

УДК 541.64:542.952

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСКРЫТИЯ ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП, ИНИЦИИРУЕМОГО ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯТОМ КАЛИЯ

© 2007 г. И. М. Давлетбаева, В. Ф. Шкодич, Э. О. Екимова, А. М. Гумеров

Казанский государственный технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 21.11.2006 г.  
Принята в печать 16.02.2007 г.

Приведены результаты исследования раскрытия групп NCO фенилизоцианата под действием полиоксиэтиленгликолята калия. Рассчитаны константы скорости протекающих в системе реакций инициирования, полимеризации, циклической тримеризации и уретанообразования и сделан вывод о преобладающем вкладе полимеризации в общую скорость процесса. С использованием методов ИК-, УФ-спектроскопии и люминесценции показано, что в изученных условиях происходит раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Предложен способ стабилизации концевых полизоцианатных звеньев ацетальной природы за счет их химического связывания ионами редкоземельных элементов.

Из многочисленных реакций, в которые вступают изоцианаты, наибольший интерес представляют уретанообразование, гомополимеризация, циклическая димеризация и тримеризация. Изоцианатные группы могут принимать участие как в нуклеофильном, так и в электрофильном взаимодействии, которое сопровождается раскрытием изоцианатной группы. Способ активации изоцианата определяет путь развития реакции и, как следствие, формирование конечных продуктов [1–4].

Исходя из строения изоцианатной группы, рассматривают возможность существования в линейном полизоцианате двух типов гомополимеров, которые могут образоваться в результате разрыва связей N=C или C=O [2]. В первом случае макромолекулярная цепочка имеет структуру N-замещенного полиамида, во втором – полиацетальную структуру. В литературе описаны способы регулирования реакций раскрытия групп NCO по связи N=C, приводящих к формированию либо полизоцианатных, либо триизоциануратных структур. Было показано, что при высоких константах скорости инициирования и роста цепи существует тенденция к формированию линейных полизоцианатов. С понижением констант скорости макромолекулярная цепь уже на стадии трех-

звенного полизоцианатного фрагмента замыкается в триизоциануратный цикл [1–3].

Энергия связи карбонила, входящего в состав изоцианатной группы, составляет 635 кДж/моль, а связи C=N – 375 кДж/моль [3], т.е. непосредственное раскрытие изоцианатной группы по карбонильной составляющей представляется затруднительным. Обнаруженный рядом исследователей факт такого необычного раскрытия изоцианатных групп не нашел объяснения, а сам продукт раскрытия не был детально охарактеризован. Гомополимер изоцианата, имеющий исключительно полиацетальную структуру цепи, до сих пор не был получен. По-видимому, это обусловлено нестабильностью такой структуры.

В настоящей работе приводятся данные, полученные при исследовании раскрытия изоцианатных групп, инициированного концевыми калий-алкоголятными группами открытого-цепных аналогов краун-эфиров – полиоксиэтиленгликолятов калия (ПЭГ-К). Даны экспериментальные результаты, объясняющие, почему раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей оказалось возможным, и рассмотрены способы стабилизации полизоцианатных групп ацетальной природы.

E-mail: Shkodich@mail.ru (Давлетбаева Ильсия Муллаяновна).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭГ-К с числом оксиэтиленовых звеньев, равным девяти, предварительно обезвоживали путем вакуумирования при 90–100°C и остаточном давлении 0.5 кПа в течение 4 ч.

Содержание гидроксильных групп в ПЭГ-К определяли методом ацетилирования [5], количество остаточной влаги – по методу Фишера, а содержание калий-алкоголятных групп – методом пламенной фотометрии: [OK] = 6.7 мас. %, [OH] = 1.5 мас. %, остаточная влага 0.035 мас. %.

Фенилизоцианат (ФИЦ) очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0.5 кПа, ацетон и четыреххлористый углерод – по методикам, описанным в работе [6].

ИК-спектроскопические исследования взаимодействия ПЭГ с ФИЦ проводили как в расплаве ПЭГ, так и в среде четыреххлористого углерода. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Perkin-Elmer” (16C FT-IR) с точностью фиксации частоты ИК-излучения  $\pm 1$  отн. % в раздавленной капле между стеклами КВр.

Электронные спектры поглощения снимали на приборе “Specord M-40” в кварцевых кюветах толщиной 0.1 см в диапазоне 180–384 нм. Спектр люминесценции измеряли на установке СДЛ-1.

