

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 7

УДК 541.64:678.664

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭФИРОГЛИКОЛЕЙ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Р. А. Локтионова

В настоящее время механизм реакции образования уретанов и полиуретанов привлекает внимание многих исследователей. Несмотря на большое число работ в этой области до сих пор еще нет единой точки зрения на этот процесс. Действительно, реакцию образования уретанов катализируют самые разнообразные соединения как основного, так и кислотного характера, а также многие соединения металлов.

В настоящей работе была поставлена цель — выяснить механизм образования полиуретанов из диизоцианатов и эфирогликолей под действием оловоорганических катализаторов, как одних из наиболее активных. В качестве метода исследования был выбран спектральный. Следует отметить, что в последнее время спектральные методы широко применяются для исследования механизма образования уретанов. Висман, Ренд и Фриш применили ИК-спектроскопию для оценки реакционноспособности ряда полиолов на основе окиси пропилена в реакции с изоцианатами [1]. ИК-спектроскопия была применена также Энтелисом с сотр. [2] при изучении процессов комплексообразования оловоорганических катализаторов с метиловым спиртом в случае реакции метанола с различными изоцианатами. Авторы высказывают свою точку зрения на механизм образования уретана, которая заключается в том, что процесс протекает через стадию образования комплекса метанола с дигидроауринатом олова. Другие авторы предполагают, что реакция протекает через образование тройного комплекса, включающего спирт, изоцианат и катализатор [3, 4].

В настоящей работе выбрана система, которая приводит к образованию полиуретанов в присутствии оловоорганических катализаторов. Систематические исследования таких систем в литературе отсутствуют.

Спектральное исследование реакции диэтиленгликоля (ДЭГ) с гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) проводили в трех направлениях: 1) изучение водородных связей в эфирогликоле; 2) попытка установления процессов комплексообразования в реакционной системе; 3) исследование скорости реакции ДЭГ с ГМДИ в присутствии оловоорганических соединений.

Методика эксперимента

Исходные соединения: ДЭГ, ГМДИ очищали как описано в предыдущем сообщении [5]. Получение полиуретана проводили в реакторе в атмосфере сухого аргона. Концентрацию изоцианата и полиуретана определяли спектрально путем отбора проб из реактора и разбавлением соответствующим растворителем (хлорбензол, CCl_4 , хлороформ) до необходимой концентрации. В качестве катализаторов применили трибутилоловохлорид (ТБОХ) и дигидроауринат олова (ДБДЛО). Для сопоставления строения продуктов реакции был синтезирован модельный диуретан из ГМДИ и метанола по обычной методике [6]. Запись спектров производили на спектрофотометре UR-10.

Результаты и обсуждение

Известно, что эфирогликоли и изоцианаты, входящие в реакционную смесь, способны образовывать водородные связи. Эфирогликоли, по-видимому, могут образовывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи. Изоцианаты способны образовывать водородные связи с гликолями. Кроме того, в ходе реакции образуются уретановые группы, которые способны образовывать водородные связи как между собой, так и с другими компонентами реакции.

Следовательно, в ходе реакции мы должны наблюдать перераспределение водородных связей в реакционной системе. Кроме того, представляло интерес установить, какая гидроксильная группа в первую очередь принимает участие в реакции с изоцианатной группой, свободная или связанная водородной связью, и если связанная водородной связью, то какого характера эта водородная связь. Для того чтобы выявить эти взаимодействия, необходимо было изучить в первую очередь характер водородных связей в ДЭГ. На рис. 1 представлены спектры растворов ДЭГ в хлорбензоле и CCl_4 . В спектре раствора с концентрацией ДЭГ, равной 0,05 моль/л, наблюдается широкая полоса в области $3200-3500 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний межмолекулярно ассоциированных гидроксильных групп диолов [7]. Вместе с тем наблюдается узкая полоса в области 3590 см^{-1} , которая исчезает при разбавлении раствора.

