

И. М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Г. Р. Нурғалиева,
Р. С. Давлетбаев, Р. Р. Шарифуллин

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ К МАКРОИНИЦИАТОРАМ АНИОННОЙ ПРИРОДЫ

Ключевые слова: 2,4-толуилендиизоцианат, макроинициатор анионной природы, константы реакции, энергии активации.

Исследованы кинетические закономерности взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с макроинициатором анионной природы. Установлены эффективные константы скоростей и энергии активации реакций циклотримеризации, и полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата, сопровождающегося формированием полиизоцианатов ацетальной структуры (О-полиизоцианаты) и N-замещенных полиамидов (N-полиизоцианаты). Показано, что энергия активации реакции образования О-полиизоцианатов превышает энергию активации реакции формирования N-полиизоцианатов.

Keywords: 2,4-toluene diisocyanate, macroinitiator anionic nature, constants of reaction, activation energies.

Kinetic regularities of interreacting of 2,4-toluene diisocyanate with anionic nature macroinitiator were studied. The effective constants of reaction and activation energies of cyclotrimerization reactions and polyaddition of 2,4-toluene diisocyanate which accompanied by the formation of acetal structure polyisocyanates (O-polyisocyanates) and the structures of N-substituted polyamides (N-polyisocyanates) were deduced. It has been shown that the activation energy of the reaction of O-polyisocyanates exceeds the activation energy of the reaction of N-polyisocyanates formation.

Введение

Развитие теоретических основ процессов полимеризации, разработка конкретных технологий получения новых полимерных материалов и целенаправленное изменение их свойств требуют знания механизмов протекающих при этом реакций. Исследование кинетики и механизма полимеризации является основой создания наукоемких технологий производства полимеров.

Исходя из строения изоцианатной группы, рассматривают возможность существования в линейном полиизоцианате двух типов гомополимеров, которые могут образоваться в результате разрыва связей N=C или C=O [1-7]. 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 полиизоцианатных, либо триизоциануратных структур. Было показано, что при высоких константах скорости инициирования и роста цепи существует тенденция к формированию линейных полиизоцианатов. С понижением констант скорости макромолекулярная цепь уже на стадии трехзвенного полиизоцианатного фрагмента замыкается в триизоциануратный цикл.

Энергия связи карбонила, входящего в состав изоцианатной группы, составляет 635 кДж/моль, а связи C=N составляет 375 кДж/моль, 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. Ранее в работе [8] показана возможность получения оптически прозрачных мезопористых полимеров путем полиприсое-

динения 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) к макроинициаторам анионной природы, представляющим собой блок-сополимеры оксида этилена и оксида пропилена и содержащим концевые калий-алкоголятные группы.

В работах [9,10] было установлено, что при взаимодействии 15-20 кратного мольного избытка 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с блок-сополимерами оксида этилена и оксида пропилена (ППЭГ), в которых часть гидроксильных групп замещена на калий-алкоголятные, могут протекать реакции, сопровождающиеся образованием полиизоцианатов ацетальной структуры (О-полиизоцианаты) (I) и структуры N-замещенного полиамида (N-полиизоцианаты) (II).

В случае, если концевые полиизоцианатные группы не стабилизированы, то происходит циклизация, сопровождающаяся образованием изоциануратов (рис. 1). Часть изоцианатных групп (согласно стехиометрии их расход не может превышать 1 моль ТДИ на 1 моль ППЭГ), расходуется на реакцию уретанообразования.

В работе [10] показано, что при проведении полимеризации в среде этилацетата в присутствии каталитических количеств бисфенола-А (БФА) и уксусной кислоты (УК) реакция идет с преимущественным раскрытием связи C=O и формированием О-полиизоцианатных блоков. В результате образуются амфифильные блок-сополимеры. При использовании в качестве стабилизатора концевых полиизоцианатных звеньев полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (gl-POSS) изоцианатные группы раскрываются по N=C составляющей с образованием N-замещенного полиамида. В результате, взаимодействие активного концевого изоцианатного звена с эпоксидной группой gl-POSS предотвращает циклизацию N-полиизоцианатных фрагментов.

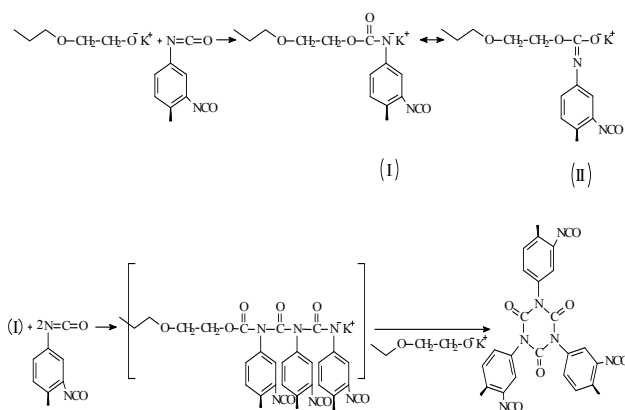


Рис. 1 - Схема реакций, протекающих с участием ППЭГ и 2,4-толуилеандиизоцианата

Взаимодействие 2,4- толуилеандиизоцианата с ППЭГ в среде толуола согласно [11,12] сопровождается преимущественным формированием изоциануратных структур.

