

УДК 541.64:678.664

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ
ПРИ УЧАСТИИ ДИБУТИЛДИЛАУРИНАТА ОЛОВА

Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская,
В. С. Лопатина

Механизм реакции образования линейных полиуретанов в настоящее время изучен недостаточно. Нет единого мнения об элементарном акте — взаимодействии OH-группы с изоцианатной. Предлагается несколько схем этого процесса [1]. Еще более разноречивыми являются результаты исследования катализа реакций изоцианатов со спиртами соединениями металлов. О механизме катализа реакции соединениями Sn(IV) высказаны два противоречивых мнения. 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 [2]. Брайтейн, Гемайхардт [3], Смис [4] и Робинс [5] предлагают механизм катализа реакции через тройной комплекс. Не «комплексная» точка зрения на механизм реакции, катализируемой оловоорганическими соединениями, высказана Блудвортом и Дэвисом [6]. Последняя точка зрения является, однако, недостаточно обоснованной. Поэтому дальнейшая работа по изучению механизма катализируемых реакций образования уретанов представляет интерес.

Целью настоящего исследования является изучение кинетики реакции образования линейных полиуретанов из гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) при участии дибутилдилауринаты олова (ДБДЛО). Выбор в качестве катализатора ДБДЛО обусловлен его высокой активностью [7], а исходные соединения могут служить наиболее простой моделью для исследования получения промышленных полиуретанов.

Экспериментальная часть

Исходные соединения подвергали очистке как описано в сообщении [8].

Для исследования кинетики реакции ГМДИ с ДЭГ был применен дилатометрический метод. Заполнение дилатометров производили в вакууме ($\sim 10^{-3}$ мм). После заполнения дилатометр помещали в ультратермостат, в котором температура поддерживалась с точностью $\pm 0,02^\circ$. После проведения измерений дилатометр вскрывали и содержимое его выливали в мерную колбу с титрованным раствором дибутиламина. Количество прореагировавшего диизоцианата определяли титрованием смеси 0,1 н. HCl в присутствии бромфенолового синего.

Результаты и их обсуждение

В опубликованной нами работе по исследованию реакции образования полиуретанов из ГМДИ и ДЭГ при участии трибутилоловохлорида (ТБОХ) было установлено, что эта реакция не подчиняется уравнению второго порядка, выведенного в предположении о протекании реакции через комплекс катализатора с одним реагентом [8]. Нами ранее получен и подтвержден в настоящем исследовании экспериментальный факт независимости скорости реакции от порядка предварительного смешивания катализаторов ДБДЛО и ТБОХ с каждым из мономеров. Как видно из рис. 1,

зависимость степени превращения Q от времени при любой последовательности в приготовлении реакционной смеси представляет прямую линию до больших глубин превращения. Это свидетельствует о том, что скорость реакции в исследуемых условиях остается постоянной, т. е. не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Если рассматривать этот экспериментальный факт как ускорение процесса, то оно могло бы происходить либо в результате синергического действия образующегося уретана, либо в результате дополнительного расходования изоцианата во вторичных реакциях (образование аллофана). Для того, чтобы это проверить мы изучили реакцию модельного диуретана, полученного из ГМДИ и монометилового эфира этиленгликоля, с ГМДИ в присутствии ДБДЛО (концентрация $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Однако контракции объема мы не наблюдали в течение 6 час. Кроме того, при сопоставлении ИК-спектров полиуретанов, полученных в результате спонтанной реакции, и реакции, катализируемой ДБДЛО, представленных на рис. 2, видно, что они совершенно идентичны. Это дало нам возможность исключить реакцию образования аллофанатов. К аналогичному выводу пришли Фриш с сотрудниками

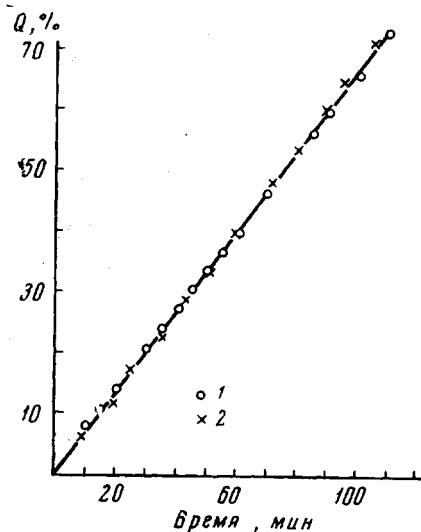


Рис. 1. Зависимость степени превращения (Q) реакции ГМДИ с ДЭГ от времени при различном порядке приготовления реакционной смеси ($c_m = 0,2$ моль/л, $c_k = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, хлорбензол, 50°)

1 — ДБДЛО + ДЭГ предварительно,
2 — ДБДЛО + ГМДИ предварительно

ми, изучавшие реакцию метоксиспирта с фенилизоцианатом по исчерпанию гидроксильной группы [9].

