

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1993, том 35, № 12

СИНТЕЗ И
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

© 1993 г. И. И. Назарова, С. М. Батурин

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 20.03.93 г.

Исследована ЯМР-релаксация в процессе полициклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата и сополициклотримеризации указанного соединения и 1-хлоргексаметилен-6-изоцианата без растворителя в присутствии 2 мас. % катализатора гекса-*n*-бутилдистанумоксида при 373 и 353 К. Найдены корреляции между временами спин-решеточной релаксации T_1 и молекуллярно-массовыми характеристиками продуктов реакции до точки геля. Определены времена окончания реакции, структуры промежуточных и конечных продуктов реакции. Установлено, что в результате полициклотримеризации ГМДИ образуется однородный продукт со степенью превращения 0.95 - 0.98. Найдена связь между T_1 , T_2 конечного продукта сополициклотримеризации и концентрацией 1-хлоргексаметилен-6-изоцианата. Установлено, что реакции полициклотримеризации и сополициклотримеризации подчиняются закону первого порядка. Определены энергия активации полициклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата, наблюдаемые константы скорости полициклотримеризации и сополициклотримеризации.

Реакция полициклотримеризации (ПЦТ) алифатических моно- и диизоцианатов используется для создания термостабильных ($T_{разл} = 380 - 400^\circ\text{C}$) сетчатых материалов с одинаковыми по структуре и функциональности узлами и равными межузловыми фрагментами [1]. В работе [2] изучены кинетические особенности реакции ПЦТ 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ). Была сделана попытка исследования кинетики полициклотримеризации ГМДИ на глубоких степенях превращения методами ЯМР-релаксации [3], когда другие методы были нечувствительны к изменениям в реакционной системе. Катализатором служил триацетилацетонат железа с концентрациями от 1.2×10^{-3} до 6.4×10^{-3} моль/см³. Было показано, что реакцию при 373 К удавалось довести до степени превращения 0.95 - 0.97 только при максимальном содержании катализатора или после дли-

тельного прогревания образцов при 523 - 573 К. Реакция протекала с индукционным периодом, длительность которого зависела от концентрации катализатора и температуры, что затрудняло регулирование процесса и получение продукта с воспроизводимыми заданными свойствами.

В настоящей работе рассмотрена реакция полициклотримеризации ГМДИ и сополициклотримеризация (СПЦТ) ГМДИ с 1-хлоргексаметилен-6-изоцианатом (ХГМИ). Одновременный анализ изменения времен ЯМР-релаксации (T_1 , T_2), формы и длительности спадов намагниченности позволил осуществить контроль за ходом реакций ПЦТ и СПЦТ, определить время их окончания, изучить переход реакционной системы из жидкой в частично и полностью сшитую, характеризовать степень однородности промежуточных и конечных продуктов реакций, наконец, рассчитать

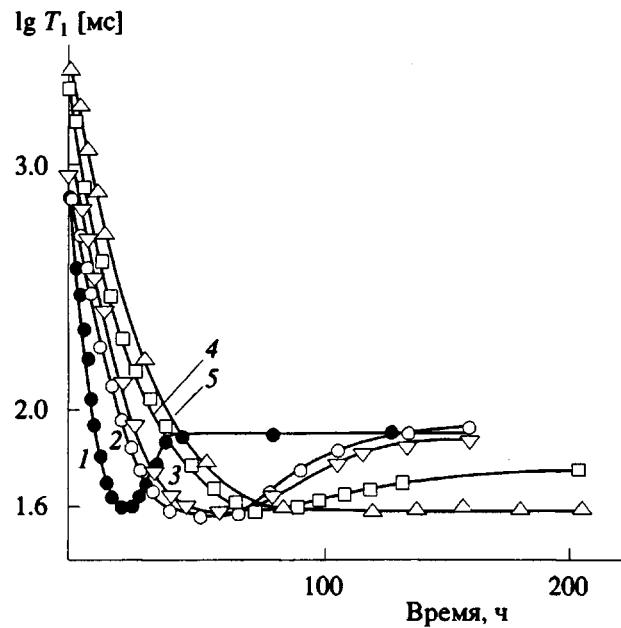


Рис. 1. Зависимость времен спин-решеточной релаксации T_1 от продолжительности полициклотримеризации ГМДИ при 373 (1) и 353 К (2), а также сополициклотримеризации ГМДИ и ХГМИ при 353 К и $p_1 = 0.12$ (3); 0.47 (4) и 0.74 (5).

