

УДК 64.678.664

**КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ
ТРИБУТИЛОЛОВОХЛОРИДОМ**

**Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская,
О. П. Сюткина**

Реакции диизоцианатов с двухатомными спиртами широко используются для получения очень ценных полимерных материалов — полиуретанов.

Несмотря на то, что первые количественные исследования кинетики этих реакций были выполнены в 1945 г. и в последние годы также проводятся интенсивные исследования в этом направлении, механизм процесса до сих пор остается невыясненным.

Большинство исследователей, подробно изучавших кинетику и механизм спонтанной реакции и реакции, катализируемой третичными аминами, предполагают механизм, включающий стадию образования комплекса спирта или амина с изоцианатом и стадию образования уретана, которая протекает с участием этих комплексов [1—5].

При промышленном получении полиуретанов в последние годы широко используются оловоорганические катализаторы [6]. Относительные активности большого числа оловоорганических соединений определены экспериментально Хостетлером и Коксом для системы фенилизоцианат — бутанол [7].

Кинетика и механизм взаимодействия метоксиспиртов с фенилизоцианатом и метанолом с *n*-хлорфенилизоцианатом в *n*-гептане в присутствии дигидридилдауринаата олова исследованы Фишером и в работах Энтелиса с сотр. [8—10].

Однако только в некоторых работах высказаны предположения о механизме действия катализаторов и установлена количественная связь между константой скорости катализитической реакции и концентрацией активного комплекса дигидридилдауринаата олова с метанолом. Структура комплекса однако исследована не была. Выпавший в реакции осадок авторы считают полимером, образовавшимся из изоцианата под действием катализатора, но взаимодействие изоцианата с катализатором исследовано также не было.

Остается в литературе спорным вопрос о том, какую роль в реакции играет образующийся уретан.

Целью наших исследований является установление механизма образования полиуретатов из диизоцианатов и эфирогликолов в присутствии оловоорганических катализаторов. Знание совокупности основных процессов, протекающих в реальных полиуретановых системах, позволит найти пути управления реакцией, протекающей в реальных условиях.

До настоящего времени мы не встретили в литературе систематических исследований по катализу реакций, протекающих в системах, которые приводят к образованию полиуретанов в присутствии оловоорганических соединений.

Можно предположить, что механизм реакции в подобных системах будет отличным от предполагаемого механизма для модельных реакций. Кинетика реакций в такой системе осложняется неравноценностью участвующих в реакциях функциональных групп диолов и полиолов. Кроме того, в различных системах не исключено образование комплексов оловоорганических соединений с участием эфирного кислорода [11].

Исследование кинетики процесса в дальнейшем будет сочетаться с исследованием взаимодействия катализатора с каждым из компонентов системы, включая и полиуретан. Установление процессов, определяющих ход реакций и строение ее продукта, является путем, по которому мы ведем исследование. Для исследования выбрана наиболее простая, близкая к реальной, система, состоящая из диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата. В качестве катализатора применили трибутилоловохлорид.

Экспериментальная часть

Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) очищали двукратной вакуумной разгонкой; т. кип. 75,0—75,5°/1 мм, n_{D}^{20} 1,4520. Содержание основного продукта 98,5%.

Диэтиленгликоль (ДЭГ). Высушивали над безводным Na_2SO_4 и перегоняли в вакууме. Повторно сушили над активированными молекулярными ситами марки Na_2AM и перегоняли; т. кип. 99,5°/1,5 мм, n_{D}^{20} 1,4465. Содержание влаги по Фишеру 0,01%.

Трибутилоловохлорид. Синтезирован по обычной методике [12]; т. кип. 96°/0,5 мм, n_{D}^{20} 1,4901.

Хлорбензол. Осушали над безводным CaCl_2 , перегоняли, повторно сушили над гидридом кальция в течение пяти суток и перегоняли над свежим гидридом кальция. Содержание влаги по Фишеру 0,009%. Реакцию проводили в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термометром, в атмосфере сухого аргона. Температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 0,02^\circ$.

В реактор при температуре реакции помещали раствор одного из реагентов (чаще гликоля) и раствор катализатора в хлорбензоле. Одновременно в термостат помещали раствор диизоцианата в хлорбензоле. Через 30 мин. растворы смешивали. Контроль за реакцией осуществляли по количеству прореагировавшего изоцианата, определяемому по методу Стагга [13].

