

УДК 541.64:678.66

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИУРЕТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИБУТИЛДИТИОДОДЕКАНАТА  
ОЛОВА*Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, С. С. Ищенко*

Оловоорганические соединения являются наиболее активными катализаторами при синтезе полиуретанов [1]. Вопросу исследования механизма их действия посвящены работы [2—5].

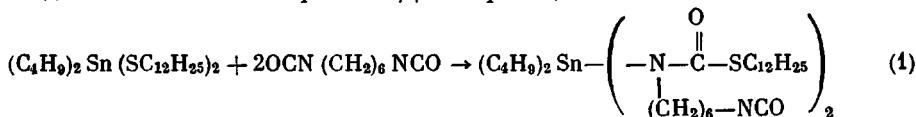
О механизме реакции образования уретанов при участии оловоорганических соединений высказаны противоречивые мнения [6, 7]. Одна группа авторов предполагает и подтверждает специальными исследованиями механизм реакции, включающий быстрое равновесное образование комплекса катализатора с одним реагентом и медленное бимолекулярное взаимодействие этого комплекса со вторым реагентом [5, 6].

Брайтен, Гемейнхард [8], Смис [9] и Робинс [10] предлагают механизм катализа реакции через тройной комплекс. Другая точка зрения на механизм реакции, катализируемой оловоорганическими соединениями, высказана в [7].

В связи с разнообразием взглядов на механизм катализа оловоорганическими соединениями дальнейшая работа в этом направлении представляет большой интерес.

Настоящее сообщение посвящено исследованию реакции образования полиуретанов из диэтиленгликоля (ДЭГ) и гексаметилендизоцианата (ГМДИ) в присутствии дибутилдитиододеканата олова (ДБДТДО) —  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ .

Выбор такого катализатора обусловлен его высокой каталитической активностью, близкой к активности исследованного ранее дибутилдилаурината олова (ДБДЛО) [11]. Исследуемое соединение олова отличается от ДБДЛО по химическому строению; в ДБДТДО отсутствует карбонильная группа, и это позволяет решить вопрос о том, происходит ли химическое взаимодействие катализатора с ГМДИ по реакции



## Экспериментальная часть

**Исходные соединения** (хлорбензол, ГМДИ, ДЭГ) подвергали очистке, как описано в [12].

Реакцию проводили в реакторе (объем 20—50 мл), в ампулах и дилатометрах. Дилатометры заполняли на вакуумной установке при остаточном давлении  $\sim 10^{-3}$  мм. После заполнения дилатометр помещали в ультратермостат, в котором температуру регулировали с точностью  $\pm 0,02^\circ$ . Температуру в реакторе регулировали с той же точностью. Положение мениска в капилляре определяли с помощью катетометра КМ-6. После проведения реакции дилатометр вскрывали и содержимое его выливали в мерную колбу с титрованным раствором дибутиламина (ДБА). Количество прореагированного дизоцианата определяли титрованием смеси 0,1 н. HCl в присутствии бромфенолового синего по формуле

$$Q = \frac{A - 0,0005(CN_1 - BN_2)}{A} \cdot 100,$$

где  $A$  — количество ГМДИ, г-моль,  $B$  — количество HCl, которое необходимо для титрования всего раствора, мл,  $N_1$  — нормальность ДБА, моль/л,  $C$  — количество ДБА, помещенное в мерную колбу, мл,  $N_2$  — нормальность HCl, моль/л.

### Результаты и обсуждение

Известно, что оловоорганические соединения типа  $R_2Sn(OR)_2$  при взаимодействии с изоцианатами легко образуют N-карбаматы [7]. Мы в первую очередь поставили своей целью изучение возможности протекания аналогичной реакции в исследуемых нами условиях. Для идентификации продукта реакции использован метод ИК-спектроскопии. В исходных соединениях (ДБДТДО и ГМДИ) группа  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$  отсутствует и, следовательно, отсутствует ее поглощение в области  $1700-1600\text{ см}^{-1}$ . В карбамате олова наблюдается интенсивное поглощение в области  $1700-1690\text{ см}^{-1}$ , кото-