Обработку кинетических констант проводили методом математического моделирования. В качестве допущения было принято, что скорость реакции полимеризации не зависит от длины полимерной цепи. Для расчета брали начальный период реакции. Параметрами модели выбрали константы скорости реакций уретанообразования ( $k_1$ ), инициирования ( $k_2$ ), циклизации ( $k_3$ ) и полимеризации ( $k_4$ ). Была разработана математическая модель процесса взаимодействия олигогликолятов и ароматических изоцианатов в виде системы дифференциальных уравнений, согласно принятому механизму. Алгоритм идентификации параметров модели приведен в работе [7]. Кинетические уравнения, описывающие изменение концентрации компонентов системы во времени, представлены ниже.

$$\frac{d[ROH]}{dt} = -k_1[ROH][R'NCO]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R'NCO]}{dt} &= -k_1[ROH][R'NCO] - \\ &- k_2[ROK][R'NCO] - k_3[ROCONR'K][R'NCO]^2 - \\ &- k_4[ROCONR'K][R'NCO] \end{aligned}$$

$$\frac{d[R'NHCOOR]}{dt} = k_1[ROH][R'NCO]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[ROK]}{dt} &= -k_2[ROK][R'NCO] + \\ &+ k_3[ROCONR'K][R'NCO]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[ROCONR'K]}{dt} &= k_2[ROK][R'NCO] - \\ &- k_3[ROCONR'K][R'NCO]^2 - \\ &- k_4[ROCONR'K][R'NCO] \end{aligned}$$

$$\frac{d[R'NCO]_3}{dt} = k_3[ROCONR'K][R'NCO]^2$$

$$\frac{d[ROCONR'K]_n}{dt} = k_4[ROCONR'K][R'NCO]$$

при следующих начальных условиях:  $t = 0$ ,  $[ROH] = [ROH]_0$ ,  $[R'NCO] = [R'NCO]_0$ ,  $[ROK] = [ROK]_0$ ,  $[ROCONR'K] = 0$ ,  $[R'NCO]_3 = 0$ ,  $[ROCONR'K] = 0$ ,  $[ROCONR'K]_n = 0$ .

В качестве критерия адекватности принят функционал вида

$$S = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n abs(y_{pij}/y_{eij} + y_{eij}/y_{pij} - 2),$$

где  $y_{pij}$ ,  $y_{eij}$  – соответственно расчетное и экспериментальное значения концентрации  $j$ -го вещества в  $i$ -й момент времени.

Минимизация критерия адекватности проведена методом наискорейшего спуска. В результате выполненных расчетов получены константы скорости реакций при различных реакционных условиях.

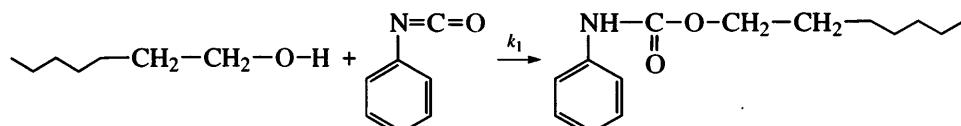
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используемый в настоящей работе ПЭГ-К содержит девять оксиэтиленовых звеньев. Это обстоятельство предполагает возможность прояв-

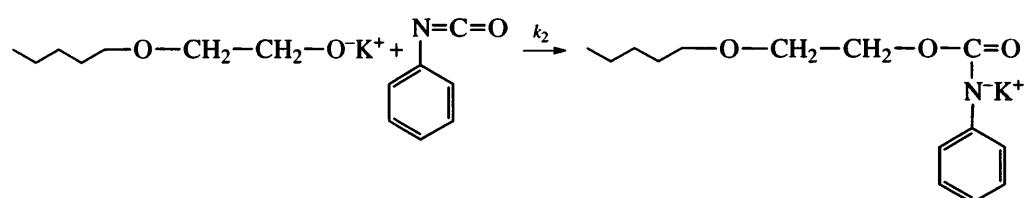
ления у данного соединения таких характерных для открыто-цепных аналогов краун-эфиров свойств, как способность создавать полость для удерживания ионов щелочного металла и изменять конформацию олигомерных цепей [8]. При исследовании раскрытия изоцианатных групп по анионному механизму, инициируемому калий-алкоголятными группами ПЭГ-К, предполагалось, что в системе одновременно или последовательно

могут протекать несколько реакций – инициирование, циклизация (образование триизоциануратных циклов) и полимеризация ароматических изоцианатов, сопровождающаяся образованием как полиацетальной структуры, так и структуры N-замещенного полиамида. Кроме того, учитывалась возможность протекания реакции уретанообразования с гидроксильными группами, входящими в состав ПЭГ-К.