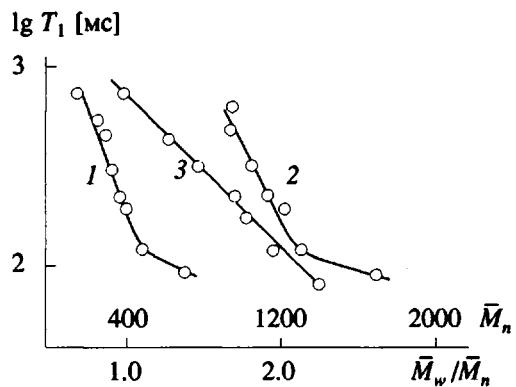


Рис. 2. Зависимость T_1 от \bar{M}_n всей системы (1), полимерной ее части (2), \bar{M}_w/\bar{M}_n всей системы (3).

энергию активации и наблюдаемые константы скорости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в массе при 353 и 373 К в присутствии 2 мас. % катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида (ГБСО). В этих условиях полициклотримеризация ГМДИ протекала без индукционного периода, описывалась уравнением первого порядка, степень конверсии достигала 0.96 - 0.98 [2]. Методики очистки ГМДИ и ХГМИ даны в работах [2, 4].

Измерение параметров ЯМР-релаксации проводили при комнатной температуре в течение всего процесса ПЦТ и СПЦТ на ЯМР-спектрометре спинового эха с частотой резонанса для протонов 21 МГц. Времена спин-решеточной релаксации T_1 определяли по известной методике Карра-Парселя [5]. Спады намагниченности регистрировали на запоминающем осциллографе С9-8 с последующей компьютерной обработкой результатов. Использовали одноимпульсную [6] или многоимпульсную [7] методики. Последняя позволяла исключить неоднородность внешнего магнитного поля. В случае одноимпульсной методики при необходимости проводили корректировку спадов по сигналу для воды (чтобы учесть неоднородность магнитного поля).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 от продолжительности полициклотримеризации ГМДИ (кривые 1, 2) и сополициклотримеризации ГМДИ и ХГМИ (кривые 3 - 5). Видно, что добавление в исходные реакционные смеси моноизоцианата приводит к увеличению T_1 . По-видимому, это происходит за счет замены части полярных групп NCO на хлор и соответственно уменьшения диполь-дипольных взаимодействий, в результате чего возрастает интенсивность молекулярного движения жидкостей. Общим для всех зависимостей является следующее. С самого начала реакции T_1 уменьшается (почти на 2 порядка), достигает некоторого, практически одинакового (38 - 40 мс) минимального значения, после чего снова возрастает и, наконец, перестает зависеть от времени. С понижением температуры реакции и с добавлением моноизоцианата в исходную смесь релаксационные кривые систем смещаются к большим временам реакции.

На начальных стадиях реакций (левые ветви кривых, где величина $lg T_1$ практически пропорциональна времени) уменьшение T_1 связано с нарастанием вязкости в жидких системах [8] и, как следствие, с увеличением времен корреляции молекулярных движений, за счет образования в данном случае продуктов с большей ММ, возрастающим полидисперситетом реакционных смесей \bar{M}_w/\bar{M}_n [2]. Используя данные таблицы из работы [2] и предложенную формулу для наблюдаемой константы скорости реакции, построены зависимости T_1 от \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n , представленные на рис. 2 для полициклотримеризации ГМДИ. На зависимостях T_1 от \bar{M}_n (как всей реакционной массы, так и для полимерной ее части) наблюдается перегиб, соответствующий степени превращения 0.4, что свидетельствует об изменении характера молекулярного движения в этой области \bar{M}_n .

