

Aspecte specifice ale reacției de ciclotrimerizare a 4,4-difenilmetandiizocianatului, reacție utilizată pentru obținerea oligomerilor de tip izocianurat

CONSTANTIN BOLCU*, CORINA DUDA-SEIMAN

Universitatea de Vest din Timișoara, Facultatea de Chimie - Biologie - Geografie, Departamentul de Chimie, Str. Pestalozzi, Nr. 16, 300115, Timișoara, România

This paper comprises the results of an experimental study about cyclotrimerisation using the 4,4'-biphenylmethan diisocyanate in order to obtain isocyanurate oligomers with practical importance as isocyanic component in varnishes, paints, adhesives, etc. The kinetic study was focussed on the influences of various catalysts and water (as component in the solvent) on the reaction mechanism and on physico-chemical properties of the final obtained product. The way to stop the cyclotrimerisation reaction was discussed.

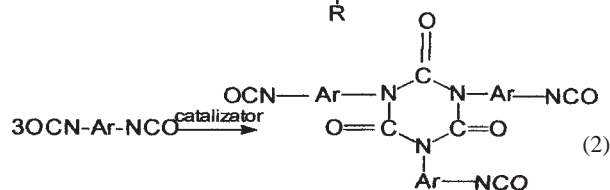
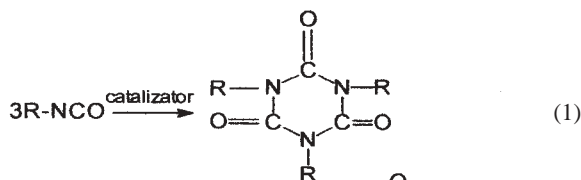
Keywords: isocyanic oligomers, cyclotrimerisation, 4,4'-biphenylmethan diisocyanate, reticulation agent

Modificarea di- și poli-izocianatilor, ca treaptă intermediară în obținerea poliuretanilor, a dobândit în ultimele decenii o importanță deosebită. Creșterea masei moleculare și a funcționalității izocianatului, precum și introducerea prin această cale a unor structuri definite în compoziția produsului finit prezintă adeseori avantaje mari care aduc îmbunătățiri calitative acestuia. Totodată, prin reducerea conținutului de monomer scade foarte mult și volatilitatea, deci, implicit și toxicitatea produsului.

În prezent, sunt comercializate o serie de tipuri de izocianati modificați cu grupe uretan, alofanat, biuret, uretandionă (dimer), izocianurat (trimer), carbodiimidă, izocianati blocați cu fenoli etc. Pentru ilustrare, se prezintă în tabelul 1 principalele caracteristici ale unor produse fabricate de către firma Bayer AG (Germania) [1].

Ciclotrimerizarea izocianatilor este un caz special al reacției izocianatilor cu compuși nesaturați alifatici, fiind o reacție comună atât pentru izocianatii alifatici cât și pentru cei aromatici. Ciclotrimerizarea izocianatilor alifatici a fost realizată pentru prima dată de A.W. Hoffmann în prezența trietilfosfinei, în anul 1870 [2].

Structura generală acceptată pentru trimeri este aceea a unei triazine trisubstituite:



Importanța acestei reacții în chimia poliuretanilor se reflectă în următoarele aplicații majore:

- obținerea spumelor rigide de tip izocianurat-uretan cu rezistență termică îmbunătățită;

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE UNOR IZOCIANATI MODIFICAȚI DE UZ COMERCIAL, PRODUSI DE FIRMA BAYER A.G

Tipul izocianatului modificat	Modificare	Utilizare	Compuși de bază	Forma de livrare	Conținut de grupe -NCO, %	Conținut de monomer, %
I	aduct uretanic	lacuri	TMP/TDI	75% în AcOEt	12,5-13,5	max. 0,5
II	prepolimer uretanic	garnituri	polieter/TDI	100% lichid	9,1-10,0	aprox. 1,5
III	biuret	lacuri	t-BuOH/HMDI	75% xilen/EGA	16-17	max. 0,7
IV	izocianurat	lacuri	TDI	50% BuDAc	aprox. 8	max. 0,5
V	uretandionă	elastomeri	TDI	100% solid	24-24,6	max. 0,5
VI	carbodiimidă	spume poliuretanic	MDI	100% lichid	29-31	-
VII	izocianat blocat	lacuri electroizolante	TMP/TDI/fenol	100% lichid	13,3-14,1	-
VIII	alofanat	spume poliuretanic	TDI/EG	100% lichid	40-41	-

