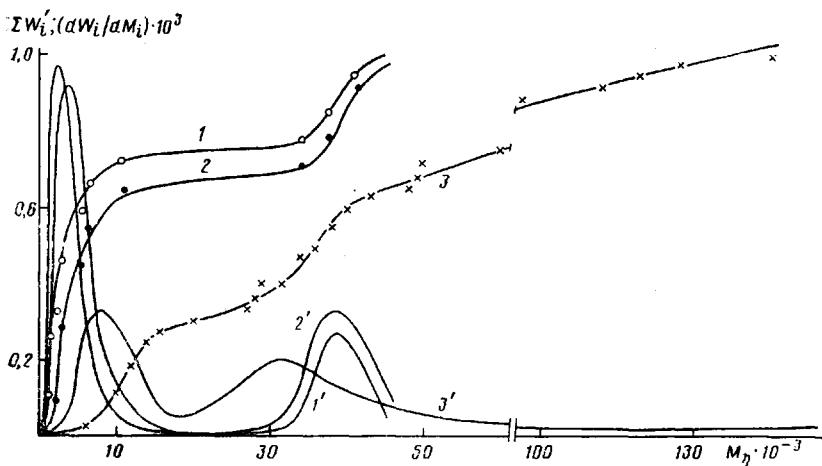


Рис. 1. Кривые интегрального (1–3) и дифференциального (1'–3') ММР олигоизоциануратов для образца с учетом (1, 1') и без учета весовой доли низкомолекулярной фракции (2, 2'); кривые 3, 3' построены по данным работы [1]

$t_{\text{раствора}}/t_{\text{растворителя}}$ находилось в пределах 1,2–1,8. В данном случае ошибка определения составляет 5% и для интерпретации данных измерения вязкости использование существующих гидродинамических теорий вязкости вполне корректно. Характеристические вязкости $[\eta]$ находили двойной графической экстраполяцией η_{ud}/c и $\ln \eta_{optn}/c$ на бесконечное разбавление.

Значения \bar{M}_w некоторых фракций и нефракционированных образцов определяли методом приближения к седиментационному равновесию [6] на аналитической ультрацентрифуге 3180 (фирма МОМ, Венгрия). Концентрация раствора в полимере в диоксане составляла от 1,0 до 0,5%. Графической экстраполяцией $1/M_w$ как на бесконечное разбавление находили истинное значение \bar{M}_w . Удельный парциальный объем олигомера $V=0,645 \text{ см}^3/\text{г}$ и плотность диоксана $\rho_0=1,0305 \text{ г}/\text{см}^3$ измеряли пикнометрически.

Значения \bar{M}_n нефракционированных олигомеров измеряли методом эбуллиоскопии на приборе ЭП-75.

По найденным значениям ММ и весовым долям фракций построены кривые ММР с учетом (рис. 1, a, кривая 1) и без учета (рис. 1, a, кривая 2) весовой доли низкомолекулярной фракции (табл. 1, фракция 10). Интегральные кривые построены с использованием метода Шульца – Диллингера [7] (рис. 1, a, кривые 1, 2). Методом численного дифференцирования [8] интегральных кривых 1 и 2 построены дифференциальные кривые ММР 1' и 2' соответственно.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики и результаты фракционирования олигоизоцианурата на основе ТДИ и ФИЦ

Фракция, №	Вес фракции, г	Весовая доля w_i		$\sum w_i' = \sum w_{i-1} + \frac{w_i}{2}$		$[\eta]$ (диоксан), дL/g	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
		образец 1	образец 2	образец 1	образец 2			
10	0,2348	0,2400	—	0,120	—	0,016	0,4	0,38
9	0,0409	0,0418	0,0557	0,261	0,028	0,022	—	0,90
8	0,0809	0,0822	0,1102	0,323	0,111	0,028	1,5	1,50
7	0,1941	0,1984	0,2644	0,461	0,248	0,034	—	2,50
6	0,0484	0,0495	0,0659	0,587	0,463	0,044	4,7	5,00
5	0,0925	0,0945	0,1260	0,660	0,559	0,048	6,0	6,20
4	0,0375	0,0383	0,0511	0,725	0,647	0,059	10,0	10,60
3	0,0487	0,0498	0,0663	0,770	0,707	0,075	33,0	32,50
2	0,0808	0,0928	0,1101	0,844	0,795	0,077	—	36,00
1	0,1103	0,1483	0,1502	0,944	0,923	0,079	42,0	40,00