С целью выявления синергического действия образующегося уретана на скорость процесса нами исследовано влияние добавок диуретанов и:

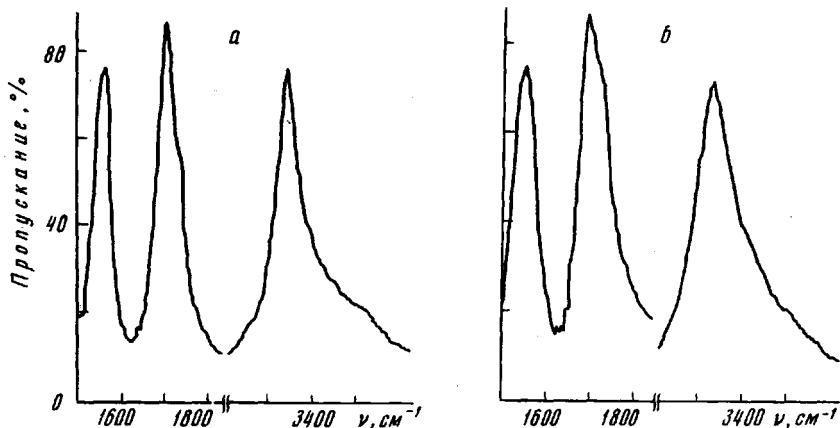


Рис. 2. ИК-спектры полиуретанов (таблетки с КBr): а — полимер спонтанной реакции; б — полимер реакции, катализируемой ДБДЛО

ГМДИ и различных спиртов, вносимых в реакционную смесь, содержащую ДБДЛО. Для диуретана на основе ГМДИ и *n*-бутилового спирта, внесенного в реакционную смесь в количестве 0,1 моль/л (соответствует концентрации полиуретана ко времени полупревращения), синергического дейст-

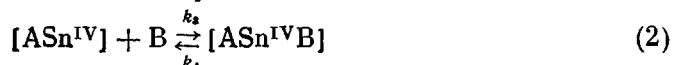
вия мы не наблюдали. Диуретан на основе ГМДИ и монометилового эфира этиленгликоля и низкомолекулярная фракция синтезируемого полиуретана из ГМДИ и ДЭГ существенно замедляли процесс. Экспериментальные данные о влиянии добавок диуретанов на скорость реакции ГМДИ с ДЭГ, катализируемую ДБДЛО, представлены в табл. 1.

Таблица 1
Влияние добавок диуретанов на скорость реакции ГМДИ с ДЭГ (хлорбензол, 50°)

c_M , моль/л	$c_R \cdot 10^3$, моль/л	Суретана, моль/л	$\tau^{30\%}$, мин.	Порядок смешивания
0,19	2,82	—	30	ДБДЛО + ДЭГ
0,184	2,73	—	30	ДБДЛО + ГМДИ
0,187	2,8	0,1	38	Изоцианат + катализатор ДБДЛО + ДЭГ + $C_4H_9OCN(H_2C_6)-$ O
0,183	2,81	0,1	32	ДБДЛО + ГМДИ + $C_4H_9OC-NH(CH_2)_6-$ O
0,215	2,15	—	70	ДБДЛО + ДЭГ
0,186	1,85	30 вес. %	400	ДБДЛО + $CH_3OCH_2CH_2O-C-NH(CH_2)_6-$ O
0,193	1,93	30 вес. %	430	Катализатор + ДЭГ + фракция полиуретана

Экспериментальные результаты, изложенные выше, позволили нам предложить для исследуемой реакции схему механизма реакции образования линейных полиуретанов, включающую тройной комплекс катализатора (ДБДЛО) с диизоцианатом и гликолем.