TMP = trimetilolpropan; TDI = toluilendiizocianat; t-BuOH = terț-butanol;

HMDI = hexametilendiizocianat; MDI = difenilmetandiizocianat; EG = etilenglicol; AcOEt = acetat de etil; EGA = adipat de etilenglicol; BuDAc = dibutilacetat

* Tel. 0256-592624, email: bolcu@cbg.uvt.ro, bolcu@upcnet.ro

- obținerea oligomerilor de tip izocianurat prin trimerizarea diizocianatilor, aceștia servind drept componentă izocianică pentru lacuri, vopsele, adezivi etc.

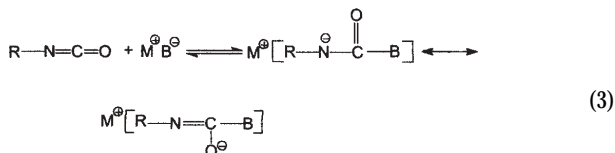
Deși literatura conține numeroase referințe privind compușii sau combinațiile care sunt catalizatori eficienți pentru reacția de ciclotrimerizare (triazine, oxizi, hidruri, alcoxi, hidroxizi cuaternari de amoniu, fosfoniu sau arsoniu și combinații de amine terțiare cu epoxizi sau alchilencarbonați), totuși, de importanță practică sunt doar carboxilații. Din cadrul acestei clase se utilizează carboxilații metalelor alcaline (acetați sau octoați de sodiu sau potasiu), carboxilații cuaternari de N-hidroxi-alchilamoniu [acetatul sau octanoatul de trimetil-N-(2-hidroxiometil)amoniu] [3-5].

Actualmente există puține studii care se ocupă de cinetica și mecanismul reacției de ciclotrimerizare a izocianatilor. Concluziile acestor studii sunt în funcție de cazul particular ales catalizator-solvent. În varianta catalizei cu carboxilați ai metalelor alcaline, s-a demonstrat că reacția este de ordinul doi față de izocianat, iar în cazul catalizei prin cuplul de catalizator amină terțiară-alchilenoxid ordinul de reacție este mai mare decât doi. În cel de-al doilea caz s-a constatat că viteza globală a reacției nu depinde liniar de concentrația catalizatorului.

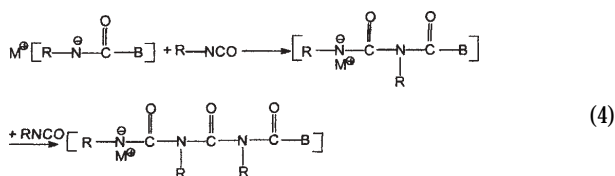
În varianta catalizei cu carboxilați de N-hidroxi-alchil-amoniu, s-a determinat un ordin 2,28 față de catalizator [6]. Dependența de temperatură a vitezei de ciclotrimerizare în acest caz este complexă, reprezentarea grafică în coordonatele relației Arrhenius, $\log v = f(1/T)$, arătând o dependență neliniară. Încetinirea reacției la temperaturi mai mari este oarecum similară cu efectul de plafonare observat la reacțiile de polimerizare, acest efect fiind probabil datorat creșterii energiei libere în cursul fazei de propagare. În cazul formării izocianuraților, fazele de propagare implică formarea de alofanat și de aducți superiori înaintea fazei de ciclizare.

