

Reakcije različnih diizocianatov z bis(hidroksimetil)propionsko kislino

Reaction of Different Diisocyanates with Bis (hydroxymethyl) propionic Acid

Ema Žagar, Majda Žigon, Tatjana Malavašič, *Kemijski Inštitut, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana, Slovenija*

Pripravili smo modelne spojine iz diizocianata (TDI 80, 2,4-TDI, MDI, HDI, IPDI) in dimetilolpropionske kisline (DMPK) v ca. 50 ut% koncentraciji v N,N-dimetilformamidu (DMF) pri temperaturi od 85°C do 120°C. Kinetiko reakcije smo določili z IR-spektroskopijo tako, da smo spremljali koncentracijo izocianatnih skupin do ca. 90% obsega reakcije z merjenjem padanja intenzitete absorpcije izocianatne (N=C) valenčne vibracije pri 2280 cm⁻¹ s časom. Ugotovili smo, da je reakcija drugega reda do obsega reakcije okoli 80%. Sintetizirane modelne spojine smo opredelili s SEC kromatografijo in z ¹H in ¹³C NMR spektroskopijo.

Ključne besede: poliuretani (PU), reakcijska kinetika, ionomeri.

Model polyurethane (PU) compounds based on diisocyanate (TDI 80, 2,4-TDI, MDI, HDI, IPDI) and bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) were prepared in N,N-dimethylformamide (DMF) in concentration of about 50 wt% at temperatures from 85°C to 120°C. The kinetics of the reaction was followed up to 90% conversion by measuring the change in the infrared absorption intensity of the isocyanate (N=C) stretching band at 2280 cm⁻¹ with time. Investigated reactions followed the second order model reasonably up to about 80% of conversion. The synthesized model compounds were characterized by SEC and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

Key words: polyurethanes (PU), reaction kinetics, ionomers.

1 Uvod

Poliadiacijska reakcija med diizocianati in dioli do poliuretanov je zelo kompleksna. Predlagali so različne mehanizme reakcije, vendar je danes splošno sprejet Bakerjev¹.

Podrobno smo raziskali vpliv topila na hitrost reakcije in ugotovili, da je konstanta hitrosti reakcije (k) v polarnih topilih močno odvisna od solvatacije reaktantov, aktivnih kompleksov in produktov, od sposobnosti topila, da tvori H-vez z alkoholom ali diizocianatom^{6,7}, od asocijacije molekul alkohola v inertnih apolarnih topilih^{2,4} in od dielektrične konstante topila (ε)^{2,5}. Poleg topila na hitrost reakcije vplivajo tudi drugi faktorji kot so: struktura, koncentracija reaktantov in razmerje med njimi, prisoten katalizator, temperatura, viskoznost, sekundarne reakcije...^{1-3,9-12}

Namen našega dela je bil ugotoviti reaktivnost različnih diizocianatov za reakcijo z ionskim podaljševalom bis(hidroksimetil)propionsko kislino (DMPK) v polarnem organskem topilu N,N-dimetilformamidu (DMF).

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

2,4-Toluendiiizocianat (2,4-TDI), Fluka; toluen diizocianat (TDI 80), mešanica izomer 2,4:2,6=80:20, Bayer; 4,4'-difenilmetan diizocianat (MDI), Bayer; 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), Fluka; izoforondiiizocianat (IPDI), Fluka; bis(hidroksimetil)propionska kislina (DMPK), p.a., Jansen; N,N-dimetilformamid (DMF), p.a., Merck Alkaloid.

2.2 Metode

Modelne PU ionomere smo sintetizirali v ekvimolarnem razmerju v ca. 50 ut% koncentraciji v DMF v inertni dušikovi atmosferi. Temperatura reakcije je bila različna za različno reaktivne diizocianate in je navedena v tekstu k **sliki 1**. Temperaturo smo vzdrževali na ±0,5°C natančno. Potek reakcije smo spremljali z IR spektroskopijo preko upadanja intenzitete izocianatnega traku (N=C) pri 2280 cm⁻¹ relativno na CH trak pri 2940 cm⁻¹. IR spektre smo posneli vsakih 15 min z infrardečim spektrofotometrom (IR) PERKIN ELMER 1420. Sintezo smo zaključili, ko je

signal izocianatne skupine izginil. Kinetiko reakcije smo določili z metodo po Feger, Mollis in MacKnight¹².

