

УДК 541.64:547.235

© 1990 г. Э. Р. Бадамшина, В. А. Григорьева, В. В. Комратова,
А. И. Кузаев, С. М. Батурин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИЦИЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И АНАЛИЗ
ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ГПХ**

Исследован процесс циклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата в присутствии катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида без растворителя в интервале температур 353–393 К методами микрокалориметрии, ИК-спектроскопии и ГПХ. Установлено, что реакция полиликлотримеризации гексаметилендиизоцианата подчиняется закону первого порядка, определены активационные параметры этой реакции. Полиликлотримеризация протекает с образованием изоциануратных циклов, мономер и тример присутствуют в системе до конца реакции.

Хорошо известна способность изоцианатов к полимеризации по связи $\text{—N}=\text{C}$ с образованием линейных полимеров, циклических димеров — уретидинионов и циклических тримеров — изоциануратов. Для синтеза полимеров регулярного строения с чередующимися изоциануратными фрагментами интерес представляет реакция полиликлотримеризации (ПЦТ) дизоцианатов, особенно алифатических. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению процесса ПЦТ изоцианатов [1, 2]. В основном эти работы направлены на исследование эффективности различных катализаторов [1–3]. Гораздо меньше в литературе сведений о кинетике и механизме этой реакции и совсем отсутствуют данные о молекулярно-массовых характеристиках олиго- и полилизоциануратов, об изменении этих параметров в процессе ПЦТ дизоцианатов.

Цель работы — изучение кинетических закономерностей реакции ПЦТ 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в присутствии катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида (ГБСО) и определение молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции методом ГПХ.

Полиликлотримеризацию ГМДИ под действием ГБСО проводили в массе в интервале температур 353–393 К. ГМДИ очищали перегонкой в вакууме при 342–343 К/13,3 Па, $n_D^{25}=1,4545$, катализатор использовали без дополнительной очистки.

Для исследования процесса каталитической полиликлотримеризации ГМДИ использовали следующие методы: микрокалориметрию [4], химический анализ на содержание NCO-групп [5], ИК-спектроскопию и ГПХ [6–8].

Метод ГПХ, впервые примененный нами для изучения реакции ПЦТ дизоцианатов, позволяет следить за кинетикой расходования мономера, определять состав реакционной смеси по ходу процесса и молекулярно-массовые характеристики продуктов реакции.

Хроматографические исследования проводили на приборе фирмы «Уотерс», снабженном тремя последовательными стирогелевыми колонками пористостью 20, 50 и 100 нм, элюент — ТГФ, скорость его подачи 1,2 мл/мин, 298 К. Перед хроматографированием образцы изоциануратов обрабатывали метанолом с целью превращения изоцианатных групп в уретановые и тем самым исключения их взаимодействия со следами воды, содержащейся в ТГФ.

Для получения количественных результатов при обработке хроматограмм была построена калибровочная зависимость $V_R=f(\lg M)$, где V_R — объемы удерживания; M — молекулярные массы (рис. 1). Объемы удерживания три-, пента-, гептамеров ГМДИ были установлены повторным фракционированием образцов олигоизоциануратов (обработанных метанолом) методом ГПХ [7]. Дополнительно экспериментально были определены V_R уретановых производных ГМДИ, 1-хлор-гексаметилен-6-изоцианата (ХГМИ), его тримера, 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) после взаимодействия

