

© 1992 г. В. И. Колегов, В. Г. Водопьянов, В. В. Лешин,  
И. Н. Юдина, В. Г. Маринин

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛИГОМЕРА  
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРОЦЕССЕ  
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ  
РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

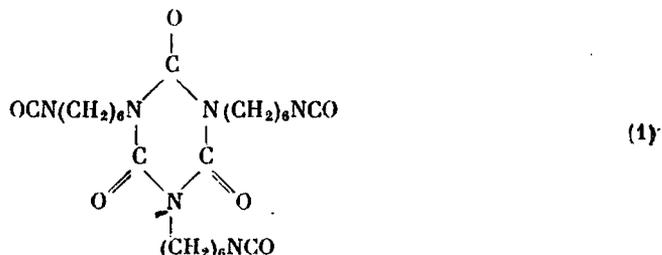
Изучен процесс полициклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата в присутствии катализаторов гексаметилдисилазана и гексаэтилтриамидофосфита методами ГПХ, газовой осмометрии и ИК-спектроскопии. Определено ММР образующихся олигомеров. При использовании гексаметилдисилазана преимущественно образуются циклический тример и олигомеры, состоящие из изоциануратных циклов, соединенных  $(\text{CH}_2)_6$ -мостиками. С гексаэтилтриамидофосфитом образуются приблизительно равные количества циклических димера и тримера, а также олигомеры, содержащие смесь уретидионных и изоциануратных циклов. Определено ММР олигомера, блокированного капролактамом и метилпиразолом.

Существует много работ, посвященных изучению процесса полициклотримеризации изоцианатов [1]. В основном они направлены на исследование эффективности различных катализаторов [2]. В работе [3] изучался процесс полициклотримеризации гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в присутствии катализатора гекса-*n*-бутилдистанпумоксида и были определены молекулярно-массовые характеристики образующегося олигомера. Цель настоящей работы — изучение фракционного состава и молекулярно-массовых характеристик олигомера ГМДИ (ОГМДИ), образующегося в процессе полициклотримеризации в присутствии катализаторов гексаметилдисилазана (ГМДС) и гексаэтилтриамидофосфита (ГЭАФ).

Полимеризацию ГМДИ проводили в массе при  $120^\circ$  с использованием 1–3% ГМДС и при  $30^\circ$  с использованием 1–3% ГЭАФ от массы ГМДИ в качестве катализаторов. Для исследования полициклотримеризации использовали химический анализ на содержание NCO-групп, ИК-спектроскопию, ГПХ и газовую осмометрию.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Для ГПХ олигомеров использовали установку, состоящую из трех стирогелевых колонок с пористостью 25, 25 и 8 нм. Элюентом служил ТГФ. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RIDK 101 и фотометр LCD 2563 с  $\lambda=254$  нм (ЧСФР).

С целью идентификации максимумов на геле-хроматограммах и калибровки хроматографа образец ОГМДИ, полученный в присутствии ГМДС, был расфракционирован методом ГПХ. ММ фракций определяли газовой осмометрией в ТГФ. Таким образом был идентифицирован пик (рис. 1, кривая 1) циклического тримера ГМДИ ( $n=3$ ,  $M=504$ )