Для того чтобы идентифицировать ИК-спектры ДЭГ необходимо иметь в виду, что в его растворах, помимо межмолекулярных водородных ассоциатов, могут существовать внутримолекулярные водородные связи. Согласно данным Куна [8] и Кругера [9], в растворах алифатических гликолей могут реализоваться следующие конформации, например для этиленгликоля

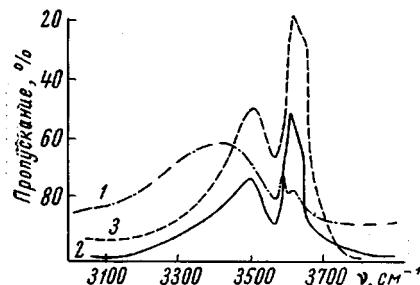
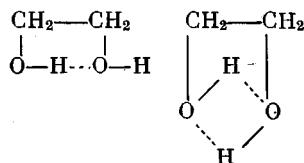
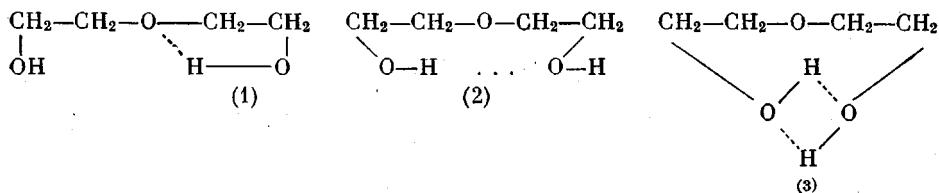


Рис. 1. Спектры раствора ДЭК в CCl_4 .
Концентрация (моль/л): 1 — 0,05, $d = 600 \text{ мк}$; 2 — 0,005, $d = 2 \text{ см}$; 3 — 0,0025, $d = 10 \text{ см}$

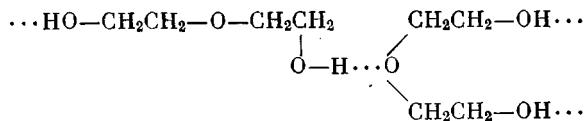


Аналогично этому мы предполагаем, что в растворах ДЭГ возможно существование следующих структур:



С целью изучения характера внутримолекулярной ассоциации мы исследовали разбавленные растворы ДЭГ в CCl_4 и смеси CCl_4 и хлорбензола. Концентрация раствора составляла 0,05, 0,005 и 0,0025 моль/л. Эти спектры представлены на рис. 1 (2 и 3). Как было отмечено выше и как видно из рисунка, в спектрах разбавленных растворов отсутствует полоса

поглощения в области 3590 см^{-1} и широкая полоса, отнесенная к межмолекулярным водородным связям. Полосу 3590 см^{-1} можно отнести к межмолекулярной водородной связи гидроксильной группы с эфирным кислородом



В спектре наблюдаются также две четкие полосы в областях 3500 и $3650-3610 \text{ см}^{-1}$.

По аналогии с работами Куна [7], где поглощение в области $3440-3480 \text{ см}^{-1}$ относят к внутримолекулярным водородным связям в триметилен- и тетраметиленгликолях, мы идентифицируем полосу при 3500 см^{-1} как ответственную за внутримолекулярные водородные связи, представленные структурами 2 и 3.

Полосу поглощения при 3615 см^{-1} , наблюданную только в эфирогликолях, можно отнести, по-видимому, к валентным колебаниям гидроксиль-

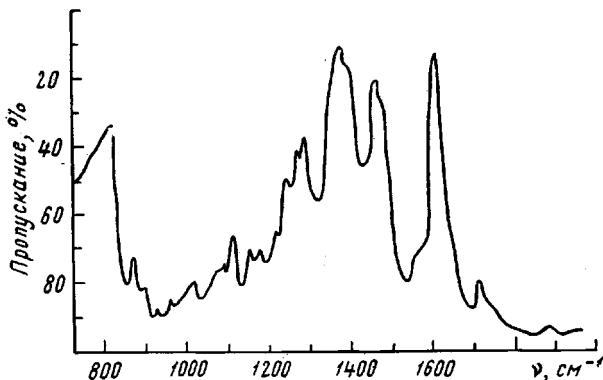


Рис. 2. ИК-спектр ДБДЛО

ной группы, связанной с эфирным кислородом. Подтверждением этому могут служить отнесения полос, предложенные в работе Кругера для этиленгликоля — 3614 и 3604 см^{-1} , где в результате внутримолекулярной ассоциации образуются аналогичные циклы [9], и отнесение к работе Куна для соединения $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