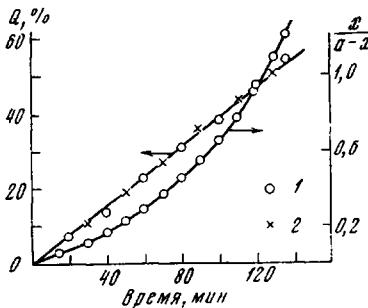


Рис. 1

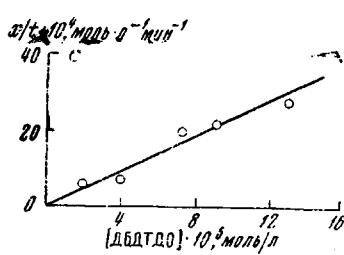
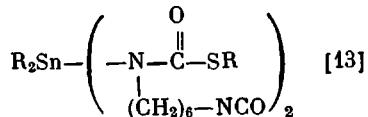


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости реакции от порядка предварительного смешивания катализатора с реагентами и анаморфоза этой кинетической кривой. Концентрации мономеров 0,2; катализатора  $-4 \cdot 10^{-5}$  моль/л; NCO : OH = 1; 1 — ГМДИ + катализатор, 2 — ДЭГ + катализатор.  $Q$  — степень завершенности реакции

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации ДБДТДО

рое можно отнести к основному поглощению карбонильной группы в структуре



Нами были сняты спектры эквимолекулярной смеси ДБДТДО и ГМДИ в момент приготовления и после 5 час. термостатирования при  $50^\circ$ . Однако существенных изменений в спектре мы не наблюдали. Следовательно, исследуемый катализатор не образует карбамата с ГМДИ.

В работе [12] по исследованию реакции образования полиуретанов из ГМДИ и ДЭГ при участии трибутилоловохлорида было установлено, что эта реакция в данных условиях не может быть описана уравнением второго порядка, выведенным в предположении о протекании реакции через комплекс катализатора с одним реагентом. Для системы ГМДИ, ДЭГ и ДБДТДО в хлорбензоле также не наблюдается зависимости скорости реакции от порядка предварительного смешивания катализатора с каждым из мономеров.

Как видно из рис. 1, зависимость  $Q$  от продолжительности реакции при любой последовательности в приготовлении реакционной смеси представляет прямую линию до больших глубин превращения. При расчете константы скорости в предположении о втором порядке реакции было показано, что она не остается постоянной во времени (рис. 1). Если учесть, что скорость реакции ГМДИ с ДЭГ в присутствии оловоорганических соеди-

нений увеличивается на несколько порядков по сравнению с некатализитическим процессом и при этом не происходит образования карбамата, то можно предположить, что ответственными за катализ являются промежуточные комплексы оловоорганических соединений с ГМДИ и ДЭГ. Тогда наблюдаемые экспериментальные результаты можно объяснить, приняв следующие допущения: 1) катализатор образует комплекс как с ДЭГ, так и с ГМДИ; 2) катализитически активным является комплекс катализатора с одним из реагентов, но после предварительного смешивания катализатора со вторым реагентом быстро протекает процесс перекомплексования; 3) катализитически активным является тройной комплекс ГМДИ — катализатор — ДЭГ.

Наши попытки идентификации предполагаемых комплексов методом ИК-спектроскопии не привели к положительным результатам так же, как и при специальном изучении процессов комплексообразования в аналогичных системах [2].

В работе по исследованию процесса образования полиуретанов из ГМДИ и ДЭГ при участии небольших количеств катализатора ДБДЛО было показано, что реакция протекает в координационной сфере катализатора и подчиняется уравнению нулевого порядка по реагирующим веществам [11].