Определение характеристической вязкости полиуретанов в крезоле при 25° проводили в вискозиметре типа Убеллоде; концентрацию изменяли разбавлением 2%-ного раствора.

Температуру плавления полиуретана определяли на приборе Коффера с микронаревательным столиком. ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

Результаты и обсуждение

В работах, посвященных изучению модельных реакций изоцианатов со спиртами в присутствии оловоорганических соединений, показано, что они удовлетворительно описываются уравнением второго порядка при небольших степенях превращения мономеров [8]:

$$-\frac{d[\text{C}_{\text{из}}]}{dt} = k [\text{C}_{\text{из}}][\text{C}_{\text{сп}}].$$

Формально кинетическая схема катализитической реакции, протекающей через образование активного промежуточного комплекса катализатора с одним из реагентов, приводит к следующему выражению для общей константы скорости

$$k_{\text{общ}} = k_0 + k_c K [\text{C}_k],$$

где k_0 — константа скорости некатализитической реакции, k_c — константа скорости катализитической реакции, $K = k_1/k_2$ — константа равновесия комплекса катализатора с одним из реагентов, $[\text{C}_k]$ — концентрация катализатора.

Общие константы скорости реакции второго порядка были определены по наклону прямых, построенных в координатах обратная концентрация — время, или рассчитаны для каждой экспериментальной точки согласно выражению для константы скорости реакции второго порядка.

$$kt = \frac{x}{a(a-x)},$$

где a — исходная концентрация спирта или изоцианата, моль/л, x — концентрация уретана, эквивалентная концентрации изоцианата к моменту времени t , моль/л.

В том случае, если реакция не подчинялась уравнению второго порядка, мы рассчитывали удельную скорость из начального участка кинетической кривой по формуле

$$w_{\text{уд}} = \frac{w_n}{[C_m]},$$

где $w_{\text{уд}}$ — удельная скорость реакции, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, w_n — начальная скорость реакции, $\text{моль}/\text{l} \cdot \text{мин}$, $[C_m]$ — текущая концентрация гликоля или изоцианата, $\text{моль}/\text{l}$.

Исследование спонтанной реакции ДЭГ с ГМДИ было проведено в хлорбензоле при 70° . В результате было установлено, что реакция протекает с возрастающей удельной скоростью до 40%-ного превращения мономеров. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена аноморфоза кинетической кривой. Наблюдаемое отклонение от линейности, по-видимому, связано с автокаталитизмом реакции образующимся полиуретаном. Для того, чтобы оценить вклад уретана в общую константу скорости реакции, мы рассчитали удельные скорости в каждой экспериментальной точке. Была получена линейная зависимость удельной скорости от концентрации образующегося уретана, представленная на рис. 2, a. На основании полученной линейной зависимости (рис. 2, a) определены константа скорости спонтанной реакции и константа скорости реакции, катализируемой уретаном: $k_{\text{сп}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $k_{\text{ур}} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Ранее в работе Ивакуры с сотр. был также обнаружен катализитический эффект в реакции образования уретана, обусловленный диалкилуретаном [14].

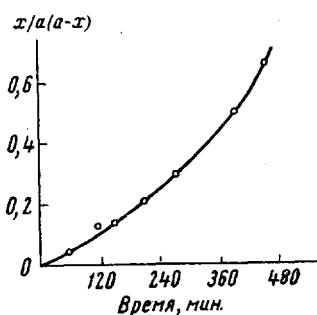


Рис. 1. Реакция ГМДИ с ДЭГ
 $C_m = 1 \text{ моль}/\text{l}$, хлорбензол, 70°

Таблица 1

Реакция ГМДИ с ДЭГ ($a=1 \text{ моль}/\text{l}$, хлорбензол, 70°)

| Продолжительность, мин. | $x, \text{моль}/\text{l}$ | $(a-x), \text{моль}/\text{l}$ | Завершенность реакции (p), % | $W_{\text{уд}} \cdot 10^5, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | Продолжительность, мин. | | $x, \text{моль}/\text{l}$ | $(a-x), \text{моль}/\text{l}$ | Завершенность реакции (p), % | $W_{\text{уд}} \cdot 10^5, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| | | | | | Предыдущий период | Следующий период | | | | |
| 60 | 0,04 | 0,96 | 4 | 0,04 | 270 | 0,23 | 0,77 | 23 | 0,30 | |
| 95 | 0,10 | 0,90 | 10 | 0,10 | 330 | 0,27 | 0,73 | 27 | 0,37 | |
| 125 | 0,11 | 0,89 | 11 | 0,12 | 390 | 0,33 | 0,67 | 33 | 0,50 | |
| 150 | 0,12 | 0,88 | 12 | 0,13 | 250 | 0,40 | 0,60 | 40 | 0,66 | |
| 210 | 0,17 | 0,83 | 17 | 0,20 | | | | | | |