Наблюдаемые различные водородные связи в растворах ДЭГ будут, по-видимому, энергетически неравноценны, а это должно сказаться на кинетике реакции и энергии активации. Действительно, реакция ДЭГ и ГМДИ подчиняется уравнению второго порядка только в определенном интервале концентраций мономеров — $1-0,3 \text{ моль/л}$. В этих растворах, согласно данным ИК-спектроскопии, превалируют межмолекулярные ассоциаты гликоля. Высокое значение суммарной энергии активации процесса, равное $11,6 \text{ ккал/моль}$ [5] (для модельных реакций — $6,0 \text{ ккал/моль}$ [2]), связано, по-видимому, с необходимостью разрушения ассоциатов. При более низких концентрациях мономеров ($0,1$ и $0,05 \text{ моль/л}$) увеличивается доля внутримолекулярно ассоциированных молекул. В этой области концентраций реакция не подчиняется уравнению второго порядка. Результаты исследования реакции в этой области концентраций будут приведены в следующем сообщении.

Для того чтобы исследовать процессы взаимодействия катализатора с компонентами системы, были сняты ИК-спектры ТБОХ и ДБДЛО. Спектр

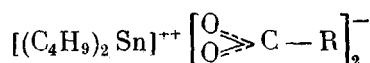
последнего представлен на рис. 2. В первую очередь мы проверили, не протекает ли в исследуемых условиях реакция гликоля с ТБОХ, характерная для неполнозамещенных галогенидов олова [10]. Был снят спектр смеси ТБОХ с избытком ДЭГ после термостатирования в течение 0,5 часа при 70°. В ИК-спектре отсутствовала полоса поглощения в области 400—420 см^{-1} , которую относят к колебаниям связи Sn—OR [11]. Следовательно, реакция алcoxилирования катализатора в исследуемых условиях не протекает.

При исследовании процессов комплексообразования мы смотрели, изменяются ли полосы поглощения, характерные для группы OH, N=C=O и C=O в результате взаимодействия мономера с катализатором. В спектре ДЭГ мы не наблюдали видимых изменений при смешении его раствора концентрации 0,005 моль/л с 0,05 моль/л ТБОХ. В ИК-спектре ГМДИ также не наблюдается изменений полосы поглощения NCO группы в области 2280 см^{-1} при смешении раствора ГМДИ концентрации 0,05 моль/л с избытком ТБОХ или ДБДЛО.

Однако во времени (за 2 часа) происходит уменьшение интенсивности этой полосы на 10 %. Это, по-видимому, связано с медленно протекающей при комнатной температуре реакцией исследуемых катализаторов с дизорцианатом. Протекание процессов гомополимеризации исключается, так как спектры были сняты при большом избытке катализатора.

Это позволяет предположить, что первичным актом при катализе реакции ДЭГ с ГМДИ дигидилдикарбонатом олва является взаимодействие оловоорганического соединения с изорцианатом.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектре ДБДЛО наблюдается поглощение карбонильной группы в области 1610 см^{-1} . Понижение частоты поглощения C=O группы по сравнению с обычным поглощением в сложных эфирах (1740 см^{-1}) связано, как установлено в работах [12, 13], с тем, что аналогичные соединения олова являются ионно-построенными. По-видимому, ДБДЛО является ионным соединением типа:



с выравниванием электронной плотности связи C—O в анионе. Следовательно, способность этого соединения образовывать водородные связи с гликолями уменьшается. Очевидно этим объясняется тот факт, что в ИК-спектрах растворов ДБДЛО в ДЭГ не наблюдается изменений в положении полос поглощения C=O и OH-групп, а заметно только небольшое возрастание интенсивности полос поглощения связанных OH-групп.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии показано, что в реакции образования полиуретанов принимают участие гидроксильные группы эфирогликолей, связанные водородными связями различного характера. Это оказывает существенное влияние на энергетику процесса. Методом ИК-спектроскопии установлено, что оловоорганические катализаторы (ДБДЛО и ТБОХ) не взаимодействуют с ДЭГ. При комнатной температуре наблюдается медленное взаимодействие ДБДЛО с ГМДИ.