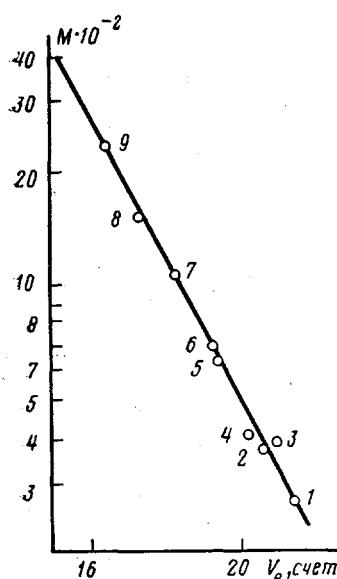


Рис. 1

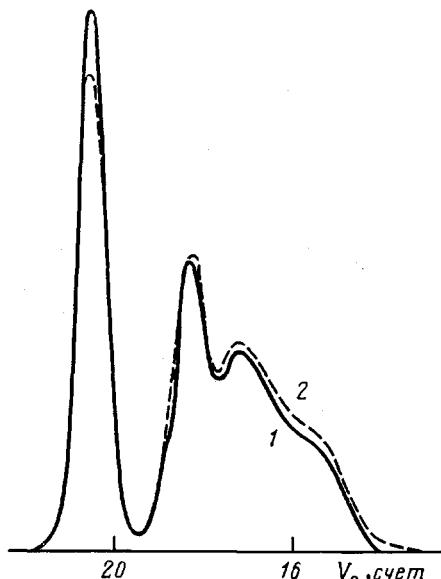


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ММ от объемов удерживания для систем ХГМИ+метанол (1), ГМДИ+метанол (2), ТДИ+метанол (3), ГМДИ+этанол (4), тример ХГМИ+метанол (5), ГМДИ+деканол (6), тример ГМДИ+метанол (7), пентамер ГМДИ+метанол (8) и гептамер ГМДИ+метанол (9)

Рис. 2. Гель-хроматограммы полиизоцианурата при $\eta=0,35$ (1) и золь-фракции при $\eta=0,74$ (2); $T=353$ (1) и 379 К (2); $[ГВСО]=1,2$ (1) и $2,1$ вес. % (2)

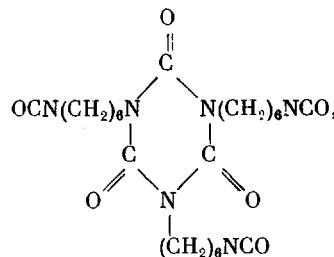
их с метанолом, ГМДИ, обработанного этанолом и деканолом. Соответствующие ММ были вычислены с учетом сольватной оболочки [6]. Полученная линейная зависимость описывается уравнением

$$V_R = 34,3 - 5,3 \lg M$$

Расчет молекулярно-массовых характеристик олигоизоциануратов при разных степенях превращения реакции ПЦТ проводили на ЭВМ с учетом приборного усиления [7].

Соотнесением гель-хроматограмм олигоизоциануратов с калибровочной зависимостью определяли состав реакционной смеси на различных стадиях реакции полициклотримеризации ГМДИ, а именно весовые доли w мономера, тримера и полимерной части, вычисляемые по отношению площади соответствующего пика к площади всей хроматограммы. При обработке гель-хроматограмм вводили коррекцию на изменения показателя преломления в зависимости от ММ олигомера [8, 9].

На начальной стадии полициклотримеризации ГМДИ образуются изоциануратные трифункциональные межзвенные узлы вида



которые при дальнейшей реакции дают пента-, гепта-, n -меры и далее спиральную структуру. При достижении степени превращения реакции по NCO-группам $\eta > 0,5$ в реакционной системе появляется гель. На рис. 2 приведены типичные хроматограммы растворимого олигоизоцианурата ($\eta < 0,5$) и золь-фракции полиизоцианурата ($\eta > 0,5$). По гель-хроматограммам растворимых олигоизоциануратов рассчитаны весовые доли мономера, тримера и полимерной части. Соответствующие их зависимости от глубины реакции приведены на рис. 3. В таблице приведены молекуляр-

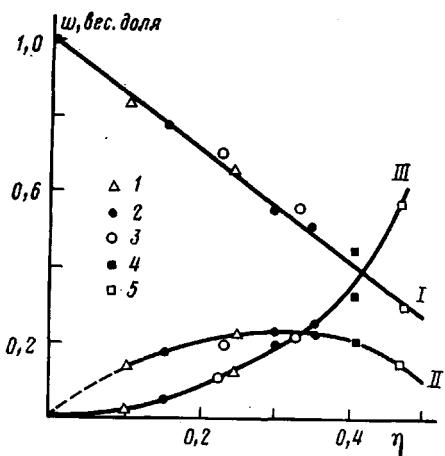


Рис. 3. Зависимость весовой доли w ГМДИ (I), его тримера (II) и высокомолекулярной части олигоизоциануратов (III) от степени превращения реакции: 1 – 395 К, [ГБСО] = 2,1 вес.%; 2 – 353 К, [ГБСО] = 2,1 вес.%; 3 – 353 К, [ГБСО] = 1,2 вес.%; 4 – 379 К, [ГБСО] = 2,1 вес.%; 5 – 379 К, [ГБСО] = 1,2 вес.%