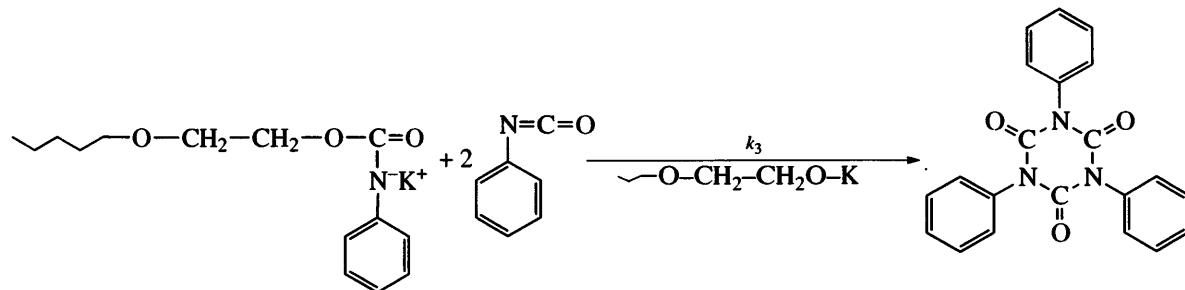
## Уретанообразование



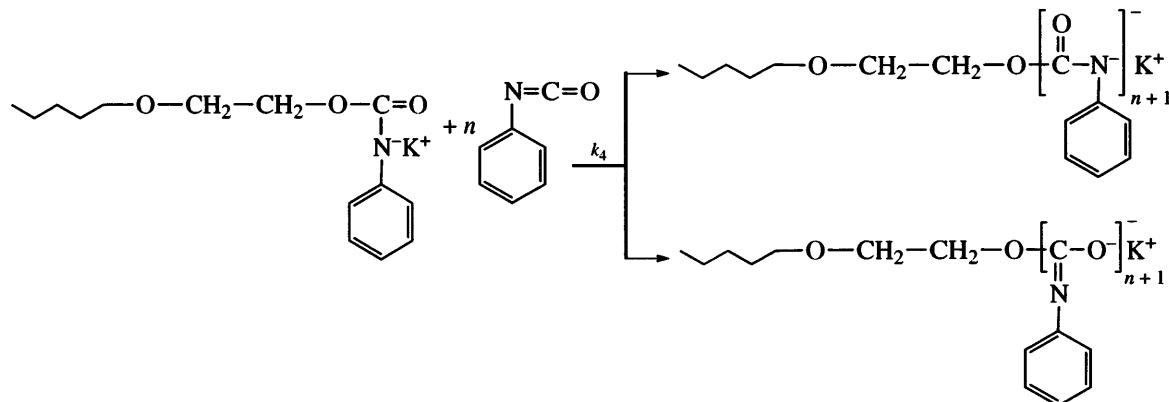
## Инициирование



## Циклизация



## Полимеризация



Для оценки вклада в процесс взаимодействия ФИЦ с ПЭГ-К каждой из перечисленных реакций были проведены кинетические исследования в среде четыреххлористого углерода при различном мольном избытке ФИЦ (таблица). Согласно полученным результатам, константы скорости реакций инициирования и полимеризации закономерно падают с увеличением мольного избытка ФИЦ (и соответственно уменьшается концентрация инициатора), а сами значения констант скорости инициирования и полимеризации практически совпадают. Это может быть следствием того, что активные центры стадий инициирования и полимеризации имеют одну природу. Константы скорости реакций уретанообразования и циклической тримеризации в изучаемой реакционной системе оказались несоизмеримо ниже констант скорости инициирования и полимеризации. Таким образом, УФ- и ИК-спектроскопические исследования отражают в большей мере полимеризационные процессы.