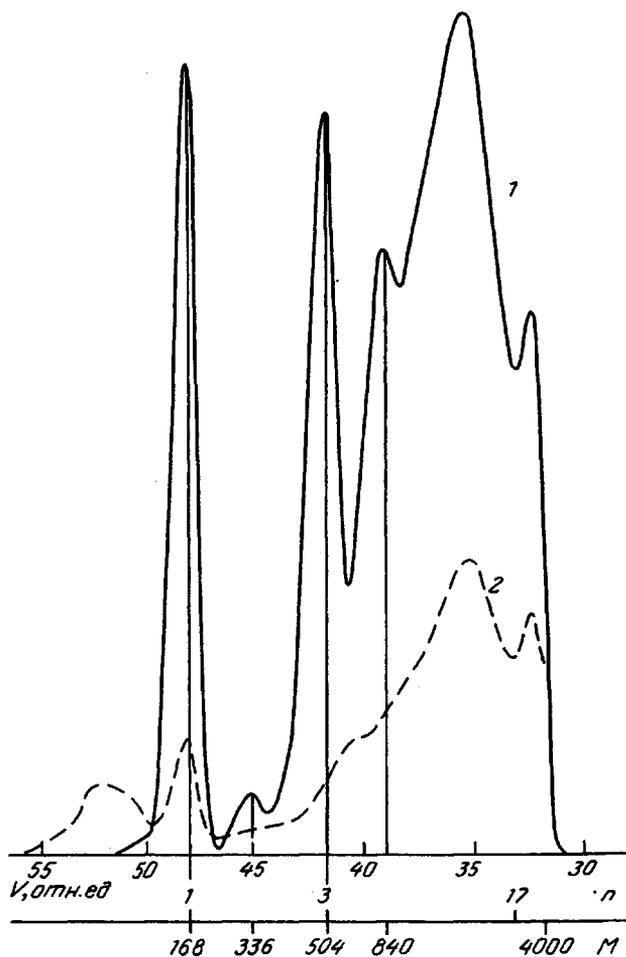
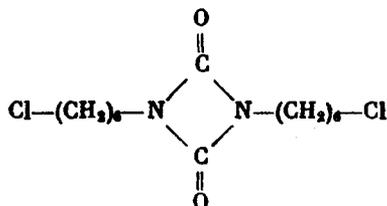


Рис. 1. Гель-хроматограммы ОГМДИ, содержащего 25% NCO-группы и полученного с катализатором ГМДС. Кривые 1 и 2 получены с помощью рефрактометрического (1) и фотометрического (2) детекторов

На кривой 1 (рис. 1) имеется небольшой максимум с удерживаемым объемом  $V_r=45$ . В этом же месте выходит димер хлоргексилдиизоцианата (ДХГИ)



В ИК-спектре этого ОГМДИ содержится не только полоса поглощения изоциануратной группы ( $1700 \text{ см}^{-1}$ ), но и слабая полоса  $1780 \text{ см}^{-1}$  карбонила уретидиндионовой группы. Поскольку количество димерных структур, рассчитанное по полосе  $1780 \text{ см}^{-1}$ , совпадает с количеством олигомера в максимуме с  $V_r=45$ , этот максимум составляют молекулы димера ГМДИ ( $n=2$ ).

Пик с  $V_r=48,2$  относится к ГМДИ ( $n=1$ ). Учитывая результаты

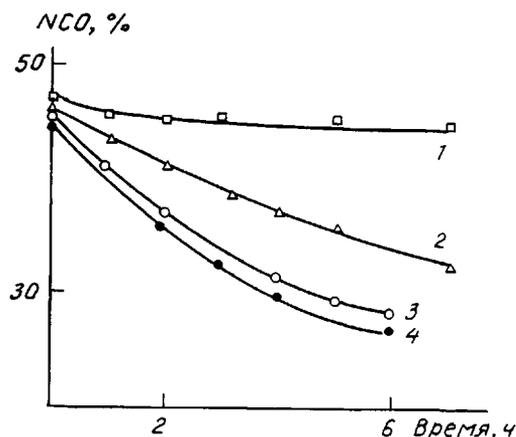


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ГМДИ в массе в присутствии 2,5% ГМДС при 70 (1), 100 (2), 120 (3) и 130° (4); ГМДС — 2,5% от массы ГМДИ

