

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 иницирования 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 полиприсоединения 2,4-толуилنديизоцианата (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-толуилنديизоцианата (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 силсесквиоксана (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-толуилنديизоцианата

Взаимодействие 2,4-толуилنديизоцианата 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-толуилنديизоцианата 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 $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{OK}$, 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-толуилنديизоцианат (ТУ 113-38-95-90). Для создания узлов ветвления и стабилизации полиизоцианатных звеньев был использован полиэдральный олигомерный силсесквиоксан (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 °С 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 начальные 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 $T, \text{ }^{\circ}\text{C}$ $k \cdot \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, кДж/ моль

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