

УДК 541(64+127).543.954

УРЕТАНЫ КАК СКРЫТЫЕ ИЗОЦИАНАТЫ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С ПРОТОНОДОНОРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2002 г. Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., г. Черноголовка

Обобщены результаты исследований кинетики и механизма обменных реакций скрытых (блокированных) изоцианатов, в основном уретанов, с протонодонорными соединениями, лежащих в основе процессов получения и переработки отходов производства ПУ, полимочевин, полизоциануратов, эпоксиуретановых, эпоксизоциануратных и некоторых других типов полимеров. Значительное внимание удалено корреляции между кинетикой реакций и структурой скрытого изоцианата, а также типом реакционной среды. Показано, что протекание реакции по механизму расщепления-присоединения (через стадию деблокирования скрытых изоцианатов и последующего взаимодействия высвободившегося изоцианата с нуклеофилом) и (или) по механизму прямого обмена скрытый изоцианат – нуклеофил определяется условиями ее проведения. Рассмотрены закономерности обменных реакций скрытых изоцианатов в полимерных системах при их использовании в качестве отвердителей полиолов для получения покрытий, лаков, клеев, адгезивов и других материалов.

ВВЕДЕНИЕ

В современном производстве ПУ, полимочевин, полизоциануратов, эпоксиуретановых, эпоксизоциануратных и некоторых других типов полимеров широко применяются так называемые скрытые (блокированные) изоцианаты [1–8]. Они используются в качестве отвердителей исходных олигомеров и модификаторов полимеров, часто выполняя обе функции одновременно, что значительно улучшает свойства конечных продуктов и дает возможность их широкого варьирования.

Скрытые изоцианаты являются продуктами взаимодействия изоцианатов с монофункциональными протонодонорными соединениями. В роли последних выступают фенолы, лактамы и их производные [1, 2, 6, 9–13], спирты, полиолы, оксимы [3, 11, 13–15], всевозможные N-содержащие [11, 13, 14, 16–18], S-содержащие [19] и многие другие соединения [2, 13, 14, 16–21]. В случае гидроксил-

содержащих блокирующих агентов скрытые изоцианаты представляют собой соответствующие уретаны, N-содержащие – мочевины, S-содержащие – тиоуретаны.

От обычных изоцианатов скрытые выгодно отличаются своей экологичностью и стабильностью при нормальных условиях. С повышением температуры они вступают в обменные реакции с протонодонорными соединениями с высвобождением блокирующего агента [15, 22–27].

Способность скрытых изоцианатов реагировать с нуклеофилами активно используется и для вторичной переработки (ресайклинга) отходов полимерного производства, составляющих, в частности, для ПУ в среднем 3–10%, а в некоторых случаях доходящих до 30% от общего объема производства [28–33]. Ресайклинг отработанных полимеров позволяет превратить их в качественное промышленное сырье, производство становится практически безотходным, что немаловажно как с экономической, так и с экологической точек зрения [30–34].

E-mail: badamsh@icp.ac.ru (Бадамшина Эльмира Рашатовна).

Среди скрытых изоцианатов значительное место занимают уретаны, реакции которых со спиртами широко используются для вышеназванных целей. Эта реакция незаменима также в тех случаях, когда получение уретанов по классической реакции взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями невозможно из-за низкой "жизнеспособности" системы.

Для рационального управления технологиями синтеза ПУ и переработки отходов их производства, а также модификации других классов полимеров необходимо знание кинетических закономерностей и механизма обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями.

РЕАКЦИИ СКРЫТЫХ ИЗОЦИАНАТОВ С ПРОТОНОДОНОРАМИ

Первые попытки серьезных исследований в этой области относятся к пятидесятным годам XX века [22, 23]. Анализ литературы показывает, что за прошедшие полвека при большом количестве работ технологического плана, включающем сотни патентов, появилось относительно немного исследований кинетики и механизма обменных реакций скрытых изоцианатов, в основном уретанов (так называемые реакции переуретанизации), при этом обсуждается несколько возможных путей их протекания. По какому пути пойдет реакция, зависит от прочности уретановой связи, определяемой природой изоцианата и блокирующего агента, от активности нуклеофильного сопротивления, условий проведения реакции – температуры, растворителя, катализатора, соотношения реагентов.

Обычно рассматриваются два пути: первый – расщепление уретана до изоцианата и спирта с последующим присоединением сопротивления к изоцианату



(NuH – протонодонорное соединение), второй – прямой обмен уретан–нуклеофил, подобный реакции переэтерификации

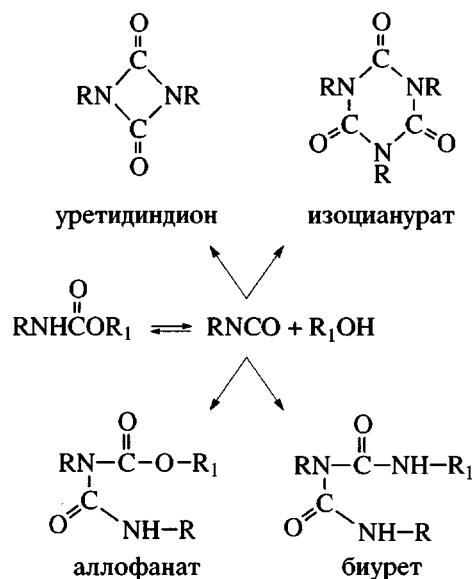


При некоторых условиях оба пути могут реализоваться одновременно.

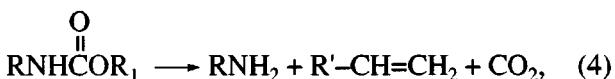
Обменные реакции расщепления – присоединения

Первая стадия реакции представляет собой диссоциацию уретана при повышении температуры. В принципе, термодеструкция может протекать с образованием трех типов продуктов [35, 36].

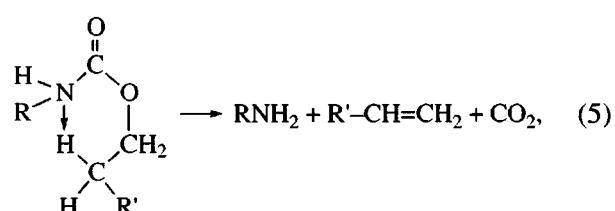
1. Диссоциация на спирт и изоцианат по уравнению (1). Эта реакция чаще всего протекает медленно до 150°C , но затем ее скорость быстро возрастает с повышением температуры [36]. Процесс деблокирования может осложняться протеканием побочных реакций, в частности димеризацией и тримеризацией высвобождающихся в ходе деблокирования изоцианатов, а в результате взаимодействия последних с исходными скрытыми изоцианатами – аллофанато- и биуретообразованием [20]



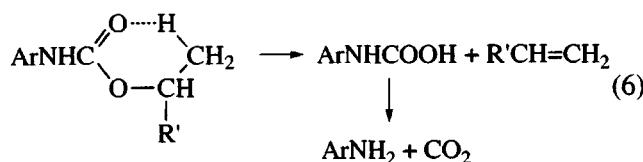
2. Образование первичного амина.



где $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$. В случае уретана на основе алифатического изоцианата реакция идет, предположительно, через циклический интермедиат по уравнению



а в случае уретана на основе ароматического изоцианата – по уравнению

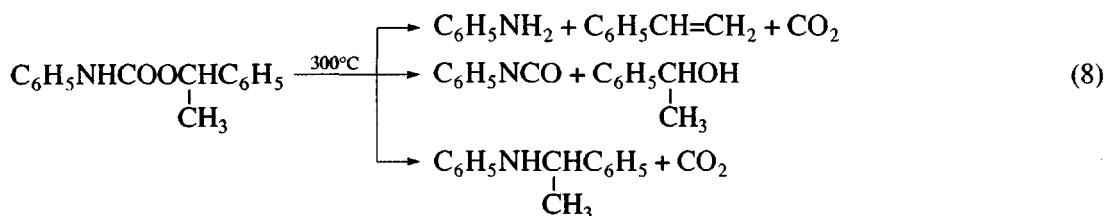


Реакции рассмотренного типа преобладают при диссоциации уретанов, полученных при взаимодействии изоцианата с легко дегидратирующими спиртом. Иногда они характерны и для уретанов из первичных и вторичных спиртов [35].