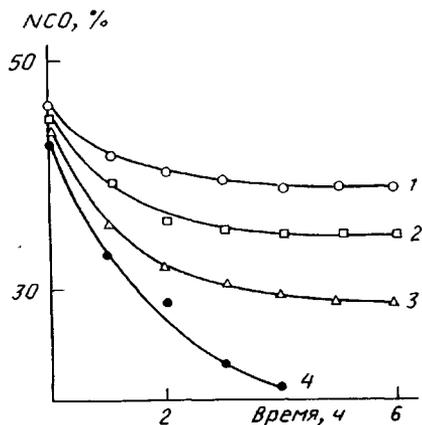
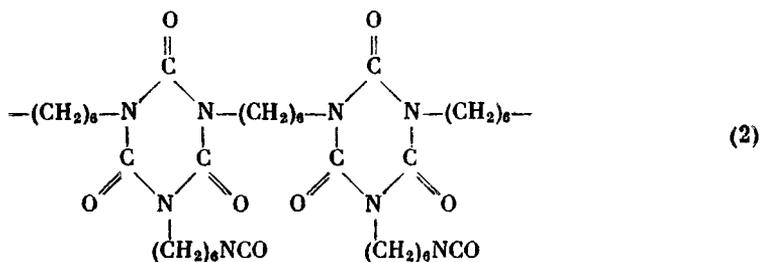


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ГМДИ в массе при 120° в присутствии ГМДС в количестве 2,0 (1), 2,5 (2), 3,0 (3) и 5,0% (4) от массы ГМДИ

измерения ММ фракций методом газовой осмометрии, а также преимущественное образование изоциануратных групп по данным ИК-спектроскопии, пик с  $\bar{\nu}_n=39$  относится к пентамеру ( $n=5$ ).

Полученные результаты показывают, что реакция полициклотримеризации ГМДИ под действием ГМДС протекает с преимущественным образованием изоциануратных циклов, соединенных  $(\text{CH}_2)_6$ -мостиками, как и в работе [3] при полициклотримеризации под действием гекса-*n*-бутилдиоксидантанооксида



Проведение идентификации максимумов на гель-хроматограммах позволило определить молекулярно-массовые характеристики и фракционный состав ОГМДИ, полученного в присутствии ГМДС (табл. 1). Растворимый олигомер образуется до конверсии NCO-групп, не превышающей 55%, и содержит фракции от мономера до молекул с  $n \sim 25$ , в том числе 16–18% циклического тримера и незначительное количество димера (образец 1). На пленочном испарителе удается удалить большую часть мономера (образец 2). Используемый в промышленности французский олигомер TOLONAT HDT содержит 54% циклического тримера. С помощью применяемого здесь катализатора аналогичный образец получается на начальной стадии полициклотримеризации при конверсии  $\sim 20\%$  (образец 3) и после удаления остаточного мономера.

На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые полициклотримеризации ГМДИ. В логарифмических координатах зависимость начальной скорости расходования изоцианатных групп от начальной концентрации катализатора (рис. 4) изображается прямой линией. Тангенс угла наклона составляет 0,92, т. е. порядок реакции по ГМДС равен единице. Активационные параметры реакции полициклотримеризации ГМДИ имеют

Таблица 1

Состав и молекулярно-массовые характеристики олигомера ГМДИ, полученного с помощью ГМДС

Образец	Конверсия, %	[NCO-], %	ГМДИ, %	Димер, %	Тример, %	Пентамер, %	n, %		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Димер*, %
							7-16	≥ 17				
1	50	25	14,8	1,7	15,8	14,6	43,1	10,1	575 (410)**	1312	2,28	1,4
2	50	17,6	1,3	1,0	17,9	15,1	47,2	17,4	1037 (890)**	1604	1,55	0,7
3 TOLONAT HDT	20 —	20,6 22***	1,4 0,4 ( $<0,2^*$ )	0,3 1,6	41,0 53,6	22,4 23,5	32,6 20,7	3,0 0	859 672	1151 822	1,34 1,22	— —

\* Получено методом ИК-спектроскопии и \*\* с помощью газовой осмометрии.  
\*\*\* Данные фирмы-производителя.