Скорость уменьшения T_1 (левые ветви кривых) падает с понижением температуры ПЦТ от 373 до 353 К. По нашим оценкам коэффициенты k , характеризующие изменение T_1 и вычисленные как тангенс угла наклона прямолинейного участка на левых ветвях кривых 1 и 2, составляют 4.16×10^{-5} и $1.42 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Скорости роста T_1 после прохождения минимума (правые ветви кривых) тоже зависят от температуры процесса и содержания монодиизоцианата (кривые 3, 4, 5), а именно уменьшаются с понижением температуры и с увеличением молярной доли ХГМИ ρ_1 . При $\rho_1 = 0.74$ T_1 по достижении минимального значения перестает меняться во времени. На рис. 3 приведена зависимость T_1 для конечных продуктов реакции от содержания ХГМИ в исходной смеси. Видно, что с ростом ρ_1 время релаксации T_1 уменьшается, что свидетельствует об увеличении интенсивности молекулярного движения из-за образования менее жесткой структуры конечного продукта. Последнее объясняется уменьшением густоты пространственной сетки вследствие образования на начальных стадиях реакции тримерных циклических структур из ГМДИ и ХГМИ: бес-, би-, монофункциональных, приводящих к обрыву цепей (см. структуры 2, 3, 4 в работе [4]).

При соотношении мономеров 0.74 в реакционной системе не происходит сшивания, о чем свидетельствует отсутствие роста T_1 (кривая 5). Этот вывод подтверждается и данными работы [4]. В результате поликлопримеризации ГМДИ независимо от температуры процесса (кривые 1, 2) получается продукт с одинаковыми релаксационными свойствами. T_1 конечного продукта составляет 80 мс. Следовательно, при 373 и 353 К образуется продукт, одинаковый по составу и структуре. Действительно, как показано в работе [2], состав реакционной смеси при поликлопримеризации ГМДИ определяется только степенью превращения. Наши расчеты показали, что при одних и тех же степенях превращения реакционные системы имеют одинаковые T_1 (например, минимальному значению T_1 на кривых 1 и 2 соответствует $\eta = 0.8$, т.е. на временах процесса, где наблюдаются минимумы T_1 , продукты реакции имеют одинаковый состав). Вывод об идентичности полученных при поликлопримеризации ГМДИ продуктов будет подтвержден и данными по спин-спиновой релаксации.

Близкие для всех изученных реакций величины $T_{1\min}$ (разница находится в пределах ошибки эксперимента) и смещение минимумов объясняется следующим образом. В области минимумов реакционные системы имеют одинаковые распределения времен корреляции молекулярных движений. Релаксацию в минимуме обуславливает резонансная частота молекулярного движения ω_0 , среднее время корреляции τ_c , которого можно рассчитать из соотношения $\omega_0 \tau_c \approx 0.61$ [9]. Чтобы

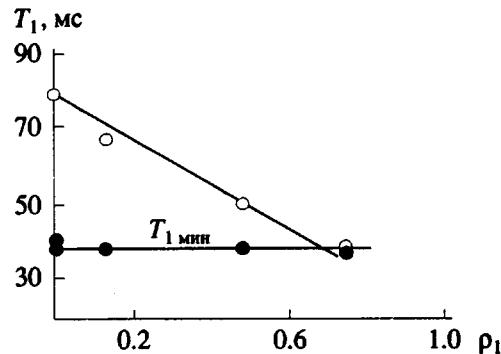


Рис. 3. Зависимость T_1 от доли ХГМИ ρ_1 для конечных продуктов.

данные системы имели одинаковые распределения времен корреляции, они должны быть или близкими по составу или содержать структуру, оказывающую наибольшее влияние на молекулярную подвижность. При поликлопримеризации ГМДИ оба условия соблюдаются. Однако при СПЦТ, когда исходные системы различаются соотношением мономеров, следует говорить о структуре полученных фрагментов цепей (состав одинаковым быть не может). В изученных системах такими структурами могут быть изоциануратные кольца, связанные между собой одинаковым количеством поперечных мостиков. Влияние же мономерных молекул или бесфункциональных изоциануратных колец (структур 2 [4]), видимо, незначительно.

