

УДК 541.64:542.952

**В. Г. Матюшова, Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов, Т. С. Храмова,
Т. Д. Игнатова**

**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ИЗОЦИАНАТОВ И ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ**

Исследована катионная полимеризация фенилизоцианата, 2,4-толуилендиизоцианата и их сополимеризация с ММА и стиролом в присутствии тетрахлорида титана. Показано, что в гомополимеризации и сополимеризации изоцианатов принимает участие связь C=O изоцианатной группы с образованием ацетальной структуры цепи. Для мономерной пары фенилизоцианат:стирол константы сополимеризации равны r_1 (стирол)=0,5, а r_2 (фенилизоцианат)=0,1, и стирол является более активным мономером. Для пары фенилизоцианат:ММА r_1 (ММА)=0,8, а r_2 (фенилизоцианат)=0,95, и активность мономеров близка. Ароматические дизоцианаты в тех же условиях образуют линейные гомо- и сополимеры, содержащие свободные изоцианатные группы.

Катионная полимеризация ароматических изоцианатов – процесс крайне мало изученный, и ему посвящено всего несколько публикаций. В работе [1] в качестве катализатора использовали бромид алюминия и трехфтористый бор, мономерами служили фенил- и бутилизоцианаты, при этом образовывались следы полимеров, которые не исследовали. В патентах [2, 3] описаны способы получения сополимеров гексаметилендиизоцианата и изоциановой кислоты с ММА и стиролом, но процесс сополимеризации, ее механизм и состав сополимеров не изучали.

Настоящая статья содержит результаты исследования катионной полимеризации фенилизоцианата (**ФИ**) и 2,4-толуилендиизоцианата (**ТДИ**) и их сополимеризации с ненасыщенными мономерами ММА и стиролом в присутствии в качестве катализатора тетрахлорида титана.

Полимеризацию проводили в вакууме при 295 и 213 К. Концентрацию мономеров меняли от 0,2 до 0,8 моль/л, концентрацию от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворителем служил хлороформ.

ФИ синтезировали методом термического разложения продукта взаимодействия ТДИ и анилина. Очистку ФИ проводили перегонкой при нормальном давлении и $T_{кип}=434$ К, затем под вакуумом, $n_D^{20}=1,5360$. Чистоту продукта контролировали по содержанию свободных изоцианатных групп по стандартной методике и хроматографически. ТДИ очищали вакуумной перегонкой, $n_D^{20}=1,5670$. Стирол предварительно отмывали от гидрохинона 5%-ным раствором NaOH, сушили, перегоняли в вакууме над предварительно прокаленной окисью бария, $n_D^{20}=1,5440$. ММА очищали аналогично, $n_D^{20}=1,4212$.

Хлороформ сушили над изоцианатом, затем перегоняли при $T_{кип}=334$ К, зачищали в ампулы и хранили без доступа света.

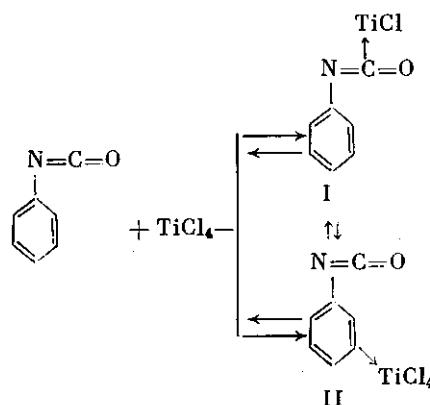
Тетрахлорид титана перегоняли в вакууме в ампулы. Ампулу с $TiCl_4$ подсоединяли к высоковакуумной установке, и необходимое количество катализатора конденсировали в сосуд, помещенный в жидкий азот. Количество $TiCl_4$ контролировали весовым методом. Затем сосуд с необходимым количеством $TiCl_4$ размораживали, термостатировали при температуре реакции, после чего, не отпавая от высоковакуумной установки, в него приливали раствор мономеров в хлороформе. Ампулу тут же отсоединяли от вакуумной установки, раствор заливали абсолютированным осадителем – диэтиловым эфирем. Осадок деканттировали, промывали, сушили в вакууме до постоянного веса. Выход полимера определяли весовым методом.