Уже в первые минуты после смешения ПЭГ-К с ФИЦ наблюдаются заметные изменения в ИК-спектрах (рис. 1). Так, происходит заметное уменьшение интенсивности полосы  $2275 \text{ cm}^{-1}$ , со-

ответствующей валентным колебаниям изоцианатной группы. Одновременно с этим увеличивается интенсивность полосы  $1675 \text{ cm}^{-1}$ . Полосы поглощения в данной области ИК-спектра могут быть обусловлены колебаниями связи  $\text{N}=\text{C}$  [9]. Имеет место также рост интенсивности полос поглощения в области  $1700\text{--}1720 \text{ cm}^{-1}$ . Как известно [9], полоса  $1700 \text{ cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям карбонильной составляющей полизоцианатных групп амидной структуры, а полоса  $1720 \text{ cm}^{-1}$  (при условии отсутствия поглощения в области  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ) отвечает колебаниям карбо-

[ФИЦ] : [ПЭГ-К]	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
4	0.100	6.800	0.010	6.500
5	0.100	3.800	0.010	5.000
6	0.100	2.400	0.010	2.000
8	0.100	1.300	0.010	0.800
10	0.090	1.100	0.090	0.700
15	0.009	0.700	0.001	0.400
20	0.010	0.700	0.001	0.400

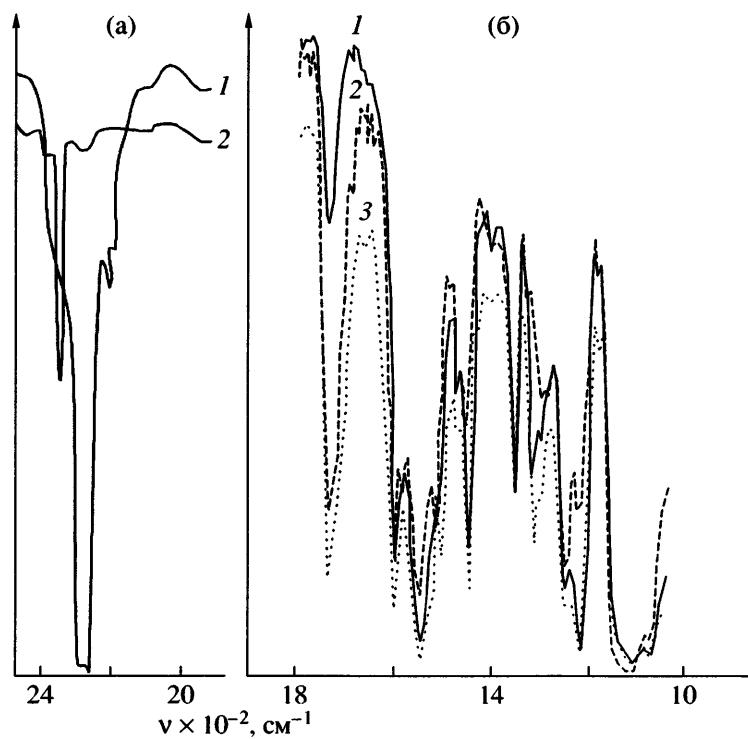
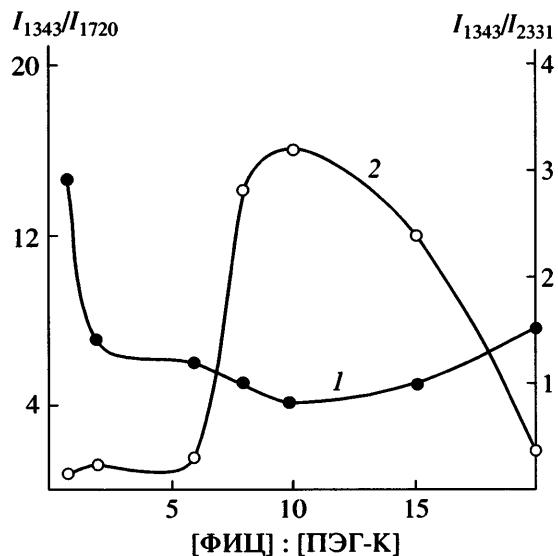


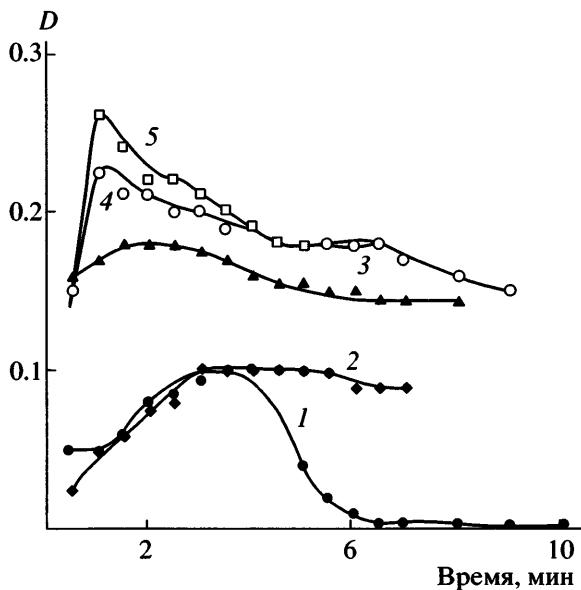
Рис. 1. ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭГ-К с ФИЦ при  $[\text{ПЭГ-К}] : [\text{ФИЦ}] = 1 : 5$ . а – через 0.3 (1) и 7 мин (2) после начала реакции; б – через 0.6 (1), 7 (2) и 10 мин после начала реакции (3).