Теоретически возможны две схемы механизма, включающие тройной комплекс. 1) Первая схема включает последовательное равновесное образование двойного и тройного комплексов. Стадией, определяющей скорость реакции, является перегруппировка связей в тройном комплексе:



Для скорости реакции можно написать

$$\frac{dAB}{d\tau} = k_5 [ASn^{IV}B] \quad (4)$$

Концентрацию тройного комплекса выражаем в соответствии с принципом стационарных концентраций. Тогда для скорости реакции получаем:

$$\frac{dAB}{d\tau} = \frac{k_3 k_5 [ASn^{IV}] [B]}{k_4 + k_5} \quad (5)$$

В том случае, если взаимодействуют основные спирты и изоцианаты (алифатические), двойной комплекс катализатора с каждым из реагентов образуется быстро и с большой константой устойчивости. Концентрация такого комплекса при больших избытках реагентов по сравнению с концентрацией катализатора (что соответствует условиям наших опытов) остается практически постоянной в ходе реакции. Следовательно, стадия образования двойного комплекса не влияет на скорость реакции. Уравнение для

скорости в этом случае будет иметь вид:

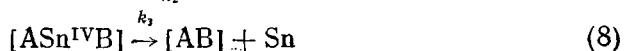
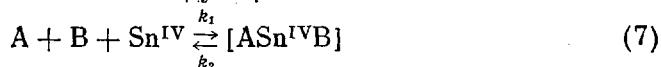
$$\frac{dAB}{dt} = K[B], \text{ где } K = \frac{k_3 k_5 [A Sn^{IV}]}{k_4 + k_5} \quad (6)$$

Первый порядок реакции, вытекающий из этой схемы, однако, еще не говорит однозначно о механизме. В общем случае порядок реакции будет определяться величиной константы устойчивости двойного комплекса.

Согласно приведенной схеме, оба мономера могут последовательно координироваться центральным ионом металла, что аналогично гипотезе Смиса [4], либо образование комплекса вначале протекает по центрально-му иону с изоцианатной группой. В результате этого атом углерода изоцианатной группы становится более электрофильным и облегчается нуклеофильная атака его OH-группой. Подтверждением того, что вначале в комплекс входит изоцианат, являются работы Кейса [10]. Не исключено, однако, что оловоорганические соединения могут образовывать двойные комплексы также с гликолем [11].

Вторая схема механизма реакции, протекающей через образование тройного комплекса, основана на том, что активные оловоорганические соединения (имеющие связи Sn—Cl или Sn—O) способны, по-видимому, также к образованию водородных связей с гидроксильной группой гликоля. Наши представления основаны на экспериментальном материале, полученном одним из нас при исследовании катализа реакции образования уретанов хелатами металлов [12], и подтверждаются результатами работ Марченко с сотр. [13] по влиянию природы заместителя у металла на скорость катализируемой реакции образования уретанов.

В этом случае схема механизма следующая:



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

$$\frac{dAB}{dt} = k_3 [A Sn^{IV} B] \quad (9)$$

Если скорость образования тройного комплекса намного больше скорости его расходования в реакции (8), можно выразить его концентрацию как равновесную:

$$K_p = \frac{A Sn^{IV} B}{[A][B][Sn^{IV}]} \quad (10)$$

Или если $[A]_0$ и $[B]_0 \gg [Sn^{VI}]_0$

$$[A Sn B] = \frac{K_p [A]_0 [B]_0 [Sn^{IV}]_0}{1 + K_p [A]_0 [B]_0} \quad (11)$$

Тогда для скорости реакции можно написать:

$$\frac{dAB}{dt} = \frac{k_3 K_p [A]_0 [B]_0 [Sn]_0}{1 + K_p [A]_0 [B]_0} \quad (12)$$

Порядок реакции в этом случае будет также определяться величиной константы устойчивости тройного комплекса.

При $K_p [A]_0 [B]_0 \gg 1$

$$\frac{dAB}{dt} = k_3 [Sn^{IV}]_0 \quad (13)$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора, а порядок ее по реагентам равен нулю; k_3 — эффективная константа скорости ката-

лизируемой реакции. Для гомогенных систем из всех возможных схем механизмов, включающих образование промежуточных комплексов катализатора и реагентов, нулевой порядок реакции возможен только в одном случае, а именно: когда ответственным за катализ является тройной комплекс, катализатор практически полностью связан комплексом, а стадией, определяющей скорость реакции, является взаимодействие OH-группы с изоцианатной в сфере координации катализатора.

Таблица 2

Реакция ГМДИ с ДЭГ, катализируемая ДБДЛО
($c_m = 0,44$ моль/л; $c_k = 4,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 50°, хлорбензол)

Время, мин.	$Q, \%$	$x^*,$ моль/л	$\frac{x}{\tau}$ моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_0, \text{мин}^{-1}$
10	8,2	0,036	0,0036	82
20	14,9	0,066	0,0033	77
30	23,2	0,102	0,0034	77
43	33,1	0,146	0,0034	77
50	43,1	0,189	0,0032	73
60	46,1	0,203	0,0034	77
70	54,0	0,238	0,0034	77

* x — Концентрация диизоцианата, прореагировавшего к моменту времени τ .