Таблица 2

Изменение состава и молекулярно-массовых характеристик в процессе полициклотримеризации ГМДИ в присутствии ГЭАФ

Образец	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	[NCO-], %	Мономер, %	Димер, %	Тример, %	n, %				M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
							4-6	7-16	≥ 17	≥ 4			
1	5	16	42	58,3	24,1	9,4	6,1	2,1	0	—	220	323	1,47
2	222	37	31,3	28,7	26,1	21,0	16,6	7,6	0	—	326	527	1,62
3	29	44	28,2	23,4	24,8	21,6	19,4	10,6	0,2	—	360	597	1,66
4	46	54	23,1	16,9	19,7	22,5	23,1	17,6	0,3	—	421	731	1,74
5	70	59	20,3	12,8	18,7	18,5	23,2	25,9	0,6	—	479	673	1,82
6	46	54	—	32,8	21,9	17,1	—	—	—	28,2	454	700	1,54
7	46	54	—	33,7	24,2	15,1	—	—	—	27,0	550	762	1,38

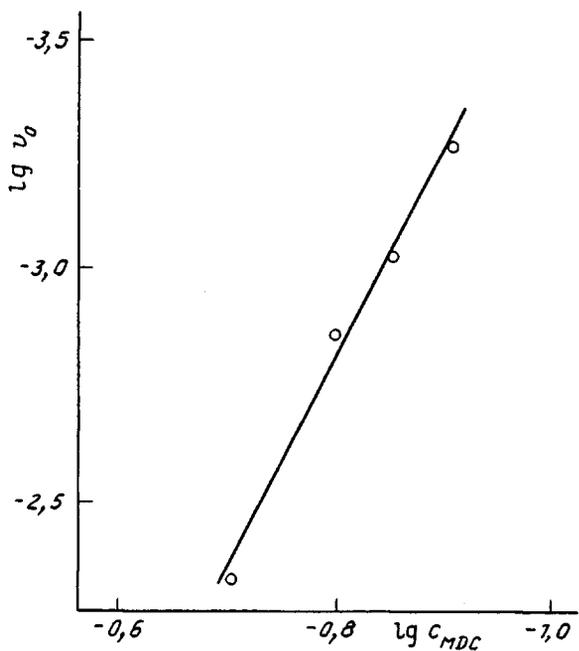


Рис. 4. Логарифмическая зависимость начальной скорости полимеризации ГМДИ от концентрации ГМДС

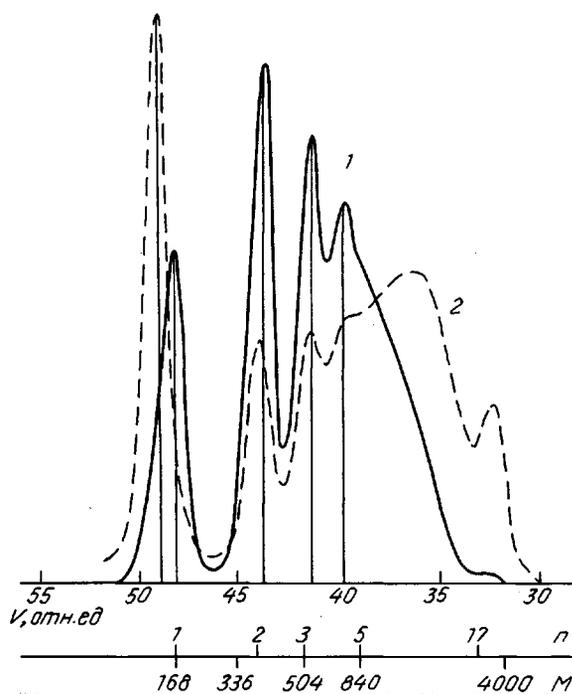
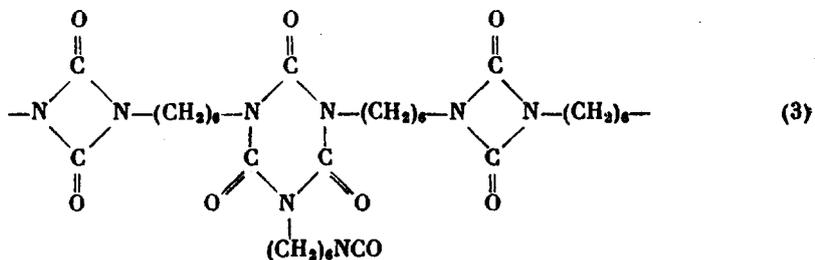


Рис. 5. Гель-хроматограммы ОГМДИ, содержащего 23% NCO-групп и полученного с катализатором ГЭАФ. Кривые 1 и 2 получены с помощью рефрактометра и фотометра соответственно

значения, типичные для реакций изоцианатов [3]. Кинетические закономерности реакции полимеризации ГМДИ в присутствии катализатора ГЭАФ были изучены в работе [4]. Порядок реакции по катализатору также равен единице.

