

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ МОНО- И ДИИЗОЦИАНАТОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1993 г. Э. Р. Бадамшина, В. А. Григорьева, В. В. Комратова, А. И. Кузаев, С. М. Батурин

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 09.05.92 г.

Исследован процесс совместной полициклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата и 1-хлоргексаметилен-6-изоцианата в присутствии катализатора гексабутилдистанумоксида в массе при 353 К методами микрокалориметрии и ГПХ. Установлено, что реакция протекает по закону первого порядка, мономеры и тримеры присутствуют в системе до конца реакции. Изоцианатные группы сомономеров обладают равной реакционной способностью. Определен состав олигоизоциануратов в зависимости от исходного количества монодиизоцианата и молекулярно-массовые параметры олигоизоциануратов смешанного состава. Экспериментально установлено исходное соотношение изоцианатов в реакционной системе, при котором гелеобразование не наблюдается.

Ранее [1] были изучены кинетические закономерности реакции полициклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и показано, что реакция протекает по закону первого порядка с образованием изоциануратных трехфункциональных узлов разветвления, которые на глубоких стадиях процесса образуют густоштитый полимер.

Одним из путей уменьшения густоты полимерной сетки при получении полизоциануратов является совместная полициклотримеризацияmono- и диизоцианатов. В литературе имеется ряд работ, посвященных социклотримеризации различных изоцианатов. Так, в работе [2] авторы, исследуя социклотримеризацию монодиизоцианатов – фенилизоцианата (ФИЦ) и 1-хлоргексаметилен-6-изоцианата (ХГМИ), – методом ЯМР высокого разрешения идентифицировали продукты реакции и определили их количественное соотношение. В цикле работ [3 - 6], посвященных совместной полициклотримеризации 2,4-толуилидендиизоцианата и ФИЦ, обсуждены кинетические аспекты реакции, и методами приближения к седиментационному равновесию и эбулиоскопии исследованы молекулярно-массовые параметры продуктов реакции. В изученных условиях реакции (растворитель, катализатор) происходило образование высокомолекулярного линейного полимера. Однако в литературе пока отсутствуют работы, раскрывающие закономерности реакции совместной полициклотримеризации алифатических mono- и диизоцианатов.

Основная задача настоящей работы – исследование реакции совместной циклотримеризации алифатических mono- и диизоцианатов в массе в присутствии катализатора гексабутилдистан-

умоксида (ГБСО), установление состава продуктов реакции и их молекулярно-массовых параметров методом ГПХ в зависимости от исходного соотношения сомономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сомономеров использовали ГМДИ и ХГМИ. Методика очистки ГМДИ приведена в работе [1]. ХГМИ перегоняли в вакууме при 360 - 365 К/13.3 Па. Катализатор ГБСО использовали без дополнительной очистки. Социклотримеризацию изоцианатов проводили в массе при 353 К, концентрация ГБСО сохранялась постоянной, равной 1 масс.%. Содержание монодиизоцианата варьировали от $\rho_1 = 0$ (случай чистого ГМДИ [1]) до $\rho_1 = 0.85$, где ρ_1 – молярная доля NCO-групп монодиизоцианата в реакционной системе

$$\rho_1 = \frac{c_{\text{NCO ХГМИ}}}{c_{\text{NCO ХГМИ}} + c_{\text{NCO ГМДИ}}},$$

где $c_{\text{NCO ХГМИ}}$ – концентрация NCO-групп, принадлежащих ХГМИ, г – экв/л; $c_{\text{NCO ГМДИ}}$ – соответственно ГМДИ.

Для исследования реакции совместной полициклотримеризации использовали следующие методы: химический анализ на содержание изоцианатных групп [7], микрокалориметрию [8], ГПХ. Методика хроматографических исследований и подготовки образцов для ГПХ анализа приведена в работе [1].

