

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ROKSANA SAMBORSKA-SKOWRON^{*)}, ADOLF BALAS

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk
e-mail: roksanas@urethan.chem.pg.gda.pl

Katalizatory reakcji cyklotrimeryzacji i cyklopolimeryzacji izocyjanianów wykorzystywanych w technologii produkcji poliuretanów

ISOCYANATE CYCLOTIMERIZATION AND CYCLOPOLYMERIZATION REACTION CATALYSTS USED IN POLYURETHANE PRODUCTION TECHNOLOGIES

Summary — Mechanism of action of various catalysts, used in the process of isocyanates cyclotrimerization, is presented in the review. The activities of the catalysts (among others industrial ones) have been compared. Especially the catalysts such as tertiary amines, metalloorganic compounds and alkali metal carboxylates were discussed in details.

Key words: cyclotrimerization of isocyanates, cyclopolymerization of isocyanates, catalysts, mechanism of action.

MECHANIZM TRIMERYZACJI

Bardzo duża reaktywność grupy izocyjanianowej, zdolnej do udziału w różnych typach reakcji chemicznych — w tym również w wykorzystywanych w syntezie pianek izocyjanurowych, reakcjach oligomeryzacji, trimeryzacji i cyklopolimeryzacji (odkrytych przez Hoffmana i Wurtza [1, 2]) — wynika przede wszystkim z obecności w niej skumulowanych wiązań podwójnych:

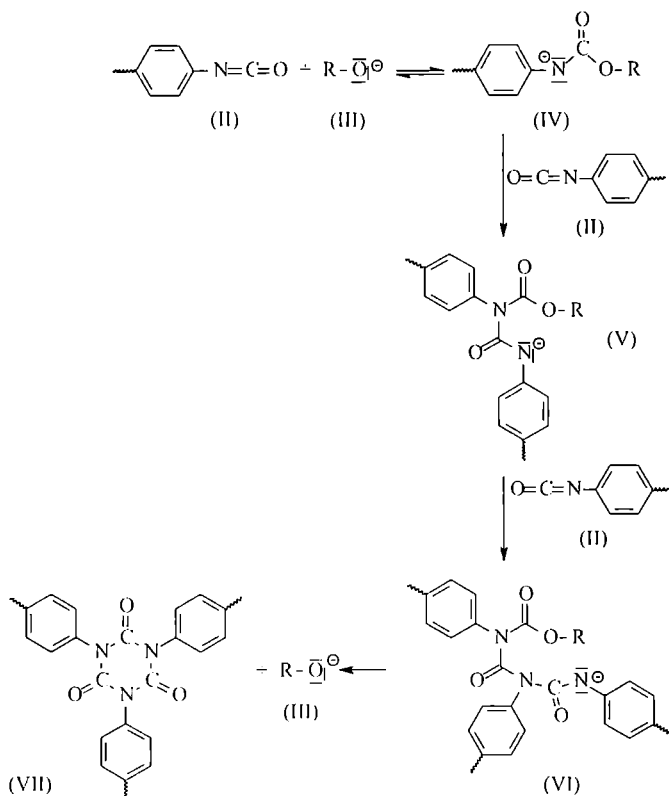


Gęstość elektronowa w grupie izocyjanianowej jest rozłożona tak, że azot i tlen są elektrodonorami, a węgiel — akceptorem elektronów. W związku z tym grupa ta także łatwo reaguje ze związkami zawierającymi atomy wodoru, które można podstawić metalem alkalicznym.

Cykliczne trimery izocyjanianów będące pochodnymi kwasu cyjanurowego (1,3,5-trójpodstawione izocyjanurany) są produktami autocyklizacji przebiegającej z rozerwaniem wiązania N=C. Danych o strukturze trimerów dostarczyła analiza rentgenowska kwasu cyjanurowego [3], według której sześcioczłonowy pierścień tego kwasu ma budowę płaską.

Mechanizm molekularny reakcji trimeryzacji grupy izocyjanianowej, zachodzącej w środowisku zasadowym, przedstawia schemat A [4, 5]. W takim środowisku katalizator (III) ulega addycji do podwójnego wiąza-

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję.