Как указывалось выше, на левых ветвях зависимостей T_1 – время реакции (рис. 1), есть прямолинейный участок. Для него можно записать выражение

$$T_1 = T_1^0 e^{-kt}, \quad (1)$$

где T_1^0 – время спин-решеточной релаксации исходной реакционной массы, t – время от начала реакции, k – коэффициент.

Характеристики спин-спиновой релаксации продуктов поликлопримеризации ГМДИ (373 К, 2 мас. % ГБСО)

Время от начала реакции, ч	T_2^α , мкс	T_2^β , мкс	α	β
11	33000	14400	0.50	0.50
17	3500	1200	0.47	0.53
23	300	63	0.28	0.72
31	46	15	0.12	0.88
35	20	10	0.07	0.93
64	20	10	0.05	0.95
Прогревание при 443 К	20	10	0.05	0.95

Примечание. T_2^α , T_2^β , α , β – времена спин-спиновой релаксации и доли более и менее подвижных фрагментов реакционной системы. Измерения T_2 проводили при комнатной температуре.

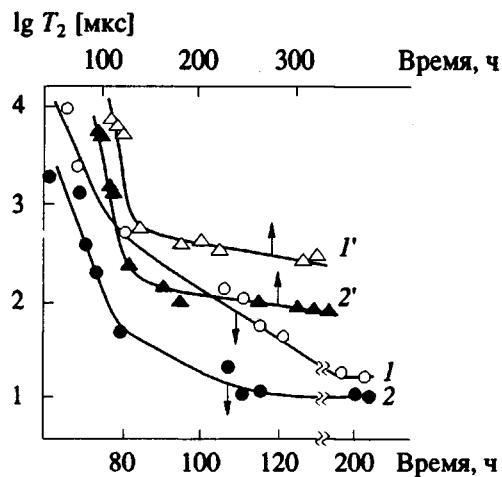


Рис. 4. Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_2 от продолжительности СПЦГ при 353 К, $\rho_1 = 0.12$ (1, 2) и 0.47 (1', 2') для более (1, 1') и менее (2, 2') подвижных фрагментов реакционных систем.

Из уравнения реакции первого порядка, которому подчиняются реакции ПЦГ и СПЦГ указаны: изоцианатов [2, 4], находим t

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = k_n t, \quad (2)$$

$$t = \frac{\ln \frac{1}{1-\eta}}{k_n}. \quad (3)$$

Подставив формулу (3) в уравнение (1), имеем для T_1 следующее выражение:

$$T_1 = T_1^0 e^{-\frac{k}{k_n} \frac{\ln \frac{1}{1-\eta}}{k_n}} = T_1^0 e^{\ln \frac{1}{1-\eta} \frac{-k}{k_n}} = T_1^0 \left(\frac{1}{1-\eta} \right)^{\frac{k}{k_n}}. \quad (4)$$

Поскольку T_1 зависит от состава реакционной смеси, а последний при полициклотримеризации ГМДИ определяется только степенью превращения и не зависит от условий реакции [2], T_1 определяется только величиной η . Чтобы это условие соблюдалось, отношение k/k_n в уравнении (4) не должно зависеть от температуры, т.е. должно быть одинаковым при 373 и 353 К. Исходя из этого, можно записать

$$\begin{aligned} \frac{k^{353}}{k_n^{353}} &= \frac{k^{373}}{k_n^{373}}, \\ \frac{k^{353}}{Ae^{-E/R \cdot 353}} &= \frac{k^{373}}{Ae^{-E/R \cdot 373}}, \\ k^{353} e^{E/R \cdot 353} &= k^{373} e^{E/R \cdot 373}, \\ \frac{k^{353}}{k^{373}} &= \frac{e^{E/R \cdot 373}}{e^{E/R \cdot 353}} = e^{E/R(\frac{1}{373} - \frac{1}{353})}. \end{aligned}$$

Отсюда легко найти энергию активации ПЦГ

$$\ln \frac{k^{353}}{k^{373}} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{353} \right).$$

Величина E , рассчитанная из полученного соотношения, составляет 59 800 Дж/экв ($k^{353} = 1.42 \times 10^{-5}$ с⁻¹; $k^{373} = 4.15 \times 10^{-5}$ с⁻¹), что хорошо согласуется с величиной энергии активации (62 800 Дж/экв), найденной из калориметрических исследований.