Mecanismul reacției de ciclotrimerizare a izocianatilor, în cataliză bazică, cuprinde următoarele etape:

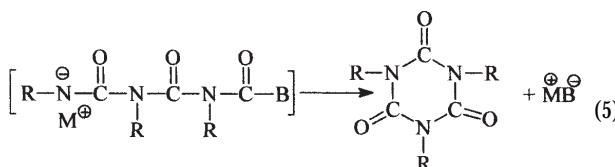
a) inițiere



b) propagare



c) întrerupere



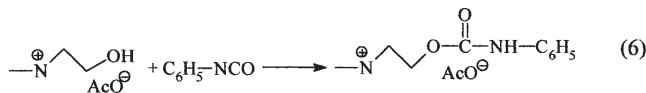
Din studiul privind cinetica și mecanismul trimerizării fenilizocianatului în prezență de carboxilați N-hidroxi-alchili cuaternari s-au desprins următoarele aspecte demne de semnalat:

- se observă o bună corelare între viteza de reacție și bazicitatea anionului (viteza crește odată cu creșterea bazicității anionului carboxilat);

- se înregistrează existența unui timp de inducție în cazul catalizatorilor mai puțin activi, iar durata acestuia în cazul catalizatorilor de tip benzoați substituți este invers proporțională cu bazicitatea lor (bazicitate mică = timp de inducție mare);

- se constată că adaosul de acizi carboxilici determină o scădere a vitezei de reacție, negăsindu-se o explicație plauzibilă pentru acest fenomen.

Comparând catalizatorii din clasa carboxilaților cuaternari de amoniu având grupări N-hidroxi-alchil cu compuși similari fără grupe -OH, s-a descoperit că cei din urmă sunt catalizatori mult mai puternici. S-a presupus că în acest caz, în faza de inițiere, are loc adiția catalizatorului la izocianat, cu formarea carbamatului corespunzător:



Efectul substituenților asupra ciclotrimerizării Ph-NCO a fost studiat în soluție de clorbenzen utilizând ca și catalizator N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)-sim-hexahidrotriazina [7]. Vitezele relative ale reacțiilor respective sunt cuprinse în tabelul 2.

Tabelul 2

VITEZELE RELATIVE ALE REACȚIILOR DE CICLOTRIMERIZARE ALE C₆H₅-NCO ÎN FUNCȚIE DE NATURA SUBSTITUENTULUI

Nr. crt.	Substituentul	Viteza relativă
1	nesubstituit	10,00
2	o-metil	0,06
3	m-metil	1,92
4	p-metil	3,95
5	o-clor	0,09
6	m-clor	70,00
7	p-clor	128,00
8	amestec TDI 80/20	5,40

Aceste rezultate demonstrează faptul că grupele cu efect inductiv atrăgător de electroni accelerează reacția de ciclotrimerizare. De asemenea, se poate concluziona că reacția este puternic influențată steric; un argument ar fi faptul că *p*-clorfenilizocianatul este de 1400 de ori mai reactiv decât izomerul orto [8].

Literatura de specialitate menționează două procedee principale de obținere a oligomerilor de tip izocianurat:

- procedeul fără solvent [5,8];
- procedeul în soluție [3,5].

Primul procedeu constă în ciclotrimerizarea catalitică parțială a diizocianatului, stoparea reacției în momentul în care conținutul de grupe -NCO ale amestecului atinge valoarea dorită, urmată de eliminarea diizocianatului nereacționat, prin menținere în vid înaintat, într-un evaporator pelicular.

În cazul celui de-al doilea procedeu, ciclotrimerizarea catalitică are loc în amestecul solvent-diizocianat de compoziție variabilă, selectată.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele determinărilor de laborator efectuate pentru stabilirea parametrilor reacției de trimerizare a 4,4''-difenilmetandiizocianatului brut (MDI brut) în soluție de clorură de metilen, în prezență de acetat de potasiu sau acetat de tetrabutilamoniu ca și catalizator dizolvat în polietilenglicol; s-au folosit clorura de benzoil sau acidul benzensulfonic ca agenți de stopare ai reacției de ciclotrimerizare.