Спектр ЯМР записывали на спектрометре BS-467 при рабочей частоте 60 МГц при комнатной температуре. Внутренним эталоном служил ГМДС, в качестве растворителя использовали дейтерированый хлороформ и хлористый метилен.

Константы сополимеризации ФИ со стиролом и ММА рассчитывали по интегральному уравнению Майо и Льюиса [4] на основании данных о составе сополимеров, определенных по элементному анализу. Для пар ФИ+стирол использовали также метод ГЖХ. Количество стирола и ФИ, вступивших в реакцию, определяли хроматографически на приборе «Хром-41» с пламенно ионизационным детектором. Разделение смесей стирол+ФИ+CHCl₃ осуществляли на колонке из нержавеющей стали с внешним диаметром 5 мм, внутренним диаметром 3 мм, длиной 120 см, заполненной фазой, полученной нанесением полибутилметакрилата с $M \sim 1.5 \cdot 10^5$ на хроматон N-AW-DMCS с размером частиц 0,250–0,315 мм. Температура дозатора 373 К, термостата хроматографа 343 К. В качестве газа-носителя использовали азот, скорость потока которого составляла 20 мл/мин. Объем вводимых проб 1 мкл. Для количественной оценки содержания стирола и ФИ в исследуемой смеси использовали метод внутреннего стандарта [5], которым был выбран толуол. Расчет площади пика проводили по методу треугольника [6]. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в виде таблеток с KBr. Электронные спектры растворов ФИ со стиролом в присутствии TiCl₄ записывали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в слое толщиной 10 мм.

Известно, что тетрахлорид титана легко образует комплексы с такими кислородсодержащими соединениями, как диэтиловый эфир, сложные эфиры состава 1 : 1 и 2 : 1 [7–9]. Мы предположили, что в присутствии изоцианата TiCl₄ может координироваться по связи C=O изоцианатной группы. Кроме того, тетрахлорид титана образует σ-комплексы с ароматическими кольцами состава 1 : 1 [10]. Действительно, при добавлении катализатора в бесцветный раствор смеси ФИ с ММА или стиролом в зависимости от концентрации TiCl₄ раствор изменяет цвет от красного до вишневого. ИК-спектр раствора ФИ или стирола в хлороформе в присутствии TiCl₄ содержит дуплетную полосу поглощения ароматического кольца при 1580 и 1620 cm^{-1} вместо одной полосы поглощения при 1600 cm^{-1} , что служит подтверждением образования комплексов TiCl₄ с ФИ и стиролом за счет взаимодействия с кольцом. На электронном спектре растворов появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом при 357 nm , что также можно объяснить образованием таких комплексов. Раствор алифатического изоцианата в присутствии катализатора имеет бледно-желтую окраску.

Мы предположили, что в условиях катионной полимеризации изоцианатов могут образовываться промежуточные комплексы типа приведенных ниже.



Реакция катионной полимеризации протекает, по-видимому, с участием комплексов, образованных с гетерокумулированной системой сопряженных связей NCO-группы. И хотя ФИ содержит два вида сопряженных связей (ароматическое кольцо и группа N=C=O), способных взаимодействовать с кислотами Льюиса [10], активными в полимеризации должны быть комплексные соединения TiCl₄ с изоцианатной группой, которые способствуют определенной поляризации сопряженных связей. Такая поляризация приводит к образованию активного в полимеризации центра на атоме углерода. Другая часть катализатора связана в неактивные комплексы и не ведет полимеризацию.