Кинетика реакции ДЭГ с ГМДИ в присутствии ТБОХ и ДБДЛО была также исследована методом ИК-спектроскопии. За ходом реакции следили по изменениям, наблюдавшимся в ИК-спектрах проб, которые отбирали из реакционной смеси через определенные промежутки времени. Спектры записывали в областях 1600—1800 и 2000—2400 см^{-1} , где поглощают C=O и N=C=O-группы. Для каждой пробы рассчитывали величину K, характеризующую изменения концентрации N=C=O и C=O-групп во времени (K — отношение оптических плотностей максимумов поглощения полос, которые изменяются в ходе реакции, к оптическим плотностям тех полос спектра, которые не меняются).

На рис. 3 представлено изменение коэффициента K групп NCO при 2280 см^{-1} и C=O полиуретана при 1730 см^{-1} . Из рисунка видно, что ход кривых изменения концентраций изоцианата и полиуретана удовлетворительно согласуется. Этот факт, а также четкое карбонильное поглощение

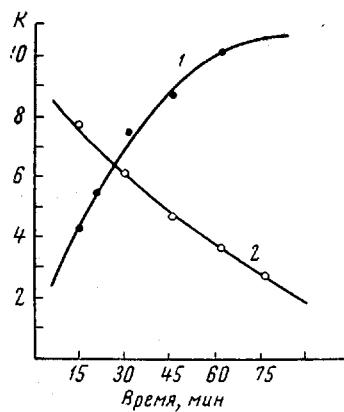


Рис. 3

Рис. 3. Реакция ДЭГ с ГМДИ. Концентрация 0,5 моль/л, NCO : OH = 1, растворитель — хлорбензол, катализатор — ДБДЛО
1 — зависимость $K_{\text{C=O}}$ и 2 — $K_{\text{N=C=O}}$ от времени

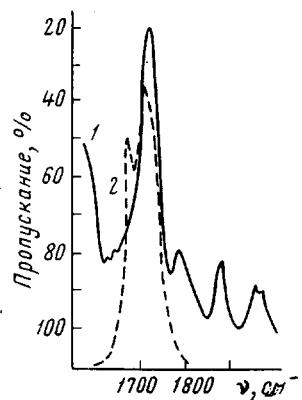


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектр полиуретана:

1 — раствор гетерогенный; 2 — раствор гомогенный

уретана при 1730 см^{-1} свидетельствуют о том, что в исследуемых условиях практически протекает только одна реакция образования полиуретана. Обращает на себя внимание факт расщепления в отдельных случаях полосы поглощения карбонильной группы полиуретана на две — при 1730 и 1690 см^{-1} (см. рис. 4 (2)). Следует отметить, что расщепление наблю-