3. Образование вторичного амина.



Реакции (1), (4)–(7) протекают внутримолекулярно и требуют больших затрат энергии, причем, чем выше температура, тем сложнее состав продуктов реакции, как это видно из следующего примера [36]:



Из обсуждаемых в литературе реакций термодеструкции скрытых изоцианатов наибольший интерес представляет реакция распада на изоцианат и блокирующий агент (уравнение (1)), поскольку, по мнению многих авторов, она является первой стадией переуретанирования. К тому же температура деблокирования (деструкции, диссоциации) T_d представляет собой важнейшую характеристику скрытых изоцианатов, являющуюся одним из лимитирующих факторов их применения. Именно поэтому исследованию температурных закономерностей процессов деблокирования скрытых изоцианатов уделяется большое внимание в литературе.

Методы определения температуры деблокирования. Немаловажное значение имеет сам метод определения температуры деблокирования. Из опубликованных к настоящему времени исследований можно выделить следующие методы определения T_d : ИК-спектроскопия – по убыли скрытого изоцианата или появлению продуктов его диссоциации [14, 21, 37], ДСК [3, 5, 9, 38, 39], ТГА [3, 40], химические методы. Последние основаны на взаимодействии скрытых изоцианатов при повышенных температурах с водой [5, 37, 41], гликолями [5, 40], с аминами (по титрованию остаточного амина [11], исходя из предположения, что в реакцию вступает высвободившийся при деблокировании изоцианат). Однако при использовании химических методов анализа часто упускается из виду возможность прямого взаимодействия скрытых изоцианатов (в большинстве случаев уретанов) с протонодонорами, каковыми являются все перечисленные выше реагенты. Ус-

тановленные авторами температуры деблокирования, по-видимому, представляют собой на самом деле температуры обменного разложения T_{op} . Именно этот термин был справедливо введен Шмидтом и сотрудниками в работе [42] при термообработке блокированных дизоцианатов в присутствии глицерина; температуру интенсивного пенообразования принимали за характеристику реакционной способности скрытых изоцианатов.

Нельзя отнести к полностью корректному и определение T_d методом ИК-спектроскопии в тех случаях, когда исследуемые образцы после нагревания охлаждают до комнатной температуры, при которой проводится анализ. В таких экспериментах не учитывается обратимость процесса деблокирования, при этом в присутствии катализаторов реакция уретанообразования может протекать со значительной скоростью [6]. Следует учесть к тому же, что в присутствии даже небольшого количества влаги в исследуемых образцах скрытых изоцианатов в процессе определения T_d при повышенных температурах не исключается обменная реакция с водой, которая может протекать при более низких температурах, чем деблокирование, и в данном случае речь также должна идти о температуре обменного разложения. В этом плане достоверными представляются результаты, полученные Мирчевым с сотр. [14], по исследованию T_d олигоизоцианурата, блокированного 2-бутаноноксимом. Для экспериментов при повышенных температурах ими использовались теплостойкие ячейки, соединенные с термодатчиками, позволяющие проводить измерения *in situ*. По появлению полос поглощения изоцианатных групп авторы

Таблица 1. Значения температуры деблокирования аддукта ТДИ–фенол в зависимости от метода определения

Метод определения T_d	$T_d, ^\circ\text{C}$	Литература
Химический		
по выделению CO_2 при взаимодействии с водой, с гидроокисью бария (появление "мути")	51	[41]
по выделению CO_2 в реакции с водой в растворе ППГ 400	69	[40]
по выделению CO_2 в реакции с водой в растворе пропиленгликоля	78	[40]
по выделению CO_2 в реакции с водой в растворе ППГ 1000	79	[40]
по выделению CO_2 в реакции с глицерином	183–190	[42]
ДСК	170	[5]
ТГА	175	[40]

установили, что начало деблокирования указанных аддуктов происходит при 90°C . Подобная методика применялась и для исследования процессов высокотемпературного взаимодействия скрытых изоцианатов с рядом гидроксилсодержащих соединений при получении тонкопленочных покрытий [21].

Методы ДСК и ТГА применяли при исследовании процессов термической диссоциации ряда скрытых изоцианатов для установления их температуры деблокирования, корреляции между структурой скрытых изоцианатов и термостойкостью [3, 5, 6, 8, 40, 43], определения кинетических и активационных параметров реакции [9]. В основном исследования проводились на примере аддуктов толуиленидиизоцианата (ТДИ) и изофурондиизоцианата, блокированных различными производными фенола.

На ДСК-термограммах [3, 9] в большинстве случаев наблюдалась два ярко выраженных эндо-термических пика, первый из которых соответствовал плавлению скрытых изоцианатов, последующий – их разложению. Температура начала разложения аддуктов ТДИ с различными производными фенола находилась в интервале 160 – 200°C в зависимости от их строения [9]. Необходимо отметить, что в данной работе, как и в работе [3], ДСК-анализ образцов проводился в открытых ампулах в токе инертного газа, т.е. в условиях, не исключающих попадание влаги в образцы и воз-

можности протекания обменных реакций. Но при этом, вероятно, происходит выход фенола из зоны реакции вместе с током инертного газа, и равновесие диссоциации сдвигается в сторону образования изоцианата и блокирующего агента. В данном случае полученные значения температуры разложения, будучи несколько заниженными, по-видимому, близки к реальным температурам деблокирования. Уже они наглядно демонстрируют, что диссоциация скрытых изоцианатов происходит при довольно высоких температурах. Этот факт подтверждается при ДСК-анализе вакуумированных и запаянных в стеклянные ампулы образцов фенил-N-фенилуретана. Начало его термического разложения регистрируется при температуре около 260°C [39].

Из изложенного выше следует, что устанавливаемая температура деблокирования зависит от метода и условий ее определения, так как в большинстве случаев экспериментально определяется не температура деблокирования, а температура обменного разложения скрытых изоцианатов. При этом следует учесть, что она будет сильно зависеть и от природы сореагента скрытых изоцианатов в случае использования химических методов определения T_d . Очевидно, эти причины лежат в основе существующего расхождения в значениях температуры деблокирования, приведенных в литературе, для одних и тех же соединений, как это видно из табл. 1.

Роль структуры скрытых изоцианатов в реакции деблокирования. Очевидно, что на температуру и скорость деблокирования оказывают влияние структура как изоцианата, так и блокирующего агента [3, 5, 9, 20, 40, 42, 43]. Скрытые ароматические изоцианаты деблокируются при более низкой температуре, нежели алифатические, за счет большего электроноакцепторного потенциала ароматического кольца по сравнению с алифатической группой. В свою очередь электроноакцепторные заместители в ядре скрытого ароматического изоцианата снижают T_d (T_{op}) за счет усиления поляризации и, как следствие, лабильности уже частично поляризованной уретановой связи [20, 42] (табл. 2).

Miramatsu с сотр. изучили термическую диссоциацию серии блокированных метилэтилкетоксимом (МЭКО) изоцианатов.

Авторы пришли к выводу, что при деблокировании может проявляться комбинированное влияние структуры изоцианата как стерическое, так и электронное (табл. 2) [3].

Видно, что аддукт на основе самого стерического затрудненного изоцианата ТМКДИ деблоки-

Таблица 2. Температуры обменного разложения* аддуктов изоцианат–фенол и температуры деблокирования** аддуктов изоцианат–МЭКО

Изоцианат	$T_{\text{оп}}(T_d)$, °C	Литература
Изоцианат–фенол		
Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ)	200–205	[42]
<i>m</i> -Фенилендиизоцианат (ФДИ)	185–190	[42]
2,4-Толуилендиизоцианат (ТДИ)	183–190	[42]
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	187–188	[42]
3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат	153–160	[42]
2,2'-Дихлор-4,4'-дифенилметандиизоцианат	140	[42]
Изоцианат–МЭКО		
<i>m</i> -Тетраметилксилилендиизоцианат (ТМКДИ)	100	[3]
Изофорондиизоцианат (ИФДИ)	121	[3]
ГМДИ	132	[3]
Ксилилендиизоцианат (КДИ)	140	[3]
Гидрированный ксилилендиизоцианат (ГКДИ)	147	[3]

* Определена химическим методом по выделению CO_2 в реакции с глицерином.

