

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

## Jakościowa identyfikacja pierścieni izocyjanurowych w elastomerach uretanowo-izocyjanurowych i w ich hydrolizatach

### QUALITATIVE IDENTIFICATION OF ISOCYANURATE RINGS IN URETHANE-ISOCYANURATE ELASTOMERS AND THEIR HYDROLYZATES

**Summary** — It has been stated that reliable qualitative identification of isocyanurate rings directly in urethane-isocyanurate elastomers (EUI) can not be realized using ATR method. Such identification becomes possible only on the basis of the analysis of EUI hydrolysis in acid medium products. It was done using following methods: FT-IR (Fig. 2),  $^{13}\text{C}$  NMR (Fig. 3), HPLC and UV (Figs. 4 and 5). There was found that investigated EUI samples, obtained by two-step method (*via* prepolymer) using commercial cyclopolymerization catalyst „Polycat 41”, contain the products of free NCO groups cyclization.

**Key words:** urethane-isocyanurate elastomers, acid hydrolysis, isocyanurate rings, qualitative analysis, spectroscopic methods, chromatography.

Identyfikacja pierścieni izocyjanurowych w poliuretanach napotyka na wiele trudności związanych m.in. z ich usieciowaniem, a tym samym brakiem rozpuszczalności. Uniemożliwia to więc stosowanie metod wymagających badania roztworów. W omawianym przypadku powszechnie stosowana metoda spektroskopii w podczerwieni nie prowadzi jednak do jednoznacznych wyników [1–3]. W zakresie pasm absorpcji charakterystycznych dla pierścieni izocyjanurowych (pasmo w obszarze  $1428\text{--}1406\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom całego pierścienia izocyjanurowego oraz pasmo o liczbie falowej  $1709\text{--}1689\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami ugrupowania karbonylowego) pojawia się tylko jedno szerokie pasmo charakterystyczne dla grupy karbonylowej  $\text{C}=\text{O}$ .

Hoffman w publikacji [4] dotyczącej rozdziału i identyfikacji poszczególnych składników mieszaniny porażkowej powstających w trakcie syntezy pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych) zastosował metodę HPLC oraz spektroskopię IR, NMR i Ramana. Ustalił, że podstawowe produkty reakcji stanowią: trimer izocyjanianu, karbaminian oraz pochodne iminotriazyny — fenyliminotriazynodion i difenyliminotriazynon.

Wydaje się, że szansę na identyfikację pierścieni izocyjanurowych stwarza przeprowadzenie hydrolizy elastomerów uretanowo-izocyjanurowych (EUI), a następnie identyfikacja pierścieni w hydrolizatach. W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań własnych zmierzających do jakościowej identyfikacji pierścieni izocyjanurowych w EUI oraz ich hydrolizatach.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Otrzymywanie elastomerów uretanowo-izocyjanurowych i ich hydrolizatów

EUI otrzymywano metodą dwuetapową z diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu (MDI) i oligo(adypinianu etylenu) o nazwie handlowej „Poles 60/20” [5] poprzez prepolymer zawierający 10,35% wolnych grup izocyjanianowych. W procesie przedłużania prepolymeru stosowano katalizator wywołujący cyklopolimeryzację wolnych grup NCO, o nazwie handlowej „Polycat 41”. Wprowadzano go do prepolymeru w postaci roztworu w 1,4-butanodiolu w ilości wynoszącej  $0,025\text{ cm}^3/100\text{ g}$  prepolymeru. Stosunek molowy grup NCO prepolymeru do grup OH 1,4-butanodiolu wynosił 1,1.

Autorzy pracy [6] wykazali, że hydrolizie EUI w środowisku kwaśnym nie towarzyszy rozpad pierścieni izocyjanurowych, dlatego też hydrolizę przeprowadziliśmy w tym właśnie środowisku według metody opisanej w pracach [6–8]. W tym celu ok. 5 g próbki EUI umieszczano w naczyniu szklanym, w  $100\text{ cm}^3$  98-proc. kwasu solnego na co najmniej 48 h w temperaturze otoczenia ( $22^\circ\text{C}$ ). Następnie dodawano 25-proc. wodę amoniakalną, wywołującą przekształcenie soli amoniowych powstałych ze zdegradowanego EUI w wolne aminy. Zubożony roztwór ekstrahowano chloroformem i uzyskane w ten sposób chloroformowe roztwory hydrolizatów wykorzystywano do dalszych badań.