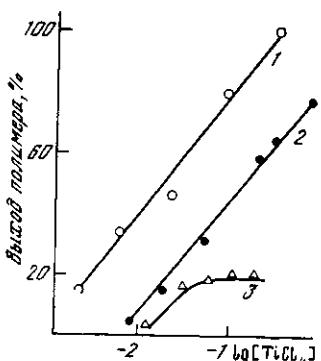


Рис. 1

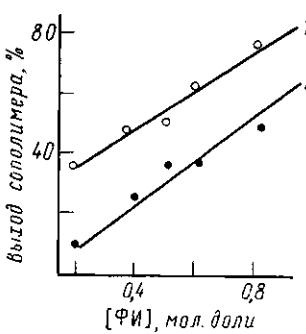


Рис. 2

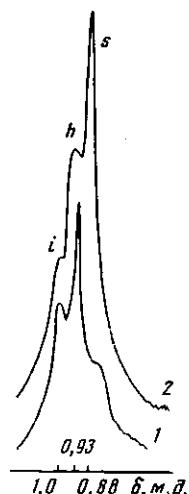


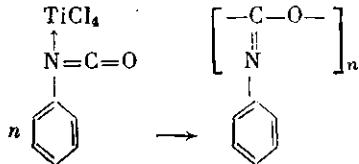
Рис. 3

Рис. 1. Зависимость выхода ПФИ (1), сополимеров ФИ со стиролом (2) и ММА (3) от концентрации тетрахлорида титана

Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров ФИ со стиролом (1) и ММА (2) от мольной доли ФИ в исходной смеси

Рис. 3. Спектры ЯМР метильных протонов сополимеров ФИ с ММА, полученных при анионном (1) и катионном способах инициирования (2)

В результате поляризации связи C=O изоцианатной группы под действием катализатора образуется полимер ацетальной структуры



Действительно, ИК-спектр полимера, синтезированного при 213 К, содержит полосу поглощения C=N (1640 см^{-1}), группу полос C—O—C (область 1100 – 1200 см^{-1}). Эти полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектре исходного ФИ. Полосы поглощения C=O (1700 – 1720 см^{-1}), свободных изоцианатных групп при 2280 см^{-1} и групп C—N при 1420 и 1430 см^{-1} , характерных для трифенилизоциануратного цикла, отсутствуют. Полимер ФИ (ПФИ) представляет собой белый кристаллический порошок с $T_{\text{пл}}=513$ – 546 К . ПФИ, полученный при 293 К , имеет в ИК-спектре очень слабую полосу поглощения (плечо) при 1700 см^{-1} , характерное для амидной структуры $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$. Следовательно, при комнатной температуре

возможна также полимеризация и по связи C=N изоцианатной группы с включением в полимерную цепь амидных звеньев, однако такое направление полимеризации ФИ в изученных условиях менее вероятно.

Как показано на рис. 1, выход ПФИ пропорционален $\lg TiCl_4$ в реакционной системе и при концентрации $1,44 \cdot 10^{-1}$ моль/л он становится количественным, что подтверждает наше предположение о расходе катализатора на комплексообразование не только на комплексы типа I, но и на комплексы II, которые находятся, вероятно, в равновесии. В результате, чем больше концентрация $TiCl_4$, тем большее концентрация активных в полимеризации комплексов.

Известно, что стирол хорошо полимеризуется в присутствии $TiCl_4$ [10], в то время как ММА гомополимера не образует [11]. Необходимым условием сополимеризации ФИ со стиролом является образование карбони-

вого иона на изоцианатной группе ФИ и на атоме углерода ненасыщенной связи стирола. Мы предполагаем, что для пары $\text{FI}^+ + \text{стирол}$ возможно образование комплексов I, для стирола возможен общепринятый комплекс [10] и неактивный комплекс II.

Образование сополимера ФИ со стиролом происходит с очень высокой скоростью, что подтверждают данные ГЖХ. Так, концентрация ФИ после образования сополимера остается неизменной, т. е. его гомополимеризация не протекает. Концентрация стирола, по данным ГЖХ, падает и через 2–3 ч она равна нулю. Это явление связано с тем, что по мере исчерпания изоцианатных групп высвобождается часть катализатора, которая была связана с изоцианатной группой. С увеличением концентрации TiCl_4 выход сополимера повышается, однако его значение ниже по сравнению с выходом ПФИ (рис. 1). Процесс сополимеризации проходит на фоне образования гомополимера стирола. Ввиду высокой концентрации катализатора образующийся ПС характеризуется очень низкими значениями ММ, о чем свидетельствуют данные ЯМР; степень полимеризации ПС не превышает 10.

