

УДК 541.64:678.664

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА  
ЭЛАСТИЧНЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Ю. В. Александрова, Ю. В. Шариков, О. Г. Тараканов

В процессе синтеза пенополиуретанов (ППУ) идут в основном две конкурирующие реакции диизоцианата: с водой и гидроксильными группами полиэфиров [1]. Реакция с полиэфиром приводит к образованию полимера, трехмерная структура которого обусловливает основные физико-механические свойства пеноматериала. При реакции с водой образуется углекислый газ, за счет которого вспенивается реакционная масса. Образующиеся за счет реакции диизоцианат — вода мочевинные группы входят в полимерную цепь, способствуя увеличению прочности конечного материала. От соотношения скоростей этих реакций во многом зависит качество полимера, структура пены, ее объемный вес, наличие усадки, трещин и пр.

Ранее было показано [2, 3], что такие параметры процесса синтеза ППУ, как скорости газо- и тепловыделения, могут служить в качестве сравнительных критерий для оценки скорости вспенивания.

Цель данной работы — переход от кинетических параметров, характеризующих процесс синтеза ППУ в целом, к нахождению кинетических коэффициентов (энергии активации, предэкспоненциальных множителей) отдельных химических реакций этого процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Кинетику процесса синтеза ППУ изучали с помощью прибора, позволяющего осуществлять непрерывный контроль за процессами газо- и тепловыделения в системе [4]. Погрешность определения параметров составляла  $\pm 15$  отн. %.

Некоторые необходимые опыты на модельных системах проводили в диатермическом калориметре [5]. Точность метода составляла 7—10 отн. %.

Определение количества NCO-групп в ППУ осуществляли обычным методом [6], контролем реагентом служил 0,5 н. раствор диизтиламина в диметилформамиде.

Исследования и выводы данной работы относятся к синтезу эластичных ППУ на основе простых полиэфиров (олигомеров окиси пропилена). Характеристики веществ, использованных в работе, и их подготовка подробно описаны в [2, 3, 5].

Экспериментальная кривая  $\Delta T = f(\tau)$  является результатом совместного протекания обеих реакций: полиол — диизоцианат (I) и вода — диизоцианат (II). Кривая  $V_{CO_2} = f'(\tau)$  описывает реакцию  $H_2O - RNCO$  согласно суммарному уравнению [2, 3]:



Специальными исследованиями [7] было показано, что в условиях синтеза ППУ эта кривая дает надежную информацию относительно кинетики реакции  $H_2O - RNCO$  в системе.

Известно, что мочевина способна реагировать с диизоцианатами [1], и эта реакция могла бы внести значительные трудности в математическую

Таблица 1

Проверка аддитивности скоростей процессов  $\text{ROH} - \text{RNCO}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{RNCO}$   
при их совместном протекании  
(Среда — диоксан)

Реагент	Концентрация «активного водорода», моль/л	Концентрация, моль/л		Начальные скопости, град/мин	Примечание
		NCO-группы	катализатора		
$\text{H}_2\text{O}$	2,0	2,0	—	0,95	$T_0 = 35,0 \pm 0,1^\circ$
<i>n</i> -Бутанол	2,0	2,0	—	0,92	2,4-толуилен-
$\text{H}_2\text{O} + n\text{-бутанол}$	$2,0 + 2,0$	2,0	—	8,35	диизоцианат (ТДИ)
$\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,6	Триэтил- амин	5,2	$T_0 = 26,0 \pm 0,1^\circ$ ТДИ
<i>n</i> -Бутанол	1,6	1,6	(ТЭА) — 0,02		
$\text{H}_2\text{O} + n\text{-бутанол}$	$0,8 + 1,6$	1,6	То же	19,15	
			» »	22,18	
<i>n</i> -Бутанол	0,33	2,0	ДАБЦО — $6 \cdot 10^{-3}$	0,77	$T_0 = 26,0 \pm 0,1^\circ$ 2,4 ТДИ — 80%
			Октоат олова (ОО) — $0,2 \cdot 10^{-3}$		2,6 ТДИ — 20% (Т-80)
$\text{H}_2\text{O}$	0,66	2,0	То же	0,24	
<i>n</i> -Бутанол + $\text{H}_2\text{O}$	$0,33 + 0,66$	2,0	» »	0,91	