Предложена следующая схема реакции:



Стадией, определяющей скорость реакции, является взаимодействие изоцианатной группы с гидроксильной в сфере координации тройного комплекса

$$\frac{dAB}{dt} = k_3 [A Sn^{IV}B] \quad (4)$$

Если скорость образования тройного комплекса намного больше скорости его расходования в реакции (3), то его концентрацию можно выразить как равновесную

$$K_p = \frac{[A Sn^{IV}B]}{[A][B][Sn^{IV}]} \quad (5)$$

или для случая, когда  $[A]_0$  и  $[B]_0 \gg [Sn^{IV}]_0$

$$[A Sn^{IV}B] = \frac{K_p [A]_0 [B]_0 [Sn^{IV}]_0}{1 + K_p [A]_0 [B]_0}, \quad (6)$$

Таблица 1  
Реакция ГМДИ с ДЭГ  
(Хлорбензол, 50°, концентрация мономеров 0,2 мол/л)

| $[DBDTDO] = 2,09 \cdot 10^{-5}$ моль/л |      |           |                      | $[DBDTDO] = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л |      |           |                      |
|--|------|-----------|----------------------|-------------------------------------|------|-----------|----------------------|
| время, мин.                            | Q, % | x, моль/л | k, сек <sup>-1</sup> | время, мин.                         | Q, % | x, моль/л | k, сек <sup>-1</sup> |
| 15                                     | 4,0  | 0,0084    | 27,0                 | 10                                  | 8,5  | 0,0176    | 24,2                 |
| 30                                     | 7,0  | 0,0147    | 23,4                 | 20                                  | 17,5 | 0,0364    | 25,0                 |
| 60                                     | 16,5 | 0,0346    | 27,6                 | 30                                  | 26,0 | 0,0540    | 24,8                 |
| 90                                     | 25,0 | 0,0525    | 27,9                 | 40                                  | 35,0 | 0,0727    | 25,0                 |
| 120                                    | 33,0 | 0,0692    | 27,6                 | 50,0                                | 43,5 | 0,0904    | 24,8                 |
| 150                                    | 42,0 | 0,0881    | 28,1                 | 60                                  | 52,5 | 0,109     | 25,0                 |
| 180                                    | 50,0 | 0,105     | 27,9                 | 70                                  | 61,5 | 0,128     | 25,1                 |

тогда для скорости реакции можно написать

$$\frac{dA\bar{B}}{d\tau} = \frac{k_3 K_p [A]_0 [B]_0 [Sn^{IV}]_0}{1 + K_p [A]_0 [B]_0} \quad (7)$$

При  $K_p [A]_0 [B]_0 \gg 1$  получаем

$$\frac{dA\bar{B}}{d\tau} = k_3 [Sn^{IV}]_0 \quad (8)$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора, и порядок ее по реагентам равен нулю ( $k_3$  — эффективная константа скорости катализируемой реакции). Полученные экспериментальные данные для реакции ГМДИ с ДЭГ при участии ДБДТДО в исследуемых условиях описываются выведенным уравнением (8). Рассчитанная из соотношения (8) константа в большинстве случаев остается постоянной до больших глубин превращения мономеров.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные типичных опытов.

Для реакции ГМДИ с ДЭГ изучена зависимость скорости реакции от концентрации катализатора (рис. 2). Концентрацию катализатора меняли в пределах от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Скорость реакции рассчитывали при 50%-ном превращении. Наблюдается пропорциональная зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

С целью расчета энергии и энтропии активации проведена серия опытов при 30, 50 и 60°. На рис. 3 представлена зависимость константы скорости  $k_3$  от температуры в координатах Аррениуса. Из зависимости константы скорости реакции от температуры рассчитаны кажущаяся энергия и энтропия активации исследуемой реакции.

|                             |            |                      |                |
|-----------------------------|------------|----------------------|----------------|
| Реакция ДЭГ + ГМДИ          | спонтанная | катализ полиуретаном | катализ ДБДТДО |
| $E, \text{ ккал/моль}$      | 16,3       | 23,5                 | 15,8           |
| $S^\ddagger, \text{ э.ед.}$ | -33,3      | -9,9                 | -2,74          |

При сопоставлении значения энергии и энтропии активации реакции ГМДИ с ДЭГ (спонтанной, катализируемой полиуретаном и ДБДТДО) обращает на себя внимание то обстоятельство, что катализитическое действие