Sintetizirane modelne spojine smo očistili s preobarjanjem in raztopili v DMSO- d_6 (30 ut%), da smo kemijsko strukturo preverili z 1H in ^{13}C NMR spektroskopijo. Snemali smo na aparatu Varian VXR 300. Pogoji snemanja so navedeni na sliki 3.

Poprečna molskih mas sintetiziranih produktov smo izmerili z gelsko porazdelitveno kromatografijo (SEC) relativno na polistirenske standarde. Snemali smo na PERKIN ELMER tekočinskem kromatografu z detektorjema UV LC-235 DAD in diferenčnim refraktometrom LC-30. Uporabili smo predkolono in MIXED PL gel kolono (30cm $\times$ 7mm) z velikostjo delcev 4-5 μm , proizvajalca Polymer Laboratories. Hitrost pretoka topila tetrahidrofurana (THF) je bila 1 ml/min.

Stitracijo COOH skupin po končani reakciji smo preverili, da te niso zreagirale z NCO skupinami.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Kinetika

Konstanto reakcijske hitrosti smo izračunali iz diagrama poprečna številčna stopnja polimerizacije (X_n) proti času (t) po enačbi: $X_n = [NCO]_0 kt + 1$ (Tabela 1).

Reakcija diizocianatov z DMPK v DMF ob ekvimolarnem razmerju reaktantov, je drugega reda do obsega reakcije približno 80%. Odvisnosti hitrosti reakcij od viskoznosti medija, ki proti koncu reakcije močno naraste, nismo opazili.

Aromatski diizocianati (MDI, TDI 80, 2,4-TDI) so bolj reaktivni od alifatskih diizocianatov (HDI, IPDI). Od aromatskih diizocianatov je simetrični MDI reaktivnejši od TDI 80 in 2,4-TDI, ker ima metilna skupina sterični deaktivacijski vpliv na o-izocianatne skupine. Enako velja za simetrični bolj reaktivni HDI in sterično ovirani aliciklični IPDI (Tabela 1). Vsi ti rezultati so v skladu s podatki Saundersa in Frischa¹, dobljenimi na drugih sistemih.

Pri višjih obsegih reakcije ($p > 80\%$) pri vseh diizocianatih, razen pri TDI 80 in 2,4-TDI, hitrost reakcije naraste zaradi katalitičnega vpliva nastalih uretanskih skupin, ki imajo rahlo bazični značaj.

Avtokatalitični vpliv narašča z naraščajočo koncentracijo uretanskih skupin proti koncu reakcije. Sistema z alifatskima diizocianatoma (HDI, IPDI) sta bolj podvržena avtokatalizi kot sistemi z aromatskimi diizocianati, kjer porast hitrosti opazimo le pri sistemu z MDI, pri sistemih z 2,4-TDI in TDI 80 pa ne opazimo spremembe hitrosti reakcije^{1,3,9,10,12} (Slika 1).

3.2 SEC analize

Rezultati SEC analiz so zbrani v tabeli 1. Primere SEC kromatogramov prikazuje slika 2. Poprečna molskih mas modelnih spojin so sorazmerna reaktivnosti diizocianatov oz. konstantam hitrosti, indeks polidisperznosti pa narašča z naraščajočim poprečjem molskih mas modelnih spojin.

3.3 NMR analize

Z asignacijo vrhov v 1H in ^{13}C NMR spektrih smo modelnim spojinam potrdili kemijsko strukturo in ugotovili, da v sistemih potekajo stranske reakcije v zanemarljivem obsegu. Slika 3 prikazuje spektre nastalih modelnih spojin za sistema z 2,4-TDI in z MDI.

3.4 Titracija karboksilnih skupin dimetilolpropionske kisline

S titracijo smo ugotovili, da sterično ovirana karboksilna (COOH) skupina ne reagira z izocianatno (NCO) skupino diizocianatov, kar dokazujejo tudi NMR spektri.

