

УДК 541.64 + 678.664

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин, Г. Я. Смертин

В работах [1, 2] на примере изучения катализитических свойств солей щелочных металлов было показано, что их катализитическая активность в реакции образования полиуретанов закономерно возрастает при переходе от соединений Li к соединениям Cs. В соответствии с этим был сделан вывод [1] о том, что наиболее активные катализаторы образования полиуретанов следует искать среди производных элементов, находящихся в нижней части периодической таблицы.

Необходимо отметить, что в настоящее время наибольшее практическое применение нашли оловоорганические катализаторы, проявляющие исключительно высокую катализитическую активность. Это обстоятельство, наряду с изложенным выше, побудило нас к исследованию катализитических свойств соединений свинца, расположенного в периодической таблице ниже олова, что давало основание ожидать, в соответствии с выводом работы [1], еще более высокую активность соединений этого элемента. Следует сказать, что в патентной литературе имеются указания на возможность применения некоторых из них, в частности солей моно- и поликарбоновых кислот [3, 4] и нафтената свинца [5]. Однако эти данные не дают возможности провести, даже ориентировочно, оценку эффективности описанных в указанных патентах катализаторов сравнительно с применяемыми в настоящее время соединениями.

В связи с этим нами исследованы катализитические свойства ряда солей двухвалентного свинца и солей триалкилсвинца алифатических монокарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Свойства и условия сополимеризации полидиэтиленгликольадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом описаны ранее [1]. Соли двухвалентного свинца жирных кислот были получены реакцией двойного обмена через ацетат свинца и калиевые соли соответствующих кислот. Тетраэтилсвинец был получен через этилмагнийбромид и хлористый свинец по методике, описанной в работе [6]. Соли триэтилсвинца и жирных кислот, а также диацетат диэтилсвинца получены dealкилированием тетраэтилсвинца соответствующими кислотами в присутствии силикагеля по методике, описанной там же. Константы полученных соединений соответствуют приведенным в литературе [6].

Методика эксперимента. Для наблюдения за ходом полимеризации был использован один из вариантов метода ЯМР — метод «спинового эха», позволяющий проводить измерения с большой скоростью, что совершенно необходимо в случае изучения катализаторов, обладающих высокой активностью. Подготовку образцов к испытаниям проводили следующим образом. В ампулу с тщательно высущенным полизэфиром вводили катализатор и диизоцианат. После интенсивного перемешивания ампулу помещали в датчик спектрометра, где проводили полимеризацию при 80°. О конце процесса судили по времени достижения постоянства значений времени спин-спиновой релаксации T_2 . За критерий активности, как и ранее, принятая величина

относительной активности, представляющая собой в данном случае отношение времени достижения постоянства значений T_2 в системах с катализатором и без него. Измерения проведены на релаксометре Казанского завода математических машин, оборудованном термостатированным датчиком, позволяющим проводить измерения в диапазоне температур от -60 до 200° . Расстояние между импульсами измеряли при помощи цифрового счетчика ЧКЗ-4. Ошибка измерения значений $T_2 = \pm 5\%$.

Обсуждение результатов

По описанному выше методу была изучена зависимость скорости реакции в присутствии некоторых из исследованных катализаторов от содержания их в реакционной смеси. Концентрацию катализаторов варьировали в достаточно широких пределах ($0,01$ — $0,08$ моля на моль полиэфира). Результаты исследования (рис. 1) оказались неожиданными. Последнее проявлялось в том, что в изученном диапазоне существует

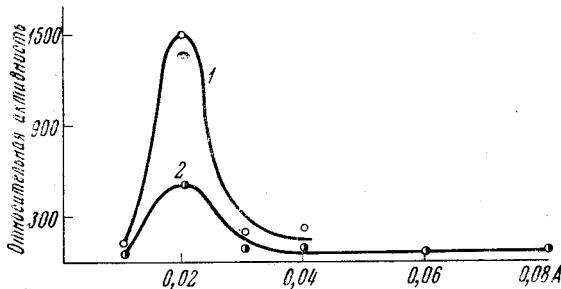


Рис. 1. Влияние концентрации катализатора на скорость процесса:

1 — ацетат свинца, 2 — стеарат свинца. А — содержание катализатора, моль/моль полиэфира

область оптимальных концентраций, превышение которых приводило к значительному понижению активности. Многократные повторные опыты воспроизвели указанную зависимость. В связи с этим все последующие опыты были проведены на системах, содержание катализатора в которых было принято равным $0,02$ моля на моль полиэфира. Результаты определений каталитической активности для рассмотренных нами типов соединений свинца приведены в таблице. В качестве эталона для сравнения принята активность промышленного образца дилаурата дигидилолова, измеренная в аналогичных условиях.

Приведенные данные показывают, что активность дилаурата дигидилолова, нашедшего в настоящее время наибольшее практическое применение в технологии уретановых полимеров, оказывается значительно меньшей, чем у использованных нами производных свинца. Таким образом, предположение о более высокой, в сравнении с оловоорганическими катализаторами, активности соединений свинца получило свое подтверждение. Заметим при этом, что применение некоторых из них (соли триалкилсвинца) в качестве катализаторов образования полиуретанов в литературе не описано. Это позволяет говорить о новом классе весьма эффективных катализаторов указанной реакции.

Представляла интерес проверка описанной в работе [1] зависимости, связывающей каталитическую активность с содержанием металла в молекуле катализатора.

Рассмотрение полученных результатов с этой точки зрения показало, что и в данном случае кривые изменения активности характеризуются четко выраженным максимумами (рис. 2, а и б). Однако положение максимумов оказывается для разных типов соединений совершенно различным. Так, для солей триэтилсвинца максимум активности лежит около 220 и достигается при содержании $\sim 54\%$ металла (изобутират триэтилсвинца) в молекуле катализатора, тогда как в случае солей двухва-

Катализическая активность соединений свинца в реакции сополимеризации полидиэтиленгликольдипината с 2,4-толуилендиизоцианатом

Катализатор	Содержание металла, %	Относительная активность	Катализатор	Содержание металла, %	Относительная активность
Ацетат триэтилсвинца	58,6	112	Ацетат свинца (гидрат)	54,6	1515
Пропионат триэтилсвинца	56,3	148	Пропионат свинца	58,6	1050
Изобутират триэтилсвинца	54,2	217	Бутират свинца	54,4	1200
Капронат триэтилсвинца	50,5	120	Изобутират свинца	54,4	1575
Каприлат триэтилсвинца	47,1	80	Капронат свинца	47,4	1260
Капринат триэтилсвинца	44,5	66	Энантат свинца	44,5	1300
Лаурат триэтилсвинца	41,9	44	Каприлат свинца	42,0	3000
Диацетат диэтилсвинца	54,0	20	Капринат свинца	37,7	2520
Дилаурат дигидиокислолова	--	33	Лаурат свинца	34,2	920
			Стеарат свинца	26,8	500

лентного свинца максимум активности, равный 3000, достигается при меньшем (42%) содержании металла (каприлат свинца). Это указывает на большую роль структуры органической части молекулы катализатора в проявлении им катализической активности. Действительно, изменение величины органического радикала только на одну метиленовую группу приводит, как правило, к значительному (см. таблицу) изменению каталитических свойств. Подобный же вывод может быть сделан и из сравнения активностей ацетатов триэтил- и диэтилсвинца, оказавшихся равными 110 и 220 соответственно. Эти факты можно понять, если предположить, что в образовании промежуточных активных комплексов принимает участие не только активный центр (катион металла), но также и некоторые функциональные группы органического радикала. При этом активный центр принимает непосредственное участие в образовании промежуточного комплекса, связи же между остальными функциональными группами как катализатора, так и реагирующих молекул способствуют более благоприятной структурной ориентации последних. При таком рассмотрении возрастание активности при переходе от низших членов гомологического ряда к последующим вполне понятно, поскольку добавление каждой новой метиленовой группы повышает адсорбционные возможности молекулы катализатора и может увеличить тем самым ориентирующее воздействие его на реагирующие молекулы.