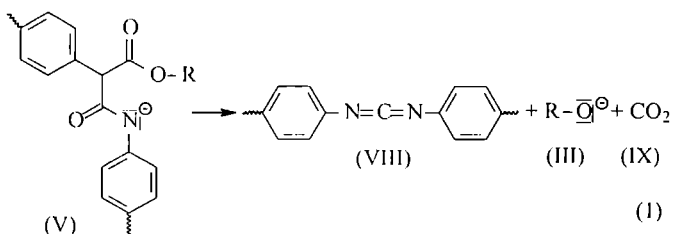


Schemat A. Mechanizm reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianów katalizowanej zasadą [4, 5]

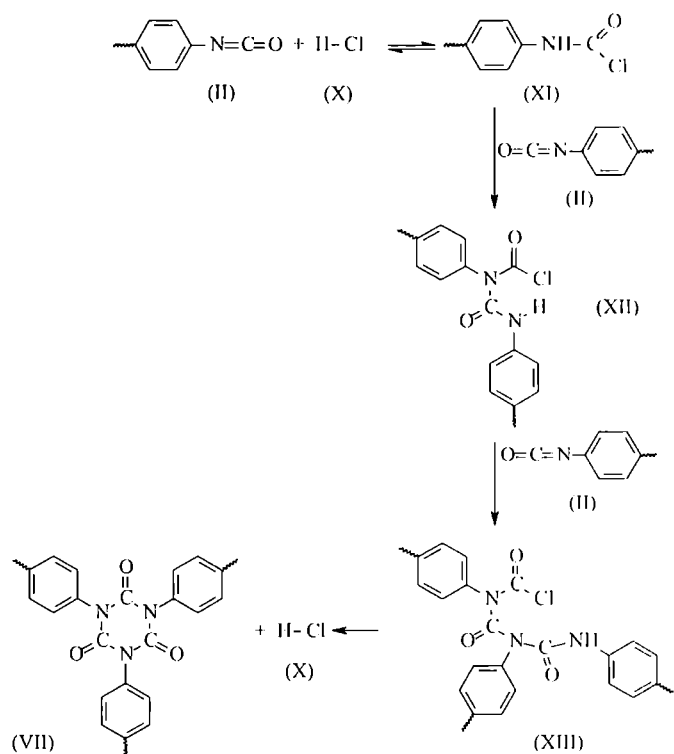
Scheme A. Mechanism of the reaction of isocyanates cyclotrimerization, catalyzed with a base [4, 5]

nia N=C izocyjanianu (II) tworząc aktywny kompleks (IV) z nukleofilowym centrum przy atomie azotu; kompleks ten atakuje karbonylowy atom węgla drugiej cząsteczki izocyjanianu z utworzeniem adduktu (V). W obecności nadmiaru izocyjanianu addukt (V) reaguje z trzecią cząsteczką izocyjanianu tworząc następny addukt (VI), który ulega przekształceniu w stabilny trimeryczny izocyjanuran (VII) z wydzieleniem katalizatora (III).

W wysokiej temperaturze, w warunkach małego stężenia izocyjanianu oraz zastosowania katalizatorów lub izocyjanianów z zawadą steryczną, kompleks (V) może ulec rozkładowi do ditlenku węgla i karbodiimidu (VIII) [równanie (1)] [4, 5].



W środowisku kwaśnym katalizator (X) (np. HCl) ulega addycji do podwójnego wiązania C=N izocyjanianu (II) i tworzy chlorek karbamoilu (XI), który dwuetapowo

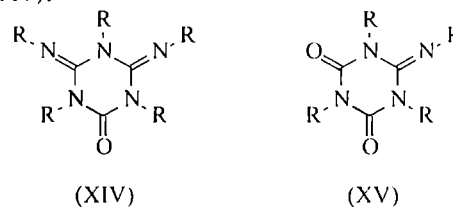


Schemat B. Mechanizm reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianów katalizowanej kwasem [4, 5]

Scheme B. Mechanism of the reaction of isocyanates cyclotrimerization, catalyzed with an acid [4, 5]

reaguje z dwiema cząsteczkami izocyjanianu, dając najpierw chlorek allofanoilu (XII), a następnie produkt (XIII), który ulega przekształceniu w izocyjanuran (VII) z wydzieleniem wyjściowego HCl [4—6] (schemat B).