Форма и длительность спадов ядерной намагниченности, характеризующаяся константой T_2 (временем спин-спиновой релаксации), их изменение в процессе реакции несут информацию о физическом состоянии, структуре, динамике полимеризационных систем. В настоящей работе при изучении кинетики полициклотримеризации ГМДИ и сополициклотримеризации ГМДИ и ХГМИ было обнаружено, что все спады, укорачиваясь во времени на 4 порядка, меняли и форму. В некоторых случаях удавалось выделить из спада несколько хорошо разрешенных компонент, определить их долю в спаде и соответствующее им T_2 , характеризующее релаксацию в более или менее подвижных фрагментах реакционных систем.

В таблице приведены T_2 и доли, соответствующие отдельным компонентам спада для полициклотримеризации ГМДИ, проводимой при 373 К с 2 мас. % ГБСО. Абсолютные величины T_2 позволили сделать вывод об образовании на определенных стадиях реакции микрогелевых частиц.

Основной процесс гелеобразования и структурирования системы происходит на временах реакции, когда наблюдается минимум для T_1 (рис. 1) (15 - 23 ч). Значения T_2 на этих временах падают резко на 2 - 3 порядка. Конец реакции наступает через 35 ч, когда форма и длительность спада перестают меняться. Образуется однородный полизоцианурат ($\beta = 0.95$), спад релаксации от которого характеризуется временем $T_2 = 10$ мкс, характерным для абсолютно твердого тела. Прогревание образца при 443 К не изменяет его релаксационных свойств. Реакция, проводимая при 353 К, завершается через 160 ч. Продукт реакции имеет те же релаксационные свойства (T_1 , форму и длительность спада), что и полученный при 373 К.

На рис. 4 показано изменение T_2 в процессе СПЦГ изоцианатов. Следует отметить, что при одном и том же времени реакции (например, 100 ч) величины T_2 реакционной смеси с $\rho_1 = 0.12$ на 2 порядка меньше, чем у системы с $\rho_1 = 0.47$. Это свидетельствует о том, что продукты реакции существенно различаются по молекулярной подвижности. Объясняется это тем, что с ростом ρ_1 в системах в одно и то же время от начала процесса образуются более подвижные фрагменты, характеризующиеся большими T_2 , что обусловлено их меньшей ММ за счет обрыва цепи моноизоцианатом, большим количеством свободного моноизо-

цианата, а в конечном продукте – меньшей плотностью сшивок. Все это снижает интенсивность диполь-дипольных взаимодействий в системе. Спады намагниченности конечных продуктов СПЦТ остаются двухкомпонентными, что свидетельствует о неоднородности продуктов реакции, о присутствии в них областей с различной подвижностью. В продукте, полученном при $\rho_1 = 0.12$, есть жесткие микрообласти, аналогичные по составу и свойствам продукту полициклотримеризации ГМДИ ($T_2 = 10$ мкс; рис. 4, кривая 2). Если же соотношение мономеров в реакции было 0.47, то получали полизицианураты, у которых даже наиболее жесткие фрагменты имели в конце реакции T_2 около 100 мкс (кривая 2'). Предельные значения T_2 , как видно из рис. 4, возрастают с увеличением ρ_1 . Резкий переход на зависимостях T_2 от времени реакции указывает на область начала гелеобразования и может служить способом определения "точки геля". По нашим оценкам, гель образуется при степени превращения $\eta = 0.70$ ($t \approx 70$ ч), если соотношение мономеров $\rho_1 = 0.12$; при $\eta = 0.74$ ($t \approx 100$ ч), если $\rho_1 = 0.47$ (η рассчитывали, используя величины констант скорости, полученные в настоящей работе).

Поскольку метод ЯМР-релаксации позволяет изучать кинетику образования полизициануратов на глубоких стадиях превращения, когда калориметрические методы уже нечувствительны, был проведен расчет наблюдаемых констант скорости реакций из ЯМР спадов намагниченности. Это дало возможность выяснить, нет ли изменения констант скорости ПЦТ и СПЦТ в конце реакций.