Целью данной работы явилось установление кинетических параметров реакций, протекающих при взаимодействии 2,4-толуилеандиизоцианата с калий-замещенным блок-сополимером оксида пропилена и оксида этилена в различающихся реакционных условиях.

Экспериментальная часть

В качестве макроинициаторов были использованы блок-сополимеры оксида пропилена с оксидом этилена (ППЭГ-4202) формулы $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{K}$, где $n \approx 14$ и $m \approx 48$ и содержанием калий-алкоголятных групп 10,9% от общего числа функциональных групп. В качестве ароматического изоцианата был использован 2,4-толуилеандиизоцианат (ТУ 113-38-95-90).

Для создания узлов ветвления и стабилизации полиизоцианатных звеньев был использован полиэдральный олигомерный силесквиоксан (gl-POSS), $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_8(\text{SiO}_{1,5})_8$. ММ = 1337,88 г/моль, Hybrid Plastics.

Реакционной средой для синтеза блок-сополимеров явились толуол (ОСЧ ТУ 2631-065-44493179-01) и этилацетат (ХЧ ГОСТ 22300-76).

Макроинициаторы предварительно обезвоживали путем вакуумирования при 90-100 °C и остаточном давлении 0,07 кПа в течение 4 ч., ТДИ очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0,07 кПа.

Изучение кинетики взаимодействия ППЭГ-4202 с ТДИ в выбранном растворителе проводили в термостатируемом реакторе. Время смешения исходных реагентов принималось за начало отсчета, после чего из реактора отбирались пробы через определенные промежутки времени. Концентрацию изоцианатных групп определяли титриметрически с погрешностью 2,5% [13].

Обсуждение результатов

Расходование изоцианатных групп определяли титриметрически. Путем построения анаморфоз к кинетическим кривым в координатах необратимой реакции второго порядка определяли эффективные началь-

ные константы скорости реакции (k) полиприсоединения ТДИ при различающихся температурах.

Типичная кинетическая кривая и построенная к ней анаморфоза приведены на рис.2. Энергию активации определяли в координатах уравнения Аррениуса.

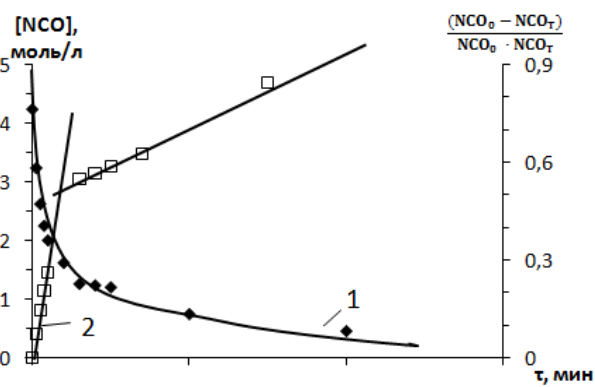


Рис. 2 - Кинетическая кривая (1) и анаморфоза к кинетической кривой (2), построенная в координатах необратимой реакции второго порядка для реакционной системы на основе [ППЭГ]:[ТДИ]=1:15 в присутствии каталитических количеств БФА и УК в среде этилацетата. $c/o=16,7\%$, $T=55\text{ }^\circ\text{C}$

В таблице 1 приведены значения рассчитанных эффективных констант начальной скорости реакции и соответствующие им энергии активации.

Таблица 1 - Кинетические параметры реакций, протекающих при взаимодействии ППЭГ с ТДИ в различных реакционных условиях

№	Система	T, °C	$k \cdot 10^3$, л/моль·с	E_a , кДж/моль
1	[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:15 + каталитические кол-ва УК и БФА, $c/o^*=16,7\%$, этилацетат	39	0,8	70
		48	1,7	
		56	3,3	
2	[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:15, [gl-POSS] = 0,1% (масс), $c/o^*=16,7\%$, этилацетат	27	0,9	26
		38	1,35	
		49	1,8	
			$k \cdot 10^3$, л/моль·с	
3	[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:15, $c/o^*=16,7\%$, толуол	29	0,5	185
		41	9,5	
		49	52,0	

c/o^* - общее содержание реагентов в растворе

Оказалось, что энергия активации реакции раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей протекающая при взаимодействии ППЭГ и ТДИ в присутствии каталитических количеств БФА и УК практически в три раза превышает энергию активации реакции, в которой изоцианатные группы раскрываются по связи N=C. Полученный результат согласуется с литературными данными, согласно которым энергия связи C=O вдвое превышает энергию связи N=C. Высокие значения энергии активации тримеризации также согласуются с известными публикациями [1].

Выводы

Установлены кинетические параметры реакций, протекающих при взаимодействии 2,4-толуилендиизоцианата с макроинициатором анионной природы как в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и БФА, так и с использованием POSS в качестве стабилизатора концевых полиизоцианатных звеньев.