обработку результатов. Однако в присутствии катализаторов синтеза ППУ — диазабициклооктана (ДАБЦО) и оловоорганических соединений — скорость образования биуретовых группировок значительно ниже скорости реакции  $\text{H}_2\text{O} - \text{RNCO}$  [8]. Кроме того, «рабочая» часть экспериментальных кривых ограничивалась 50—60% степени конверсии диизоцианата (что было показано расчетами и подтверждено химическим анализом). Следовательно, в этих условиях вторичные реакции не могут внести существенного вклада в кинетический баланс процесса.

Была проверена возможность взаимного влияния процессов  $\text{ROH} - \text{RNCO}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{RNCO}$  при их совместном протекании на скорость реакции. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что если в отсутствие катализаторов наблюдается своеобразный синергизм обоих процессов, то в присутствии катализаторов это явление не имеет места, параметры процессов независимы, и их скорости суммируются.

Большое влияние на скорость реакций может оказывать состояние (гомогенность) системы диизоцианат — полиэфир — вода. Относительно системы полиоксипропиленполиол — диизоцианат существуют данные, доказывающие ее гомогенность [9]. Относительно системы  $\text{H}_2\text{O}$  — полиоксипропиленполиол известно [10], что те количества воды, которые обычно применяются при всепенивании, достаточно хорошо растворимы в полиэфире уже при комнатной температуре. Были проведены опыты по всепениванию системы полиоксипропиленполиол (ППТ) —  $\text{H}_2\text{O}$  — Т-80 двумя способами:

Таблица 2

Влияние способа подачи  $\text{H}_2\text{O}$  в полиуретановую систему на параметры процесса всепенивания

Способ подачи $\text{H}_2\text{O}$	Максимальная скорость тепловыделения, град/мин	Максимальная скорость газовыделения, л/мин	Максимальная температура, $^\circ\text{C}$
Обычный	66,0	0,57	83,0
То же	—	0,59	—
В виде раствора в ППТ	65,0 56,7 65,0	0,55 — 0,55	84,0 84,0 84,0

обычным, т. е. с подачей  $\text{H}_2\text{O}$  в полиэфир за 15 сек. до начала реакции, и с применением заранее приготовленного раствора  $\text{H}_2\text{O}$  в полиэфире. Кинетические параметры процессов в обоих случаях оказались идентичными (табл. 2).

Экспериментальная проверка показала независимость кинетических параметров процессов от количества во вспенивающейся системе поверхности-активного компонента SI, представляющего собой блок-сополимер

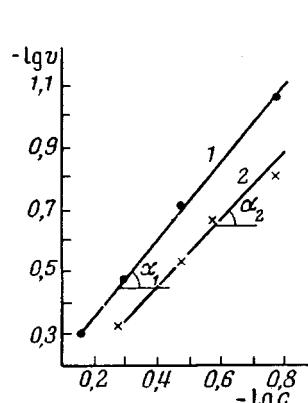


Рис. 1

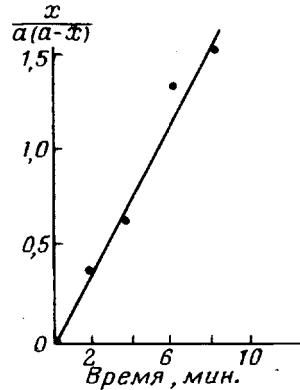


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости реакции ( $v$ ) от концентрации реагента ( $c$ ) в логарифмических координатах для реакции  $\text{H}_2\text{O} - \text{T}-80$  (растворитель диоксан) в присутствии ДАБЦО и октоата олова при  $26 \pm 0,1^\circ$  в избытке  $\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{T}-80$  (2).  $[\text{ДАБЦО}] = 0,01$ ;  $[\text{ОО}] = 0,004 \text{ моль/л}$ ;  $n_1 = 1$ ;  $n_2 = 1,23$

Рис. 2. Зависимость концентрации от времени в координатах второго порядка для реакции  $\text{H}_2\text{O} - \text{T}-80$  в диоксане;  $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{T}-80] = 0,334 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{ДАБЦО}] = 0,0025 \text{ моль/л}$

полидиметилсилоксана и полиэтиленоксида. Все эти данные свидетельствуют о гомогенном характере протекания процесса.