Примечание. Для образца 1 расчет весовых долей w_i проводили с учетом самой низкомолекулярной фракции 10, выделенной из маточного раствора при переосаждении 1 г полимера, взятого для фракционирования; для образца 2 расчет весовых долей w_i проводили для девяти фракций, выделенных при фракционировании переосажденного олигоизоцианурата.

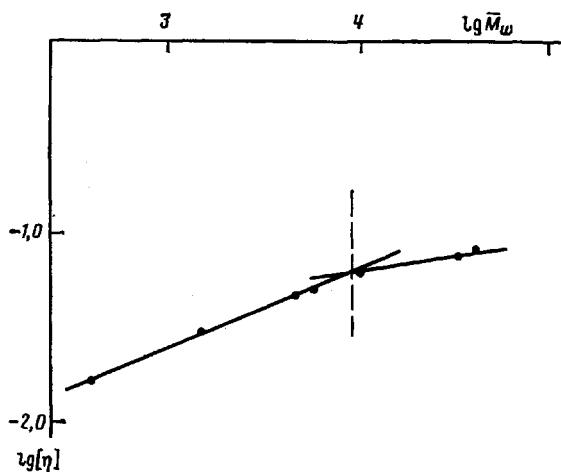


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w фракций олигоизоциануратов в диоксане в двойных логарифмических координатах

Из кривых ММР были рассчитаны \bar{M}_w и \bar{M}_n исследуемых продуктов реакции поликлопримеризации ТДИ и ФИЦ по уравнениям

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_{\eta i} \quad \text{и} \quad \bar{M}_n = \frac{1}{\sum w_i / M_{\eta i}},$$

где $M_{\eta i}$ и w_i — средневязкостная ММ и весовая доля фракций соответственно.

Результаты фракционирования и ММ характеристики олигоизоциануратов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в результате фракционирования получено 10 фракций, весовые доли которых составляют от 0,040 до 0,240; $[\eta]$ от 0,016 до 0,079 дл/г и \bar{M}_w от 400 до $4,2 \cdot 10^4$. Потери при фракционировании невелики и составляют 3% от взятого количества вещества. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что выбранная методика фракционирования [5] приводит к хорошей селективности разделения [9] и с успехом может быть использована для фракционирования олигоизоциануратов.

С целью установления параметров уравнения Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^a$$

в двойных логарифмических координатах была построена зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w фракций (рис. 2). Видно, что зависимость $\lg[\eta] = f(\lg \bar{M}_w)$ нелинейна и может быть аппроксимирована двумя прямолинейными участками, которым отвечают следующие параметры K_η и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка: в диапазоне $\bar{M} = (0,4-10) \cdot 10^3$ $[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0,39}$; в диапазоне $\bar{M} = (1,0-4,2) \cdot 10^4$ $[\eta] = 5,04 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0,26}$.

Ослабление чувствительности $[\eta]$ к \bar{M}_w и уменьшение величины экспоненты a от 0,39 до 0,26 с ростом \bar{M}_w однозначно свидетельствует о разветвленном строении макромолекул исследуемого олигоизоцианурата.

Рассчитанные из полученных уравнений значения \bar{M}_w всех фракций представлены в табл. 1.

