

УДК 541.(61+127):546.46

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНА МАГНИЯ**

Ю. Н. Килинник, Т. Э. Липатова

В настоящем сообщении была исследована кинетика реакции дифенилметан-4,4'-диизоцианата и смеси полиокситетраметиленгликоля с триметилолпропаном в присутствии комплексообразующей добавки — перхлората магния, который замедляет процесс уретанообразования. Установлено, что кинетика отверждения системы с солью магния удовлетворительно описывается уравнением второго порядка при учете участия реагента-лиганда в образовании полиуретана и в комплексообразовании. Показано, что роль комплексообразования как фактора, определяющего торможение взаимодействия NCO- и OH-групп, снижается с повышением температуры. Характер замедления роста вязкости при формировании сетчатого полиуретана в присутствии $Mg(ClO_4)_2$ (катализатора координационного типа) зависит не только от температуры, но и от концентрации соли в системе.

Ранее нами было описано замедляющее действие галогенидов щелочноzemельных металлов на реакции олигодизоцианата с триметилолпропаном и высказано предположение, что причиной замедления реакции является образование комплексов с гидроксилсодержащими лигандами [1].

При получении полиуретановых эластомеров обычно используют высокоактивные исходные реагенты, что создает известные трудности в управлении процессом; поэтому представляло интерес исследовать кинетику и механизм реакции образования сетчатого полиуретана в присутствии комплексообразующей соли, которая замедляет реакцию. Кинетику процесса изучали на отвержающейся в одну стадию системе: дифенилметан-4,4'-диизоцианат, полиокситетраметиленгликоль и триметилолпропан. В качестве агента, присутствие которого вызывает торможение реакции образования сетчатого полиуретана, из ряда обнаруженных нами замедлителей был выбран перхлорат магния. Эта соль хорошо растворима в триоле, благодаря чему в данной системе можно было изменять в относительно широких пределах концентрацию комплексообразующей добавки. Кроме того, в присутствии соединений с перхлорат-ионом можно допустить комплексообразование только за счет акцепторных свойств катиона [2, 3]. Исследование кинетики образования сетчатого полиуретана в присутствии иона магния выполняли по методике, описанной ранее [1].

Полиокситетраметиленгликоль с $M=1033$, содержащий 3,29% OH-групп, с числом омылений не более 0,52 мг KOH на 1 г полиэфира сушили до содержания воды не более 0,02%. Перхлорат магния перекристаллизовывали из воды (бидистиллята); гексагидрат обезвоживали по специальной методике [4]. Сухую соль анализировали на содержание иона Mg^{2+} , основного вещества было не менее 99,5%. Очистку дизоцианата, полиэфира и триола проводили как описано ранее [1].

Влияние добавки перхлората магния на кинетику образования спирального полиуретана было изучено в пределах концентраций соли 0,014—0,08 моль/экв групп OH при температурах 41, 50 и 60°. Соотношение групп NCO:OH=1:1, числа эквивалентов гидроксилов полиэфирдиола и триола в системе одинаковы.

Полученные нами кинетические данные обработаны на основе усреднения результатов 21 опыта.

На рис. 1 представлены изменения степени превращения в полимеризующейся системе для различных температур и концентраций активной добавки. Как видно, уже незначительное количество перхлората магния в системе вызывает резкое торможение реакции. При введении в реакционную систему всего 0,014 моль/экв групп OH соли время полупревращения при 60° увеличивается более чем в 2 раза (табл. 1).

Таблица 1

Исследование кинетики блочной полимеризации в системе
дифенилметан-4,4'-диизоцианат, полиокситетраметиленгликоль
и триметилолпропан в присутствии перхлората магния *

T, °C	Концентрация $Mg(ClO_4)_2$ в системе		$k \cdot 10^4, \frac{\text{экв}}{\text{экв} \cdot \text{мин}}$	Точка «излома», %
	моль/экв групп OH	вес. %		
41	—	—	4,3	—
50	—	—	18,3	—
50	0,028	1,53	8,5	57
50	0,058	3,16	2,3	54
60	0,014	0,78	14,1	79
60	0,028	1,53	10,3	65
60	0,058	3,16	9,2	60

* Концентрация диизоцианата 2,44 экв/кг, соотношение групп NCO:OH = 1:1; соотношение гидроксилов полиэфирдиола и триола равно 1:1.

Примечание. Эффективная величина энергии активации процесса отверждения системы без комплексообразующего агента 5,12 ккал/моль, с добавкой перхлората магния — 9,20 ккал/моль.

Результаты, полученные нами при обработке кинетических кривых спонтанной реакции диизоцианата и гидроксилодержащих реагентов (анаморфозы кривых прямолинейны до глубоких степеней превращения), позволяют сделать заключение, что отверждение реакционной смеси удовлетворительно описывается кинетическим уравнением второго порядка.