** Определена методом ТГА.

руется при наименее низкой температуре. Совместное влияние стерического и электронного эффектов проявляется в понижении температуры деблокирования аддукта ИФДИ–МЭКО по сравнению с таковой для аддукта ГМДИ–МЭКО. Сопоставление T_d аддуктов на основе КДИ и ГКДИ подтверждает вывод о том, что электроноакцепторное действие бензольного кольца способствует снижению температуры деблокирования.

Влияние структуры блокирующих агентов на диссоциацию скрытых изоцианатов подробно рассмотрено в обзоре Wicks D.A. и Wicks Z.W. [20] и работах Kothandaraman с соавторами [5, 9, 40, 43]. Последние, в частности, показали, что электроноакцепторные заместители в молекуле наиболее часто применяемого на практике блокирующего агента – фенола снижают температуру деблокирования. Так, T_d , определенные методом ТГА, для аддуктов ТДИ – фенол, ТДИ – 3-метил-4-нитрофенол, ТДИ – 2-нафтол составили соответственно 175, 160 [40] и 155°C [5]. Влияние электронной и пространственной структуры блокирующих агентов на скорость деблокирования хорошо иллюстрируют данные табл. 3.

Видно, что электроноакцепторные заместители в молекулах блокирующих агентов способствуют увеличению скорости деблокирования по сравнению с таковой для аддукта ТДИ–фенол, а электронодонорные заместители – снижению скорости. Стерические факторы следующим образом сказываются на термостабильности скрытых изоцианатов: аддукты ТДИ с *ортот*-замещенными фенолами менее стабильны, чем с *пара*-замещенными.

Таблица 3. Наблюдаемая константа скорости k и энергия активации E_a реакции термической диссоциации скрытых изоцианатов на основе ТДИ, определенные методом ДСК [9]

Блокирующий агент	$k \times 10^6, \text{с}^{-1}$				$E_a, \text{кДж/моль}$
	190°C	200°C	220°C	230°C	
Фенол	4.8	7.6	18.3	37.8	83
<i>o</i> -Крезол	5.0	7.7	17.0	32.1	76
<i>m</i> -Крезол	3.9	6.9	14.6	28.7	81
<i>n</i> -Крезол	2.5	4.5	9.2	14.4	87
<i>o</i> -Метоксифенол	10.5	16.4	39.4	72.4	75
2,6-Диметилфенол	–	1.9	9.6	25.5	168
<i>o</i> -Хлорфенол	11.2	16.6	60.9	–	81
<i>n</i> -Хлорфенол	4.8	8.0	20.9	36.7	81
2,4-Дигретбутилфенол	6.0	10.2	29.5	81.8	84

Таблица 4. Термодинамические параметры и E_a реакции диссоциации блокированных фенилизоцианата и бутилизоцианата при 150°C в *o*-дихлорбензоле [11]

Изоцианат	Блокирующий агент	Константа равновесия $K_D \times 10^4$	Энталпия диссоциации ΔH_D° , кДж	E_a , кДж	pK_a^*
Бутилизоцианат	Фенол	96	71.6	84.6	10
	Дициклогексиламин	70	83.7	—	11
Фенилизоцианат	Фенол	276	54.4	72.4	10
	<i>n</i> -Метоксифенол	82	60.7	77	10.2
	Трихлорэтанол	13.7	73.3	77	12.2
	Трифторметанол	10.8	73.3	81.6	12.4
	Бутанол-1	0.20	95.5	107.2	~18
	ПЭГ 350	0.15	113.9	104.7	—
	Октанол-1	0.12	105.5	105.6	~18
	Октанол-2	0.07	113.9	101.7	—
	Дициклогексиламин	49	74.9	—	11
	Дибутиламин	0.07	113.9	—	10.7

* Блокирующего агента.

Установлено [9], что реакция диссоциации ТДИ, блокированного *o*-метоксифенолом, имеет более низкую энергию активации E_a и в 2 раза большую константу скорости по сравнению с диссоциацией аддукта ТДИ с *o*-крезолом. Авторы отмечают, что ТДИ, блокированный 2,6-диметилфенолом, по сравнению с аддуктом ТДИ – *o*-крезол имеет очень низкую константу скорости и самую высокую E_a (в рассмотренном ряду заместителей), что свидетельствует, с их точки зрения, о доминировании электронного эффекта над стерическим. Что касается заместителей в *meta*-положении, то авторами рассмотрена лишь роль *meta*-CH₃-группы, и в их выводах, содержащихся в работах [9, 40] есть некоторые разночтения. В работе [40] высказано мнение, что эта группа не участвует в перераспределении заряда в уретановом фрагменте, количественные же данные, приведенные теми же авторами [9], указывают на то, что по своему влиянию этот заместитель занимает промежуточное положение между *ортого*- и *пара*-заместителями.

В работе De Aguirte и Collot [11] определены термодинамические и кинетические параметры диссоциации уретанов в отсутствие протонодоноров (табл. 4). Количество образующегося изоцианата определяли титрованием по методу “избыточного амина”. Авторами делается вывод о том, что термодинамическая стабильность исследованных уретанов колеблется в широких пределах, природа изоцианата мало влияет на эту характеристику, в то время как кислотность гидроксилсодержащего компонента играет решающую роль.

Корреляция между термической диссоциацией скрытых изоцианатов и структурой блокирующих агентов на примере аддуктов олигоизоцианатов на основе ГМДИ и ряда оксимов и амидов изучена также Muramatsu с соавторами [3]. Температура деблокирования зависит от структуры последних, меняясь в ряду оксимов метилэтилкетоксим < метилизобутилкетоксим < ацетоксим, в ряду амидов ацетанилид < сукцинимид < метил-ацетамид < капролактам. Данная работа интересна еще и тем, что в ней содержатся результаты расчетов электронной плотности и потенциальной энергии модельных изоцианатов, блокирующих агентов и соответствующих скрытых изоцианатов, на основании которых можно предсказать “легкость” деблокирования скрытых изоцианатов.

Влияние растворителей на реакцию деблокирования. Весьма важным представляется также

вопрос о влиянии среды на процессы распада скрытых изоцианатов. В соответствии с уравнением (1) реакция деблокирования является обратимой. Хорошо известно, что по крайней мере константа скорости обратной реакции k_{-1} , т.е. реакции уретанообразования, зависит от свойств среды, а именно, ее полярности и сольватирующей способности. Решающую роль в кинетике реакции в отсутствие специфической сольватации реагентов средой приобретают ее полярные свойства, характеризующиеся величиной диэлектрической постоянной ϵ . В средах с близкими значениями ϵ величина k_{-1} определяется сольватационными эффектами. Однако чаще всего в реальных системах происходит наложение этих двух влияний. Вероятно, все факторы, уменьшающие k_{-1} , должны приводить к росту скорости реакции деблокирования. Количественные данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что диссоциацию скрытых изоцианатов действительно определяет совокупность влияния полярности растворителя и степени его протофильтности, т.е. способности к образованию Н-связи [20].

В ацетоне (растворителе с самыми прочными водородными связями между его карбонилом и группой NH уретана) наблюдается и самая высокая скорость диссоциации. Исключением из приведенного в табл. 5 ряда растворителей является нитробензол. Более низкую скорость диссоциации в нем авторы отнесли за счет его недостаточной протофильтности.

О влиянии растворителей на процессы деблокирования скрытых изоцианатов можно также судить по результатам работы Сальниковой с сотрудниками [44]. Ими показано, что в ИК-спектрах фенил-N-фенилуретана в о-дихлорбензole при 170°C наблюдается полоса поглощения, соответствующая свободному изоцианату, в то время как определенная этими же авторами температура диссоциации фенил-N-фенилуретана в отсутствие протонодоров и катализаторов составляет 234°C. В соответствии с данными Lateef с сотрудниками [45] в диметиловом эфире этиленгликоля (глиме) деблокирование фенил-N-фенилуретана происходит уже при 100°C. В последнем случае реакцию изучали также методом ИК-спектроскопии, причем образцы после нагревания резко охлаждали, сводя к минимуму вероятность протекания обратных и побочных реакций.