4 Zaključki

Adicijsko reakcijo med diizocianatom in DMPK v DMF ob ekvimolarnem razmerju reaktantov zadovoljivo opišemo z modelom drugega reda do visokih konverzij (okoli 80%).

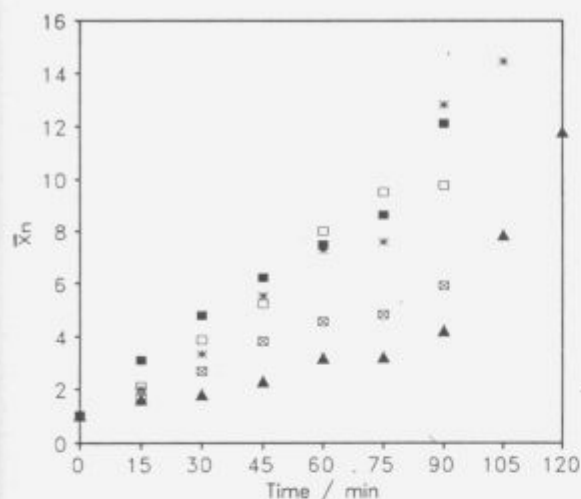
Aromatski diizocianati so reaktivnejši od alifatskih. Reaktivnost uporabljenih diizocianatov takole upada: MDI > TDI 80 > 2,4-TDI > HDI > IPDI.

Pri obsegih reakcije nad 80% hitrost reakcije naraste, verjetno zaradi avtokatalize. Sistema z alifatskima diizocianatoma (HDI, IPDI) sta bolj podvržena avtokatalizi od sistemov z aromatskimi diizocianati, kjer manjši porast

Tabela 1: Poprečne konstante reakcijskih hitrosti, poprečna utežnih in številčnih molskih mas modelnih spojin.

Table 1: Reaction rate constants, Molar mass averages and Index of polydispersity of the model compounds studied.

Diizocianat	Reakc. temp. °C	$k \cdot 10^2$ $kg \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$\bar{M}_w$ g/mol	$\bar{M}_n$ g/mol	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
MDI	45	9,9 $\pm$ 0,3	24.000	8.400	2,9
TDI 80	85	6,2 $\pm$ 0,4	21.000	8.200	2,6
2,4-TDI	85	3,3 $\pm$ 0,2	14.000	5.700	2,5
HDI	95	5,0 $\pm$ 0,4	7.300	3.600	2,1
IPDI	120	2,1 $\pm$ 0,1	7.700	3.700	2,1



(▲ ...IPDI; 120°C, ○ ...2,4-TDI; 85°C, ✱ ...HDI; 95°C, ■ ...MDI; 45°C, □ ...TDI 80; 85°C)

Slika 1: Poprečna številčna stopnja polimerizacije (X_n) proti času (t), za reakcije različnih diizocianatov z DMPK v DMF pri temperaturah: 2,4-TDI: 85°C, TDI 80: 85°C, MDI: 45°C, HDI: 95°C, IPDI: 120°C.

Figure 1: Number average degree of polymerization (X_n) vs. time (t) for the reaction of DMPA with different diisocyanates in DMF at different temperatures: 2,4-TDI and TDI 80: 85°C, MDI: 45°C, HDI: 95°C, IPDI: 120°C.

hitrosti opazimo le pri sistemu z MDI.

Poprečna molskih mas modelnih spojin so sorazmerna reaktivnosti diizocianatov, oz. konstantam hitrosti reakcije.

NMR spektri modelnih ionomerov dokazujejo, da v naših sistemih potekajo stranske reakcije v zanemarljivem obsegu.