Для выяснения механизма катализитического действия трибутилоловохлорида было проведено исследование скорости реакции взаимодействия ГМДИ с ДЭГ при различных его концентрациях. В результате исследований было установлено, что введение в систему трибутилоловохлорида в количестве $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{l}$ слабо ускоряло реакцию, что показано на рис. 3. При увеличении концентрации катализатора до 10^{-3} и $10^{-2} \text{ моль}/\text{l}$ реакция соответственно ускоряется в 7 и 40 раз. Зависимость удельной скорости начальных периодов катализитической реакции от концентрации катализатора представлена на рис. 2, б. Из рисунка совершенно очевидно, что для исследуемой системы отсутствует линейная зависимость, которая обычно наблюдается для модельных систем. Вследствие того, что скорости были определены для начальных стадий, здесь можно пренебречь влия-

нием образовавшегося полиуретана. Следовательно, эта сложная зависимость определяется взаимодействием катализатора с компонентами исходной системы. При малых концентрациях катализатора его большая часть расходуется непроизводительно. По мере роста концентрации катализатора все большая часть его начинает принимать участие в реакции. Все это наводит на мысль о том, что катализатор принимает участие в комплексообразовании с другими функциональными группами, например, с эфирным кислородом. Комплексы оловоорганических соединений с эфирным кислородом показаны в работе Осипова с сотрудниками [11].

Была также исследована зависимость удельной скорости реакции от суммарной концентрации мономеров при $C_m / C_k = \text{const}$. Для интервала суммарных концентраций 0,3—

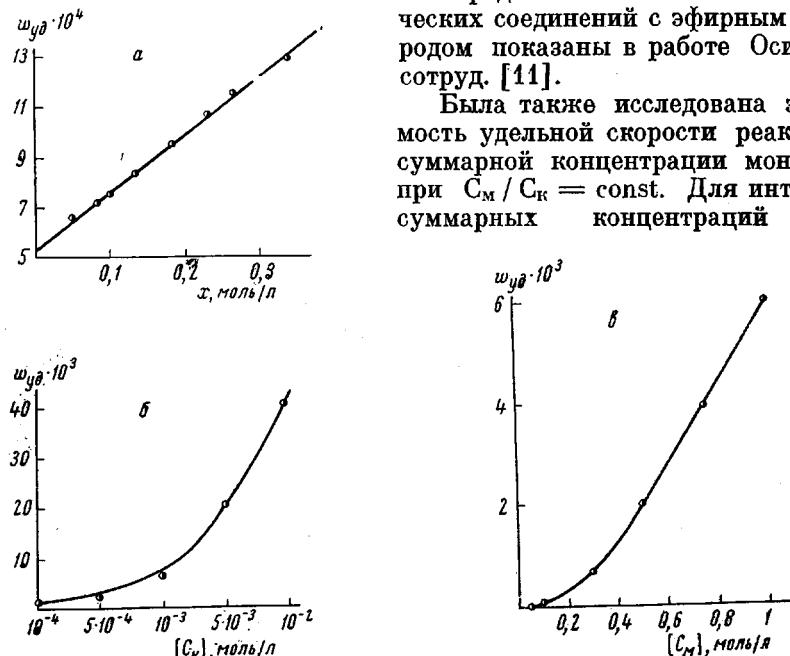


Рис. 2. Зависимость удельной скорости реакции ГМДИ с ДЭГ:
а — от концентрации полиуретана; б — от концентрации катализатора;
в — от суммарной концентрации мономеров

1 моль/л получена линейная зависимость, представленная на рис. 2, а. При более низких концентрациях мономеров (0,1 и 0,05 моль/л) эта зависимость переставала быть линейной.