Полученные экспериментальные данные для реакции ГМДИ с ДЭГ при участии ДБДЛО в исследуемых условиях удовлетворительно описываются выведенными уравнениями для скорости реакции (6) и (13). Подчинение реакции нулевому порядку по реагентам наблюдалось в большинстве опытов и константа скорости, рассчитанная из соотношения (13), является постоянной до больших глубин превращения мономеров.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные типичного опыта с концентрацией мономеров $\sim 0,44$ моль/л и концентрацией катализатора $4,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Скорость реакции линейно зависит от концентрации катализатора ДБДЛО для двух порядков смешивания его с ГМДИ и ДЭГ.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации катализатора для двух порядков приготовления реакционной смеси. Расчеты показывают, что значения констант скорости для обоих случаев близки: $k_1 = 50,12 \text{ мин}^{-1}$ и $k_{11} = 60,26 \text{ мин}^{-1}$.

Из приведенных результатов можно сделать следующие заключения о механизме катализа образования полиуретанов соединениями четырехвалентного олова. Центральный ион координирует изоцианатную группу. Вторая реагирующая компонента может координироваться группами органического заместителя у центрального иона. Реакция происходит в координационной сфере катализатора и тогда она подчиняется уравнению (13).

В зависимости от условий реакции (температуры, природы растворителя, природы лигандов у центрального иона катализатора) механизм катализа будет различен. Для механизма катализа соединениями металлов

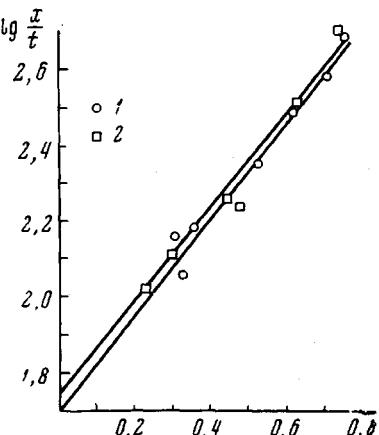


Рис. 3. Зависимость скорости реакции ГМДИ с ДЭГ от концентрации ДБДЛО (x) при различном порядке приготовления реакционной смеси ($c_m = 0,2$ моль/л, 50°, хлорбензол):
1 — ДБДЛО + ДЭГ, 2 — ДБДЛО + ГМДИ

реакции образования уретанов не может быть предложена единая схема, так как даже для одного и того же катализатора механизм может меняться с изменением условий комплексообразования. Учитывая полученные нами результаты, можно разумно предполагать, какой из механизмов будет преvalировать в том или ином случае.

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение о том, что даже при применении одного и того же катализатора для определенной пары реагирующих веществ механизм катализа (двойные или тройной комплексы) может быть различным в зависимости от условий, в которых осуществляется процесс (концентрация реагирующих веществ, температура, растворитель).

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
7 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, О. В. Несторов, Успехи химии, 35, 2178, 1966.
2. О. В. Несторов, Ю. Н. Чирков, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 8, 1371, 1967.
3. G. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
4. H. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 7, 85, 1963.
5. G. Robins, J. Appl. Polymer Sci., 19, 821, 1965.
6. A. T. Bloodworth, H. G. Davies, G. Chem. Soc., 1965, 5238.
7. F. Hostettler, E. E. Cox, Industr. and Engng Chem., 52, 609, 1960.
8. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, О. П. Сюткина, Высокомолек. соед., А10, 859, 1968.
9. S. L. Reegen, K. C. Frisch, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2321, 1966.
10. L. C. Case, J. Appl. Polymer Sci., 8, 935, 1964.
11. K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, International Symposium on Makromolecular chemistry, Prague, 1965, p. 263.
12. Т. Э. Липатова, Ю. Н. Низельский, Теоретич. и эксперим. химия, 4, 662, 1968.
13. Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин, Г. Я. Смартен, Высокомолек. соед., 8, 2087, 1966.

ABOUT THE MECHANISM OF POLYURETHANE SYNTHESIS IN PRESENCE OF TIN DIBUTYLLAURINATE

T. E. Lipatova, L. A. Bakalo, A. L. Strotinskaya, V. S. Lopatina

Summary

Reaction of hexamethylenediisocyanate with diethyleneglycole in presence of tin dibutyllaurinate has been studied. The reaction can be described with the rate equation of zero order on the reagents. It has been inferred that mechanism of the catalysis can depend on the reaction conditions.