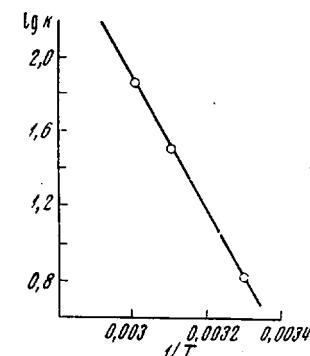


Рис. 3. Зависимость  $lg k$  от  $1/T$  для реакции ГМДИ с ДЭГ. Концентрация мономеров 0,2, катализатора  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Таблица 2

Зависимость скорости реакции ГМДИ и ДЭГ от способа ее проведения

| Способ проведения реакции | Время определенной завершенности реакции *, мин. |         |              |
|---------------------------|--|---------|--------------|
|                           | 20%-ной  | 50%-ной | максимальной |
| Реактор без дегазации     | 30   | 90      | 120 (71%)    |
| Ампулы                    | 60   | 150     | 180 (57%)    |
| Дилатометр                | 80   | 170     | 190 (57%)    |

\* Точность определения  $\pm 10\%$ .

ДБДТДО не связано с выигрышем в энергии активации процесса, а обусловлено, по-видимому, изменениями в величине предэкспоненциального множителя.

Кроме указанных экспериментальных фактов нами при выборе методики исследования было замечено, что кислород оказывает сокаталитическое действие на реакцию ГМДИ с ДЭГ в присутствии ДБДТДО. Опыты были проведены в реакторе, ампулах, дилатометре. При работе в ампулах и дилатометрах исходные растворы тщательно дегазировали в вакууме  $\sim 10^{-3}$  мм.

Для опытов в одинаковых условиях было показано, что реакция в дилатометрах протекала намного медленнее, чем в реакторе. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

По-видимому, нуклеофильный кислород оказывает сокаталитическое действие в исследуемой реакции [14].

### Выводы

1. Скорость реакции гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ), катализируемой дибутилдитиододеканатом олова (ДБДТДО) в исследованных условиях не зависит от концентрации реагирующих веществ и может быть описана уравнением нулевого порядка по реагирующим веществам.

2. Наблюдаемый экспериментальный факт отсутствия зависимости скорости реакции от порядка предварительного смешивания катализатора с каждым реагентом свидетельствует о равновероятном образовании промежуточного комплекса катализатора с ДЭГ или ГМДИ, а также тройного комплекса.

3. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в исследуемых условиях ДБДТДО не вступает в химическое взаимодействие с ГМДИ.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
28 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 957841, 1964; РЖХим., 246277, 1965.
2. K. C. Frisch, S. L. Reegen, W. V. Floutz, G. P. Oliver, J. Polymer Sci., 5, A-1, 35, 1967.
3. А. К. Житинкина, М. В. Шостаева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 133.
4. K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, International Symposium on Makromolekular chemistry, Prague, 1965, p. 263.
5. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, Кинетика и катализ, 7, 627, 1966.
6. О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, Ю. Н. Чирков, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 7, 805, 1966.
7. A. T. Bloodworth, H. S. Davies, J. Chem. Soc., 1965, 5238.
8. E. W. Britains, P. A. Gemeinhardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
9. H. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 7, 85, 1963.
10. G. Robins, J. Appl. Polymer Sci., 9, 821, 1965.
11. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, Высокомолек. соед., А12, 911, 1970.
12. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, О. П. Сюткина, Высокомолек. соед., А10, 859, 1968.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Г. С. Шаповал, Е. М. Скобець, Н. П. Паркова, Докл. АН УССР, 1968, серия Б, 352.

### KINETICS OF POLYURETHANE SYNTHESIS IN PRESENCE OF TIN DIBUTYLDITHIODECANATE

T. E. Lipatova, L. A. Bakalo, S. S. Ishchenko<sup>1</sup>

Summary

Kinetic dependences of reaction of hexamethylenediisocyanate with diethyleneglycole have been studied in presence of tin dibutyldithiodecanate. Catalysis is due to rising of the triple complexes of the components.