Mohanty с соавторами установили взаимосвязь между T_d и растворимостью скрытого изоцианата [41] (табл. 6). Однако, по нашему мнению, корректнее в этом случае все-таки говорить не о температуре деблокирования, а о температуре обмен-

Таблица 5. Влияние растворителя на диссоциацию *n*-нитрофенил-N-фенилуретана при 80°C [20]

Растворитель	ϵ	$k \times 10^5, \text{с}^{-1}$
Ацетон	20.70	95.80
Метилэтилкетон	18.51	15.30
Циклогексанон	18.30	3.05
Нитробензол	34.82	3.64
Хлорбензол	5.62	1.24
Диоксан	2.21	1.15
o-Ксиол	2.57	0.21

Таблица 6. Влияние среды на температуру деблокирования аддукта ТДИ-фенол [41]

Среда	Растворимость при 30°C, мас. %	$T_d, ^\circ\text{C}$
Глицерин	0.23	85
Пропиленгликоль	2.0	62
Диэтиленгликоль	4.99	60
ППГ 400	8.5	57
ПЭГ 400	13.82	55

Примечание. Определена химическим методом.

ного разложения, поскольку в работе используется химический метод анализа по газовыделению при реакции скрытого изоцианата с водой. К тому же при повышении температуры сама среда может вступать в обменные реакции с исследуемым уретаном.

Особое значение приобретает растворимость скрытых изоцианатов в олиго- и полиолах – основных сореагентах скрытых изоцианатов при использовании их в качестве модификаторов полимерных продуктов, отвердителей, в частности, в процессах получения покрытий, лаков, красок, адгезивов и т.д. В работах [5, 41] изучена растворимость аддуктов ТДИ с фенолом и его производными в большом количестве растворителей, включая полипропиленгликоли (ППГ) с $M = 400–2000$. Показано, что с увеличением ММ полиола растворимость аддуктов в них уменьшается. Так, аддукт ТДИ-фенол в ППГ 400, ППГ 725, ППГ 1200, ППГ 2000 растворяется в количестве 8.5, 5.4, 4.5, 2.6 мас.% соответственно [41]. Этот факт авторы

связывают с уменьшением свободы движения полимерной цепи с ростом ММ и, следовательно, с увеличением стерических помех процессу растворения аддуктов. На наш взгляд, разная растворимость уретанов в указанных ППГ скорее связана с их различной сольватирующей способностью.

Катализ реакции деблокирования. В ряде работ [2, 5, 6, 11, 35, 40, 41] с целью снижения температуры деблокирования скрытых изоцианатов использовали катализаторы – амины, соли третичных аминов и органических кислот, оловоорганические соединения. При этом определялось время гелеобразования при взаимодействии блокированных изоцианатов с гидроксилсодержащими олигомерами, т.е. фактически авторами исследовалось влияние различных катализаторов на обменную реакцию скрытых изоцианатов с протонодонорными соединениями. Эксперименты [5, 6, 40] проводили при температурах, ниже установленных этими же авторами методом ДСК температур начала деблокирования исследуемых скрытых изоцианатов, полагая, несмотря на это, что процесс протекает по реакциям (1) и (2).

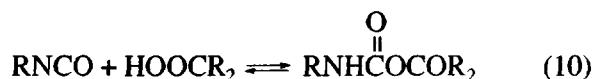
Так, Kothandaraman с соавторами [6] изучили катализическое влияние ряда третичных аминов (трибутиламин, трибензиламин, диэтилциклогексиламин), и оловоорганических соединений (дибутилдиацетат олова, дибутилдилауринат олова, 2-этилгексаноат олова) на реакцию гидроксиолигодиена с аддуктом ТДИ – 2,4-ди-*трет*-бутилфенол при 125°C (хотя ранее [9] этими же авторами методом ДСК была определена температура начала разложения указанного скрытого изоцианата, составляющая ~160°C). Было установлено, что аминные катализаторы менее активны, чем оловоорганические, и что в обоих рядах катализическая активность снижается с увеличением стерических помех у катализического центра. Авторы предполагают, что роль аминного катализатора заключается в облегчении депротонирования группы NH скрытого изоцианата. Аналогичное действие оказывают и амидиновые катализаторы [15]. Механизм катализа оловоорганическими соединениями может включать в себя образование комплекса между этими соединениями и скрытыми изоцианатами, что благоприятствует разрыву подвижной связи C–O [6].

Следует отметить, что исследователи, используя катализаторы в композициях на основе скрытых изоцианатов, обычно не акцентируют внимание, на какие именно процессы они оказывают влияние, хотя только при деблокировании скрытых изоцианатов может протекать множество реакций (уравнения (1), (4) и (7)). В общем случае катализаторы могут ускорять деблокирование

скрытых изоцианатов, реакцию высвободившегося изоцианата с нуклеофильным сореагентом, обменную реакцию скрытого изоцианата с протонодонором (по реакции (3)) и (или) побочные реакции – димеризацию, тримеризацию изоцианатов, образование аллофанатов, биуретов. Так, в работе [46] исследовалось влияние дибутилдилалауринат алюминия на процесс термодеструкции блокированного ИФДИ в отсутствие протонодоноров. Было установлено, что в этом случае катализатор не влияет на реакцию деблокирования, но ускоряет обратную реакцию изоцианатных и гидроксильных групп и побочную реакцию аллофанатообразования, что находит свое отражение в снижении концентрации изоцианата через значительный промежуток времени.

Механизм обменной реакции расщепления–присоединения. Следует еще раз подчеркнуть, что опубликовано считанное количество работ, посвященных изучению кинетики и механизма реакций скрытых изоцианатов, в том числе уретанов, с протонодонорными соединениями. Авторы многих исследований, особенно касающихся процессов деструкции уретанов и использования их в качестве отверждающих агентов, просто постулируют протекание таких реакций по схеме расщепления–присоединения, не детализируя механизма процесса [2, 5, 6, 9, 41].

Mukaiyama и другие в публикациях [22, 23] изложили результаты изучения кинетики и термодинамики термической диссоциации уретанов в среде аминов и жирных кислот, следующим образом представляя реакции, протекающие в системе в случае использования кислой среды:



и основной:

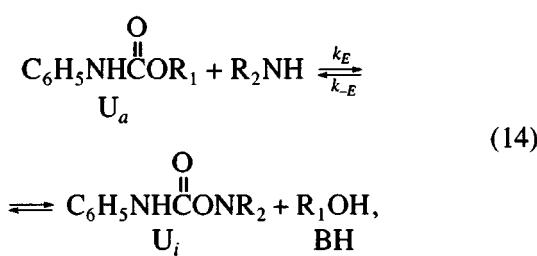


В качестве объектов исследования были выбраны бензил-N-фенилкарбамат и циннамил-N-фенилкарбамат. Амины и жирные кислоты были взяты в десятикратном избытке по отношению к

уретанам, реакцию проводили в растворителе при 165°C и титровали избыточное количество аминов и кислот.

Предполагалось, что взаимодействие изоцианатов с кислотами, и особенно с аминами (реакции (10) и (13)), происходит очень быстро, а лимитирующей стадией является диссоциация скрытых изоцианатов (реакции (9) и (12)). Установлен первый порядок по уретану. Следует отметить, что авторы и в этом случае не учитывают возможности обменной реакции скрытых изоцианатов с протонодонорами, каковыми являются жирные кислоты и амины, в среде которых проводили исследования термодеструкции. Поскольку соединения с подвижным атомом водорода были взяты в десятикратном избытке, наблюдаемый первый порядок не исключает возможности проекции реакции по бимолекулярному механизму, т.е. в этих условиях (в избытке одного из реагентов) реакция второго порядка просто подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка.

De Aguirre и Collot предложили механизм обменной реакции расщепления–присоединения при исследовании кинетики и термодинамики взаимодействия N-фенилуретанов, получаемых блокированием фенилизоцианата фенолом и алифатическими спиртами, со вторичными алифатическими аминами (уравнение (14)) [11]. Эксперименты проводили в растворе *o*-дихлорбензола в интервале 55–178°C



где U_a – уретан, U_i – мочевина, BH – блокирующий агент, k_E и k_{-E} – константы скорости прямой и обратной реакций обмена. При этом авторы исходили из того, что блокированный изоцианат на первой стадии диссоциирует, давая изоцианат, который затем взаимодействует с сореагентом



(k_I , k_{-I} , k_{II} – константы скорости элементарных стадий).