Для составления кинетических уравнений необходимо знание порядков реакций, протекающих при вспенивании. Определение порядка реакции  $\text{H}_2\text{O} - \text{RNCO}$  показало, что  $\sim$  до 50% конверсии эта реакция в присутствии активных катализаторов подчиняется второму порядку. Порядок

Таблица 3

Определение величины теплового эффекта реакций

Условия реакции (концентрация, моль/л)	Вес бумаги под кривой, г	Теплота $Q$ , ккал	Тепловой эффект $\Delta H$ , ккал/моль	$E$ , ккал/моль	$E^2$	$\sigma$ , ккал/ моль
$\text{H}_2\text{O} - \text{T}-80$						
$\text{H}_2\text{O} = 2$	0,5911	242,0	40,2	+1,9	3,61	
$\text{T}-80 = 0,2$	0,5438	222,0	37,1	-1,2	1,44	
$\text{ДАБЦО} = 0,03$	0,5344	220,0	36,7	-1,6	2,56	1,74
$\text{ОО} = 0,02$	0,5566	238,0	39,5	+1,2	1,44	
Диоксан	0,5514	229,0	38,0	-0,3	0,09	
	0,5428	222,0	37,0	-1,3	1,69	
$\Delta H_{cp} = 38,3 \pm 1,74 \text{ ккал/моль}$						
$\text{ППТ} - \text{T}-80$						
$\text{ОНпнт} = 1$	0,6606	335,0	41,9	-0,6	0,36	
$\text{T}-80 = 0,027$	0,6995	350,0	43,6	+1,1	1,21	
	0,6742	337,0	42,1	-0,4	0,16	
$\text{ОО} = 0,009$	0,6756	340,0	42,5	0	0	0,76
$\Delta H_{cp} = 42,5 \pm 0,76 \text{ ккал/моль}$						

реакции определялся по каждому из реагентов в присутствии избытка второго (рис. 1), а также при эквимолекулярном их соотношении (рис. 2). Прямолинейная зависимость на рис. 2 свидетельствует о подчинении реакции уравнению второго порядка. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [11].

Результаты, полученные нами на системе ППТ ( $M = 3000$ ) Т-80 в присутствии катализаторов вспенивания (рис. 3), также свидетельствуют о втором порядке реакции. Второй порядок реакции ROH — RNCO в присутствии активных катализаторов подтверждает данные работ [12, 13].

Определение величин тепловых эффектов реакции  $\text{H}_2\text{O} - \text{T}-80$  и ППТ — Т-80, необходимых для дальнейших расчетов, проводили по принятой методике [5]. Кривую тепловыделения записывали до момента, когда  $\Delta T_{\text{кон}}$  становилась равной  $\Delta T_{\text{нач}}$  ( $\text{NCO}(\%) = 0$ ), проверка производилась химическим методом. Результаты представлены в табл. 3.

Полученные результаты позволили перейти к составлению кинетических уравнений, описывающих процесс (~ до 50—60% конверсии).

Из уравнений химических реакций при образовании ППУ на основании закона действующих масс с учетом определенного порядка реакций по отдельным компонентам можно составить следующие дифференциальные уравнения для описания кинетики реакций в адиабатических условиях:

$$\frac{dx}{d\tau} = A_1 e^{-E_1/RT} (a - 2x)(100 - 2x - y) \quad (1)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = A_2 e^{-E_2/RT} (b - y)(100 - 2x - y) \quad (2)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = Q_1 \frac{dx}{d\tau} + Q_2 \frac{dy}{d\tau} \quad (3)$$

при

$$\tau = 0, \quad x = y = 0, \quad T = T_0, \quad (4)$$

где  $x$  — степень превращения изоцианата в  $\text{CO}_2$ , %;  $y$  — степень превращения изоцианата в уретан, %.