ИК-спектр полимера, полученного при полимеризации смеси $\text{FI}^+ + \text{стирол}$, содержит полосу поглощения связи $\text{C}=\text{N}$ при 1640 см^{-1} . Полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ при $1700 - 1720 \text{ см}^{-1}$, свободных изоцианатных групп при 2280 см^{-1} , связи $\text{C}-\text{N}$ при 1420 и 1430 см^{-1} отсутствуют. Исходя из анализа ИК-спектров можно заключить, что добавление ненасыщенного мономера не меняет механизма полимеризации изоцианата, она также проходит по связи $\text{C}=\text{O}$ изоцианатной группы ФИ. Как видно из данных табл. 1 (опыты 1–4), выделенные в результате полимеризации продукты являются сополимерами, обогащенными стиролом. Выход сополимера в зависимости от концентрации катализатора колеблется от 0,5 до 65% (рис. 1). При экстракции полученных в результате полимеризации смеси $\text{FI}^+ + \text{стирол}$ образцов хлористым метиленом вымывается ПС. Так, спектр ЯМР элюента содержит сигналы фенильных протонов ПС в области 6,2–6,5 м.д. Сигнал протонов ароматического ядра ФИ не обнаружен. Как видно из данных табл. 1 (опыты 1–4), с увеличением концентрации катализатора количество образующегося гомополимера стирола падает.

Полимеризация смеси $\text{FI}^+ + \text{ММА}$ приводит к образованию их сополимера, причем ПММА практически не образуется. ИК-спектр такого сополимера содержит полосу поглощения связи $\text{C}=\text{N}$ при 1640 см^{-1} и связи $\text{C}=\text{O}$ ММА при 1720 см^{-1} . Спектр ЯМР сополимера ФИ с ММА содержит сигналы протонов ароматического ядра ФИ при 7,47 м. д., сигналы протонов метиленовых групп сегментов ПММА при 1,58 м. д., метоксильных протонов при 3,4 м. д., метильных протонов при 1,1 м. д. Температура плав-

Таблица 1

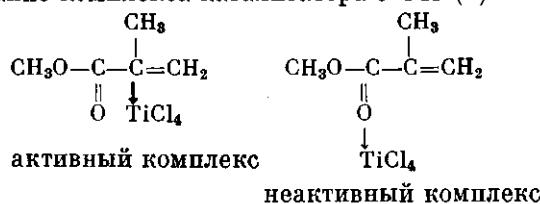
Влияние концентрации катализатора на состав сополимеров ФИ со стиролом и ММА

Опыт, №	$[\text{TiCl}_4]$, моль/л	Состав сополимера	Количество экстрагируемых, %	Состав сополимера после экстракции	Тпл сополимера, К	
					до экстракции	после экстракции
ФИ + стирол						
1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	ПФИ	—	—	493–498	498–518
2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	ФИ _{1–2} +стирол _{4–5}	60	ФИ _{1–5} +стирол _{7–9}	498–503	521–523
3	$4,8 \cdot 10^{-2}$	ФИ _{5–7} +стирол _{3–4}	35	ФИ _{6–8} +стирол _{2–3}	518–521	525–530
4	$2,36 \cdot 10^{-1}$	ФИ _{2–3} +стирол _{7–8}	30	ФИ _{4–5} +стирол _{7–9}	Не плавится	
ФИ + ММА						
5	$5,1 \cdot 10^{-3}$	Полимер не образуется Следы полимера				
6	$1,4 \cdot 10^{-2}$					
7	$3,3 \cdot 10^{-2}$	ФИ _{3–5} +ММА _{1–2}	2,0	ФИ _{4–5} +ММА _{1–2}	418	420
8	$5,85 \cdot 10^{-2}$	ФИ _{5–8} +ММА _{1–2}	6,0	ФИ _{4–5} +ММА ₁	453–463	455–463
9	$1,44 \cdot 10^{-1}$	ФИ _{4–5} +ММА _{6–7}	5,0	ФИ _{4–6} +ММА _{5–6}	Не плавится	