Ход процесса описывался уравнением скорости реакции второго порядка, которое в интег-

Таблица 7. Константы равновесия и энталпии обменных реакций блокированных фенилизоцианатов со вторичными аминами [11]

Блокирующий агент	Значение K_E в реакции с		ΔH_E , кДж/моль
	дициклогексиламином (110°C)	дибутиламином (178°C)	
Октанол-2	–	–	0
Октанол-1	<0.001	1	-9.2
Бутанол-1	–	1.4	-18.8
ПЭГ 350	–	2	0
Трифторметанол	0.22	2.2	0
Трихлорметанол	0.28	–	0
<i>n</i> -Метоксифенол	3.2	–	-12.6
Фенол	10	–	-18.8

Примечание. Здесь и в табл. 8 и 9 обозначения даны в соответствии с уравнениями (14) и (16).

ральной форме приведено в работе в виде уравнения

$$\frac{K_E}{(K_E - 1)R} \left(\ln \left[\frac{\mu + R}{\mu_0 + R} \right] - \ln \frac{\mu}{\mu_0} \right) = k_1 \alpha t, \quad (16)$$

где $\mu = [\text{U}_i]_e - [\text{U}_i]$, K_E – константа равновесия обменной реакции,

$$R = \frac{K_E ([\text{U}_a]_e + [\text{R}_2\text{NH}]_e) + [\text{U}_i]_e + [\text{BH}]_e}{K_E - 1}$$

Индексами “0” и “*e*” обозначены соответственно начальные и равновесные величины. Через коэффициент α выражен каталитический эффект, который оказывают вторичные амины, используемые в качестве сореагента, на диссоциацию блокированных изоцианатов.

В табл. 7–9 приведены определенные в ходе исследования термодинамические и кинетические параметры обменной реакции. При изучении термодинамики и кинетики деструкции уретанов в отсутствие протонодоноров в растворителе (результаты приведены в табл. 4) установлено, что уретаны не диссоциируют в заметной степени при температурах ниже 170°C.

Таблица 8. Кинетические параметры обменных реакций фенилизоцианатов, блокированных фенолами и спиртами, с дициклогексиламином [11]

<i>T</i> , °C	<i>k₁</i> α × 10 ² , л моль/мин			
	фенол	<i>n</i> -метокси-фенол	трифторметанол	трихлорэтанол
55	4.5	—	—	—
70	16	—	—	—
90	48	16	—	—
109	215	56	5.4	6
120	365	116	10.8	10.3
130	—	—	23	21
140	—	—	34	49
150	—	—	68	68

Примечание. В исследованном интервале температур энергия активации лежит в области 72.3–81.5 кДж/моль, а энтропия активации — 21.5...–23 э.ед.

Таблица 9. Кинетические параметры обменных реакций фенилизоцианатов, блокированных спиртами, с дибутиламином [11]

<i>T</i> , °C	<i>k₁</i> α × 10 ² , л моль/мин			
	<i>n</i> -бутанол	октанол-1	октанол-2	ПЭГ 350
151	1	0.9	—	—
178	5.4	5.3	1.8	18
189	14.2	10.1	3.6	—
197	—	—	5.3	42.5
210	38.4	34	11	99

Примечание. В исследованном интервале температур энергия активации находится в интервале 101.8–107.3 кДж/моль, а энтропия активации — 17.5...–23 э.ед.

Закономерно возникают некоторые вопросы. Не совсем ясно, как авторы согласуют полученный второй порядок реакции обмена с механизмом отщепления–присоединения, если сами же указывают, что лимитирующей стадией является распад уретана на изоцианат и блокирующий агент,

а взаимодействие изоцианата с амином происходит быстро. К тому же некоторые эксперименты проводили при таких температурах (55–70°C), при которых уретаны с заметной скоростью не диссоциируют, что также не свидетельствует в пользу механизма, предложенного авторами.

Реакции прямого обмена скрытый изоцианат–нуклеофил

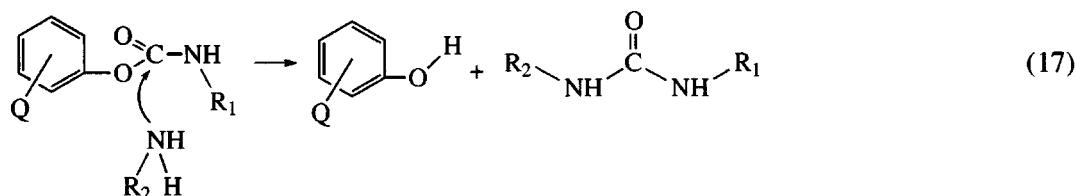
Как следует из анализа работ, посвященных процессам термодеструкции скрытых изоцианатов, корректно полученные экспериментальные данные указывают на то, что мономолекулярная реакция распада скрытых изоцианатов имеет высокие активационные параметры, т.е. требует значительных энергетических затрат. Протекает она с ощущимой скоростью при достаточно высоких температурах, в большинстве случаев выше 130°C. В связи с этим маловероятно протекание обменных реакций скрытых изоциантов с протонодонорными соединениями при *T* < 80°C по первому пути, т.е. по реакциям (1) и (2) через стадию расщепления скрытого изоцианата и последующего взаимодействия высвободившегося изоцианата с протонодонором. Однако при некоторых условиях возможно существование обоих механизмов реакции, протекающей как через стадию мономолекулярного распада уретана (реакции (1) и (2)), так и по пути бимолекулярного обмена уретан–нуклеофил (реакция (3)).

Реакции в низкомолекулярных (модельных) системах. При изучении реакций N-незамещенных, N-моно- и N,N-дизамещенных алкилкарбаматов (уретанов) со спиртами Gaylord и Sroog [47] предположили, что взаимодействие низкомолекулярных N-незамещенных карбаматов происходит по реакции (3), а N-монозамещенных – по реакциям (1) и (2), при этом они исходили из термостабильности исследованных уретанов. Для реакций N,N-дизамещенных алкилкарбаматов, катализируемыми алкоголятами щелочных металлов по типу переэтерификации (реакция (3)), были представлены доказательства существования промежуточного продукта присоединения по карбонильной группе уретана [48].

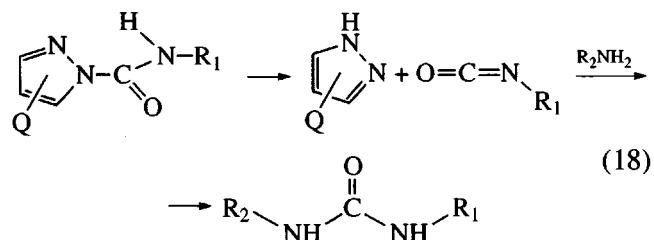
В работе [49] предполагается (без проведения каких-либо кинетических исследований) протекание реакции по одной из предложенных схем в зависимости от типа блокирующего агента. Изоцианаты, блокированные фенолами и пиразолами, похожие по своему поведению при термической диссоциации, характеризуются, по мнению автора, различным механизмом взаимодействия с нуклеофильными агентами. Так, для изоцианатов,

блокированных фенолом, наиболее вероятна, по крайней мере в интервале 100–150°C, прямая

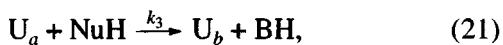
атака нуклеофила на карбонильный углерод уретана



Для изоцианатов, блокированных пиразолами, отщепление последнего начинается, по-видимому, с протонирования атома азота с последующим расщеплением связи N–C

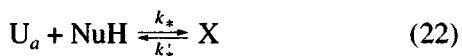


О возможности протекания реакции взаимодействия уретанов с нуклеофильными агентами – спиртами по обеим схемам при высоких температурах свидетельствуют результаты, полученные Сальниковой с соавторами [44]. Исследовалась реакция замещенных фенил-N-фенилкарбаматов с *n*-гексанолом в *o*-дихлорбензоле в интервале 160–180°C в отсутствие катализатора. Авторы следующим образом представили путь протекания реакции:



где U_a – фенил-N-фенилуретан, I – фенилизоцинат, BH – фенол, NuH – *n*-гексанол, U_b – фенил-N-гексилуретан.

Расчеты кинетики по начальным скоростям показали, что реакция (21) в свою очередь осуществляется не прямым бимолекулярным нуклеофильным замещением с атакой алcoxсиона на электрофильный углерод уретана, а через образование комплекса X



Реакция разложения этого комплекса на фенил-N-гексилуретан и фенол



является лимитирующей стадией всего процесса.