но-массовые характеристики олигоизоциануратов (среднечисленная молекулярная масса \bar{M}_n и коэффициент полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n полимерной части и всего образца, включая мономер и тример) при разных степенях превращения реакции ПЦТ. Как видно из таблицы, с ростом η растет \bar{M}_n как полимерной части, так и общая. Полидисперсность всего образца становится равной ~ 2 при степени превращения, близкой к 0,5, а \bar{M}_w/\bar{M}_n полимерной части изменяется незначительно в пределах от 0,99 до 1,15.

Обращает на себя внимание следующее: состав реакционной смеси определяется степенью превращения реакции и не зависит от концентрации катализатора и температуры реакции. Мономер и тример присутствуют в реакционной смеси далеко за точкой гелеобразования.

Этот вывод вполне согласуется с кинетическими результатами, полученными калориметрическим методом, который позволяет изучать кинетику реакции полициклотримеризации ГМДИ до высоких глубин превращения ($\eta \geq 0,9$). На рис. 4 приведены кинетические кривые и их анаморфозы в координатах уравнения первого порядка. Хорошее спрямление кинетических кривых до высоких глубин превращения говорит о том, что реакционная способность NCO-групп не зависит от того, к какой молекуле она присоединена (мономер, тример и т. д.). Активационные параметры реакции полициклотримеризации ГМДИ имеют значения, типичные для реакций изоцианатов: $E = 62,8$ кДж/экв, $\Delta S = -167,4$ Дж/моль·град. Выражение для наблюдаемой константы скорости реакции k_a полициклотримеризации ГМДИ в присутствии 2,1 вес. % ГБСО имеет вид

$$k_a = 2,6 \cdot 10^4 e^{-62800/RT} \text{ с}^{-1}$$

Тепловой эффект реакции составляет $75,3 \pm 4$ кДж/экв, что хорошо совпадает с результатами работы [10].

Состав и молекулярно-массовые характеристики олигоизоцианурата ГМДИ при разных степенях превращения η реакции ПЦТ

η	T, K	[ГБСО], вес. %	w ГМДИ	w тримера	w полимера	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
						общее ММР	полимерная часть ММР		
0,10	395	2,1	0,84	0,14	0,02	276	1,16	951	0,99
0,15	379	2,1	0,78	0,18	0,04	289	1,22	943	0,99
0,23	353	1,2	0,71	0,18	0,11	341	1,38	1040	1,02
0,24	395	2,1	0,67	0,21	0,12	347	1,39	1040	1,02
0,30	353	2,1	0,56	0,22	0,22	402	1,58	1120	1,07
0,33	353	2,1	0,56	0,23	0,21	391	1,57	1140	1,05
0,35	353	1,2	0,52	0,23	0,25	431	1,61	1210	1,06
0,41	379	2,1	0,46	0,22	0,32	476	1,71	1270	1,08
0,47	379	2,1	0,29	0,14	0,57	718	2,03	1690	1,15