Produktami reakcji cyklotrimeryzacji grup izocyjanianowych oprócz pierścieni izocyjanurowych mogą być również pochodne iminotriazyny [7] o wzorach (XIV) i (XV):



RODZAJE KATALIZATORÓW

Cyklotrimeryzacja izocyjanianów bez udziału katalizatorów zachodzi bardzo powoli i rozpoczyna się dopiero w temp. 100°C. W celu oceny możliwości prowadzenia jej w łagodniejszych warunkach i uzyskania selektywności procesu, w ostatnim czasie zbadano wiele katalizatorów o charakterze zarówno kwasowym, jak i zasadowym. Były to np. aminy III-rzędowe [8—12], fosforyny i fosforyny [13], alkoksylany metali [9, 14, 15], karboksylany metali [8, 16—18], tlenki metali [19], IV-rzędowe zasady

amoniowe, a także ich alkoholany i karboksylany [9, 20], jak również wodorki [21], acetyloacetoniany Co, Fe i Sn oraz związki metaloorganiczne [16, 22–24]. Wykorzystuje się także połączenia katalizatorów typu: amina/epoksyd, amina/aldehyd, amina/alkilenoimina, amina/węglan alkilenu, amina/alkohol, amina/tlenek alkilenu/donor protonów [6, 9, 25, 26] oraz inne grupy katalizatorów — aminoimidy, sulfoniowe jony obojętne bądź sole metali alkalicznych [27]. Spośród wymienionych katalizatorów największe znaczenie technologiczne mają karboksylany metali alkalicznych, a także karboksylany, alkoholany i fenolany IV-rzędowych związków amoniowych i niektóre III-rzędowe aminy: mono-, di- i tri(dialkiloaminoalkileno)fenole lub *N,N',N''*-tri(dialkiloaminoalkileno)-s-heksahydrotriazyny.

Aminy

Katalityczną aktywność różnych III-rzędowych amin w reakcji cyklotrimeryzacji opisano w pracach [8–12]. Kogon [12] wykazał, że podczas reakcji izocyjanianu fenylu z etanolem w temp. 125°C i w obecności *N*-metylomorfoliny jako katalizatora, obok odpowiedniego uretanu tworzy się trimer izocyjanianu fenylu. Powstający nadmiar uretanu prowadzi do zahamowania reakcji trimeryzacji. Najbardziej aktywnymi III-rzędowymi aminami w reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianów są wspomniane już mono-, di- i tri(dialkiloaminoalkileno)fenole oraz symetryczne (dialkiloaminoalkilo)heksahydrotriazyny, które wykorzystuje się do otrzymywania poliuretanów z pierścieniami izocyjanurowymi [28, 29].

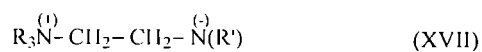
Efektywnymi kokatalizatorami w reakcji cyklotrimeryzacji pod wpływem III-rzędowych amin są tlenki alkilenów, aldehydy, alkilenoiminy, 2-metyloimidazole. Oligomery tlenków alkilenów o niewielkim ciężarze cząsteczkowym wykazują tu większą aktywność niż ich wyższe homologii. Aktywność tę można uszeregować jak następuje: tlenek etylenu > tlenek propylenu > tlenek butylenu > epichlorohydryna. Badania zależności szybkości procesu cyklotrimeryzacji 2,4-diizocyjanianu toluenu (TDI) w funkcji stężenia III-rzędowej aminy, kokatalizatora i monomeru wykazały [21], że powiększenie stężenia każdego ze składników wywołuje wzrost szybkości reakcji i we wszystkich przypadkach jest ona pierwszego rzędu.