**Рис. 2.** Изменение величин  $I_{1343}/I_{1720}$  (1) и  $I_{1343}/I_{2336}$  (2) от мольного соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К].

нильной составляющей уретановой группы. В начальный период времени полоса  $1720\text{ см}^{-1}$  является более интенсивной, чем полоса  $1700\text{ см}^{-1}$ . По окончании процесса полоса  $1700\text{ см}^{-1}$ , напротив, оказывается более интенсивной по сравнению с полосой  $1720\text{ см}^{-1}$ . На фоне полосы  $1100\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебаниями простой эфирной группы ПЭГ-К, появляется новая мало интенсивная полоса  $1175\text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями формирующейся здесь простой эфирной группы ацетильной природы [10]. В динамике процесса взаимодействия ФИЦ с полиоксиэтиленгликолятом как в массе, так и в среде четыреххлористого углерода, было обнаружено появление и увеличение интенсивности очень узкой полосы  $2336\text{ см}^{-1}$ .

Для исключения влияния толщины образца на интенсивность полос поглощения  $2336$  и  $1720\text{ см}^{-1}$ , их оптические плотности соотносились с оптической плотностью неизменяемой полосы  $1343\text{ см}^{-1}$ . Характер зависимости изменения относительной интенсивности полосы  $2336\text{ см}^{-1}$  ( $I_{1343}/I_{2336}$ ) коррелирует с характером изменения аналогичным образом соотнесенной полосы  $1720\text{ см}^{-1}$  ( $I_{1343}/I_{1720}$ ) (рис. 2). Видно, что с увеличением мольного соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К] от  $1 : 1$  до  $10 : 1$  интенсивность полосы  $2336\text{ см}^{-1}$  проходит через максимум, а полосы  $1720\text{ см}^{-1}$  – через минимум.



**Рис. 3.** Временные зависимости изменения оптической плотности полосы  $2336\text{ см}^{-1}$  в системе ПЭГ-К-ФИЦ, при [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 1 (1), 2 (2), 5 (3), 8 (4) и 20 (5).

Характер изменения интенсивности полосы  $2336\text{ см}^{-1}$  во времени также зависит от мольного соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К] (рис. 3). Так, с увеличением избытка ФИЦ оптическая плотность полосы  $2336\text{ см}^{-1}$  растет. Своего максимального значения интенсивность этой полосы достигает в течение 2 мин от начала процесса, затем она несколько уменьшается, сохраняясь почти постоянной при всех соотношениях, кроме соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К] =  $1 : 1$ .

Полоса  $2336\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в ИК-спектре, не является, согласно имеющимся литературным данным, изученной и, как было показано, с повышением ее интенсивности падает или даже вовсе исчезает полоса, характеризующая колебания карбонильной группы. Указанная полоса рассматривается нами как соответствующая колебаниям связи  $\text{N}=\text{C}$ , находящейся в области воздействия делокализованного отрицательного заряда соседствующего оксаниона  $-\overset{\circ}{\text{N}}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{O}}^-$ . Иными словами, валентные колебания этой группы аналогичны по силе осциллятора изоцианатной группе, но вследствие отсутствия сопряженной с ней связи  $\text{C}=\text{O}$  являются значительно менее интенсивными, а соответствующие им полосы немножко смещены в высокочастотную область.

Анализ полученных ИК-спектров и спектральных зависимостей мог бы натолкнуть на предположение, что при взаимодействии ПЭГ-К с ФИЦ часть изоцианатных групп раскрывается по карбонильной составляющей с образованием оксаниона и последующим формированием полизоцианатных звеньев ацетальной природы. Тем более, что на формирование таких звеньев, наибольшее содержание которых предположительно регистрируется при соотношении [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 10 : 1, указывает появление в ИК-спектре полосы  $1675\text{ cm}^{-1}$ , обусловленной колебаниями связи  $N=C$ , и полосы в области  $1175\text{ cm}^{-1}$ , связанной с колебаниями формирующейся простой эфирной группы.