Напомним, что начальная амплитуда спада свободной индукции (ССИ) пропорциональна числу ядер водорода в образце. Спад намагниченности происходит по двум причинам: из-за неоднородности внешнего магнитного поля и из-за спин-спиновой релаксации, которая определяется временем T_2 . Чтобы исключить первую причину спада, использовали специальную последовательность [7]. Эта последовательность состоит из ряда импульсов, каждый из которых рефокусирует спад сигнала, происходящий за счет неоднородности внешнего магнитного поля. Сигнал состоит из серии рефокусированных сигналов, называемых "спин-эхо", максимальная амплитуда каждого чуть меньше, чем предыдущего. Спад эхо-амплитуды происходит только за счет спин-спиновой релаксации. Для низкомолекулярных жидкостей этот спад экспоненциальный и представляет прямую линию в полулогарифмических координатах эхо-амплитуда-время. Тангенс угла наклона представляет время T_2 , а амплитуда точки пересечения этой прямой с осью ординат при времени $t = 0$ однозначно связана с числом ядер водорода, присутствующих в образце (аналогично исходной амплитуде ССИ). В линейных координатах амплитуда – время спада, эта связь пропорциональная. На рис. 5 представлен спад намаг-

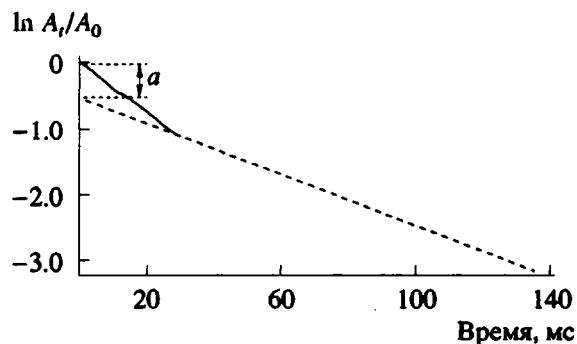


Рис. 5. Спад намагниченности продуктов СПЦТ ($\rho_1 = 0.12$) через 47 ч 30 мин от начала реакции. $\eta = 0.46$.

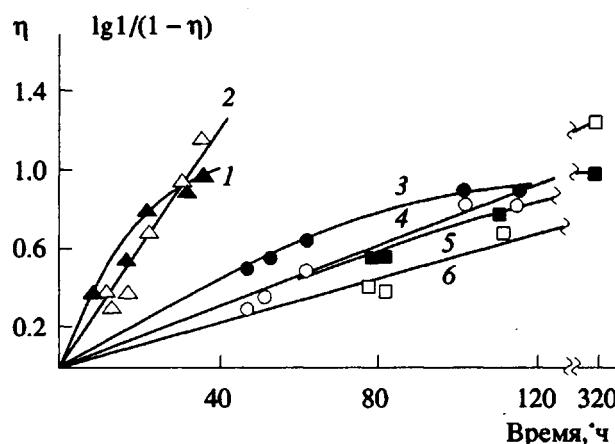


Рис. 6. Кинетические кривые реакций сополициклотримеризации при 353 К и $\rho_1 = 0.12$ (1), и 0.47 (3), а также полициклотримеризации ГМДИ при 373 К (5) и их анаморфозы в координатах уравнения первого порядка (кривые 2, 4, 6 соответственно).

ничности реакционной системы (ГМДИ и ХГМИ, $\rho_1 = 0.12$, $\eta = 0.46$) в полулогарифмических координатах. Данный спад описывается двумя экспонентами, каждая характеризуется своим временем T_2 . Так как с ростом ММ в процессе СПЦТ T_2 уменьшается, можно ожидать, что самая длинная компонента спада относится к свободному мономеру (молекулам ГМДИ и ХГМИ). Нетрудно рассчитать долю амплитуды сигнала этой компоненты в общем спаде, экстраполировав ее к $t = 0$. Тогда степень превращения реакции η можно представить следующим образом. Для спада в линейных координатах

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} = 1 - \frac{A_t}{A_0},$$

где A_0 , A_t – амплитуды сигнала для исходной реакционной смеси и для длинной компоненты спада во время t , пропорциональные количеству ядер водорода.