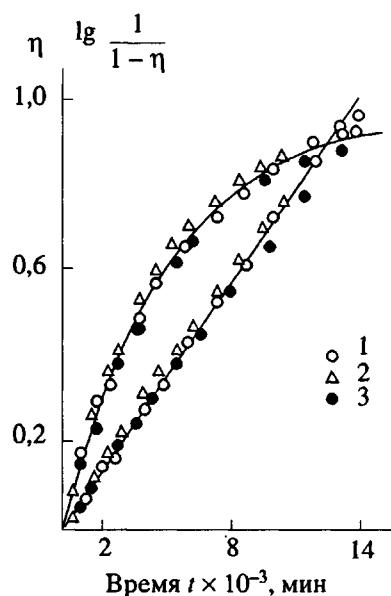


Рис. 1. Кинетические кривые реакции поликлотримеризации ГМДИ (1), ХГМИ (2) и сополиклотримеризации мономеров при $\rho_1 = 0.5$ (3) и их анаморфозы в координатах уравнения первого порядка, $T = 353$ К, [ГБСО] = 1 масс. %.

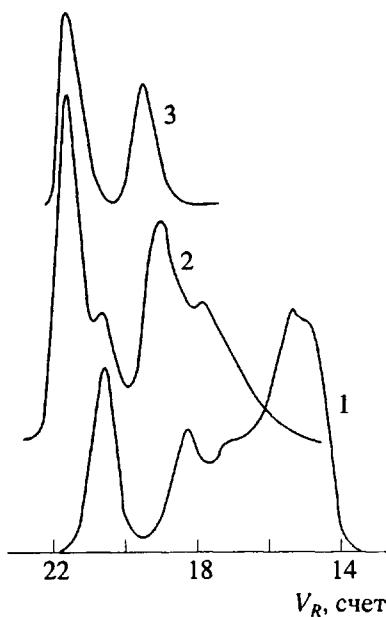


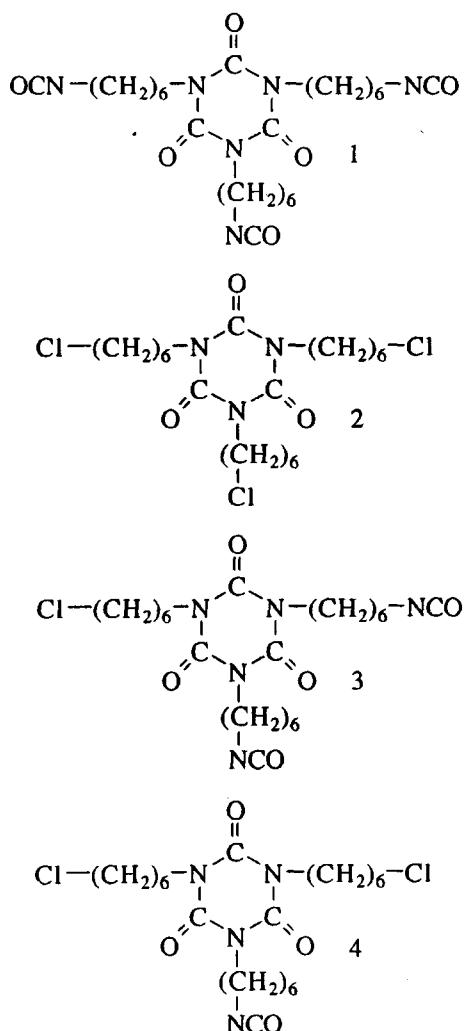
Рис. 2. Гель-хроматограммы олигоизоциануратов при степени превращения $\eta = 0.45$. $\rho_1 = 0$ (1); 0.5 (2) и 1 (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из сопоставления кинетических кривых реакций циклотримеризации ГМДИ, ХГМИ и социклотримеризации этих изоцианатов при различных ρ_1 , и их анаморфоз в координатах уравнения реакций первого порядка (рис. 1) видно, что все

эти реакции, включая совместную полициклотримеризацию, протекают по закону первого порядка и в одинаковых условиях ($T = 353$ К, 1 масс. % ГБСО) имеют одну и ту же константу скорости: $k_u = (2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о равной реакционной способности NCO-групп сомономеров.

Можно предположить, что во всех случаях (циклотримеризация ГМДИ и ХГМИ, социклотримеризация этих мономеров) реакция проходит через образование на начальных стадиях структур 1 - 4. Причем при циклотримеризации ГМДИ образуются тримеры структуры 1, ХГМИ - структуры 2, а при совместной поликлотримеризации возможно образование всех четырех структур



Действительно, исследуя образцы олигоизоциануратов, полученных при совместной циклотримеризации моно- и диизоцианатов методом ГПХ, мы обнаружили на гель-хроматограммах изменение положения V_R^{\max} пиков (V_R – объем удерживания), относящихся к тримерам, по сравнению с положением пиков тримеров в образцах гомополимеров ГМДИ и ХГМИ (рис. 2) при одной и той же степени превращения реакции.