Для выяснения механизма процесса было существенно установить, влияет ли порядок предварительного смешения одного из компонентов с катализатором на ход реакции. Ранее в работе Прониной, Спирина и др. [15] было показано, что при предварительном смешении катализатора каприлата кобальта с фенилизоцианатом в толуоле наблюдается резкое возрастание каталитической активности Co^{3+} , что авторы объясняют образованием активного комплекса каприлата кобальта с фенилизоцианатом. Мы проводили получасовое термостатирование трибутилоловохлорида отдельно с ДЭГ или ГМДИ до смешения их растворов в реакторе. Концентрация каждого из мономеров составляла 1 моль/л, концентрация катализатора — 10^{-3} моль/л, температура 70°. На рис. 4 показано изменение концентрации изоцианата во времени для двух различных порядков смешения реагентов с катализатором. На рис. 5 представлены аноморфозы кинетических кривых. Из этих рисунков видно, что скорость реакции ДЭГ с ГМДИ, катализируемая трибутилоловохлоридом, не зависит от порядка смешения катализатора с каждым из реагентов. Полученные результаты могут быть объяснены, исходя из двух предположений: а) близкая каталитическая активность комплексов катализатора как со спиртом, так и с диизоцианатом; б) протекание почти мгновенного процесса перекомплексования.

Если принять во внимание точку зрения, высказанную в работе [10], то в нашем случае происходит быстрое перекомплексование, и катализитически активным является комплекс катализатора с OH-группой гликоля.

Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что аноморфозы кинетических кривых при степени превращения 15—20% претерпевают излом, свидетельствующий об изменении скорости, причем скорость возрастает. Такой же излом наблюдается на аноморфозах кинетических кри-

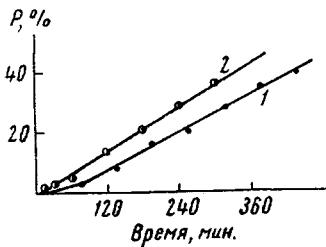


Рис. 3

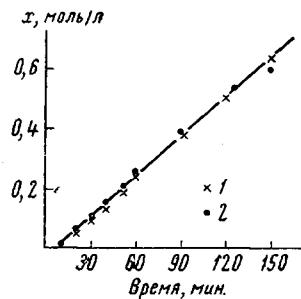


Рис. 4

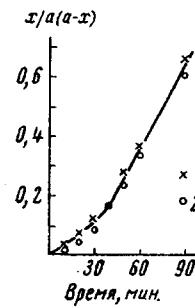


Рис. 5

Рис. 3. Реакция ГМДИ с ДЭГ

[См] = 1 моль/л, хлорбензол, 70°. 1 — Некаталитическая, 2 — [Ск] = 10⁻⁴ моль/л

Рис. 4. Реакция ГМДИ с ДЭГ при различных порядках смешения катализатора с мономерами

[См] = 1 моль/л, [Ск] = 10⁻⁴ моль/л, хлорбензол, 70°. 1 — Катализатор + динзоцианат, 2 — катализатор + гликоль

Рис. 5. Аноморфозы кинетических кривых, представленных на рис. 4

1 — катализатор + динзоцианат, 2 — катализатор + гликоль

вых спонтанной реакции. Это говорит о том, что полиуретан, образующийся в ходе реакции, оказывает катализитическое действие на процесс, независимо от катализатора. Если суммировать константу скорости k_1 , определяемую для начальных стадий катализируемых реакций, и константу скорости k_{up} реакции, катализируемой полиуретаном, то получаем небольшое отклонение от аддитивности: $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при глубине превращения 0—15%), $k_{up} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $k_{II} = 11,7 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при глубине превращения 20—60%). k_{II} — константа скорости реакции при совместном присутствии катализатора и полиуретана. Это отклонение, по-видимому, может быть объяснено синергическим действием полиуретана при катализе реакции трибутилоловохлоридом.

Для реакции ДЭГ с ГМДИ в присутствии трибутилоловохлорида в хлорбензоле рассчитана суммарная энергия активации. Константы скорости рассчитывали из аноморфоз кинетических кривых на начальном участке при 70 и 80°: $k_{70} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $k_{80} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $E = 11,6 \text{ ккал/моль}$. Обращает на себя внимание довольно большая величина энергии активации.