Aminy III-rzędowe w obecności kokatalizatorów mogą tworzyć następujące aktywne kompleksy [28, 29]:

— amina III-rzędowa/tlenek alkilenu:



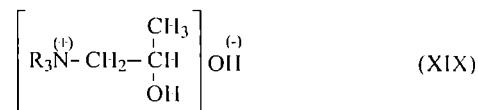
— amina III-rzędowa/alkilenoimina:



— amina III-rzędowa/aldehyd:

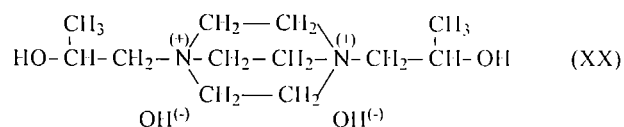


Kompleks będący produktem oddziaływania III-rzędowej aminy, tlenku alkilenu i wody o budowie przedstawionej wzorem (XIX) również inicjuje reakcję cyklotrimeryzacji izocyjanianu. W obecności tego kompleksu



szybkość reakcji zmienia się wprost proporcjonalnie do stężenia obydwu składników.

Znany w technologii wytwarzania poliuretanów katalizator 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan o nazwie handlowej „Dabco” w obecności tlenku propylenu i wody tworzy addukt (XX) będący także aktywnym katalizatorem cyklotrimeryzacji [21]:



Badając reakcję cyklotrimeryzacji izocyjanianów katalizowaną za pomocą układu amina/kokatalizator i autokatalizę produktami takiej reakcji, tj. dimerem i trimerem izocyjanianów, zaobserwowano powstawanie pośredniego produktu o stałym stężeniu, który tworzy kompleks katalityczny z jedną lub z dwiema cząsteczkami izocyjanianu [21]:



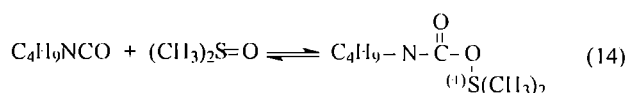
gdzie: C — trietylenodiamina/kokatalizator, I — izocyjanian, T — trimer.

Wzajemne oddziaływanie III-rzędowych amin i tlenków alkilenów z innymi donorami protonu (np. alkoholami lub fenolami) prowadzi do powstawania produktów typu, odpowiednio, alkoholów albo fenolanów IV-rzędowych zasad amoniowych, które są bardziej aktywnymi katalizatorami cyklotrimeryzacji niż kompleksy dwuskładnikowe bądź kompleksy utworzone z III-rzędowych amin, tlenku alkilenu i wody.

Zastosowanie do otrzymywania kompleksów katalitycznych donorów protonów — wody, metanolu lub fenolu — powoduje utworzenie katalizatorów o polarności rosnącej od wody do fenolu. Szybkość powstawania tych kompleksów jest uwarunkowana, poza zasadowością aminy, także jej budową przestrzenną. Z badań nie wynika, że powstające trimery mają kokatalityczny wpływ na reakcję cyklotrimeryzacji [21, 30].

Istotną rolę w kinetyce procesów cyklotrimeryzacji izocyjanianów katalizowanych przez aminy odgrywają inhibitory o charakterze kwasowym. Można nawet stwierdzić, że okres indukcji reakcji trimeryzacji zależy od dwóch czynników: od sposobu działania inhibitora

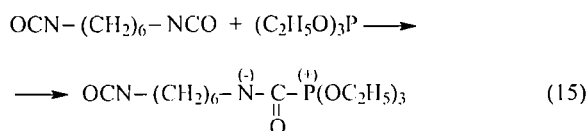
zują dużą aktywność i reakcja cyklotrimeryzacji aromatycznych izocyjanianów zachodzi bardzo szybko. Rozpuszczalniki te, nawet w niewielkiej ilości, również przyspieszają reakcję w obecności katalizatorów drugiej grupy. W przypadku katalizatorów pierwszej grupy obecność polarnych rozpuszczalników nie powoduje natomiast wyraźnego przyspieszenia reakcji cyklotrimeryzacji alifatycznych izocyjanianów (C_4H_9NCO), zastosowanie katalizatorów należących do drugiej grupy nawet spowalnia tu proces cyklizacji. Autorzy prac [18, 22, 24] stwierdzili również, że alifatyczne izocyjaniany w przeciwieństwie do aromatycznych, bardzo słabo oddziałują z DMSO. Stężenie powstającego kompleksu [równanie (14)], bardziej aktywnego niż wyjściowy mo-



nomer, jest w tym przypadku bardzo niewielkie, czym można wyjaśnić małą szybkość reakcji cyklopolimeryzacji alifatycznych izocyjanianów w obecności DMSO.