Tabelul 3

RECEPTURILE DE LUCRU ALE SINTEZELOR DE OLIGOMER DE TIP IZOCIANURAT, EFECTUATE ÎN LABORATOR

Numărul variantei	Cantitatea de MDI brut, kg	Cantitatea de clorură de metilen, kg	Catalizator *, mmol/kg	Agent de stopare **, mmol/kg	Maxim exoterm, °C	Timpul de reacție, min
1	0,300	0,700	1,90	1,65	36	121
2	0,300	0,700	2,50	1,75	35	118
3	0,300	0,700	2,00	1,70	37	130
4	0,300	0,700	2,10	1,72	36	108
5	0,300	0,700	1,80	2,20	36	138
6	0,300	0,700	2,10	2,42	35	120
7	0,300	0,700	1,95	2,33	37	130

*La variantele 1-4 s-a folosit catalizator acetatul de potasiu, rezultând produse opalescente; la variantele 5-7 catalizatorul a fost acetatul de tetrabutilamoniu, rezultând produse transparente.

**La variantele 1-4 s-a folosit ca agent de stopare clorura de benzoil, iar la variantele 5-7 acidul benzensulfonic.

Partea experimentală

Sintezele de laborator s-au efectuat într-un balon cu o capacitate de 2 L cu patru găuri, termostatat (termostat firma Colora), prevăzut cu agitare, termometru, dispozitiv de preluat probe cu seringă și refrigerent ascendent protejat cu fiolă de uscare. În cadrul acestor sinteze s-au parcurs următoarele etape:

- încărcarea în balon a amestecului MDI brut/clorură de metilen într-un raport gravimetric de 1:2,33;
- aducerea amestecului la temperatura de 30°C;
- menținerea amestecului la temperatura de reacție până la atingerea parametrilor de viscozitate și conținut de grupări -NCO;
- oprirea reacției de trimerizare prin injectarea agentului de stopare.

Recepturile de lucru ale sintezelor de oligomer de tip izocianat efectuate în laborator sunt prezentate în tabelul 3.

În momentul în care parametrii impuși produsului finit au fost atinși, reacția de ciclotrimerizare a trebuit să fie stopată, în caz contrar putându-se ajunge la depășirea viscozității și chiar la gelifierea arzelor.

În cadrul experimentelor s-a avut grijă să se mențină nivelul conținutului de apă al materiilor prime la o valoare cât mai scăzută (sub 0,001%), deoarece influența apei asupra modului de desfășurare a procesului de ciclotrimerizare este foarte importantă. Apa, având masa echivalentă foarte mică, consumă cantități considerabile de grupări -NCO, conform schemei de reacție:



În cazul ciclotrimerizării MDI-ului brut, prezența apei influențează relația viscozitate - conținut de grupe -NCO al amestecului de reacție și, într-o oarecare măsură, și funcționalitatea produsului [9].

Cele 7 variante de oligomer de tip izocianurat au fost testate ca agent de reticulare al adezivului poliuretanic (Luphen) utilizat în industria de încălziminte. Aceste teste s-au efectuat folosind drept componentă hidroxilică o soluție 20% de adeziv Luphen în metil-etil-cetonă, utilizând modul de lucru agreat în industria încălzimintei pentru lipirea tălpii de fața încălzimintei [10,11].

În scopul obținerii de date orientative privind viteza de desfășurare a reacției de ciclotrimerizare s-au efectuat măsurători cinetice asupra amestecului reactant folosit în sinteze: MDI brut/clorură de metilen, raport gravimetric 1:2,33.

Desfășurarea reacției s-a urmărit prin determinarea scăderii conținutului de grupări -NCO a masei de reacție. În acest scop s-au extras cu seringă câte 10 mL probă, din care 2-3 mL s-au injectat într-un vas Erlenmayer, în care s-au introdus 20 mL soluție 0,5N dibutilamină în dimetilformamidă, iar restul s-au injectat în 50 mL metanol. Această ultimă probă, după evaporarea metanolului, a servit la determinarea masei moleculare a produsului de reacție.