Для установления возможности образования при взаимодействии ПЭГ-К с ФИЦ полизоцианатных звеньев ацетальной природы был проведен качественный анализ, основанный на использовании хлорной извести [11] и реакции гидролиза [12] продуктов реакции, отобранных непосредственно перед точкой гелеобразования. Характерный фиолетовый цвет позволил судить об образовании азометиновых групп. Установлено также, что гидролиз продуктов реакции при взаимодействии их с водой сопровождается выделением углекислого газа.

Согласно своему химическому строению, полизоцианатное звено ацетальной природы проявляет свойства хромофора (полимер имеет характерную розовую окраску) и образует систему сопряженных связей с бензольным кольцом. Это должно привести не только к появлению в электронном спектре новых полос поглощения, связанных с электронными переходами, возникающими при формировании хромофорной группы, но и к батохромному смещению полос поглощения, отвечающих электронным переходам замещенного бензольного кольца.

Действительно, результаты ИК-спектроскопических исследований согласуются с динамикой изменения электронных спектров поглощения (рис. 4). Так, уже в первые минуты после начала реакции исчезает полоса 222 нм, отвечающая электронным переходам замещенного изоци-

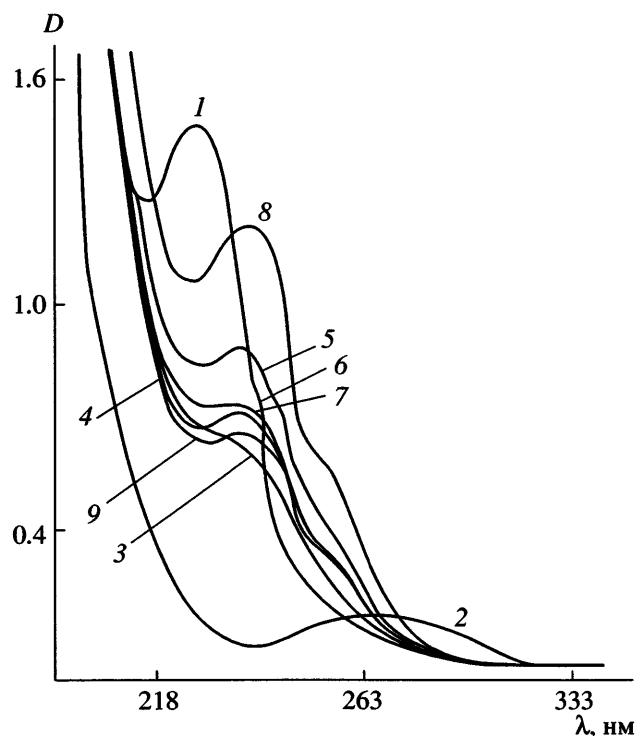
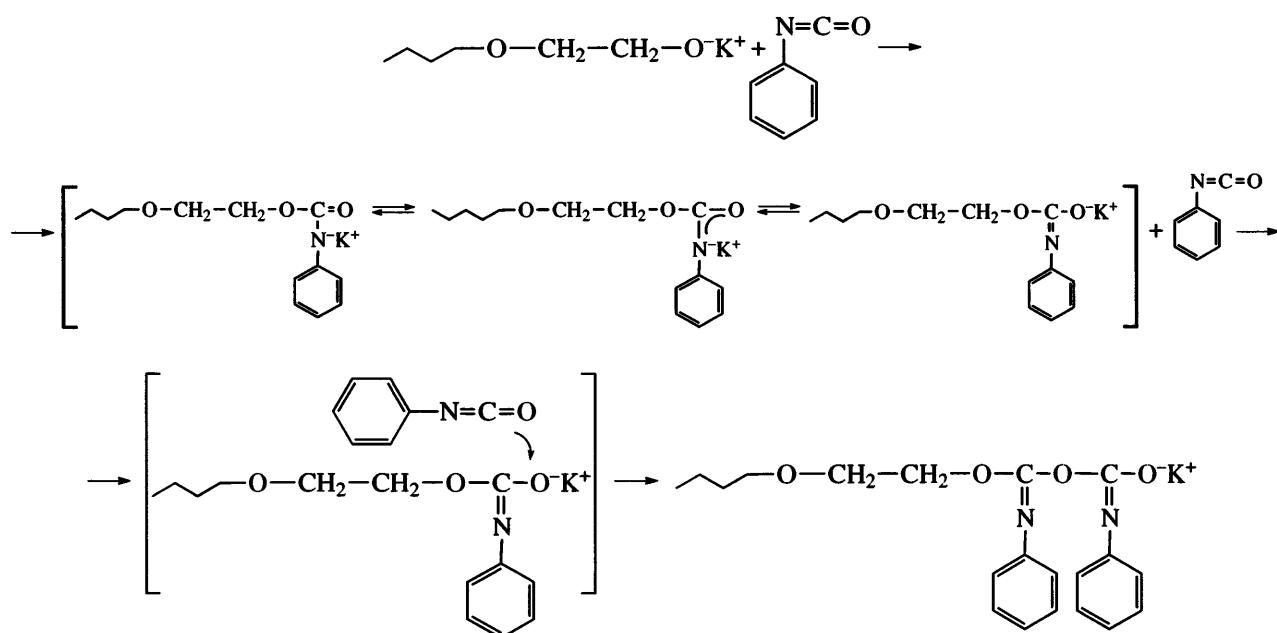