Как показали расчеты авторов, константа равновесия реакции комплексообразования зависит от структуры скрытого изоцианата: для уретанов с электронодонорными заместителями в бензольном ядре изоцианата константа больше, чем в случае электроноакцепторных заместителей. Влияние замещения на величину константы равновесия комплексообразования удовлетворительно подчиняется уравнению Гамметта. Отрицательное значение константы ρ указывает на то, что электроотрицательные заместители препятствуют образованию комплекса уретан-спирт. Об этом же свидетельствуют большие значения ΔH и низкие ΔS реакции комплексообразования для уретанов с этими заместителями. Расчеты авторов также показали, что константы (k_3) скорости распада комплекса X весьма малы и тоже зависят от природы заместителя в молекуле уретана. Рассчитав константы скорости реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения и отщепления (диссоциации уретана) в изучаемом процессе (табл. 10), авторы пришли к выводу о конкурирующем протекании реакций. При более низких температурах электронодонорные заместители способствуют увеличению вклада реакции замещения.

В работах Володарской [25, 26] изучена роль оловоорганических катализаторов в реакции прямого обмена уретан–протонодонор и влияние на ка-

Таблица 10. Отношения констант скорости отщепления и замещения $k_{\text{отщ}}/k_{\text{замещ}}$ в реакции обменного разложения замещенных фенил-N-фенилуретанов с *n*-гексанолом при различных температурах [44]

Замещенные фенил-N-фенилуретаны	$k_{\text{отщ}}/k_{\text{замещ}}$		
	160°C	170°C	180°C
<i>n</i> -Cl-фенил-N-фенилуретан	0.68	0.98	1.31
Фенил-N-фенилуретан	0.59	0.88	1.09
<i>n</i> -CH ₃ -фенил-N-фенилуретан	0.50	0.72	0.98
<i>n</i> -CH ₃ O-фенил-N-фенилуретан	0.38	0.59	0.77

татитическую реакцию структуры скрытого изоцианата и протонодонорного сореагента, а также природы растворителя. В качестве катализаторов использовались каприлат олова (КО), дигидрофталоат олова (ДБДЛО), дигидрофталоат олова (ДАБЦО) и триэтилхлорид олова (ТЭХО). Роль катализатора была изучена на примере модельной реакции между *n*-Cl-фенил-N-фенилуретаном и *n*-гексанолом при их эквимольном соотношении в *o*-дихлорбензоле при 50–70°C. Предварительно было установлено, что до 70°C изучаемые уретаны не диссоциируют даже в присутствии катализаторов. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что реакция имеет общий первый порядок, нулевой – по катализатору и спирту и протекает по механизму обмена в две последовательные стадии: быстрое образование комплекса уретан–спирт и его мономолекулярный распад на конечные продукты.

По способности к комплексообразованию рассмотренные катализаторы располагаются в ряд ТЭХО > ДАБЦО > ДБДЛО > КО. Что касается способности каталитических комплексов к распаду, наблюдается инверсия активности в указанном ряду катализаторов.

Авторы, опираясь на результаты исследования, предполагают, что образование комплекса уретан–спирт в присутствии катализатора протекает в два этапа. Первый состоит в образовании комплекса спирт–катализатор за счет донорно-акцепторных свойств четырехвалентного олова. На втором этапе образуется тройной комплекс уретан–спирт–катализатор, мгновенно распадающийся на комплекс уретан–спирт с высвобождением катализатора. Далее этот комплекс мономолекулярно распадается на продукты реакции.

Выявлено влияние заместителей в молекуле уретана и спирта: электроноакцепторные заместители способствуют образованию комплекса уретан–спирт, а электронодонорные – его распаду на конечные продукты.

В работе Володарской [26] установлено, что растворители также оказывают определенное влияние на кинетику и термодинамику каталитической обменной реакции. В средах с близкой полярностью влияние растворителя, по-видимому, реализуется через эффекты специфической сольватации реагирующих молекул. При переходе от инертного растворителя к электронодонорному в результате сольватации уретана снижается электрофильность его углеродного атома и затрудняется образование комплекса уретан–спирт, а скорость распада последнего на продукты реакции соответственно возрастает.

В этой же работе была исследована реакция уретанов и с другими протонодонорными соединениями – водой, полиэфиром и аминами. Показано, что в случае аминов обменные реакции протекают и в отсутствие катализатора. Установлено, что реакции проходят через образование комплекса уретан–протонодонор, а закономерности, выявленные для реакций уретанов со спиртами, соблюдаются и в этих случаях. Следует отметить, что на данный момент в цитированной серии работ Володарской, Сальниковой и др. [25, 26, 44] изложены результаты наиболее полных исследований кинетики и термодинамики обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями. Однако полученные ими кинетические закономерности не всегда понятны и не подтвердились дальнейшими исследованиями [11, 38, 39]. Если нулевой порядок по катализатору можно объяснить проведением экспериментов в области независимости скорости реакции от концентрации катализатора вследствие его большого количества, то остается неясным, как авторы наблюдали нулевой порядок по спирту при эквимольном соотношении реагентов. Неясна также полученная авторами зависимость констант равновесия реакций образования комплекса уретан–спирт от природы катализатора.

В работах [38, 39] была исследована реакция фенил-N-фенилуретана с алифатическими спиртами (*n*-бутанол, *втор*-бутанол) в среде *o*-дихлорбензола в присутствии катализатора ДБДЛО (0,005–0,05 моль/л) в интервале 40–80°C, [уретан] = [спирт] = 0,1 моль/л. Установлено, что без катализатора при этих температурах реакция с заметной скоростью не протекает. В отсутствие катализатора и протонодонорного соединения не происходит и деблокирование фенил-N-фенилуретана не только при указанных температурах, но и вплоть до 265°C [39]. Авторы делают вывод, что при значительно более низких температурах, в частности в интервале 40–80°C, реакции уретанов с нуклеофильными соединениями не могут протекать через мономолекулярную стадию деблокирования, а являются бимолекулярными.

Исследованная реакция идет практически до конца, ее продуктами являются бутил-N-фенилуретан и фенол. Методом ИК-спектроскопии установлено, что фенол образует комплекс с бутил-N-фенилуретаном. Реакция подчиняется кинетическому закону второго порядка; определены активационные параметры реакции (табл. 11 и 12).

Интересно отметить, что зависимости наблюдаемых констант скорости реакции от концентрации катализатора имеют вид кривых с насыщением, что характерно для реакции уретанообразо-

Таблица 11. Кинетические параметры каталитической обменной реакции фенил-N-фенилуретана с *n*-бутанолом ([уретан] = [спирт] = 1 моль/л) [39]

$c_{\text{кат}} \times 10^3$, моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$k_n \times 10^4$, л моль/с	E_a , кДж/моль	$k_0 \times 10^{-16}$, л моль/с*
2.3	60	1.7	123.1	-
	80	16		
4.9	40	2.5	123.1	1.8
	60	6.2		
12.5	70	20.5		2.4
	60	2.7	125.6	
33.3	80	28		11.7
	60	3.7		
52.2	70	14.3	127.7	3.7
	80	47.2		
52.2	60	3.7	127.7	3.7
	70	14.3		
	80	41.5		

* Предэкспоненциальный множитель.

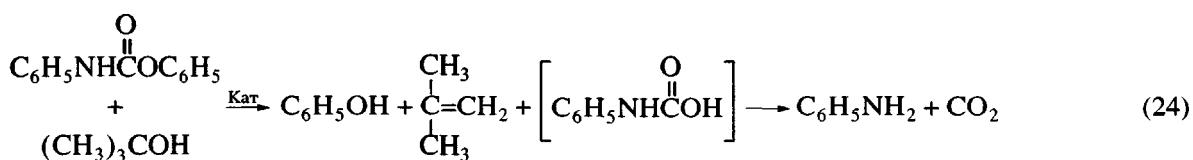
Таблица 12. Кинетические параметры каталитической обменной реакции фенил-N-фенилуретана с *втор*-бутанолом ([уретан] = [спирт] = 1 моль/л) [39]

$c_{\text{кат}} \times 10^3$, моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$k_n \times 10^4$, л моль/с	E_a , кДж/моль	$k_0 \times 10^{-13}$, л моль/с
2.3	60	0.47	112.2	0.66
	70	1.51		
	80	4.66		
	5.4	60	0.66	111
		70	2.96	
	11.7	80	8.32	
		60	1.42	106.8
	27.7	70	4.31	
		80	12.42	
	47.1	60	1.7	111
		70	7.4	
		80	20.8	
	80	60	2.9	106.3
		70	10.4	

вания [50, 51]. Авторы [38, 39] полагают, что обменная реакция уретанов с протонодонорными соединениями протекает через стадию равновесного образования комплекса спирт–уретан. Роль катализатора сводится к ускорению установления этого равновесия, лимитирующей стадией является его внутримолекулярное превращение в продукты реакции при высоких концентрациях катализатора.