$a = \frac{2n_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot 100}{n_{\text{NCO}}^0}$  — отношение мольной концентрации воды к мольной кон-

центрации изоцианата в исходной смеси, %;  $b = \frac{n_{\text{OH}}^0 \cdot 100}{n_{\text{NCO}}^0}$  — отношение мольной концентрации гидроксильных групп к мольной концентрации

изоцианата в исходной смеси, %;  $Q_1 = \frac{\Delta H_1 \cdot n_{\text{NCO}}^0}{C \cdot 100}$  и  $Q_2 = \frac{\Delta H_2 \cdot n_{\text{NCO}}^0}{C \cdot 100}$  — величина адиабатического разогрева соответствующей реакции, градусы;

$\Delta H_1$  — тепловой эффект реакции воды с изоцианатом, ккал/моль;  $\Delta H_2$  — тепловой эффект реакции гидроксильной группы с изоцианатом, ккал/моль;  $C$  — суммарная теплоемкость системы, ккал/град;  $A_1$  и  $A_2$  — предэкспоненциальные множители реакций I и II;  $E_1$  и  $E_2$  — энергия активаций реакций I и II, ккал/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, ккал/моль·град;  $T$  — температура в зоне реакции, °К.

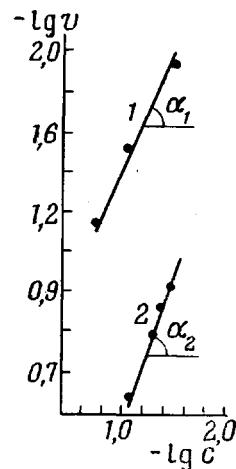


Рис. 3. Зависимость скорости реакции ( $v$ ) от концентрации реагента ( $c$ ) в логарифмических координатах для реакции ППТ — Т-80 в присутствии катализаторов ДАБЦО и октоата олова при  $26,0 \pm 0,1^\circ$ ; в избытке ППТ (1) и Т-80 (2) [ $\text{ДАБЦО}] = 0,03$ ;  $[\text{OO}] = 0,017$  моль/л;  $n_1 = 0,95$ ;  $n_2 = 0,87$

Располагая экспериментально определенными  $T(\tau)$  и  $x(\tau)$  из системы (1) – (3), можно выразить  $y(\tau)$  через  $x(\tau)$  и  $T(\tau)$ . Для этого уравнения (3) можно записать в виде:

$$dT = Q_1 dx + Q_2 dy \quad (3')$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от  $x$ ,  $y$ ,  $T$  при  $\tau = 0$  до  $x$ ,  $y$ ,  $T$  при некотором  $\tau \neq 0$  с учетом начальных условий (4) дает соотношение:

$$T - T_0 = Q_1 x + Q_2 y$$

Откуда можно  $y$  выразить в виде:

$$y = \frac{(T - T_0) \cdot Q_1 x}{Q_2} \quad (5)$$

Кинетические уравнения (1) – (3) представляют собой сложную систему нелинейных уравнений, решение которой нельзя представить в виде элементарных функций. Следовательно, мы не можем получить для расчета констант скоростей реакций уравнение, позволяющее выра-

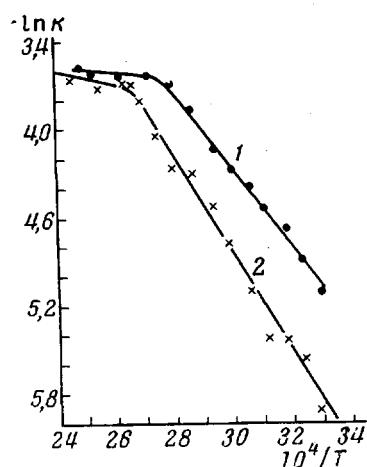


Рис. 4

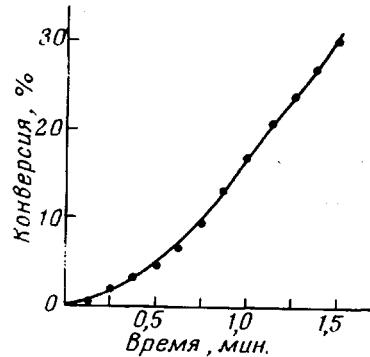


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  в реальном процессе синтеза ППУ: 1 –  $\text{H}_2\text{O} - \text{T}-80$ ; 2 – ППТ –  $\text{T}-80$ ;  $[\text{ДАБЦО}] = 0,0152$ ;  $[\text{OO}] = 0,0067$  моль/л