Для выяснения возможных взаимодействий, протекающих в системе, были проведены спектральные исследования в ИК-области растворов ДЭГ и ГМДИ в хлорбензоле и хлороформе. Концентрация каждого компонента составляла 0,005 моль/л, d кюветы — 2 см. В ИК-спектре изоцианата наблюдалась интенсивная полоса в области 2280 см^{-1} , отнесенная к антисимметричным валентным колебаниям группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ [16]. Ее положение и интенсивность оставались неизменными при введении в раствор различных количеств катализатора. В спектре диэтиленгликоля имеются две четкие полосы: при 3610 см^{-1} — узкая и при 3480 — 3420 см^{-1} — широкая. Обе эти полосы, согласно данным Куна [17], относят к валентным колебаниям связи $\text{H}-\text{O}$ в ассоциированных внутримолекулярными водород-

ными связями молекулах гликолей. Следовательно, в исследуемой системе свободные гидроксильные группы, определяемые методом ИК-спектроскопии, отсутствуют. Это может быть причиной более высокого по сравнению с модельными системами значения энергии активации процесса. Анализ ИК-спектров (рис. 6), полученный для реакционной смеси в

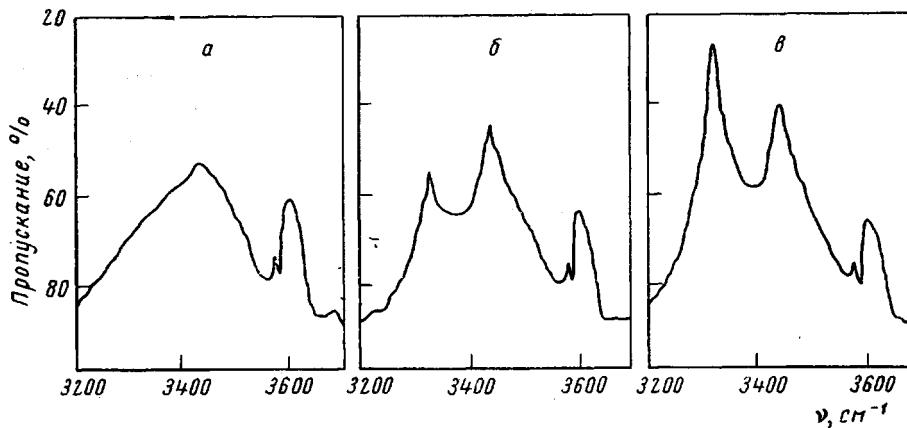


Рис. 6. ИК-спектры, снятые в ходе реакции ГМДИ с ДЭГ
[С_м] = 1 моль/л, [С_к] = 10⁻³ моль/л, хлорбензол, 70°. а — Начало реакции, б — через 90 мин., в — через 180 мин.

ходе образования полиуретана, позволяет сделать вывод о том, что в ходе реакции происходит перераспределение водородных связей. Появляется узкая полоса в области 3450 cm^{-1} , характерная для свободных NH-групп, и через 180 мин.— узкая полоса при 3320 cm^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям связанный NH-группы [16]. Если учесть, что полиуретан сам способен образовывать водородные связи, то эти изменения, по-видимому, вносятся полиуретаном.

Таким образом, из полученных результатов следует, что в реакционной системе, где происходит образование полиуретана под действием катализатора или без него, помимо процессов комплексообразования с катализатором, происходит изменение природы водородных связей, что в свою очередь

Таблица 2

Зависимость свойств полиуретанов от концентрации реагентов и температуры опыта

| [С _м], моль/л | Темпера- тура опыта, °C | Т. пл., °C | [η] | [С _м], моль/л | Темпера- тура опыта, °C | Т. пл., °C | [η] |
|------------------------------|----------------------------------|------------|-------|------------------------------|----------------------------------|------------|-------|
| 1 | 70 | 116 | 0,094 | 0,5 | 70 | 131 | 0,247 |
| 1 | 90 | 125 | 0,200 | 0,5 | 90 | 136 | 0,334 |

может повлиять на комплексообразование. Физические процессы, происходящие в этой системе, по-видимому, направляют химическую реакцию.

Анализ полимеров. При 80—90%-ном исчерпании изоцианата были выделены с 70%-ным выходом полиуретаны, элементарный состав которых отвечает рассчитанному составу звена ($-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)_n.

Найдено, %: C 52,16; 52,59; H 7,85; 8,11; N 9,75; 10,03.
Вычислено, %: C 52,54; H 8,09; N 10,21.

На рис. 7 приведен ИК-спектр полиуретана, снятый в таблетке КBr, в котором отсутствуют полосы поглощения, отнесенные к аллофантинам структурам в работе Копусова и Жаркова [18].