Значения рассчитанных значений энергии активации подтверждают предложенные механизмы полиприсоединения в изучаемых реакционных системах.

Литература

1. *Tuger P.P.* Полимеризация изоцианатов / Р.П. Тигер, Л.И. Сарынина, С.Г. Энтелис // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 9. – С. 1672-1695.
2. *Shashoua V.E.* / V.E. Shashoua, W. Sweeny, R.F. Tietz // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – no. 8. – 866 p.
3. *Natta G.* Crystalline polymers of phenyl- and n-butylisocyanates / G. Natta, J. DiPietro, M. Cambini // Die makromolekulare chemie. – 1962. - P. 200-207.
- Ulrich H. Isocyanates Organic // Encyclopedia of Chemical Technology. – New York. - 1995. - vol. 14. - P. 982–934.
4. *Yang Xiong Fa* Room temperature polymerization of alkyl isocyanates catalyzed by rare earth Schiff base complexes / Yang Xiong Fa, Ni Xu Feng, Shen Zhi Quan // Sci China Ser B-Chem. - 2009. – vol. 52. – no. 11. – P. 1843-1850.
5. *Laso M.* Determination of rotary diffusivity of poly(n-propyl isocyanate) by molecular dynamics / M. Laso, N. Jimeno // J. Chem. Phys. – 2006. – no. 125. 244901 p.

6. *Goodson S.H., Novak B.M.* Synthesis and characterization of worm like three-arm poly(*n*-hexyl isocyanate) star polymers. *Macromolecules*, 2001, 34 (12): 3849—3855
7. *Xu X.Y., Ni X.F., Xu H., Shen Z. Q.* Polymerization of *n*-hexyl isocyanate initiated by novel rare earth tris(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolate). *Chem Res Chin Univ*, 2005, 21(2): 224—226
8. *Davletbaeva I.M., Akhmetshina A.I., Gumerov A.M., Kopylova T.N., Samsonova L.G., Zulina N.A.* // *Polymer Science. Series A*. 2011. V. 53. № 7. P. 578.
9. *Davletbaev R., Akhmetshina A., Gumerov A., Davletbaeva I., Parfenov V.* Supramolecular Architecture of Polymers as the Basis of Obtaining Mesoporous Polymers // *Composite Interfaces Special Issue: The Fourth Asia Symposium on Advanced Materials (ASAM-4)*. – 2014. - Vol. 21. - No. 7. - pp. 611-621.
10. *Давлетбаева И.М., Ахметшина А.И., Давлетбаев Р.С., Зарипов И.И., Гумеров А.М., Шарифуллин Р.Р.* Оптически прозрачные мезопористые полимеры на основе макроинициаторов анионной природы и 2,4-толуилендиизоцианата // *Высокомолекулярное соединение*. – 2014. - Серия Б. - Т. 56. - №6 (принята в печать)
11. *Давлетбаев, А.И. Ахметшина, Д.Н. Авдеева, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева* Исследование особенностей взаимодействия макроинициаторов анионной природы с 2,4-толуилендиизоцианатом // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2013. – № 20 – С. 131-121
12. *З.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина, А.М. Гумеров, Р.Р. Шарифуллин, И.М. Давлетбаева* Влияние природы растворителя на механизм реакции макроинициаторов анионной природы с ароматическими изоцианатами // *Бутлеровские сообщения.* – 2013. – Т. 35– № 9 – С. 9-13.
13. *Р.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина, А.П. Тушиков, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева* Исследование сорбционных свойств мезопористых полимеров // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2013. – № 4 – С. 158-159.
14. *Давлетбаева И.М., Григорьев Е.И.* Химия и технология синтетического каучука. Учебное пособие. // Казань: КГТУ, 2010.-116 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант №12-03-97021 и государственно-го задания Министерства образования и науки РФ

© **И. М. Давлетбаева** – проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru; **И. И. Зарипов** – асп. той же кафедры, zaripovilnaz@gmail.com; **Г. Р. Нургалиева** – магистрант той же кафедры; **Р. С. Давлетбаев** – доц. каф. материаловедения, сварки и структурообразующих технологий КНИТУ им. Туполева, , darus@rambler.ru; **Р. Р. Шарифуллин** – нач. исследовательской лаборатории ОАО «Нижнекамскнефтехим».

© **I. M. Davletbaeva**, professor, Department of Technology of Synthetic Rubber, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru; **I. I. Zaripov**, postgraduate student Department of Technology of Synthetic Rubber", KNRTU, zaripovilnaz@gmail.com; **G.R. Nurgaliyeva**, stu Department of Technology of Synthetic Rubber, KNRTU, nurguliy92@mail.ru; **R.S. Davletbaev**, Associate Professor of the Department Materials Science, Welding and structure-technology, KNRTU n.a. Tupolev, Kazan, Russian Federation, darus@rambler.ru; **R.R. Sharifullin**, head of the research laboratory of "Nizhnekamskneftekhim", Nizhnekamsk, Russia.