На рис. 5 приведены гель-хроматограммы ОГМДИ, полученного в присутствии ГЭАФ. Хроматограммы содержат значительную фракцию димера. Фракции димера и тримера, и в особенности высокомолекулярные фракции, сильнее поглощают ультрафиолет (кривая 2), чем олигомер, полученный с ГМДС (рис. 1, кривая 2). Пик димера на рис. 5 выходит с большим удерживаемым объемом ( $V_R=44$ ) и имеет большую ММ, чем ДХГИ и димер на рис. 1. Это можно объяснить в предположении, что молекулы олигомера, в том числе и димер, содержат фрагменты катализатора ГЭАФ, повышающие ММ и вносящие вклад в поглощение ультрафиолетовой области спектра.

В ИК-спектре этого олигомера наряду с полосами поглощения, характерными для изоциануратного цикла, наблюдаются интенсивные полосы уретидиндионовых циклов. Подобные спектры обнаруживали в работах [5, 6] для олигомеров, полученных на трибутилфосфине и триамилфосфине. Следовательно, ОГМДИ содержит молекулы не только с изоциануратными циклами (циклический тример, пентамер, молекулы типа (2)), но и с уретидиндионовыми: димер, нециклический тример, тетрамер молекулы большей ММ



Наверное, поэтому не удалось выделить методом ГПХ достаточно чистую фракцию циклического тримера, что без особых трудностей удалось сделать при фракционировании ОГМДИ, синтезированного на ГМДС.

Изучено изменение молекулярно-массового распределения ОГМДИ в процессе полимеризации в присутствии ГЭАФ. Результаты приведены в табл. 2. Образование растворимого олигомера происходит до конверсии 60%. С ростом конверсии и уменьшением NCO-групп увеличиваются средние ММ и понижается концентрация мономера. Содержание димера после небольшого возрастания в начале полимеризации падает при конверсии выше 35%. Наибольшее количество тримера наблюдается при конверсии 40%. Образцы, содержащие 28% и менее NCO-групп, могут расслаиваться при комнатной температуре. И жидкая часть, и осадок растворимы, но в осадке содержится больше высокомолекулярных фракций.

Олигомер, полученный на ГЭАФ, отличается не только большим количеством димера, но и меньшим содержанием остаточного мономера, имеет более низкую ММ и содержит меньшее количество высокомолекулярных фракций, чем ОГМДИ, полученный с помощью ГМДС.

Образец, содержащий 23% NCO-групп, был блокирован капролактамом (образец 6) и метилпиразолом (образец 7). Это привело к увеличению ММ всех компонентов и к изменению состава олигомеров. На рис. 6 изображены хроматограммы блокированных олигомеров. Самые низкомолекулярные