Inne grupy katalizatorów

Aktywnymi katalizatorami reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianów są także fosforyny [21]. Nukleofilowy atom fosforu atakuje przy tym najbardziej elektrofilowy atom węgla grupy NCO:



Karboksylany metali alkalicznych i IV-rzędowe sole amoniowe długo uważano za mało aktywne katalizatory reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianów, gdyż ich działanie występuje tylko w podwyższonej temperaturze [20, 31]. Po odkryciu kokatalizacyjnego działania związków z aktywnym atomem wodoru i ich wpływu na szybkość cyklotrimeryzacji oraz na solwatację soli kwasów karboksylowych i soli amoniowych, znalazły one szerokie zastosowanie w badanych układach katalizacyjnych.

Scharakteryzowano również wpływ kokatalizacyjnego działania związków zawierających wiązania eterowe — glikolu dietylenowego, glikolu trietylenowego, oligo(oksypropyleno)triolu — na szybkość reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianów w obecności octanów metali alkalicznych (AcOM) jako katalizatorów [20]. Aktywność katalizacyjnego układu AcOM/kokatalizator zależy od stężenia zarówno katalizatora, jak i kokatalizatora, a także od stosunku molowego $[-O-]/[AcOM]$. Wraz z jego wzrostem szybkość reakcji cyklotrimeryzacji rośnie, a okres indukcji skraca się.

Kokatalizacyjny wpływ oligoeteroli na szybkość omawianej reakcji został wykorzystany do przygotowania efektywnych ciekłych układów kokatalizacyjnych. Bada-

jąc kompleksy oparte na układach AcOM/oligoeterol stwierdzono, że octan potasu (AcOK) w postaci roztworu w metanolu lub glikolu etylenowym jest w temp. $25^\circ C$ bardzo nieskutecznym katalizatorem reakcji cyklotrimeryzacji 2,4-diizocyjanianu toluilenu (TDI). Natomiast dodanie nawet niewielkich ilości oligoeteroli prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji — proces zachodzi w ciągu kilku minut. Oligoeterole otrzymane z tlenku etylenu są bardziej efektywnymi kokatalizatorami niż uzyskane z tlenku propylenu. Na efektywność oligoeteroli wpływa także ich ciężar cząsteczkowy i funkcjonalność.

W procesie tworzenia kompleksów oligoeteroli z solami metali alkalicznych zmniejszają się oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy przeciwjonami, co prowadzi do rozdzielania jonów. Na podstawie wyników badania metodami kalorymetrii i konduktometrii procesu tworzenia kompleksu AcOK z licznymi liniowymi oligoeterolami stwierdzono, że gdy stężenie roztworu przekracza $0,1 \text{ mol/dm}^3$ AcOK występuje w metanolu w postaci połączonych par jonowych. Dodanie oligoeteroli prowadzi do rozcieńczenia roztworu AcOK (10^{-3} — 10^{-4} mol/dm^3), co powoduje wzrost objętości i spadek ruchliwości jonu potasu, a w rezultacie jego koordynację z oligoeterolem. Liniowe oligoeterole otrzymywane z tlenku etylenu lub tlenku propylenu w roztworach metanolu tworzą — w wyniku donorowo-akceptorowego oddziaływania atomu tlenu wiązania eterowego z kationem potasu — częściowo zdysocjowane, koordynacyjnie nasycone kompleksy. Oddziaływaniu temu towarzyszy efekt cieplny, którego wartość zależy od rodzaju użytego oligoeterolu i jego ciężaru cząsteczkowego.