Рис. 4. Динамика изменения электронного спектра в системе ПЭГ-К-ФИЦ в ацетонитриле при [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 6 и  $T = 60^\circ\text{C}$ . 1 – спектр ФИЦ, 2 – спектр ПЭГ-К, 3–9 – спектры смеси 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 мин после начала реакции соответственно.

натной группой бензольного кольца. При этом возникает новая полоса в области 235 нм, обусловленная сопряжением образующейся хромофорной группировки с ароматическим циклом. По мере увеличения интенсивности полосы 235 нм появляется плечо в области 265 нм.

Поскольку разница в значениях энергии связей  $N=C$  и  $C=O$  изоцианатной группы велика, представляется сомнительной возможность реакции непосредственно по карбонильной составляющей. В результате нуклеофильной атаки оксанионом ПЭГ-К атома углерода изоцианатной группы раскрытие связи  $C=O$  может наблюдаться только после раскрытия связи  $N=C$ . В результате возникает делокализация образовавшегося отрицательного заряда и его перенос к атому кислорода карбонильной группы, по которой происходит присоединение следующей молекулы изоцианата:



Следует отметить, что с появлением в ИК-спектре полосы  $2336 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями группировки  $-\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ , начинаются изменения в области валентных колебаний гидроксильных групп. В исходном ПЭГ-К присутствует полоса  $3500 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к неассоциированной форме гидроксильных групп, которая в самый начальный момент реакции смещается в область  $3280 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям ассоциированных гидроксильных групп [13].

Образующийся в результате раскрытия связи  $\text{C}=\text{O}$  оксанион нестабилен. Об этом свидетельствует убывание полосы  $2336 \text{ см}^{-1}$  через относительно небольшой промежуток времени после ее появления (рис. 3). Для стабилизации оксанионов их химически связывали ионами редкоземельных элементов, в частности ионаами эрбия  $\text{Er}(\text{III})$ :

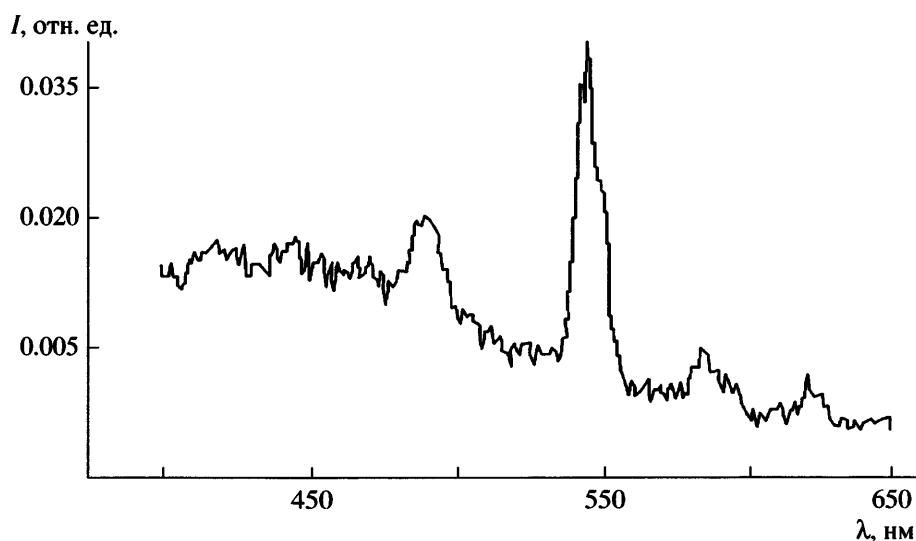
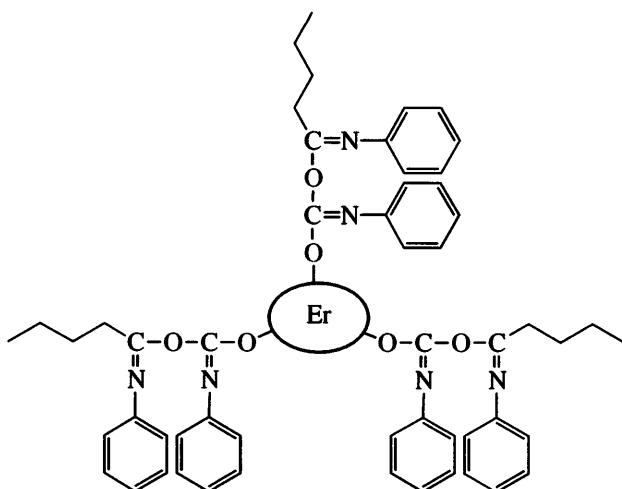