В полулогарифмических координатах

$$\eta = 1 - e^{-\alpha}.$$

Здесь $e^{-\alpha}$ – доля длинного спада (рис. 5).

На рис. 6 показаны кинетические кривые реакции ПЦТ и СПЦТ и их анаморфозы; в координатах уравнения первого порядка. Реакция не имеет индукционного периода и по данным ЯМР тоже описывается уравнением первого порядка. Из этих зависимостей определяются наблюдаемые константы скорости реакций, которые составляют для СПЦТ (353 К) $4.8 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при $\rho_1 = 0.12$ и $3.18 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при $\rho_1 = 0.47$. Для поликлопротримеризации ГМДИ при 373 К наблюдавшаяся константа скорости составляет $2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Найденные константы хорошо согласуются с результатами, полученными для этих систем калориметрическим методом [2, 4].

Наиболее вероятная ошибка в определении констант скорости реакций методом ЯМР может быть связана с ошибкой при экстраполяции длинной компоненты спада, скорее всего приводящей к уменьшению η . В данном случае это возможно для реакционных систем, содержащих половину и более моноизоцианата в исходной смеси, вследствие чего в процессе реакции образуется больше тримерных циклических бесфункциональных структур из ХГМИ. Их молекулярная подвижность близка подвижности молекул изоцианатов, и это может увеличить долю самой длинной компоненты спада, а значит, привести к уменьшению η и соответственно k_n .

Таким образом, проведенные исследования показали, что наряду с традиционными исследованиями молекулярной динамики полимерных систем, степени однородности продуктов реакции, времен окончания реакции, импульсные ме-

тоды ЯМР-релаксации удобны и информативны для изучения кинетики образования полиизоцианатов, определения кинетических параметров реакции (E, k_n). Найденные корреляции между T_1 и молекулярно-массовыми характеристиками можно использовать для экспресс-оценки величин \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n до точки геля.

Авторы благодарят Э.Р. Бадамшину, В.А. Григорьеву за подготовление исходных реакционных смесей и полезные советы при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьева В.А., Комратова В.В., Ольхов Ю.А., Назарова И.И., Кузав А.И., Батурин С.М. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Алма-Ата, 1986. С. 91.
- Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузав А.И., Батурин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
- Назарова И.И., Григорьева В.А., Батурин С.М. // Тез. докл. Всесоюз. конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве". Казань, 1988. Ч. III. С. 32.
- Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузав А.И., Батурин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 157.
- Carr H.J., Purcell E.M. // Phys. Rev., 1954. V. 94. P. 630.
- Hahn E.L. // Phys. Rev. 1950. V. 77. P. 297.
- Meiboom S., Gill D. // Rev. Sci. Instr. 1958. V. 29. № 8. P. 26.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. С. 252.
- Bloembergen N., Purcell E., Pound R. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679.

NMR-Relaxation Study of Polycyclotrimerization of Aliphatic Isocyanates and of the Molecular Mobility and Structure of the Reaction Products

I. I. Nazarova and S. M. Baturin

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – NMR-relaxation was studied during solvent-free polycyclotrimerization of 1,6-hexamethylene diisocyanate and copolycyclotrimerization with 1-chlorine-hexamethylene-6-isocyanate in the presence of 2 wt% of hexa-*n*-butyl distannum oxide catalyst at 373 and 353 K. The correlation between the spin-lattice relaxation times T_1 and the molecular-mass properties of the reaction products were found for conversions up to the gel point. The times of reaction completion and the structures of intermediate and final reaction products were determined. Polycyclotrimerization of 1,6-hexamethylene diisocyanate results in the formation of a homogeneous product with a conversion of 0.95 - 0.98. Relaxation times T_1 and T_2 of the final product of copolycyclotrimerization were found to be related to the concentration of 1-chlorohexamethylene-6-isocyanate. Both polycyclotrimerization and copolycyclotrimerization were shown to be first-order reactions. Activation energy of polycyclotrimerization of 1,6-hexamethylene diisocyanate and experimental rate constants of polycyclotrimerization and copolycyclotrimerization were calculated.