Весьма интересны результаты исследования [39] обменной реакции фенил-N-фенилуретана с алифатическими спиртами (*n*-*втор*- и *трет*-бутилолами), проведенного в среде соответствую-

щего спирта при соотношении уретан : спирт = 1 : 40 (60°C). Установлено, что эти реакции протекают даже в отсутствие катализатора. В присутствии катализатора ДБДЛО реакции ускоряются, к тому же наблюдается отличие продуктов каталитической и некатализической реакций фенил-N-фенилуретана с *трет*-бутилолом. В отсутствие катализатора реакция идет с образованием *трет*-бутил-N-фенилуретана и фенола, наличие катализатора способствует процессам дегидратации спирта и образованию фенил-N-фенилмочевины, фенола, CO₂ и изобутилена по предлагающим уравнениям

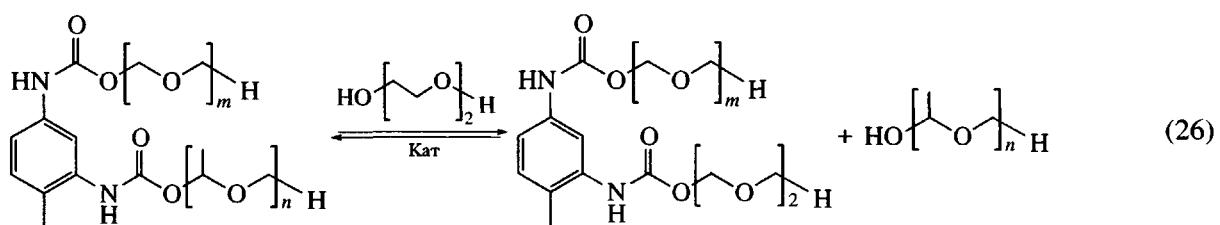


Реакции в полимерных системах. Как показал анализ литературных источников по вопросам кинетики и механизма реакций скрытых изоцианатов, в том числе уретанов, с протонодонорными соединениями, подавляющее большинство работ относится к исследованию модельных систем. Это связано с тем, что изучение реакций в полимерных средах крайне осложнено их специфическими особенностями, а именно, полимерной природой и многокомпонентностью исходных реагентов и продуктов реакции. Но перенос кинетических результатов и представлений относительно механизма реакции, полученных при исследовании модельных систем, на системы полимерные затруднен теми же обстоятельствами. Несмотря на то, что трудности такого рода возникают, в частности, и при изучении технологий вторичной переработки

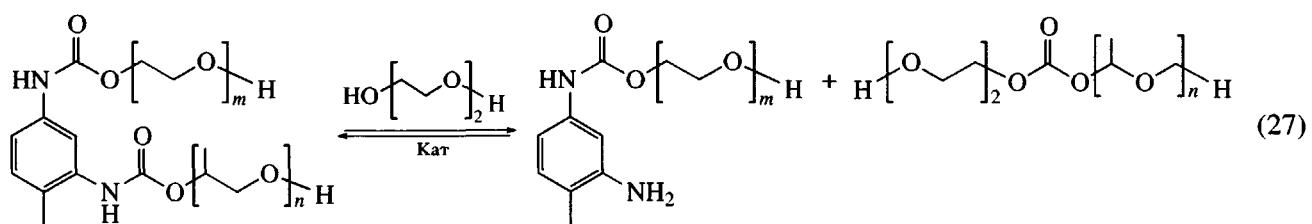
уретановых и модифицированных уретанами изоциануратных полимеров с применением полиолов (гликолей) и металлоорганических катализаторов, в последние годы появился ряд исследований по физическим и химическим методам ресайклинга, доказанных в основном на конференциях и конгрессах (1991–1997 гг.).

Обобщив результаты этих работ в своем обзоре [32], Frisch пришел к выводу, что при гликолизе указанных выше полимеров диэтиленгликолем в присутствии металлоорганического катализатора, наиболее распространенным методе ресайклинга, реализуется механизм прямого обмена уретан – гликоль и предложил следующие пути реакции.

Расщепление связи C–O

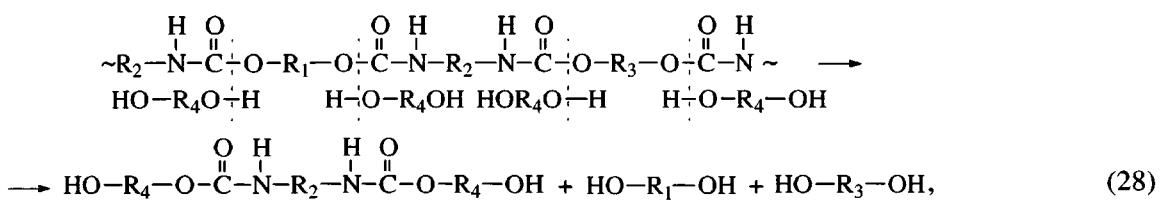


Расщепление связи C–N



В первом случае (уравнение (26)) образуются короткоцепочные ПУ с концевыми гидроксильными группами и исходный полиол. Второй путь (уравнение (27)) приводит к нестабильному карбонату и ароматическому амину. Реализация того или иного пути реакции определяется условиями ее проведения и природой ПУ.

В работе Погореловой с соавторами [30] при исследовании методом ИК-спектроскопии процесса термогликолиза линейного полибутадиенуретана под действием олигооксиэтиленгликоля с $M = 400$ при 180°C в отсутствие катализатора в атмосфере азота был сделан вывод о том, что термогликолиз происходит по пути расщепления связи C–O



где R_1 – фрагмент ПБ-цепи, R_2 – фрагмент жесткого сегмента полиуретана, R_3 – фрагмент углеводородной цепи, R_4 – фрагмент цепи простого полизэфира.

Mirgel и Nachtkamp при изучении процессов получения термоотверждаемых покрытий на основе блокированных полизоциантов и соединений с подвижным атомом водорода (полиолы, полiamины) оговаривают два возможных механизма протекания реакции: механизм расщепления – присоединения и прямого обмена [21]. Методом ИК-спектроскопии ими было установлено, что при высокотемпературном ($100\text{--}160^\circ\text{C}$) взаимодействии скрытых изоцианатов (блокирующие агенты – капролактам, МЭКО и диэтилмалонат) с протонодонорами в ходе реакции появляются полосы поглощения свободных групп NCO. Их концентрация сначала увеличивается, далее наблюдается период ее постоянства, после чего изоцианатные группы расходуются. Авторы пытаются объяснить этот факт с точки зрения обоих механизмов, склоняясь ко второму. Наличие свободных изоцианатных групп, по их мнению, обусловлено протеканием (наряду с реакцией прямого обмена уретан–нуклеофил) побочной реакции деблокирования скрытого изоцианата, что вполне вероятно при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный обзор публикаций по обменным реакциям скрытых изоцианатов с протонодонорными соединениями свидетельствует о том, что в их изучении наметился определенный прогресс. Так, появилась некоторая ясность относительно связи реакционной способности скрытых изоцианатов с их структурой и типом реакционной среды. Исследователи получили возможность целенаправленного осуществления того или иного пути реакции обмена, поскольку стало понятно, что ее направление весьма чувствительно к условиям проведения, в зависимости от которых реализуется либо реакция прямого обмена скрытый изоцианат–протонодонор, либо реакция обмена через стадию расщепления скрытого изоцианата, а в некоторых случаях обе реакции идут одновременно.