Рис. 5. Конверсия NCO-групп во времени в процессе синтеза эластичного ППУ (расчетная кривая)

зить константы скорости через время и соответствующие значения температур и степеней превращений. Однако из системы (1) – (3) видно, что константы скоростей в каждый момент времени можно рассчитать, если известны значения производных  $dx/dt$  и  $dy/dt$ .

$$k_1 = \frac{dx/dt}{(a - 2x)(100 - 2x - y)} \quad (6)$$

$$k_2 = \frac{dy/dt}{(b - y)(100 - 2x - y)} \quad (7)$$

Причем значение  $y$  может быть выражено через  $x$  и  $T$  с помощью уравнения (5). Так как экспериментальные данные по газовыделению ( $x$ ) и тепловыделению ( $T$ ) получаются в виде непрерывных кривых, значения производных, необходимых для вычисления констант скоростей по уравнениям (6) и (7), могут быть определены с достаточной степенью точности. Для нахождения производных был использован метод численного дифференцирования с использованием значений функций ( $x$  или  $T$ ) в

пяти точках [14], при этом:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{\frac{dT}{d\tau} - Q_1 \frac{dx}{d\tau}}{Q_2} \quad (8)$$

Далее, используя уравнение Аррениуса в форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT},$$

по найденным значениям констант  $k_1$  и  $k_2$  по методу наименьших квадратов рассчитывали величины  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\ln A_1$  и  $\ln A_2$ . Все расчеты выполнялись на электронно-цифровой вычислительной машине Раздан-2 \*.

На рис. 4 представлены характерные зависимости констант скоростей реакции ППТ и  $H_2O$  с изоцианатом от температуры в координатах  $\ln k - 1/T$ . Видно, что зависимость  $\ln k$  от температуры подчиняется уравнению Аррениуса только до определенной глубины прохождения реакции (равной, согласно расчету  $\sim 50\%$  конверсии изоцианата), после чего наклон прямой ( $\ln k - 1/T$ ) меняется, указывая на значительное уменьшение  $E_{акт}$ . По-видимому, это явление связано с тем, что при более глубоких степенях превращения сильно возрастает вязкость реакционной смеси в результате роста молекулярного веса полимера и гелеобразования, связанного с формированием трехмерной структуры. В этих условиях характер реакций, очевидно, меняется, и значительную роль начинают играть процессы диффузии.

Следует отметить, что полученные таким образом величины  $E_{акт}$  и констант скоростей нужно расценивать не как истинные, а как эффективные,

Таблица 4

Сравнение расчетных и опытных величин конверсии NCO-групп

Время, мин.	Конверсия NCO-групп		Отклонение расчета от опытных данных, %
	расчет	опыт	
0,5	5,0	4,47	10,6
1,25	23,5	22,90	5,9

Таблица 5

Кинетические коэффициенты реакций  $H_2O - T-80$  и ППТ - T-80 в процессе синтеза эластичных ППУ  
([ $H_2O$ ] = 1,52; [ $OH$ ]<sub>ППТ</sub> = 0,682 и [ $T-80$ ] = 2,02 моль/л)

Реагент	Катализатор (концентрация, моль/л)	$E_{акт}$ , ккал/моль	$lg A^*$	Реагент	Катализатор (концентрация, моль/л)	$E_{акт}$ , ккал/моль	$lg A^*$
$H_2O$	ОО - 0,0067	13,5	8,25	ППТ	ОО - 0,0067 +	8,0	4,87
ППТ	То же	14,8	9,40	$H_2O$	+ ДАБЦО - 0,0152	5,5	3,20
$H_2O$	ОО - 0,0067 + + ДАБЦО - 0,0152	5,5	3,28	ППТ	ДАБЦО - 0,0152	6,9	3,43
					То же		

\* А выражен в л/экв·мин.