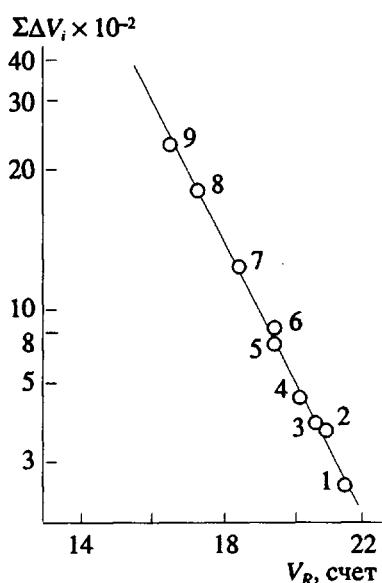


Рис. 3. Зависимость $\Sigma\Delta V_i$ от объемов удерживания для систем ХГМИ + метанол (1), ГМДИ + метанол (2), ТДИ + метанол (3), ГМДИ + этанол (4), тример ХГМИ (5), ГМДИ + + деканол (6), тример ГМДИ + метанол (7), пентамер ГМДИ + метанол (8) и гептамер ГМДИ + метанол (9).

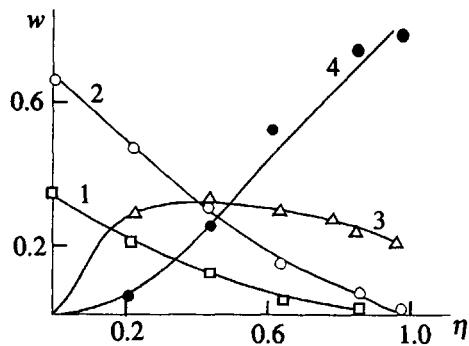


Рис. 4. Зависимость весовой доли w ГМДИ (1), ХГМИ (2), тримеров (3) и высокомолекулярной части олигоизоциануратов (4) от степени превращения реакции совместной поликлопотримеризации при $p_1 = 0.5$.

Так как ММ структур 1 - 4 довольно близки, то для идентификации этих пиков наряду с калибровочной зависимостью $V_R = f(\lg M)$, где M – молекулярные массы определенных соединений [1], нами была получена зависимость $V_R = f(\lg \Sigma\Delta V_i)$ (рис. 3). Для этого мы экспериментально определили V_R уретановых производных ГМДИ, его три-, пента- и гептамеров, ХГМИ, его тримера, 2,4-толуилендиизоцианата и вычислили $\Sigma\Delta V_i$ – собственные (ван-дер-ваальсовы) объемы этих веществ, складывающиеся из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов [9].

Во всех случаях при расчете размеров молекул учитывался объем сольватной оболочки [10].

Сопоставление гель-хроматограмм олигоизоциануратов, полученных при разных исходных p_1 , с калибровочной зависимостью показывает, что в зависимости от количества исходного моноизоцианата на хроматограммах появляются пики тримеров с V_R^{\max} , соответствующие рассчитанным ван-дер-ваальсовым объемам структур 1 - 4, величины объемов удерживания и $\Sigma\Delta V_i$ структур 3 и 4 имеют промежуточное значение между соответствующими величинами структур 1 и 2 (табл. 1).

Однако недостаточное разрешение пиков на хроматограммах не позволило нам получить количественные результаты по определению содержания этих структур. Поэтому на рис. 4 и в табл. 2, показывающих состав реакционной смеси при разных степенях превращения реакций совместной поликлопотримеризации, приводится суммарная весовая доля w всех тримеров (т.е. структур 1 - 4), доли ГМДИ, ХГМИ и высокомолекулярной части, вычисленные по отношению площадей соответствующих пиков к площади всей хроматограммы, при разных p_1 . Следует отметить, что зависимости, аналогичные приведенной на рис. 4 при $p_1 = 0.5$, получены для всех исследованных значений p_1 . Из этих результатов (рис. 4 и табл. 2) можно сделать вывод, что как и в случае циклотримеризации ГМДИ [1], практически до полного завершения процесса совместной поликлопотримеризации в реакционной системе присутствуют молекулы мономеров и тримеров. Данные гель-хроматографического анализа образцов смешанных олигоизоциануратов позволили нам проследить за изменением концентрации ГМДИ и ХГМИ в ходе реакции социклотримеризации. Так, из рис. 5 видно, что при эквимолярном соотношении изоцианатных групп моно- и диизоцианата скорость расходования их совпадает во всем изученном интервале степеней превращения вплоть до $\eta = 0.97$. Это является еще одним доказательством равной реакционной способности NCO-групп моно- и диизоцианата при раздельной и совместной поликлопотримеризации ГМДИ и ХГМИ.