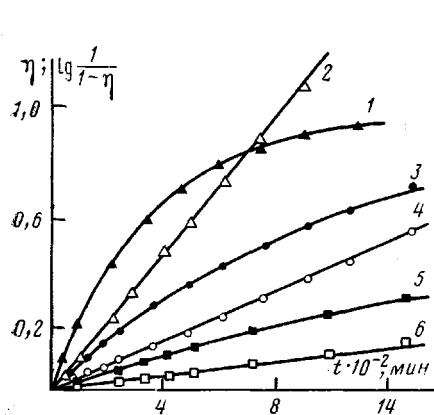


Рис. 4

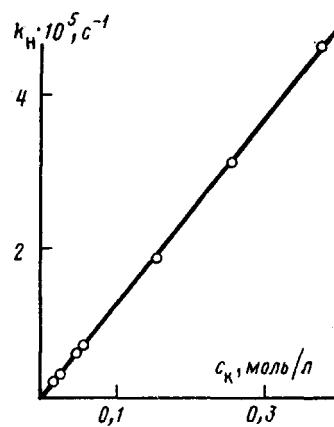


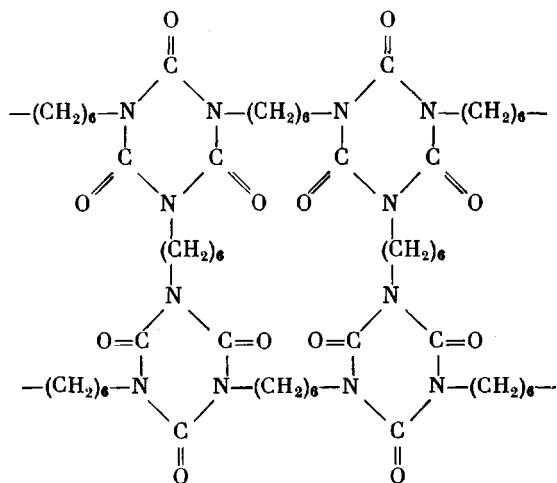
Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые реакции полициклотримеризации ГМДИ (1, 3, 5) и их анаморфозы (2, 4, 6) в координатах уравнения первого порядка: 1 и 2 — $T=393$ К, [ГБСО] = 2,1 вес.%; 3 и 4 — $T=379$ К, [ГБСО] = 1,2 вес.%; 5 и 6 — $T=353$ К, [ГБСО] = 2,1 вес.%

Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации ГБСО ($T=353$ К)

ГБСО является довольно слабым катализатором полициклотримеризации ГМДИ, как это видно из зависимости k_n реакции от концентрации ГБСО, приведенной на рис. 5. Важным преимуществом ГБСО перед другими катализитическими системами является его селективность, т. е. образование в ходе реакции только одного типа циклической структуры — изоциануратной. Это подтверждается спектральными и хроматографическими исследованиями. В ИК-спектрах олигоизоциануратов содержатся полосы поглощения NCO-группы (2285 см^{-1}), карбонила изоциануратной группы (1700 см^{-1}) и отсутствует полоса 1780 см^{-1} , соответствующая поглощению карбонила уретидинционовой структуры [11]. На всех хроматограммах олигоизоциануратов и золь-фракций полиизоциануратов отсутствует пик с $V_R=19,4$, соответствующий димеру ГМДИ.

Таким образом, проведенные исследования показали, что реакция полициклотримеризации ГМДИ под действием ГБСО описывается уравнением первого порядка и протекает с образованием изоциануратных циклов, соединенных $(\text{CH}_2)_6$ -мостиками и дающих структуры



Причем мономер и тример присутствуют в системе до конца реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
2. Жигинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
3. Dabi S., Zilkha A. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. P. 831.
4. Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Энтелис С. Г. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2004.
5. Stagg R. // Analyst. 1946. V. 71. P. 557.
6. Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. В. 1980. Т. 22. № 5. С. 202.
7. Рабец В. С., Эстрин Я. И. // Сервисные программы для обработки результатов эксперимента на ПК ЭВМ «Искра-226» (на языке БЭЙСИК). Черноголовка, 1986. 15 с.
8. Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
9. Барзыкина Р. А., Радужин В. С., Кузаев А. И., Эстрин Я. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1440.
10. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1269.
11. Смит А. Прикладная спектроскопия. М., 1982. С. 300.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.04.89

E. R. Badamshina, V. A. Grigor'eva, V. V. Komratova, A. I. Kuzaev,
S. M. Baturin

STUDY OF POLYCYCLOTRIMERIZATION OF 1,6-HEXAMETHYLENEDIISOCYANATE AND ANALYSIS OF PRODUCTS BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD

Summary

Cyclotrimerization of 1,6-hexamethylenediisocyanate in the presence of hexa-*n*-butyltin dilaurate without solvent in the 353–393 K range has been studied by microcalorimetry, IR-spectroscopy and GPC methods. The reaction is shown to be of the first order, its activation parameters are determined. Polycyclotrimerization proceeds with formation of isocyanurate cycles, monomer and trimer are present in the system up to the end of the reaction.