Как видно из рис. 1, а, дифференциальные кривые ММР (кривые 1, 2) имеют бимодальный характер с максимумами в области низких $M = 2,5 \cdot 10^3$ и $3,5 \cdot 10^3$, и в более высокомолекулярной области при $M = 3,7 \cdot 10^4$. Сопоставление дифференциальных и интегральных кривых ММР пересажденных олигоизоциануратов, полученных в настоящей работе (рис. 1, б, кривые 2, 2') и олигоизоциануратов, полученных ранее в работе [1] (кривые 3 и 3') показывает, что основная доля фракции (до 75%) олигоизоцианурата, синтезированного при последовательном введении фенилизоцианата в реакционную массу (кривые 1, 2), имеет ММ до 10 000 с $M_{\max} = 3500$.

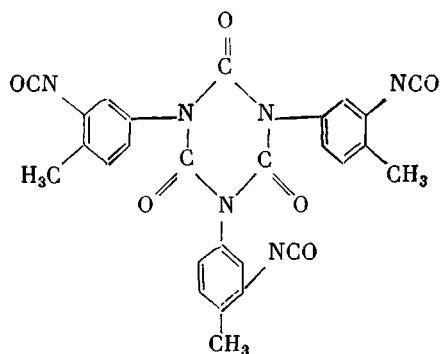
При совместной полициклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата и фенилизоцианата [1] максимум ММР сдвинут в более высокомолекулярную область, и значительная доля полимера ($>50\%$) имеет $M > 4 \cdot 10^5$.

Рассчитанные и найденные экспериментально ММ характеристики продуктов реакции представлены в табл. 2, из которой видно, что характеристическая вязкость и значения \bar{M}_w исследуемых образцов 1 и 2 отличаются мало; в то же время их $\bar{M}_n = 1,2 \cdot 10^3$ и $3,6 \cdot 10^3$ и коэффициенты полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 10,2$ и 4,2 соответственно, т. е. различаются более чем в 2 раза.

Значения коэффициента полидисперсности, равного 10,2 для продуктов, выделенных из реакционной смеси путем отгонки растворителя, обусловлено большим содержанием в них низкомолекулярных веществ 24% (фракция 10) от общего веса, взятого для фракционирования. По данным ТСХ, ИК-спектроскопии и элементного анализа, эта фракция содержит $\sim 90\%$ трифенилизоцианурата, 9,0% этоксикарбониламинобензола и до 1% побочных продуктов. Повышенное содержание трифенилизоцианурата можно объяснить тем, что концентрация ФИЦ в момент добавления довольно высокая, и, по-видимому, он прежде всего участвует в процессе гомоциклотримеризации.

Анализ ММ характеристик олигоизоциануратов, исследованных в настоящей работе и полученных в работе [1], показывает, что если ФИЦ в процессе циклотримеризации участвует в реакции на более ранних стадиях, возрастает вероятность образования более высокомолекулярных олигоизоциануратов.

На основании данных физико-химического анализа продуктов циклотримеризации ТДИ показано, что на начальных стадиях реакции [10] происходит образование тримера, который определяет направление реакции и способствует образованию олигоизоциануратов разветвленной структуры, особенно в условиях последовательного введения исходных изоцианатов

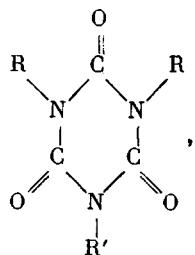


При добавлении ФИЦ в реакционную массу, содержащую преимущественно тример ТДИ, прежде всего, вероятно, образуются низкомолеку-

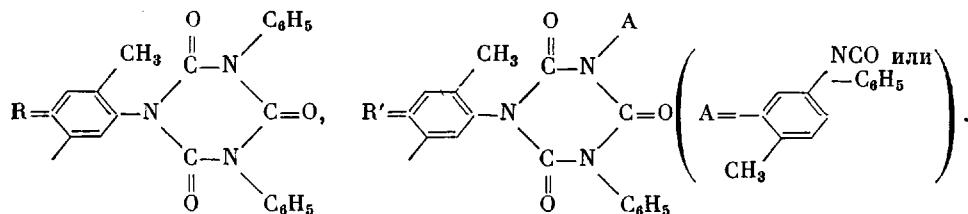
Таблица 2
Молекулярно-массовые характеристики олигоизоциануратов *