Kinetykę reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianu fenylu w obecności różnych katalizatorów, w tym karboksylanów IV-rzędowych soli amoniowych, także opisano w pracach [20, 32]. Zastosowanie jako katalizatora karboksylanu IV-rzędowej soli amoniowej o nazwie handlowej „Dabco TMR” powoduje, że reakcja cyklotrimeryzacji jest pierwszego rzędu w obszarze małych konwersji izocyjanianu. Szybkość reakcji w tych warunkach wzrasta nieliniowo w funkcji stężenia katalizatora, a rząd reakcji względem katalizatora jest bliski 2. Obecność „Dabco TMR” powoduje zmniejszenie szybkości reakcji wraz z podwyższeniem temperatury. Ponadto stwierdzono, że katalizatory zawierające grupy hydroksylowe tworzą kompleksy z izocyjanianami, dzięki czemu są one bardziej aktywne niż związki bez tego rodzaju grup; zwiększenie liczby grup OH w katalizatorze powoduje przy tym zmniejszenie szybkości reakcji cyklotrimeryzacji. Stwierdzono również, że wraz ze zwiększaniem zasadowości anionu karboksylowego aktywność katalizatora rośnie a dodanie kwasu karboksylowego do katalizatora spowalnia reakcję. Bechara [32] nie podjął się jednak interpretacji otrzymanych wyników.

Badając metodami spektroskopii IR i NMR strukturę adduktu izocyjanianu fenylu z *N*-hydroksyetylobenzo-

tanowych, a następnie wiązań biuretowych. Produkt otrzymany pod wpływem katalizatora „Dabco” nie zawierał natomiast wiązań allofanianowych. Aktywność wymienionych katalizatorów w tworzeniu poszczególnych typów wiązań rośnie ze wzrostem temperatury cyklotrimeryzacji.

Wejhan-Judek i wsp. [38] trimeryzowali izocyjanian 3-izocyjanianometylo-3,5,5-trimetylocykloheksylowy (IPDI) przy użyciu 1,2% mas. lub 1,5% mas. następujących katalizatorów: 2,4,6-tris(dimetyloaminometylo)fenolu (DMP-30), AcOK (K 64) w postaci roztworu w octanie etylu, 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu („Dabco”), tytanianu tetrabutylowego (TBT) lub mieszaniny DMP-30/K 64. Reakcję trimeryzacji prowadzono w roztworze octanu butylu. Najbardziej aktywnym katalizatorem w temp. 23°C i 80°C okazał się AcOK.

W ostatnich latach intensywne badania kinetyki i produktów reakcji cyklotrimeryzacji, z wykorzystaniem konwencjonalnych, przedstawionych powyżej katalizatorów opisano w [37, 39]. Ustalono, że aktywność katalizatorów trimeryzacji maleje w szeregu: IV-rzędowe sole amoniowe > sole kwasów organicznych >> III-rzędowe aminy. W badanym produkcie trimeryzacji oprócz pierścieni izocyjanuranowych zidentyfikowano również śladowe ilości ugrupowań biuretowych i uretanowych, nie stwierdzono natomiast obecności cyklicznych dimerów lub wyższych oligomerów izocyjanianu.

Rząd reakcji cyklotrimeryzacji wyznaczony z pomiarów stężenia wolnych grup izocyjanianowych zależał od rodzaju użytego katalizatora. W reakcji katalizowanej przez „Dabco TMR” i „Dabco TMR-4” rząd reakcji wynosił dwa, natomiast w obecności „Dabco K-15”, „Polycat 41” i „Dabco” (bez dodatku modyfikatorów) w obszarze niskiego stopnia przemiany izocyjanianu reakcja cyklopolimeryzacji jest rzędu pierwszego, a w warunkach dużej konwersji — rzędu drugiego.

Energia aktywacji reakcji cyklotrimeryzacji izocyjanianu fenylu katalizowanej przez „Dabco K-15” wynosi ok. 40—50 kJ/mol w odniesieniu do reakcji zarówno pierwszego, jak i drugiego rzędu.