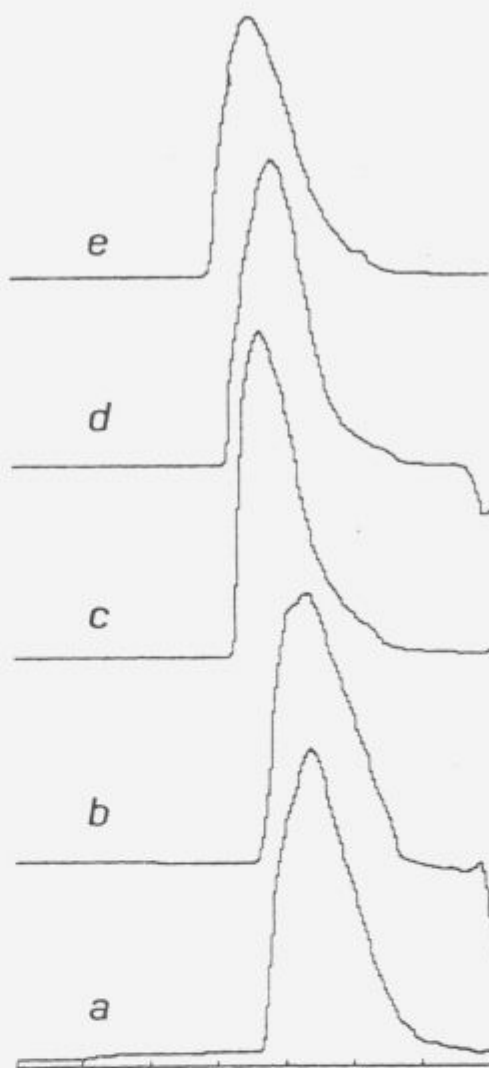
Karboksilne skupine DMPK ne vstopajo v reakcijo, ker so sterično ovirane.

5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

- J.H.Saunders, K.C.Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology", Part I, Interscience Publishers Inc., New York, 1963.
- S.Ephraim, A.E.Woodward, R.B.Mesrobian, J.Amer.Chem.Soc., Kinetic studies of the reaction of phenylisocyanate with alcohols in various solvents, 80, 1326-1328, (1958).
- J.N.Greenshields, R.H.Peters, R.F.Stepto, Reaction of

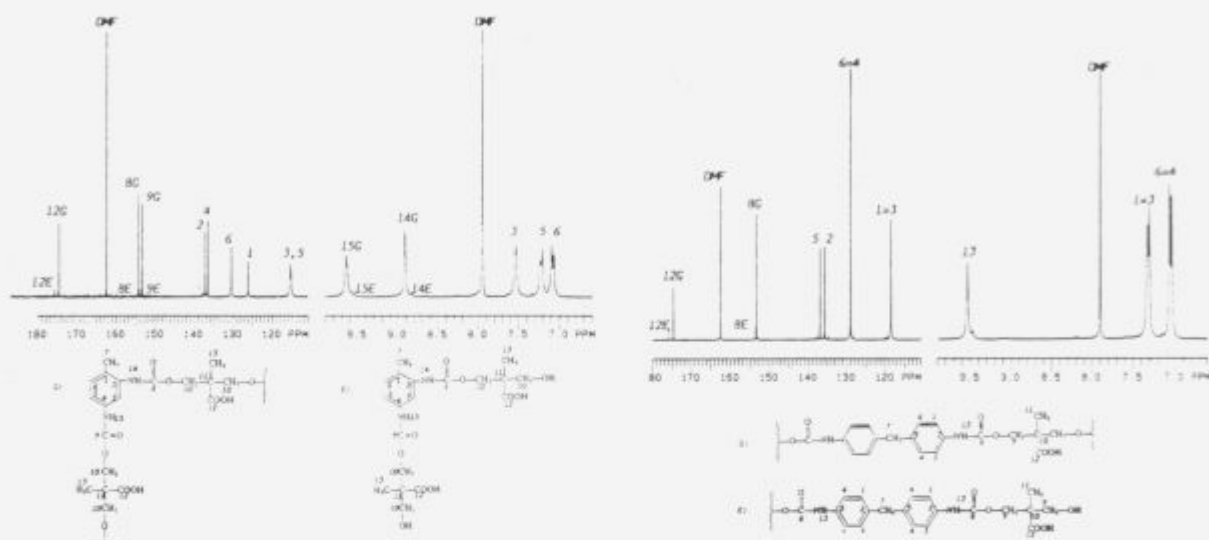


Slika 2: SEC kromatogrami modelnih spojin (a: IPDI, b: HDI, c: 2,4-TDI, d: TDI 80, e: MDI)

Figure 2: SEC curves of model compounds (a: IPDI, b: HDI, c: 2,4-TDI, d: TDI 80, e: MDI)

hexamethylene diisocyanate with alcohols, J.Chem.Soc., 5101-5110, (1964).