## Metodyka badań

### Badanie EUI

Do charakterystyki EUI zastosowano spektroskopię w świetle odbitym (ATR) wykorzystując aparat „Mattson 3000” firmy Mattson. Próbkę EUI w postaci dwóch wąskich pasków o gładkiej powierzchni umieszczano po obu stronach kryształu ZnSe. Powierzchnia polimeru ściśle przylegała przy tym do powierzchni kryształu. Widma rejestrowano w przedziale  $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  w temperaturze otoczenia ( $22^\circ\text{C}$ ).

### Badania hydrolizatów EUI

Badania hydrolizatów metodą FT-IR prowadzono za pomocą aparatu FT-IR „Bruker IF66” firmy Bruker. Badane roztwory nanoszono bagietką na szkło z KBr, które jest przezroczyste dla podczerwieni w badanym zakresie ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). Po odparowaniu rozpuszczalnika tworzyła się cienka błonka, której grubość regulowano metodą prób i błędów.

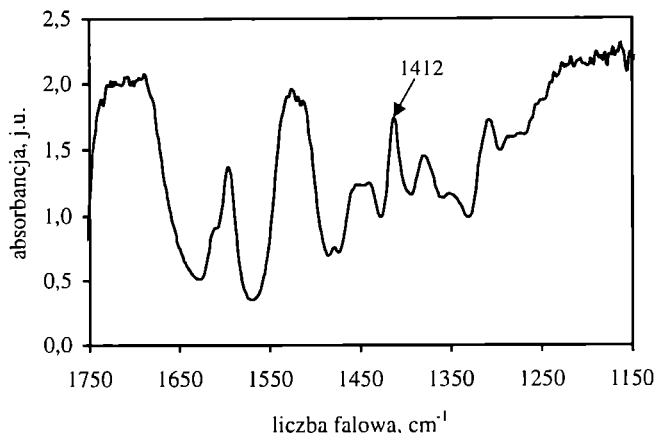
Widma NMR wykonano z zastosowaniem aparatu „Varian Gemini 500 MHz”, rejestrując widmo  $^{13}\text{C}$  ( $0\text{--}180\text{ ppm}$ ). Jako rozpuszczalnik zastosowano deuterowany sulfotlenek dimetylowy.

Próbkę hydrolizatu EUI, w postaci 1-proc. roztworu w acetonitrylu z dodatkiem *p*-ksylenu (0,5%) jako wzorca wewnętrznego, poddano również badaniom metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Do badań tych użyto chromatografu cieczowego wyposażonego w kolumnę „Lichrocart RP-18” firmy Merck stosując wypełnienie średnicy  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitrylu/0,001 M wodny roztwór octanu tetrametyloaminy w stosunku masowym 40/60 [4]. Do identyfikacji uzyskanych frakcji służył detektor UV 1050 firmy Hewlett Packard, który jednocześnie umożliwiał zarejestrowanie widma. Badania wykonano w temperaturze pokojowej, a do detekcji służyło pasmo  $254\text{ nm}$ .

## WYNIKI I DYSKUSJA

### Badania EUI metodą ATR

W zarejestrowanych widmach EUI w obszarze  $1660\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  (rys. 1) występuje po kilka pasm absorpcji o zbliżonych liczbach falowych; można je przypisać grupom karbonylowym obecnym w różnych ugrupowaniach: estrowym, uretanowym, allofanianowym, uretidionowym i izocyjanurowym [1–3]. W przypadku tak złożonego układu pasm trudno jest jednoznacznie ustalić obecność pierścieni izocyjanurowych. Okazało się, że pierścienie te można zidentyfikować jakościowo jedynie na podstawie pasm absorpcji o małej intensywności pochodzących od drgań szkieletowych, występujących w zakresie  $1406\text{--}1428\text{ cm}^{-1}$  (por. rys. 1). Uznaliśmy, że pasm absorpcji w podanym zakresie nie można jednak w sposób pewny wykorzystać do oznaczania



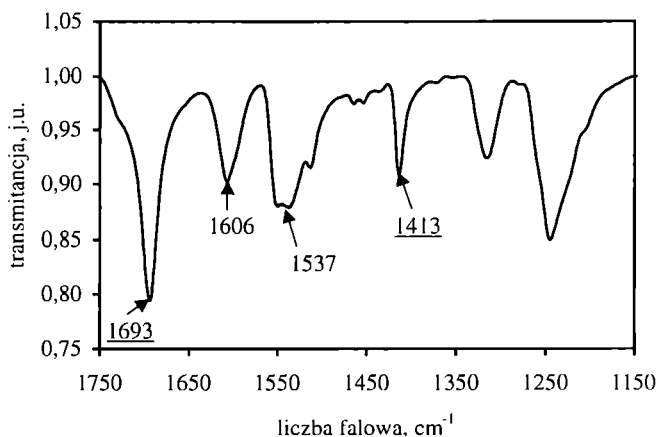
Rys. 1. Widmo ATR elastomeru uretanowo-izocyjanurowego  
Fig. 1. ATR spectrum of urethane-isocyanurate elastomer

pierścieni izocyjanurowych; stąd też wynika konieczność badania hydrolizatów.