Однако при доминировании работ технологической направленности, анализ которых не входил в нашу задачу, количество исследований кинетики и механизма обсуждаемых реакций невелико; даже низкомолекулярные объекты остаются малоизученными, не говоря уже о полимерных системах. В литературе приводится крайне мало количественных кинетических данных, а предлагаемые

механизмы часто бездоказательны и носят лишь предположительный характер. При этом при изучении одних и тех же объектов разные авторы получают отличные друг от друга результаты, а их выводы, порой, противоречат экспериментальным данным.

Таким образом, необходимо дальнейшее более глубокое изучение кинетики и механизма обменных реакций скрытых изоцианатов с протонодонорами. Это поможет исследователям и технологам осуществить дизайн новых, отвечающих всем предъявляемым к ним требованиям, отвердителей таких широко применяемых в полиуретановой промышленности полиолов, как простые и сложные полизэфиры, полибутидиены, акриловые каучуки и т.д. Кроме того, знание особенностей протекания обменных реакций облегчит дальнейшую разработку и усовершенствование экологически предпочтительных технологий синтеза ПУ, модификации ими других классов полимеров, а также процессов переработки отходов их производства и отработанных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Благонравова А.А., Тартаковский А.М., Жидкова Л.Д. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1996. № 6. С. 1.
2. Коваленко Л.Г., Строганов В.Ф. // Пласт. массы. 1986. № 11. С. 34.
3. Muramatsu I., Tanimoto Y., Kase M., Okoshi N. // Progress in Organic Coatings. 1993. V. 22. № 1–4. P. 279.
4. Annighöfer F. // J. Adhesion. 1987. V. 2. № 2. P. 109.
5. Kothandaraman H., Nasar A.S., Lakshmi R.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. № 1. P. 31.
6. Kothandaraman H., Nasar A.S., Suresh K.R. // J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem. 1996. V. 33. № 6. P. 833.
7. Peng-W.M., Chen-D.B., Zhou-Z.M., Zhong-A.Y., Du-Z.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. № 2. P. 247.
8. Damasis A., Frisch K.C. Treatise on Coatings / Ed. by Myers R.R., Long I.S., New York: Marcel Dekker, 1967. V. 1. Pt 1. P. 435.
9. Kothandaraman H., Nasar A.S. // J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem. 1995. V. 32. № 5. P. 1009.
10. Кацобашвили В.Я., Сальникова Г.А., Симонова Н.И., Еремина Т.Н., Шураева В.Н., Бабкин Б.М. // Тр. Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза. М., 1976. № 42. С. 40.

11. *De Aguirre I., Collot J.* // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1989. V. 98. № 1. P. 19.
12. *Stefani P.M., Moschiar S.M., Aranguren M.I.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 68. № 11. P. 1781.
13. *Rimmer I., Jones R.* // *Polym. Paint Colour J.* 1999. V. 189. № 4419. P. 38.
14. *Mirc̄eva A., Janežič M., Žigon M., Malavašić T.* // *J. Molec. Struct.* 1992. V. 267. P. 129.
15. *Katsamberis D., Pappas S.P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 41. P. 2059.
16. Заликин А.А., Никитенкова Л.П., Стрепухеева Ю.А. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 9. С. 1925.
17. Заликин А.А., Никитенкова Л.П., Стрепухеева Ю.А. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 8. С. 1766.
18. *Hoshino T., Mukaiyama T., Hoshino H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. № 12. P. 3097.
19. Ненашева Т.Н., Сальникова Г.А., Эсаурова А.В., Лыкин А.С., Сапронов В.А., Алексеева И.К. // Тр. Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза. М., 1976. № 42. С. 35.
20. *Wicks D.A., Wicks Z.W.* // *Progr. in Organic Coatings.* 1999. V. 36. P. 148.
21. *Mirgel V., Nachtkamp K.* // *Polym. Paint Colour J.* 1986. V. 176. № 4163. P. 200.
22. *Mukaiyama T., Hoshino Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. № 9. P. 1946.
23. *Mukaiyama T., Iwanami M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. № 1. P. 73.
24. *Querat E., Tighzert L., Pascault J.P., Düsek K.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1996. B. 242. S. 1.
25. Володарская Ю.И., Сальникова Г.А., Шмидт А.Я. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 4. С. 841.
26. Володарская Ю.И. // Автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза, 1972.
27. Притыкин Л.М., Кардашева Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. М.: Химия, 1988.
28. Пастернак В.Ш., Егоров Ю.П., Шарапов Р.И., Альтер Ю.Н. // Каучук и резина. 1989. № 5. С. 26.
29. Клячкин Ю.С., Денисюк Е.Я., Шендрик Е.Н., Вальцифер В.А. // Каучук и резина. 1993. № 4. С. 39.
30. Погорелова Е.Н., Якушев А.М., Кондюрин А.В. // Пласт. массы. 1998. № 8. С. 21.
31. Сусоров И.А., Кузмицкий Г.Э., Семенов Л.С. // Пласт. массы. 1995. № 2. С. 25.
32. Frisch K.C. // *Polimery.* 1998. V. 43. № 10. P. 579.
33. Kacperski M., Spychal T. // *Polimery.* 1999. V. 44. № 1. P. 2.
34. Troev K., Grancharov G., Tsevi R., Tsehova A. // *Polymer.* 2000. V. 41. № 19. P. 7017.
35. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
36. Abbate F.W., Farrissey W.J., Sayigh A.A.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. № 5. P. 1213.
37. Griffin G.R., Willwerth L.J. // *Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev.* 1962. V. 1. № 4. P. 265.
38. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Григорьева В.А., Комратова В.В., Лодыгина В.П., Эстрин Я.И. // Тез. докл. Второго Всероссийского каргинского симпозиума "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. Ч. I. С. 1–33.
39. Бадамшина Э.Р., Джамуханова А.С., Григорьева В.А., Комратова В.В., Лодыгина В.П., Эстрин Я.И. // Тез. докл. VII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2000". Пермь, 2000. С. 169.
40. Kothandaraman H., Nasar A.S. // *J. Macromol. Sci. A.* 1995. V. 32. № 5. P. 1017.
41. Mohanty S., Krishnamurty N. // *Eur. Polym. J.* 1998. V. 34. № 1. P. 77.
42. Шмидт Я.А., Симонов Н.И., Бабкин Б.М. // Хим. пром-сть. 1966. № 9. С. 11.
43. Kothandaraman H., Nasar A.S. // *Polymer.* 1993. V. 34. № 3. P. 610.
44. Сальникова Г.А., Шмидт Я.А., Володарская Ю.И. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 3. С. 669.
45. Lateef A.B., Reeder J.A., Rand L. // *J. Org. Chem.* 1971. V. 36. № 16. P. 2295.

46. Carlson G.M., Neag C.M., Kuo C., Proverb T. // Polym. Sci. Technol. 1987. V. 36. P. 197.
47. Gaylord N.G., Sroog C.E.// J. Org. Chem. 1953. V. 18. P. 1632.
48. Gaylord N.G.// J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1874.
49. Mühlebach A. // J. Polym. Sci., Polym.Chem. 1994. V. 32. № 4. P. 753.
50. Забродин В.Б., Нестеров О.В., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 3. С. 663.
51. Забродин В.Б., Нестеров О.В., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 114.

Urethanes as Latent Isocyanates: Kinetics and Mechanism of Exchange Reactions with Proton Donors

E. R. Badamshina and M. P. Gafurova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—This review summarizes the published data on the kinetics and mechanism of exchange reactions of latent (blocked) isocyanates, for the most part urethanes, with proton donors; these reactions underline the processes of synthesis and recycling of wastes in the manufacture of poly(urethanes), poly(ureas), poly(isocyanurates), poly(epoxyurethanes), poly(epoxyisocyanurates), and some other types of polymers. Special attention is paid to a relationship between the kinetics of the reactions under examination and the structure of latent isocyanates, as well as the type of the reaction medium. It was demonstrated that the discussed reactions proceed by the decomposition-addition mechanism (through the deblocking of latent isocyanates with subsequent interaction of the released isocyanate with a nucleophile) and/or by a mechanism involving the blocked isocyanate–nucleophile direct exchange as dependent on experimental conditions. The regularities of the exchange reactions of the latent isocyanates occurring in polymer systems when they are used as the curing agents of polydiols in the manufacture of coatings, vanishes, glues, adhesives, and other materials are considered.