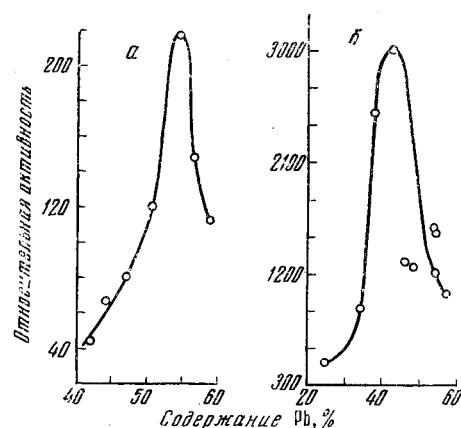


Рис. 2. Изменение каталитической активности в ряду солей двухвалентного свинца и триэтилсвинца и жирных кислот:

а — соли триэтилсвинца (по кривой слева направо): лаурат, капринат, каприлат, капронат, изобутират, пропионат, ацетат; б — соли двухвалентного свинца (по кривой слева направо): пальмитат, лаурат, капринат, каприлат, ацетат, изобутират, капронат, энантат, бутират, пропионат

Наблюдаемый же при переходе к производным высших членов ряда спад активности объясняется, видимо, пространственными трудностями сближения активного центра с изоцианатной и гидроксильной группами («экранирование активного центра» [1]). Характерно, что для солей свинца и триэтилсвинца и жирных кислот спад активности происходит на различном уровне гомологического ряда. Это означает, что для различных типов соединений одного и того же металла область проявления максимальной активности (в отношении содержания металла в молекуле), а также уровень ее могут оказаться совершенно различными. Отсюда может быть сделан вывод о большом, а в отдельных случаях, возможно, и определяющем значении строения органической части молекулы катализатора в проявлении им каталитической активности. Последнее указывает на необходимость учитывать при изучении влияния природы металла (активного центра) на каталитические свойства также и природу органического радикала, так как, по-видимому, именно в тесной взаимосвязи и взаимообусловленности этих двух элементов структуры катализически активных образований находит свое проявление их высокая каталитическая активность.

Выводы

1. Исследованы каталитические свойства различных типов солей свинца в реакции сополимеризации полидиэтиленгликольдипината с 2,4-толуилендиизоцианатом.
2. Показано, что активность рассмотренных соединений значительно выше, чем у дилаурата дигидролавона, широко применяемого в промышленности уретановых полимеров.
3. Показано, что своеобразная зависимость каталитической активности от содержания металла в молекуле катализатора может быть объяснена ориентирующим воздействием органического радикала на реагирующие молекулы.

Поступила в редакцию
20 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Марченко, Н. Г. Рогов, Высокомолек. соед., 7, 1070, 1965.
2. А. А. Благонравова, И. А. Принина, С. М. Арефьев, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 1, 3.
3. Пат. ФРГ 1109878, 1962; РЖХим, 1963, 4T265.
4. Пат. США 3039976, 1962; РЖХим, 1964, 2C437.
5. Пат. США 3041295, 1962; РЖХим, 1964, 1C316.
6. К. А. Коцекшков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений IV группы, вып. 5, Изд. АН СССР, 1947.

CATALYTIC ACTIVITY OF SOME LEAD COMPOUNDS IN THE REACTION OF POLYURETHANES FORMATION

G. N. Marchenko, S. F. Goldobin, G. Ya. Smertin

Summary

It has been studied catalytic activity of salts of bivalent lead and triethyllead and aliphatic monocarboxylic acids in the reaction of formation of polyurethane based on polydiethyleneglycoladipate and 2,4-tolylenediisocyanate. Activity of the considered types of the compounds considerably exceeds (by 1÷2 orders) the activity of tindibutyldilaurate. The activity of different lead compounds is also different. The maximum relative activity of salts of triethyllead is 220, of salt of bivalent lead = 3000. The metal content in catalyst molecule providing the maximum activity is also different. Basing on these facts it has been concluded that organic part of the molecule plays important role in catalytic activity forming intermediate products which orients reagents molecules.