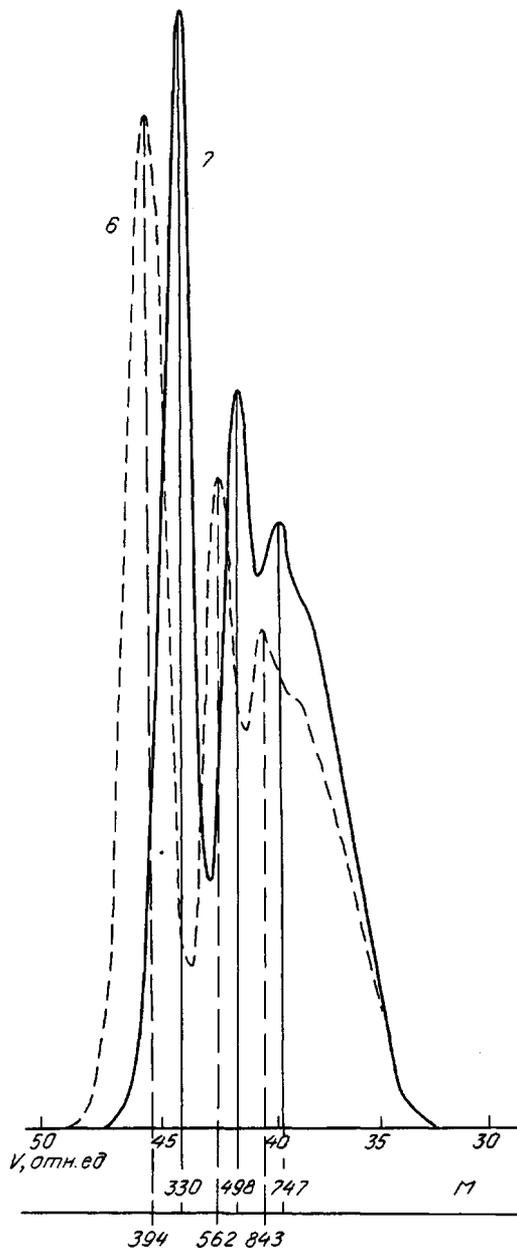


Рис. 6. Гель-хроматограммы ОГМДИ, полученного с катализатором ГЭАФ и блокированного капролактамом (6) и метилпиразолом (7). Хроматограммы получены с помощью рефрактометрического детектора

кулярные максимумы были идентифицированы с помощью блокированного ГМДИ.

Олигомеры, полученные с обоими катализаторами, а также блокированные сохраняют неизменными молекулярно-массовые характеристики в течение длительного времени.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энгелис С. Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
2. Жигинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
3. Бадамшина Э. Р., Григорьева В. А., Комратова А. В., Кузаев А. И., Батурин С. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
4. Бахитов М. И., Водопьянов В. Г., Ризванова Н. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 680.
5. Muller P., Wagner K., Muller R., Ouring B. // Angew. Makromol. Chem. 1977. В. 64. S. 23.
6. Майба О. В., Ямский В. А., Лившиц Р. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 672.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии полимеров  
им. В. А. Каргина, Дзержинск

Поступила в редакцию  
15.03.92

УДК 541.64:542.952

© 1992 г. А. Т. Ибрагимов, А. С. Рафиков, И. И. Исмаилов,  
М. А. Аскарлов

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методами УФ-, ИК-, ЭПР-спектроскопии и измерением удельной электропроводности изучены реакции донорно-акцепторного взаимодействия N-винилсукцинимида с пероксидом бензоила, распада комплекса с образованием активирующих центров при пониженных температурах, исключающих термическое разложение самого инициатора. На основании кинетических данных определены порядки реакции по мономеру, инициатору и эффективная энергия активации полимеризации, значения которых характерны для полимеризации, инициируемой комплексами с переносом электрона.

Образование молекулярных комплексов, в частности комплексов с переносом электрона, имеет важное значение для полимеризационных процессов в связи с тем, что донорно-акцепторное взаимодействие ответственно в ряде случаев за возникновение активных центров, инициирующих полимеризацию непредельных соединений. Комплексы акрилонитрила, акриламида, N-винилпирролидона, эфиров метакриловой кислоты, N-винилкапролактама с органическими и неорганическими пероксидами, распадаясь при сравнительно низких температурах, образуют активные центры, инициирующие процессы полимеризации [1-4]. Если о комплексах акриловых мономеров с координационно-ненасыщенными соединениями переходных металлов имеется достаточно много данных [5], то комплексообразование мономеров, содержащих гетероатомы, нуждается в подробных исследованиях. Особенно это относится к мономерам, содержащим два различных гетероатома в молекуле. В связи с этим мы исследовали процессы донорно-акцепторного комплексообразования и полимеризации с переносом электрона N-винилсукцинимида (ВСИ)