### Badania hydrolizatów EUI różnymi technikami instrumentalnymi

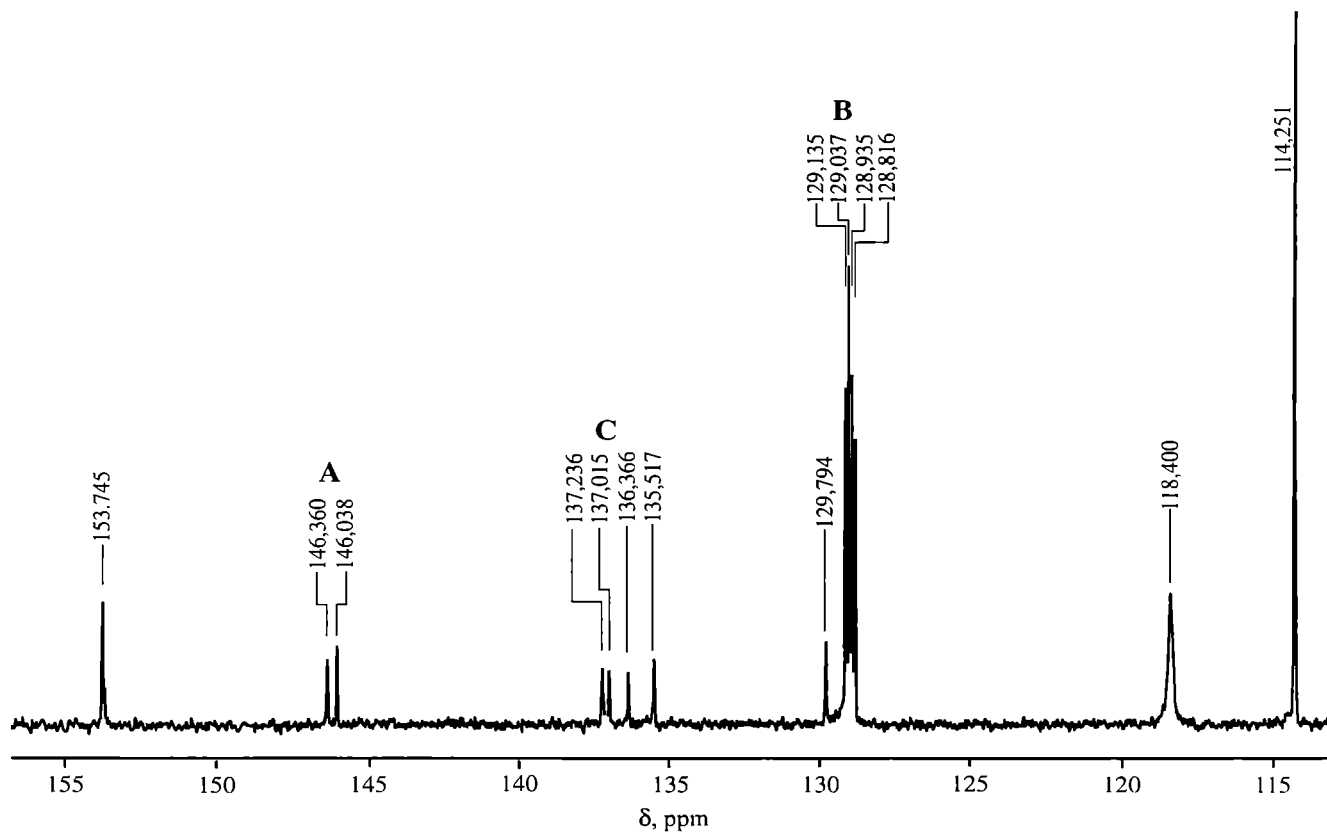
#### Spektrofotometria FT-IR

Najpierw hydrolizat EUI scharakteryzowaliśmy na podstawie widma FT-IR (rys. 2). Występuje w nim wyraźne pasmo absorpcji  $1413\text{ cm}^{-1}$ , które przypisaliśmy drganiom szkieletowym pierścieni izocyjanurowych [1–3]. Dowodzi to, że wolne grupy izocyjanianowe wyjściowego prepolimeru uretanowego pod wpływem katalizatora cyklotrimeryzacji ulegają reakcji cyklizacji