жения этих сополимеров несколько выше $T_{\text{пп}}$ сополимеров ФИ + стирол (табл. 1, опыты 5–9) и в зависимости от соотношения мономеров и концентрации катализатора составляет от 433 до 480 К. Как показано на рис. 2 и 3, выход сополимера ФИ с MMA ниже, чем сополимера ФИ+стирол, причем из-за сильного комплексообразования MMA с TiCl_4 выход сополимера ФИ с MMA практически не зависит от $\lg[\text{TiCl}_4]$ (рис. 1). Однако увеличение мольной доли ФИ в реакционном растворе приводит к росту конверсии обоих мономеров, причем эта зависимость имеет прямопропорциональный характер (рис. 2).

При сравнении констант сополимеризации ФИ со стиролом и MMA ($r_1(\text{стирол})=0,5 \pm 0,02$, $r_2(\text{ФИ})=0,1 \pm 0,02$ и $r_1(\text{MMA})=0,8 \pm 0,02$, $r_2(\text{ФИ})=-0,95 \pm 0,02$) видно, что процесс сополимеризации исследованных пар различен. Если стирол является более активным мономером для пары ФИ+стирол, то для пары ФИ+ММА характерна близкая активность мономеров, и ПММА практически не образуется.

Полученные экспериментальные данные приводят к заключению о том, что в присутствии изоцианата изменяется процесс комплексообразования TiCl_4 с MMA [11]. Чтобы прошла сополимеризация этих мономеров, необходимо образование комплекса катализатора с ФИ (I)



Полученные сополимеры ФИ+ММА характеризуются стереорегулярной структурой. На рис. 3 представлен спектр ЯМР метильных протонов MMA в сополимере ФИ с MMA, полученного в присутствии TiCl_4 , и при анионной сополимеризации. Спектр содержит три пика, соответствующие трем видам CH_3 -групп, находящихся в центральных мономерных звеньях изотактической (*i*), синдиотактической (*s*) и гетеротактической триад (*h*) [12]. По интегральным интенсивностям сигналов было вычислено относительное содержание триад цепи. Сегменты ПММА-цепи имеют преимущественно стереорегулярную синдиотактическую структуру (доля *s*=0,51, *h*=0,30, *i*=0,18). Рентгеноструктурный анализ образцов катионного сополимера ФИ с MMA показал наличие кристаллической структуры; степень кристалличности в зависимости от соотношения мономеров и концентрации катализатора меняется от 16 до 20%.

Сополимер MMA с ФИ, полученный анионной полимеризацией [13], содержит сегменты ПММА атактической структуры (доля *h*=0,54, *s*=0,17, *i*=0,29). Такое отличие в структуре сополимеров связано, по-видимому, с тем, что в случае катионной полимеризации благодаря влиянию катализатора мономер присоединяется к активному растущему центру при определенной ориентации в пространстве.

Катионная полимеризация ТДИ также проходит по связи $\text{C}=\text{O}$ изоцианатной группы. ИК-спектр полимера содержит полосу поглощения связи $\text{C}=\text{N}$ при 1640 cm^{-1} ; кроме того, в ИК-спектре имеется полоса поглощения свободных изоцианатных групп при 2280 cm^{-1} . Следовательно, полимеризация проходит преимущественно по одной изоцианатной группе. Аналогичное явление наблюдали другие авторы, получившие при анионной полимеризации ТДИ линейные полимеры [14]. Это было объяснено низкой реакционной способностью стерически затрудненной изоцианатной группы в положении II. Однако проведенная нами в присутствии TiCl_4 катионная полимеризация дифенилметандизоцианата показала, что и в данном случае полимер содержит свободную изоцианатную группу. Катионная полимеризация дизоцианата проходит на растущем центре, образованном в результате комплексообразования изоцианатной группы с катализатором. Большая скорость полимеризации ведет к тому, что при достижении определенной ММ полимера последний выпадает в осадок и образуется линей-