LITERATURA

- Hoffmann A. W.: *Ber.* 1885, **B18**, 764.
- Wurtz A.: *Compt. Rend.* 1848, **26**, 368.
- Tiger R. P., Sarynina L. J., Entelis S. G.: *Usp. Khim.* 1972, **41**, 1672.
- Reymore H. E., Carleton P. S., Kolakowski R. A., Sayigh A. A. R.: *J. Cell. Plast.* 1975, **11**, 328.
- Grimminger J., Muha K.: *Urethanes Technol.* 1995, Dec/Jan, 28.
- Frisch K. C., Reegen S. L.: *Adv. Urethane Sci. Technol.* 1974, 141.
- Hoffman D. K.: *J. Cell. Plast.* 1984, **3**, 129.
- Nawata T., Kresta I. E., Frisch K. C.: *J. Cell. Plast.* 1975, **11**, 267.
- Nicholas L., Gmitter G. T.: *J. Cell. Plast.* 1965, **1**, 85.
- Frisch K. C., Patel K. J., Marsh R. D.: *J. Cell. Plast.* 1970, **6**, 208.
- Ashida K., Frisch K. C.: *J. Cell. Plast.* 1972, **8**, 160.
- Kogon I. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, 4911.
- Saunders H., Frisch K. C.: „Polyurethane Chemistry and Technology, Part II”, Interscience Publ., Nowy Jork—Londyn 1963.
- Kresta I. E., Hsieh K. H.: *Makromol. Chem.* 1978, **B179**, 2779.
- Kresta I. E., Hsieh K. H.: *Makromol. Chem.* 1979, **B180**, 793.
- Kogon I. C.: *J. Org. Chem.* 1959, **24**, 83 i 438.
- Kogon I. C.: *J. Org. Chem.* 1961, **26**, 3004.
- Dabi S., Zilkha A.: *Europ. Polym. J.* 1980, **16**, 827.
- Herbstman S.: *J. Org. Chem.* 1965, **30**, 1258.
- Bechara I. S.: *J. Cell. Plast.* 1979, **15**, 321.
- Zhitinkina A. K., Shibanova N. A., Tarakanov O. G.: *Usp. Khim.* 1985, **54**, 1866.
- Dabi S., Zilkha A.: *Europ. Polym. J.* 1980, **16**, 95.
- Thiele L.: *Acta Polym.* 1979, **6**, 323.
- Dabi S., Zilkha A.: *Europ. Polym. J.* 1980, **16**, 471.
- Jones J. E., Savill N. G.: *J. Chem. Soc.* 1957, 4392.
- Kresta I. E., Shen C. S., Frisch K. C.: *Makromol. Chem.* 1977, **B178**, 2495.
- Bechara I. S.: *J. Cell. Plast.* 1980, **16**, 89.
- Moss E. K., Sinner D. L.: *J. Cell. Plast.* 1978, **14**, 143, 208.
- Reymore H. E., Lockwoote R. I., Ulrich H.: *J. Cell. Plast.* 1978, **14**, 332.
- Masłowski H.: „Polyurethane-Polyisocyanurate Foams, Manufacturing, Properties and Applications”, Intern. Fair of Polyurethanes, Bydgoszcz 1995.
- Tiger R. P., Babaeva I. G., Bondarenko S. P., Entelis S. G.: *Vysokomol. Soed.* 1977, **19A**, 419.
- Bechara I. S.: *J. Cell. Plast.* 1979, **15**, 102.
- Kresta I. E., Chang R. J., Kathiriya S., Frisch K. C.: *Makromol. Chem.* 1979, **B180**, 180.
- Endo T., Nambu Y.: *J. Org. Chem.* 1993, **58**, 1932.
- Szycher M.: „Szycher’s Handbook of Polyurethanes”, CRC Press, Londyn—Waszyngton 1999.
- Foley S. R., Zhou Y., Yap G. P. A., Richeson I. S.: *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 924.
- Špírkova M., Kubin M., Špaček P., Krakovsky I., Dušek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **52**, 895.
- Wejhan-Judek M., Polus I., Doczekalska B., Pertek H.: *Polimery* 2001, **46**, 131.
- Špírkova M., Kubin M., Špaček P., Krakovsky I., Dušek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **53**, 1435.