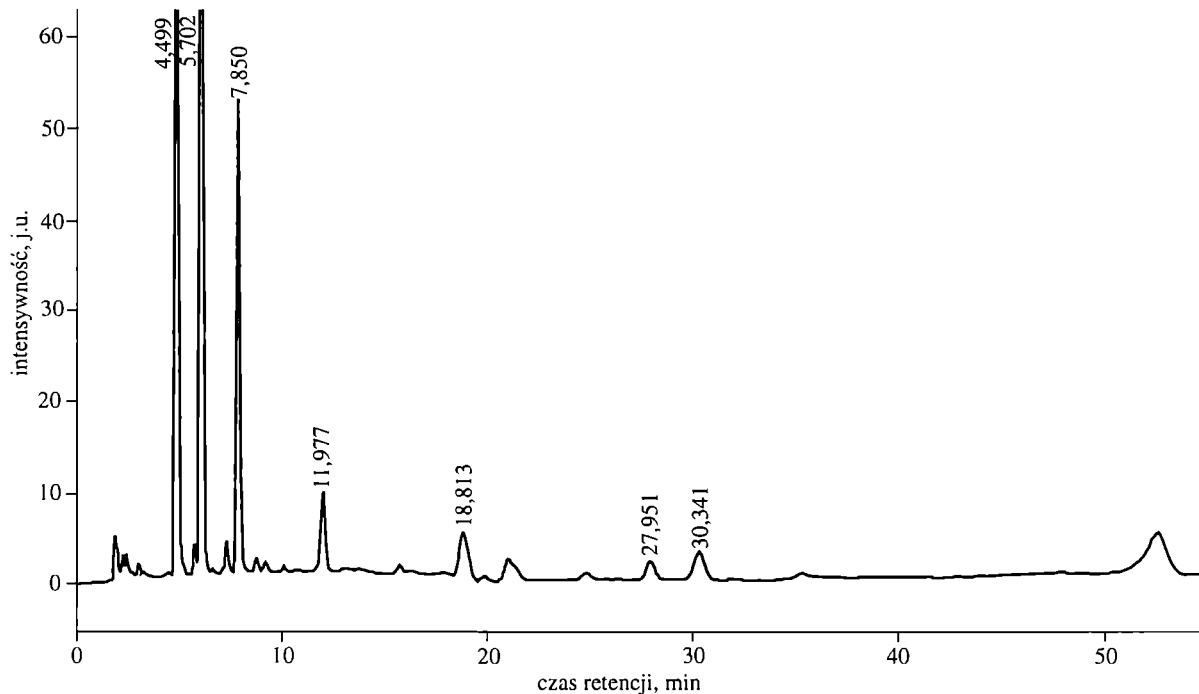
Rys. 2. Widmo FT-IR hydrolizatu EUI  
Fig. 2. FT-IR spectrum of EUI hydrolyzate

prowadzącej do powstania trójfunkcyjnych węzłów sieciujących. Ponadto stwierdziliśmy (podobnie jak w przypadku badań metodą ATR) brak pasma  $2250\text{ cm}^{-1}$ , co świadczy o całkowitym przereagowaniu wolnych grup NCO. Liczbie falowej ok.  $3350\text{ cm}^{-1}$  odpowiada pojedyncze szerokie pasmo absorpcji, wskazujące na to, że grupa NH aminy występuje w postaci zasocjowanej. W tym zakresie obserwuje się również absorpcję



Rys. 3. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR hydrolizatu EUI

Fig. 3.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of EUI hydrolyzate



Rys. 4. Chromatogram (HPLC) hydrolizatu EUI

Fig. 4. HPLC chromatogram of EUI hydrolyzate

wiązań amidowych i grup NH wiązań uretanowych. Pik odpowiadający liczbie falowej  $2963\text{ cm}^{-1}$  pochodzi od wiązań CH obecnych w grupie  $-\text{CH}_2-$ .