так как реакции протекают в полимере, играющем роль растворителя, вязкость и химический состав которого меняются во времени. Кроме того, меняется активность NCO-групп при переходе от свободного изоцианата к уретанизоцианату.

В исходном диизоцианате NCO-группы также неравноценны, и хотя мы ограничиваемся рассмотрением половинной конверсии изоцианата, этот факт также мог иметь некоторое значение. Расчетные данные подвергались экспериментальной проверке. На рис. 5 представлена кривая конвер-

\* Расчеты были выполнены М. И. Федотовой.

ции RNCO во времени, построенная на основе экспериментальной кривой  $x(\tau)$  и расчетной кривой  $y(\tau)$ . Методом химического анализа определяли процент конверсии NCO-групп в системе в разные моменты времени. Сопоставление расчетных и экспериментальных величин дало удовлетворительное соответствие (табл. 4).

В табл. 5 приведены величины  $E_{акт}$  и  $\lg A$  реакций  $H_2O$  — Т-80 и ППТ — Т-80 в процессе синтеза некоторых марок эластичных ППУ, полученные вышеописанным методом.

### Выводы

1. Проведены кинетические исследования, на основании которых получены дифференциальные уравнения, описывающие скорость реакций  $H_2O$  — толуилендиизоцианат и полиоксипропиленполиол — толуилендиизоцианат протекающих при синтезе эластичных пенополиуретанов в адиабатических условиях.
2. Предложен метод расчета кинетических коэффициентов (энергий активации и предэкспоненциальных множителей) по кривым газо- и тепловыделения.
3. На электронно-вычислительной машине Раздан-2 определены значения кинетических коэффициентов для основных реакций синтеза эластичных пенополиуретанов.

Владимирский научно-исследовательский институт  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
11 X 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Саундерс, К. Фрип, Химия полиуретанов, Госхимиздат, 1968.
2. Ю. В. Александрова, Ф. А. Крючков, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1968, № 8, 30.
3. Ю. В. Александрова, Ф. А. Крючков, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1968, № 10, 26.
4. Ю. В. Александрова, В. О. Черноусов, Р. А. Потехин, Ф. А. Крючков, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1968, № 7, 35.
5. Ю. В. Александрова, О. Г. Тараканов. Сб. Синтез и физико-химия полиполиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, 80.
6. Н. Е. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
7. Ю. В. Александрова, Ф. А. Крючков, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б9, 862, 1967.
8. M. Buist, R. Hurd, A. Lowe, Chem. and Ind., 1960, № 49, 98.
9. Е. А. Петров, Диссертация, 1968.
10. A. Lowe et al., J. Cellular, Plast., 1, 121, 1965.
11. A. Farcas, K. Y. Flynn, J. Amer. Chem. Soc., 82, 642, 1960.
12. J. Baker, J. Holdsworth, J. Chem. Soc., 1947, 713.
13. S. Roussin, Ind. Plast. Mod., 1961, № 1, 13.
14. Н. Н. Лодзинский, А. Т. Макушин, В. Я. Розенберг, Справочник программиста, изд-во «Судостроение», 1960, т. 1.

---

### REACTION KINETICS IN COURSE OF SYNTHESIS OF ELASTIC FOAM POLYURETHANES

*Yu. V. Alexandrova, Yu. V. Sharikov, O. G. Tarakanov*

#### Summary

Basing on the kinetic studies system of differential equations describing the main reactions in course of synthesis of elastic foam polyurethanes under adiabatic conditions have been derived. Method of solving the system by means of computer calculations has been proposed. Using the curves of heat and gas evolution activation energies and preexponent factors for the reactions  $H_2O$ -toluilenediisocyanate and polyoxipropylene-triol-toluilenediisocyanate have been determined with the accuracy  $\pm 15\%$  rel.