Рис. 5. Спектр люминесценции полимерной пленки, полученной на основе ПЭГ-К и 2,4-толуилендиизоцианата. Содержание  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 = 1\%$ .



Согласно своему строению, полиизоцианатная группа ацетальной природы потенциально способна проявлять не только свойства хромофора, но и люминофорные свойства. Известно, что ионы редкоземельных элементов ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) способны усиливать люминесцентную активность люминофорных групп [14–16]. Полимерные пленки, полученные с использованием ионов  $\text{Er}(\text{III})$ , проявили люминесцентную активность (рис. 5). Последнее обстоятельство возможно только в случае, если лиганд при ионе эрбия является потенциальным люминофором.

Таким образом, с использованием методов ИК-, УФ-спектроскопии и люминесценции исследован механизм раскрытия изоцианатных групп, инициированного полиоксиэтиленгликолятом калия. Показано, что изоцианатные группы изначально раскрываются по N=C-составляющей, а появление алкоголятного заместителя у атома углерода изоцианата приводит к делокализации электронной плотности между атомами азота и кислорода и даже полному ее смещению к атому кислорода. Результатом этого является возможность присоединения следующей изоцианатной группы с образованием полиизоцианатных звеньев ацетальной природы.

- ### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
1. Kozak N.V., Nizelsky Yu.M. // Ukr. Polym. J. 1994. V. 3. № 1–4. P. 20.
  2. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1673.
  3. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
  4. Mayer S., Zentel R. // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 10. P. 1973.
  5. Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л.: Химия, 1967.
  6. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1969.
  7. Шкодич В.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2004.
  8. Фегтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов “гость–хозяин”. М.: Мир, 1988. С. 511.
  9. Brown C.J. // J. Chem. Soc. 1955. № 10. P. 2931.
  10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963.
  11. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. СПб.: Иван Федоров, 2002.
  12. Furukawa J., Yamashita S., Harada K., Satani H. // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sect. 1967. P. 1013.
  13. Этлис В.С., Синеоков А.П., Разуваев Г.А. // Химия гетероцикл. соед. 1967. № 2. С. 223.
  14. Кривченко Е.И., Матвиенко Р.В., Павлова В.Н., Будтов В.П., Гандельман М.И., Егорова Е.И., Глизбург Л.И. // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 26.
  15. Twomey C.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 7. P. 859.
  16. Twomey C.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 6. P. 647.

## Study of Isocyanate Group Opening Initiated by Potassium Polyoxoethylene Glycolate

I. M. Davletbaeva, V. F. Shkodich, E. O. Ekimova, and A. M. Gumerov

Kazan State Technological University,  
ul. K. Markska 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia  
e-mail: Shkodich@mail.ru

**Abstract**—The opening of phenyl isocyanate NCO groups initiated by potassium polyoxoethylene glycolate was studied. The rate constants of the initiation, polymerization, cyclic trimerization, and urethane formation reactions proceeding in the system were calculated, and it was concluded that the polymerization makes a predominant contribution to the overall rate of the process. Using IR, UV spectroscopy, and luminescence methods, it was shown that isocyanate groups react via the opening of the carbonyl double bond under studied conditions. A method for the stabilization of acetal terminal polyisocyanate units by their chemical binding to rare-earth ions was proposed.