S-a lucrat la 30°C și la următoarele două concentrații de catalizatori:

- a) 2 mmoli/kg soluție de acetat de potasiu în polietilenglicol cu M = 350 (varianta 3 din tabelul 3);
- b) 1,95 mmoli/kg acetat de tetrabutilamoniu (arja 7 din tabelul 3).

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor în condițiile a (varianta 3 din tabelul 3) sunt prezentate în tabelul 4, iar în condițiile b (varianta 7 din tabelul 3) în tabelul 5.

Așa după cum era de așteptat, o dată cu creșterea timpului de reacție are loc o micșorare a conținutului de grupe -NCO (cauzată de reacția de ciclotrimerizare) și o creștere a viscozității în ambele variante, valorile acestor caracteristici fiind diferite, datorită catalizatorilor și agenților de stopare specifici.

În ambele cazuri se constată o viteză de reacție inițială foarte mare, de aproximativ 0,4% NCO/min., urmată de scăderea pronunțată a acesteia la conversii mari.

Cele opt variante de oligomer de tip izocianurat obținute conform recepturilor de lucru din tabelul 3 prezintă caracteristicile fizico-chimice din tabelul 6.

Densitatea oligomerului de tip izocianurat variază direct proporțional cu conținutul de grupări -NCO, spre deosebire de viscozitatea la 20°C care variază invers proporțional cu acest conținut.

Rezultatele testării celor opt variante de oligomer de tip izocianurat, ca agent de reticulare al adezivului poliure-

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRIILOR ÎN CONDIȚIILE (a) (VARIANTA 3 DIN TABELUL 3)

Caracteristica	UM	Valoarea						
		0	10	20	40	80	120	130
Timpul	min.							
Conținut de grupe -NCO	%	9,00	8,10	7,50	7,00	6,80	6,65	6,44
Viscozitatea la 20°C	mPa×s	-	-	-	-	0,93	1,01	1,06

Caracteristica	UM	Valoarea						
		0	10	20	40	80	120	130
Timpul	min.	0	10	20	40	80	120	130
Conținut de grupe -NCO	%	9,10	8,00	7,50	7,40	7,38	7,35	7,30
Viscozitatea la 20°C	mPa×s	-	-	-	-	0,71	0,73	0,80

Tabelul 5
REZULTATELE
DETERMINĂRILOR ÎN
CONDIȚIILE (b) (VARIANTA
7 DIN TABELUL 3)

Caracteristica	UM	Numărul variantei						
		1	2	3	4	5	6	7
Conținut de grupe -NCO	%	6,33	6,20	6,44	6,70	6,94	7,10	7,30
Viscozitatea la 20°C	mPa×s	1,10	1,10	1,06	1,02	0,97	0,93	0,90
Densitatea la 20°C	g/cm ³	1,30	1,32	1,33	1,34	1,36	1,37	1,38

Tabelul 6
CARACTERISTICILE FIZICO-
CHIMICE ALE VARIANTELOR
DE OLIGOMER DE TIP
IZOCIANURAT OBȚINUTE

Tabelul 7
REZULTATELE TESTĂRII VARIANTELOR DE OLIGOMER DE TIP IZOCIANURAT, ÎN INDUSTRIA DE ÎNCĂLĂMÎNTE

Componente adeziv			Rezistența la desprindere [daN/cm ²]							
Componenta OH Luphen, g	Oligomer de tip izocianurat		după 15 min.				după 24 ore			
	Varianta	Masa, g	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Media	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Media
19	1	1	2,27	2,08	4,67	3,01	5,30	6,30	6,95	6,18
19	2	1	4,03	4,06	6,15	4,75	6,18	7,27	8,78	7,41
19	3	1	6,32	6,28	6,60	6,22	7,73	11,12	10,6	9,81
19	4	1	3,31	3,65	4,00	3,65	5,41	6,10	6,70	6,07
19	5	1	4,25	2,21	1,78	2,75	5,70	5,43	6,70	5,94
19	6	1	3,80	4,65	5,10	4,51	6,63	7,50	6,89	7,00
19	7	1	5,03	4,91	4,50	4,81	7,20	7,89	7,43	7,50
19	3	1,5	8,46	3,52	4,92	5,63	8,64	8,40	8,87	8,64
19	Desmodur R	1	8,21	6,12	5,84	6,72	10,10	5,85	5,85	7,27

tanic Luphen în industria de încălăminte, sunt cuprinse în tabelul 7.