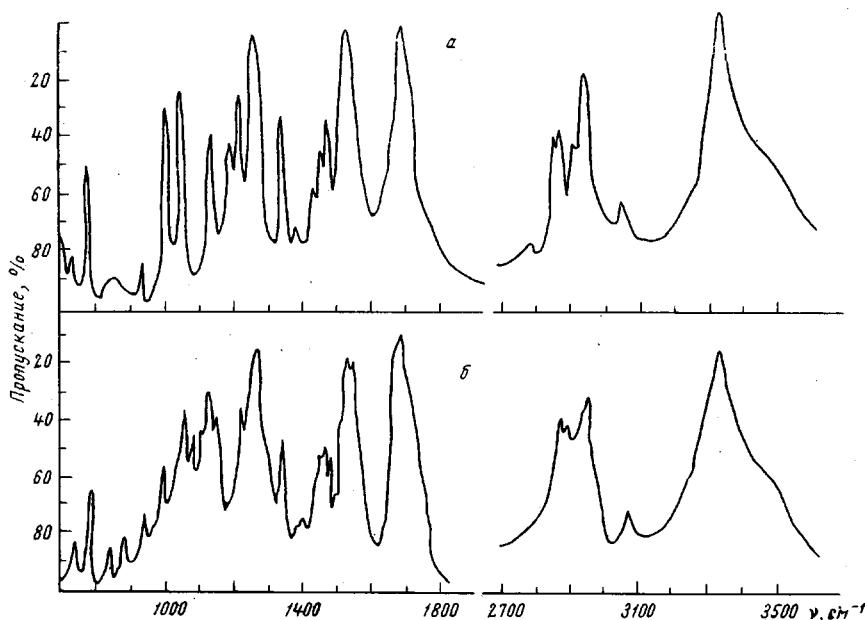


Рис. 5. ИК-спектры: а — диуретана на основе ГМДИ и метилового спирта; б — полиуретана из ГМДИ и ДЭГ

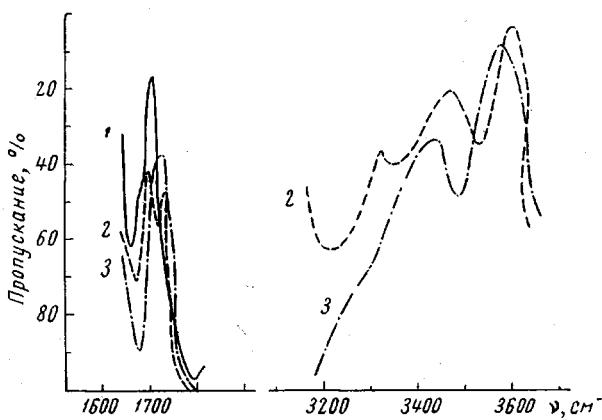


Рис. 6. ИК-спектр полиуретана: 1 — в крезоле; 2 — в смеси крезол — CCl_4 ; 3 — в смеси крезол — хлорформ

дается одновременно с выделением полиуретана в осадок. При исследовании кинетики в смеси растворителей (диоксан + хлорбензол) были сняты спектры гомогенных растворов проб при глубоких степенях превращения диизоцианата (до 60%) (см. рис. 4 (1)). В этом случае расщепления не наблюдается.

Четкое отнесение этих полос является чрезвычайно важным, так как в этой же области находится карбонильное поглощение в аллофанатных структурах [14]. Следовательно, правильное отнесение этих полос позволит судить о химической структуре полимера и, следовательно, о пути, по которому проходит реакция. Тот факт, что расщепление полосы наблюдается в том случае, когда полимер начинает осаждаться из раствора, позволяет высказать предположение, что расщепление обусловлено появлением в системе связанных $\text{C}=\text{O}$ -групп. Это предположение мы подтвердили следующими фактами. 1) В ИК-спектре исследуемых твердых полиуретанов и диуретана на основе ГМДИ и метилового спирта (рис. 5) наблюдается поглощение карбонильной группы уретана при 1690 cm^{-1} . В диуретане образование аллофаната исключается условиями его синтеза. 2) Для 2% -ного раствора полиуретана в *m*-крезоле наблюдается полоса поглощения при 1700 cm^{-1} . При разбавлении этого раствора хлороформом до концентрации 0,02% раствор остается гомогенным. Карбонильное поглощение при этом смещается до 1730 cm^{-1} , и в области спектра поглощения группы NH наблюдается только одна полоса свободной NH -группы при 3450 cm^{-1} (см. рис. 6 (3)). При разбавлении растворения полииуретана в крезоле четыреххлористым углеродом си (осадителем полииуретана CCl_4 для опалесцирующего раствора наблюдается расщепление карбонильного поглощения на две полосы: при 1690 и 1730 cm^{-1} и появление полосы поглощения связанных NH -групп (см. рис. 6 (2)). 3) Кроме того, нами были сняты спектры полииуретана, выпавшего в осадок в ходе реакции, и фильтрата, который далее упаривали. В спектре осадка, представленном на рис. 7, а, наблюдается только одна полоса $\text{C}=\text{O}$ поглощения при 1690 cm^{-1} . В спектре фильтрата (рис. 7, б) присутствует полоса при 1730 cm^{-1} , которая расщепляется на две по мере упаривания раствора (рис. 7, в). Таким