Таблица 2

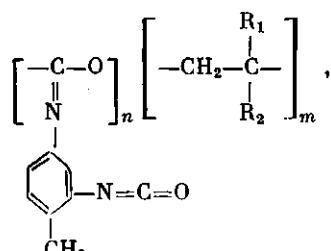
Характеристика сополимеров толуилидендиизоцианата со стиролом и метилметакрилатом

Опыт, №	Мономер	$T_{пл}$, К	Соотношение мономеров в сополимере	Элементный анализ (N), %	
				найдено	вычислено
1	TDI	548–563	—	—	—
2	TDI+стирол	603–628	TDI : стирол = 5 : 2	12,8–13,0	12,9
3	TDI+ММА	479–485	TDI : MMA = 5 : 6	9,47–9,61	9,58

ный полимер. Вторая изоцианатная группа из-за конформационных ограничений не успевает прореагировать. Так, полимеризация 1,6-гексаметилендиизоцианата, обладающего подвижной алифатической цепью, проходит с участием обеих изоцианатных групп.

Полученный полимер растворим в ДМСО, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортиамиде, плавится при 548–563 К с окислением. В процессе хранения в ИК-спектре появляется полоса поглощения группы C=O мочевины при 1690 см⁻¹, что связано с превращением свободных изоцианатных групп.

При совместной полимеризации с ненасыщенными мономерами образуются сополимеры с достаточно высокой $T_{пл}$ (табл. 2). ИК-спектр сополимеров также содержит полосу поглощения C=N при 1640 см⁻¹. Исчерпывающая экстракция хлористым метиленом не показала наличия гомополимеров стирола и MMA в продуктах полимеризации, что подтверждается данными спектров ЯМР элюента. На основании данных элементного анализа и ИК-спектров мы сделали вывод о том, что полученные сополимеры имеют следующее строение:



где $R_1 = -H, -CH_3; R_2 = -C(=O)OCH_3, -C_6H_5; n = 5 – 6; m = 2 – 6$.

Таким образом, в результате проведенного исследования были получены новые гетероцепные сополимеры ароматических изоцианатов с ненасыщенными мономерами. При использовании диизоцианата возможно получение изоцианатсодержащего линейного полимера, способного к полимераналогичным превращениям по изоцианатной группе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G., Di Petro I., Cambini M. // Makromolek. Chem. 1962. В. 56. С. 200.
2. Хурапу Хидэфуми, Ога Кэн. Пат. 49-17429 Япония // РЖХим. 1975. № 4. 4C305П.
3. Simionescu C., Cocardla I. Пат. 60579 CPP // РЖХим. 1977. № 20. 20C387.
4. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М., 1953. С. 17.
5. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. М., 1967. С. 207.
6. Wildman G. C., Hsu S.-J. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 11. P. 4385.
7. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л., 1969. 208 с.
8. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев, 1970. 415 с.
9. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. М., 1969. 216 с.
10. Катионная полимеризация/Под ред. Плеща П. М., 1966. 584 с.
11. Липатова Т. Э., Будникова В. А., Сидерко В. М. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 580.
12. Боси Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. 456 с.

13. *Bur A. J., Fetter L. F.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 727.

14. *Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Храмова Т. С., Гомзя Ю. П.* // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 10. С. 1105.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
01.03.88

V. G. Matyushova, T. E. Lipatova, Yu. S. Lipatov, T. S. Kramova,
T. D. Ignatova

CATIONIC POLYMERIZATION OF AROMATIC ISOCYANATES
AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH UNSATURATED MONOMERS

Summary

Cationic polymerization of phenyl isocyanate, 2,4-toluylene diisocyanate and their copolymerization with MMA and styrene in the presence of titanium tetrachloride have been studied. In these processes the C=O bond of the isocyanate groups participates with formation of the acetal structure of the chain. For phenyl isocyanate - styrene pair r_1 (styrene)=0.5, r_2 (phenyl isocyanate)=0.1. For phenyl isocyanate - MMA r_1 (MMA)=0.8, r_2 (phenyl isocyanate)=0.95. Aromatic diisocyanates in the same conditions form linear homo- and copolymers containing free isocyanate groups.