Deoarece valorile impuse pentru rezistența la desprindere sunt: minimum 4,00 daN/cm² după 15 min de la lipire și minimum 7,50 daN/cm² după 24 h, din tabelul 7 rezultă că varianta de oligomer de tip izocianurat utilizată ca agent de reticulare cu care s-au obținut cele mai bune rezultate este varianta 3 din tabelul 6 (la raport gravimetric componentă -OH Luphen/agent de reticulare = 19/1).

Când s-a lucrat cu o cantitate mai mare de agent de reticulare (de exemplu, raport gravimetric componentă -OH Luphen/agent de reticulare = 19/1,5) rezistențele la desprindere au fost mai scăzute, dar s-au încadrat în limitele admise.

Concluzii

În urma studiului experimental, referitor la reacția de ciclotrimerizare a 4,4'-difenilmetandiizocianatului brut, reacție utilizată pentru obținerea oligomerilor de tip izocianurat, s-a ajuns la următoarele concluzii:

- procedeul în soluție este un procedeu adecvat pentru sinteza oligomerilor de tip izocianurat pornind de la 4,4'-difenilmetandiizocianat brut (izocianat), clorură de metilen -cu rol de solvent, acetat de potasiu sau acetat de tetrabutilamoniu în calitate de catalizatori și clorură de benzoil sau acid benzensulfonic ca agenți de stopare;

- în reacția de ciclotrimerizare a 4,4'-difenilmetandiizocianatului brut, o dată cu creșterea timpului de reacție are loc o micșorare a conținutului de grupe -NCO și o creștere a viscozității amestecului de reacție, valorile acestor caracteristici variind în funcție de catalizatorul și agentul de stopare utilizat;

- în cadrul procedurii experimentat se înregistrează o viteză de reacție inițială foarte mare (de aprox. 0,4% NCO/min.), urmată de scăderea accentuată a acesteia la conversii ridicate;

- densitatea oligomerului de tip izocianurat variază direct proporțional cu conținutul de grupări -NCO, iar viscozitatea la 20°C variază invers proporțional cu acest conținut;

- oligomerii de tip izocianurat obținuți pe bază de 4,4'-difenilmetandiizocianat brut și clorură de metilen pot fi utilizați cu succes ca agenți de reticulare izocianici pentru adezivi poliuretani bicomponenți folosiți în industria de încălăminte.

Bibliografie

1. *** Kunststoff - Handbuch, Band 7. Polyurethane, Carl Hanser Verlag, Berlin, 1983, p.79
2. HOFFMAN, A.W., Berichte, **3**, 1870, p.761
3. RICHTER, R., MULLER, P., WAGNER, K., Angew.Makromol.Chem., **113**, 1983, p.1
4. *** Brevet RFG, 3100262, 1981
5. *** Brevet RFG, 3100263, 1981
6. BECKARA, I.S., MASCIOLI, R.I., J.Cell.Plastics, **3**, 1979, p.321
7. NICHOLAS, L., GMITTER, G.T., J.Cell.Plastics, **1**, 1965, p.85
8. Brevet RFG, 2842641, 1978
9. BOLCU, C., SEIMAN, I., DUDA-SEIMAN, C., Chimia poliuretanilor la începutul mileniului 3, Editura Eurostampa, Timișoara, 2003, p.154
10. BOLCU, C., MARTIN, O., Study upon testing the CPS type reticulating agent used with two-component polyurethane adhesives, Ann.West Univ.Timisoara, ser.chem., **7**, 1998, p.45-50
11. BOLCU, C., NUȚIU, R., NUȚIU, R., Catalytic procedure used to improve adherence of polyurethane adhesives on rubber, Ann.West Univ.Timisoara, ser.chem., **7**, 1998, p.149

Întriat în redacție: 30.05.2007