Качественный анализ состава тримерных узлов разветвления обнаруживает следующую за-

Таблица 1. Объемы удерживания и собственные объемы уретановых производных тримеров (обрыв концевых групп метанолом)

| Структура тримеров | $\Sigma\Delta V_i$, $(\text{Å})^3$ | V_R , счет |
|--------------------|-------------------------------------|--------------|
| 1 | 1028 | 18.3 |
| 2 | 673 | 19.4 |
| 3 | 909 | 18.8 |
| 4 | 790 | 19.1 |

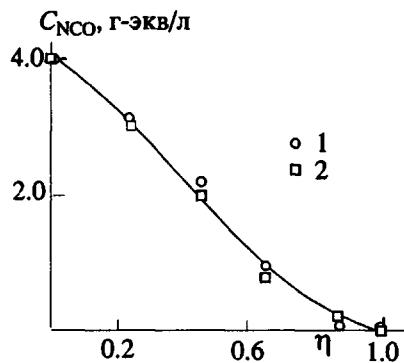


Рис. 5. Изменение концентрации ХГМИ (1) и ГМДИ (2) в процессе совместной поликлопотримеризации при $\rho_1 = 0.5$.

кономерность: гель в системе образуется, если на начальных стадиях реакции совместной поликлопотримеризации присутствуют преимущественно трехфункциональные узлы разветвления (структура 1). Наблюдается это, когда в реакционной смеси преобладает ГМДИ, монофункциональный же мономер служит обрывателем. В данном случае, как видно из табл. 2, происходит нарастание количества высокомолекулярной части, весовая доля тримеров со временем уменьшается (для небольших значений ρ_1). При этом образуются сополимеры, имеющие значения $M_n > 1000$ (табл. 2), и с увеличением степени превращения наблюдается рост M_n вплоть до критической степени превращения η_{kp} , когда в системе

Таблица 2. Зависимость состава и молекулярно-массовых параметров растворимых олигоизоциануратов от степени превращения реакции совместной поликлопотримеризации при разных ρ_1 (353 К, [ГБСО] = 1 масс. %)