#### Metoda $^{13}\text{C}$ NMR

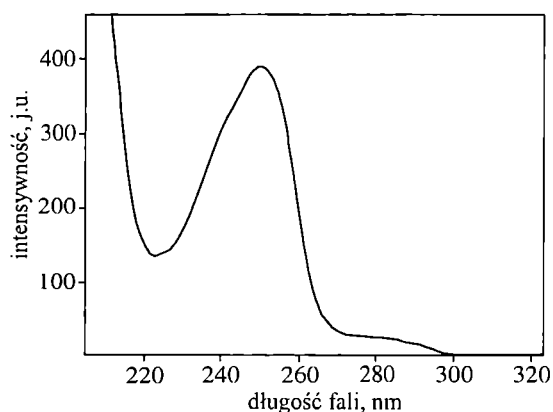
Analizę widma  $^{13}\text{C}$  NMR przeprowadziliśmy na podstawie publikacji [4] i [9].



Sygnały przy ok. 146 ppm (A) pochodzą od atomu węgla grupy karbonylowej w pierścieniu izocyjanurowym, a sygnały w obszarze ok. 129 ppm (B) — od pozostałych atomów węgla w pierścieniu aromatycznym [8, 9]. Grupa blisko siebie położonych czterech sygnałów w rejonie 135—137 ppm (C) wskazuje na istnienie atomów węgla pierścienia aromatycznego sprzężonych z atomami azotu. Obecność tych sygnałów świadczy o tym, że w układzie tworzą się również pochodne iminotriazyny, co potwierdza praca [4].

#### Metoda HPLC

Chromatogram próbki hydrolizatu EUI (rys. 4) zawiera dużą liczbę pików, co odpowiada dużej liczbie substancji występujących w hydrolizacie. Szczególnie intensywne są trzy piki o najkrótszych czasach retencji.



Rys. 5. Widmo UV frakcji o czasie retencji 4,5 min (wg rys. 4)  
Fig. 5. UV spectrum of fraction with retention time 4.5 min (according to Fig. 4)

Widmo UV frakcji o czasie retencji ok. 4,5 min (rys. 5) świadczy o tym, że obecna w tej frakcji substancja zawiera, zgodnie z literaturą [10], pierścienie izocyjanurowe [10].

#### PODSUMOWANIE

Próby bezpośredniej identyfikacji pierścieni izocyjanurowych w EUI metodą ATR nie doprowadziły do oczekiwanych wyników. Dopiero zastosowana przez nas metoda hydrolizy EUI w środowisku stężonego HCl i ekstrakcyjne wyodrębnienie produktów hydrolizy pozwoliło na ich identyfikację metodami FT-IR,  $C^{13}$  NMR i HPLC. Wyniki badań metodą FT-IR hydrolizatów EUI potwierdzają przemianę uzyskiwanych na pierwszym etapie prepolimerów w stałe, usieciowane produkty. Wnioski te można oprzeć na obecności w widmach wyraźnych pasm absorpcji o liczbach falowych w przedziale 1428—1406  $cm^{-1}$ , charakterystycznych dla drgań szkieletowych pierścieni izocyjanurowych. Widmo  $^{13}C$  NMR jednoznacznie dowodzi, że próbki EUI zsyntetyzowane z udziałem katalizatora cyklopolimeryzacji „Polycat 41” zawierają produkty cyklizacji wolnych grup NCO. Metoda HPLC również potwierdziła obecność w EUI pierścieni izocyjanurowych.

#### LITERATURA

1. Balas A., Lisowska R., Canowiecka I.: *Polimery* 1982, 27, 160.
2. Balas A., Lisowska R.: *Polimery* 1983, 28, 432.
3. Kościelecka A.: *Acta Polym.* 1991, 42, 221.
4. Hoffman D. K.: *J. Cell. Plast.* 1984, 4, 129.
5. Samborska-Skowron R., Balas A.: XV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Świeradów Zdrój, 19—21 września 2001, Materiały, str. 167.
6. Sheridan J. E., Haines C. A.: *J. Cell. Plast.* 1971, 5, 135.
7. Wright P., Cumming A. P. C.: „Solid Polyurethane Elastomers”, Maclaren&Sons, Londyn 1969.
8. Oertel G.: „Polyurethane Handbook”, Hanser Publishers, Monachium 1985.
9. Fukuda H., Oda M., Endo T.: *J. Polym. Sci.: Part A*, 1999, 37, 699.
10. Schroeder W. A., Wilcox P., Trueblood K.: *Analyt. Chemistry* 1951, 2, 1740.

Otrzymano 11 II 2002 r.