- A.Oberth, R.S.Bruenner, The effect of hydrogen bonding on the kinetics of the urethane reaction, J.Phys.Chem., 72, 845-855, (1968).
- W.Hager, K.Ueberreiter, Über die Kinetik der Reaktion von Hexamethylen-diisocyanat mit 2-Ethyl-1,3-hexandiol in verschiedenen Lösungsmitteln, Makromol. Chem., 180, 939-948, (1979).
- A.H.Nguyen, E.Marechal, Infrared kinetic study of the catalyzed and uncatalyzed reaction of butanol-1 with α -naphthylisocyanate in various solvents, J.Macromol.Sci.Chem., A16, 881-895, (1981).
- K.H.Matthews, R.A.Pethrick, Model studies on the cure of a polyurethane elastomer. Kinetics and physical prop-



Slika 3: NMR spektri modelnih spojin v DMSO- d_6 (30 wt%). Kemijske premike smo izračunali relativno na standard TMS. Pogoji snemanja:

^1H NMR: Širina polja 4000 Hz, pulz 45° , čas med dvema pulzoma 2s, temperatura 25°C , število posnetkov 2000.

^{13}C NMR: Širina polja 16501,7 Hz, pulz 90° , čas med dvema pulzoma 1s, temperatura 25°C , število posnetkov 2000.

Figure 3: NMR spectra of model compounds in DMSO- d_6 (30 wt%). The chemical shifts were calculated relative to TMS. Conditions:

^1H NMR: Spectral width 4000 Hz, pulse angle 45° , relaxation delay 2s, temperature 25°C , number of accumulations 2000.

^{13}C NMR: Spectral width 16501,7 Hz, pulse angle 90° , relaxation delay 1s, temperature 25°C , number of accumulations 2000.

- erties, Eur. Polym. J., 27, 867-873, (1991).
- ⁸ F.M.B.Coutinho, M.C.G.Rocha, Kinetic study of the reactions between hydroxylated polybutadiene and isocyanates in chlorobenzene, Eur. Polym. J., 27, 213-216, (1991).
 - ⁹ P.Krol, B.Atamanczuk, J.Pielichowski, Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols, J. Appl. Polym. Sci., 46, 2139-2146, (1992).
 - ¹⁰ G.Anzuino, A.Pirro, O.Rossi, I.Polo Friz, Reaction of diisocyanates with alcohols I. Uncatalyzed reactions, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 13, 1657-1666, (1975).
 - ¹¹ A.V.Cunliffe, A.Davis, M.Farey, J. Wright, The kinetics of the reaction of isophorone diisocyanate with mono-alcohols, Polymer, 26, 301-306, (1985).
 - ¹² C.Feger, S.E.Molis, S.Ling Hsu, W.J.MacKnight, Properties of partially cured networks. I. Curing kinetics of a model network, Macromolecules, 17, 1830-1834, (1984).
 - ¹³ T.Y.T.Chui, M.H.George, J.A.Barrie, Dilute solution behaviour of polyurethane ionomers, Polymer, 33, 5254-5258, (1992).
 - ¹⁴ C.Z.Yang, T.G.Grasel, J.L.Bell, R.A.Register, S. Z. Cooper, Carboxylate containing chain extended polyurethanes, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 29, 581 (1991).
 - ¹⁵ J.F.Gerard, P.Le Percec, Q.Tho Pham, Polyuréthanes a propriétés émulsifiantes et électrolytiques, Makromol. Chem., 189, 1719-1737, (1988).
 - ¹⁶ D.Wendisch, H.Reiff, D.Dieterich, Kernresonanzspektroskopische Beiträge zur Struktur und Stereochemie von (cyclo)aliphatischen Isocyanaten und deren Folgeprodukten, Makromol. Chem., 141, 173-183, (1986).
 - ¹⁷ A.Kaji, Y.Arimatsu, M.Murano, ^{13}C NMR study of anomalous linkages in polyurethanes, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 30, 287-297, (1992).
 - ¹⁸ A.R.Ray, A.Bhowmick, ^{13}C NMR studies of polyether urethane ureas, J. Macromol. Sci. Chem., 28, 1009-1023, (1991).