| ρ_1 | η | ГМДИ | ХГМИ | Тример | Полимерная часть | M_n | $\frac{M_w}{M_n}$ | M_n | $\frac{M_w}{M_n}$ |
|----------|--------|------|------|--------|------------------|-------|-------------------|--------------|-------------------|
| | | | | | | | | весовые доли | |
| 0.12 | 0.45 | 0.29 | 0.11 | 0.21 | 0.39 | 1300 | 1.11 | 493 | 1.95 |
| | 0.57 | 0.19 | 0.08 | 0.16 | 0.57 | 1710 | 1.15 | 690 | 2.08 |
| | 0.64 | 0.17 | 0.05 | 0.13 | 0.65 | 1820 | 1.19 | 793 | 2.15 |
| | 0.68 | | | | Гель | | | | |
| 0.16 | 0.41 | 0.32 | 0.17 | 0.22 | 0.29 | 1210 | 1.10 | 410 | 1.82 |
| | 0.52 | 0.22 | 0.14 | 0.18 | 0.46 | 1330 | 1.14 | 520 | 1.95 |
| | 0.66 | 0.14 | 0.10 | 0.14 | 0.62 | 1710 | 1.21 | 707 | 2.23 |
| 0.26 | 0.34 | 0.30 | 0.23 | 0.27 | 0.20 | 1120 | 1.05 | 355 | 1.62 |
| | 0.40 | 0.27 | 0.22 | 0.26 | 0.25 | 1160 | 1.06 | 368 | 1.66 |
| | 0.70 | | | | Гель | | | | |
| 0.40 | 0.46 | 0.17 | 0.26 | 0.26 | 0.31 | 1040 | 1.11 | 372 | 1.78 |
| | 0.68 | 0.05 | 0.16 | 0.19 | 0.60 | 1360 | 1.19 | 606 | 1.99 |
| | 0.84 | | | | Гель | | | | |
| 0.44 | 0.37 | 0.22 | 0.39 | 0.26 | 0.13 | 905 | 1.04 | 283 | 1.48 |
| | 0.62 | 0.09 | 0.16 | 0.27 | 0.48 | 1140 | 1.12 | 515 | 1.72 |
| | 0.92 | — | 0.03 | 0.12 | 0.85 | 1550 | 1.29 | 1060 | 1.72 |
| | 0.98 | | | | Гель | | | | |
| 0.50 | 0.23 | 0.26 | 0.51 | 0.20 | 0.03 | 815 | 1.01 | 233 | 1.28 |
| | 0.44 | 0.17 | 0.38 | 0.27 | 0.18 | 883 | 1.03 | 292 | 1.51 |
| | 0.64 | 0.07 | 0.15 | 0.31 | 0.47 | 965 | 1.11 | 440 | 1.62 |
| | 0.86 | 0.02 | 0.05 | 0.25 | 0.68 | 1130 | 1.21 | 649 | 1.70 |
| 0.74 | 0.98 | 0.01 | 0.02 | 0.21 | 0.76 | 1390 | 1.26 | 917 | 1.66 |
| | 0.41 | 0.13 | 0.43 | 0.29 | 0.15 | 683 | 1.05 | 277 | 1.31 |
| | 0.56 | 0.08 | 0.36 | 0.35 | 0.21 | 698 | 1.04 | 307 | 1.32 |
| 0.85 | 0.85 | — | 0.13 | 0.48 | 0.39 | 794 | 1.05 | 432 | 1.28 |
| | 0.43 | 0.07 | 0.48 | 0.36 | 0.08 | 651 | 1.00 | 258 | 1.22 |
| | 0.63 | — | 0.34 | 0.51 | 0.14 | 678 | 1.00 | 306 | 1.21 |
| | 0.88 | — | 0.11 | 0.62 | 0.27 | 712 | 1.02 | 397 | 1.15 |

образуется гель. Экспериментально нами было найдено соотношение сомономеров, при котором гель в системе не образуется; соответствует это $\rho_1 \geq 0.5$, т.е. в таком случае с большей вероятностью происходит образование би-, моно- и бесфункциональных тримеров структур 2 - 4 в зависимости от количества введенного моноизоцианата. И, как видно из табл. 2, при большом избытке ХГМИ ($\rho_1 = 0.74$ и $\rho_1 = 0.85$) происходит незначительное нарастание высокомолекулярной части, при этом \bar{M}_n ее невелика и почти не меняется с ростом η , т.е. в подобных случаях происходит образование значительного количества бесфункциональных тримеров структуры 2, которые не вступают в дальнейшие превращения и накапливаются в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
2. Постникова В.А., Чередникова Е.Г. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1978. № 3. С. 66.
3. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Чижова Н.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 820.
4. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Чижова Н.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2352.
5. 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.
6. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Павлова С.-С.А., Тимофеева Г.И., Чижова Н.В., Кудрявцева Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 518.
7. Stagg R. // Analyst. 1946. V. 71. P. 557.
8. Григорьева В.А., Вайнштейн Э.Ф., Батурин С.М., Энтилис С.Г. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2004.
9. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 101.
10. Кузаев А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 202.

Gel Permeating Chromatography Study of Copolycyclotrimerization of Aliphatic Mono- and Diisocyanates

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

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow Region, 142432 Russia*

Abstract – The process of bulk copolycyclotrimerization of 1,6-hexamethylenediisocyanate with 1-chlorohexamethylene-6-isocyanate catalyzed by hexa-*n*-butyldistannum oxide at 353 K was studied by microcalorimetry and GPC. It was established that the reaction obeys the first order kinetic law, and that monomers and trimers are present in the reaction system to the completion of the reaction. Isocyanate groups of comonomers have equal reactivity. The composition of oligoisocyanurates was determined as a function of initial concentration of monoisocyanate. MWD of mixed-composition oligoisocyanurates was found. It was shown experimentally that there exists an initial ratio of isocyanate concentration in the reaction system at which gelation does not occur.