Образец, №	$[\eta]$ (диоксан), дЛ/г	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	0,048(0,045)	— (12200)	1000(1200)	— (10,2)
2	0,050(0,048)	15000(15200)	3000(3600)	5,0(4,2)

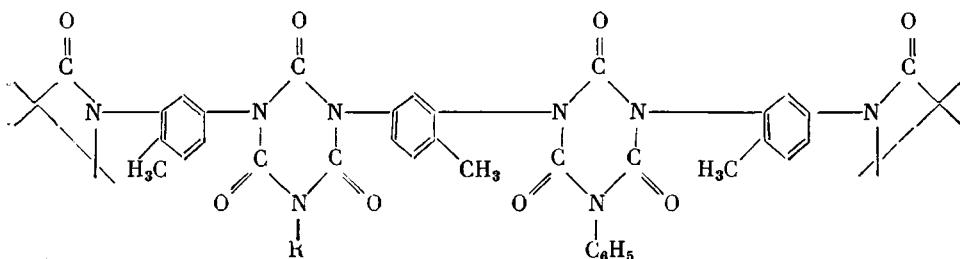
* Номера образцов соответствуют номерам образцов в табл. 1; в скобках приведены расчетные значения $[\eta]$, \bar{M}_w и \bar{M}_n , полученные из кривых ММР.



таке



По данным ММР, этим олигомерам соответствует пик в низкомолекулярной области. Одновременно с этим происходит процесс совместной поликлопримеризации тримера и ФИЦ с образованием полимерных продуктов, содержащих структуры



В этом случае за счет участия одной молекулы ФИЦ в образовании изоциануратного ядра с двумя изоцианатными группами тримера происходит рост изоциануратной цепи и повышение ММ олигомеров (второй пик на дифференциальной кривой ММР). Таким образом, в процессе совместной поликлопримеризации ди- и монофункциональных мономеров на начальных стадиях идет преимущественно циклотримеризация бифункционального мономера и образование триад [11] с тремя активными группами. Такие триады в дальнейшем обуславливают рост полимерной цепи и являются центрами, определяющими образование сетчатых структур [12]. При совместной поликлопримеризации они являются центрами ветвления и в этом случае происходит образование разветвленных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 820.
- Краткая химическая энциклопедия. Т. 2. М., 1961. С. 208.
- Вайсбергер А., Прокauer Э. Органические растворители/Пер. с англ. под ред. Варшавского Я. М. М., 1958.
- Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2352.
- Gordienko A., Faserforsch U. // Textiltechnik. 1953. В. 4. № 4. S. 499.
- Archibald W. I. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
- Teiechgräber M., Faserforsch U. // Textiltechnik. 1968. В. 19. № 6. S. 249.
- Шатеништейн А. И. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М., 1964. С. 169.
- Reinisch G., Timofejewa G. I. // Angew. Makromolek. Chemie. 1969. В. 7. № 81. S. 110.

10. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Кудрявцева Н. Н., Твердохлебова И. И., Суткевич О. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 230.
11. Costa G., Nora A., Valentini B. // Euchem Conference the Synthesis of Polymer and Polymer Liquid Crystals. Lahti, 1986. P. 80.
12. Панкратов В. А., Ладовская А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1014.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28.II 1987

FEATURES OF STRUCTURE AND MOLECULAR MASS DISTRIBUTION
OF PRODUCTS OF POLYCYCLOTIMERIZATION OF ISOCYANATES

Sergeev V. A., Shitikov V. K., Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I.,
Chizhova N. V., Kudryavtseva N. N.

S u m m a r y

MM and MMD of products of polycyclotrimerization of 2,4-toluylene diisocyanate and phenyl isocyanate have been measured. The differential MMD curve has the bimodal character with maxima corresponding to $M=2.5 \cdot 10^3$ and $3.7 \cdot 10^4$. Oligoisocyanurates have the rather branched structure. Before the macromolecule propagation the formation of toluylene diisocyanate trimer proceeds.