Измерения характеристической вязкости и температур плавления полиуретанов показали, что они возрастают для полиуретанов, полученных при низких концентрациях мономеров и при более высоких температурах, что,

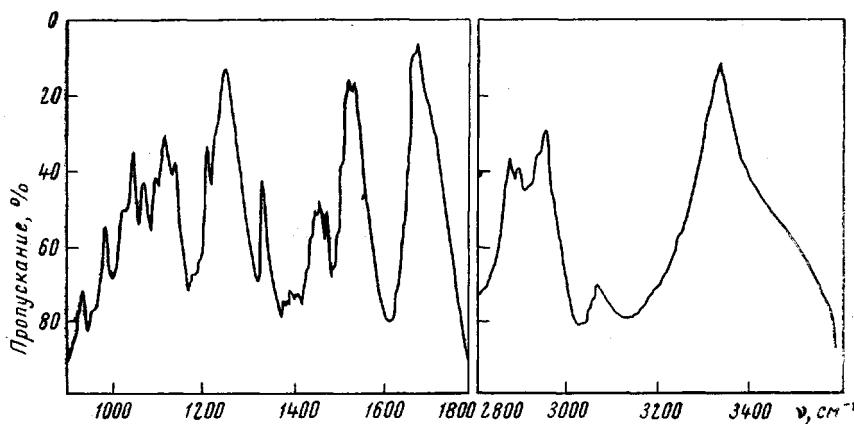


Рис. 7. ИК-спектр полиуретана

по-видимому, связано с различной растворимостью полиуретанов различного коэффициента полимеризации в хлорбензоле.

Экспериментальные результаты исследования некоторых свойств полимеров приведены в табл. 2.

Выводы

1. Исследована спонтанная реакция диэтиленгликоля с гексаметилендиизоцианатом и реакция, катализируемая трибутилоловохлоридом. Определена суммарная энергия активации катализируемой реакции ($E = 11,6 \text{ ккал/моль}$).

2. Установлен автокаталитический процесс образования полиуретаном. Рассчитаны константы скорости спонтанной реакции и реакции, катализируемой полиуретаном.

3. Определена константа скорости реакции, катализируемой трибутилоловохлоридом.

4. На основании сопоставления величин констант скорости реакции, катализируемой трибутилоловохлоридом и полиуретаном, выявлен синергический эффект полиуретана.

5. Высказаны соображения о механизме реакции образования полиуретана, включающем процессы перераспределения водородных связей в ходе реакции.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

- I. W. Baker, G. Gaunt, J. Amer. Chem. Soc., 71, 19, 1949.
- I. W. Baker, M. M. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 71, 24, 1949.
- M. Sato, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3893, 1960.
- I. Iwakura, H. Okada, S. Yamashiro, Makromolek. Chem., 58, 237, 1962.
- A. Farkas, P. E. Strohm, Industr. and Engng Chem., Fundamental, 4, 32, 1965.
- Англ. пат., 957841, 1964; РЖХим., 246277, 1965.
- F. Hostettler, E. E. Cox, Industr. and Engng Chem., 52, 609, 1960.
- K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, International Symposium on Makromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 263.
- С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Кинетика и катализ, 7, 464, 1966.
- О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, Ю. Н. Чирков, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 7, 805, 1966.

11. О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. Н. Коган, Ж. физ. химии, 36, 890, 1962.
 12. G. J. M. van der Kerk, J. G. R. Luijten, J. Appl. Chem., 6, 93, 1956.
 13. S. Stagg, Analyst, 71, 5571, 1946.
 14. H. Okada, I. Iwakura, Makromolek Chem., 66, 91, 1963.
 15. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин и др., Докл. АН СССР, 161, 362, 1965.
 16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, изд-во иностр. лит., 1963, стр. 357.
 17. L. P. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2492, 1952.
 18. Л. И. Конусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966
-

CATALYSIS OF REACTION OF DIETHYLENEGLYCOLE
AND HEXAMETHYLENEDIISOCYANATE WITH TRIBUTYLTINCHLORIDE

T. E. Lipatova, L. A. Bakalo, A. L. Sirotinskaya, O. P. Sutkina

S u m m a r y

Spontaneous reaction of diethyleneglycole with hexamethylenediisocyanate and the reaction with tributyltinchloride have been studied. The facts of autocatalysis and synergistic effect of formed polyurethane have been observed. As found by means of IR-spectroscopy redistribution of hydrogen bonds in course of reaction occurs.