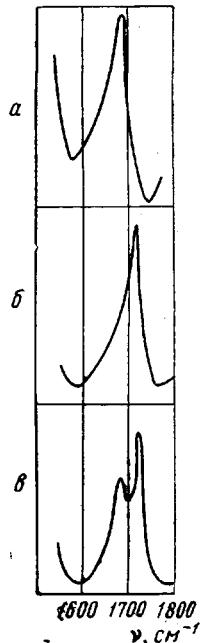


Рис. 7. Спектры фракций полииуретана: а — осадок; б — фильтрат; в — фильтрат после упаривания хлорбензола

образом, проведенное нами спектральное исследование реакции ДЭГ с ГМДИ, катализируемой оловоорганическими соединениями, позволило исключить побочные реакции и проследить за некоторыми изменениями в межмолекулярных взаимодействиях, происходящими в ходе реакции.

Выводы

1. На основании взаимодействия дибутилдилаурината олова (ДБДЛО) с диэтиленгликолем (ДЭГ) и гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) высказано предположение о том, что первичным актом катализа является взаимодействие ДБДЛО с изоцианатной группой.

2. Методом ИК-спектроскопии показано, что ДБДЛО является ионнопостроенным соединением, которое не образует водородных связей с гликолем и не вступает с ним в другие взаимодействия.

3. Показано, что реакция образования полиуретана из ГМДИ и ДЭГ в растворе, катализируемая трибутилоловохлоридом и дибутилдилауринатом олова, не сопровождается побочными реакциями (гомополимеризация диизоцианата и образование аллофанатных связей).

4. Установлено методом ИК-спектроскопии наличие различных типов водородных связей между компонентами системы, приводящей к образованию полиуретанов алифатического ряда. Показано, что в зависимости от концентрации реагирующих веществ меняется характер водородных связей, что, по-видимому, определяет кинетику процесса.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wissman, L. Rand, R. C. Frisch, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2971, 1964.
2. О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, Ю. Н. Чирков, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 7, 805, 1966.
3. G. Robins, J. Appl. Polymer Sci., 9, 821, 1965.
4. G. W. Britains, P. G. Gemeinhardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
5. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, Высокомолек. соед., А10, 859, 1968.
6. Общий практикум по органической химии, изд-во «Мир», 1965, стр. 415.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 137.
8. L. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2492, 1952.
9. P. G. Krueger, H. D. Mettee, J. Molec. Spectroscopy, 18, 131, 1965.
10. A. J. Bloodworth, H. G. Davies, J. Chem. Soc., 1965, 5238.
11. K. Yasuda, P. Okowara, J. Organ. Chem., 3, 79, 1965.
12. R. Okawaga, D. Webster, E. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3287, 1960.
13. Л. Н. Лейтес, Ю. П. Егоров, Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1977.
14. Л. И. Конусов, В. В. Жарков. Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966.

SPECTRAL STUDYING OF REACTION ETHEROGLYCOLS WITH DIISOCYANATE CATALYSED BY ORGANOTIN COMPOUNDS

T. E. Lipatova, L. A. Bakalo, R. A. Loktionova

Summary

System hexamethylenediisocyanate (HMDI), diethyleneglycole (DEG) and organotin catalysts has been studied by infrared spectroscopy. In dependence on reagents concentration character of hydrogen bonds in the system is changed. Hydrogen bonds are proposed to determine kinetics of the process. Tin dibutylaurinate (TDBL) is ionic compound not forming bonds with DEG but slowly reacting with HMDI at room temperature. This reaction is the single at catalysis with TDBL. Rising of polyurethanes in presence of organotin catalysts is not accompanied by side reaction e.g. forming of allophanate bonds.