В соответствии с нашим предположением реакцию в системе реагентов с функциональными группами можно замедлить за счет снижения их реакционной способности при координации соответствующим агентом. В исследуемой нами системе вследствие координационного взаимодействия содержащих OH-группы реагентов с перхлоратом магния существенно замедляется реакция образования полиуретана. Однако процесс проходит практически до полного расходования NCO-групп, что было нами проверено методом ИК-спектроскопии. Для обработки кинетических кривых отверждения системы с комплексообразующей добавкой следует учесть координационное взаимодействие иона магния и реагентов. Можно ожидать, что в системе диизоцианат — гликоль — триол — перхлорат магния происходит уменьшение действующей концентрации реагента-лиганды в реакции образования уретана, поскольку этот же реагент участвует в процессе комплексообразования. Чтобы рассчитать необходимую для построения анаморфоз кинетических кривых реально действующую в реакции с диизоцианатом концентрацию реагента-лиганды, мы приняли ряд допущений (исходя из принятой нами схемы процесса): 1) триметилолпропан-лиганд преимущественно участвующий в процессе комплексообразования, благодаря наличию трех донорных групп в молекуле при ее сравнительно малых размерах; 2) при мольном соотношении триол:соль больше шести триметилолпропан, имеющий внутримолекулярную водородную связь, будет участвовать в процессе комплексообразования как монодентатный лиганд; 3) в исследуемой системе будет реализовано наиболее характер-

ное для иона Mg^{2+} координационное число, равное шести; 4) все функциональные группы триола, входящие во внутреннюю сферу комплекса, будут экранированы.

При обработке кинетических кривых взаимодействия эквивалентных количеств дизоцианата и полиолов в присутствии перхлората магния мы использовали уравнение второго порядка, описывающее кинетику процесса в случае неэквивалентных концентраций реагентов

$$k(a-b)t = \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где a и b — начальные концентрации реагентов, $\text{экв}/\text{кг}$; x — концентрация продукта реакции в данный момент времени в $\text{экв}/\text{кг}$ (величину концен-

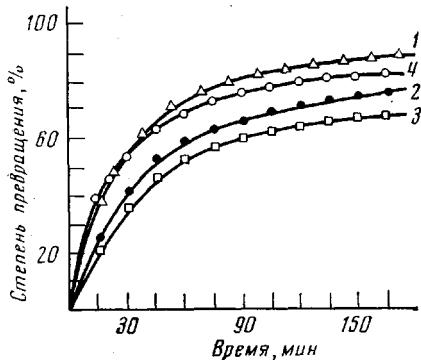


Рис. 1

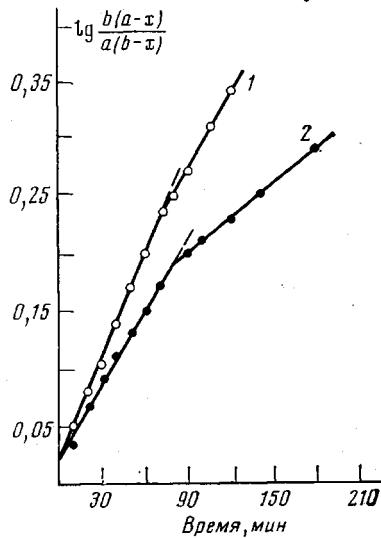


Рис. 2

Рис. 1. Взаимодействие дифенилметан-4,4'-диизоцианата, полиокситетраметиленгликоля и триметилолпропана в присутствии перхлората магния при 50 (1–3) и 60° (4); концентрация соли: 0 (1), 0,028 (2, 4) и 0,058 (3) моль/экв групп OH

Рис. 2. Рассчитанные аноморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка для реакции образования полиуретана при 60° в присутствии 0,014 (1) и 0,028 (2) моль/экв групп OH $Mg(ClO_4)_2$

трации уретановых групп рассчитывали по данным определений NCO-групп в реакционной смеси), t — время, мин.; k — эффективная константа скорости реакции в $\text{кг}/\text{экв} \cdot \text{мин}$. Действующую концентрацию гидроксидов в системе с перхлоратом магния рассчитывали, вычитая из общей концентрации OH-групп величину произведения $18 \cdot [Mg(ClO_4)_2]$; здесь 18 — число гидроксидов триола, находящегося во внутренней координационной сфере комплекса, $[Mg(ClO_4)_2]$ — концентрация добавки перхлората магния в молях на эквивалент гидроксила.

Нами установлено, что кинетика реакции образования полиуретана при любой (в исследованных пределах) концентрации добавки перхлората магния в изученном интервале температур описывается уравнением второго порядка до 55–65% превращения (в зависимости от содержания добавки) при внесении указанной выше поправки в величину действующей концентрации OH-групп в системе (рис. 2 и табл. 1). Таким образом, расчет кинетических параметров реакции образования полиуретана в присутствии комплексообразующего агента не противоречит принятым нами допущениям о характере координационного взаимодействия содержащих OH-группы реагентов и иона Mg^{2+} .

Излом на анаморфозах кинетических кривых (рис. 2) свидетельствует, вероятно, о различной реакционной способности гидроксилов триола и полиэфира исследованной системы [5]. Действительно, с увеличением в системе концентрации перхлората магния излом анаморфоз (табл. 1) смещается в сторону меньших степеней превращения. Это соответствует ожидаемому уменьшению доли более активных OH-групп вследствие их координации. Смещение излома анаморфоз в сторону больших степеней превращения с увеличением температуры отверждения может быть связано с диссоциацией комплексов триола с солью. Сравнивая полученные при различных температурах результаты исследования влияния перхлората магния на кинетику образования полиуретана (табл. 1), можно установить, что эффективные константы скорости реакции при 50° в большей степени зависят от концентрации соли, чем при 60°. Такие изменения могут свидетельствовать о том, что роль комплексообразования как фактора, определяющего торможение реакции образования полиуретана, с повышением температуры ослабевает.

По-видимому, применяя комбинацию двух регулирующих параметров — температуры и концентрации комплексообразующего агента, можно обеспечить гибкое управление процессом полимеризации в композициях с одностадийным отверждением.

Таблица 2

Торможение реакции образования полиуретана в системе диизоцианат, полиэфирдиол и триол в присутствии перхлората магния — отрицательного катализатора координационного типа

T, °C	Концентрация Mg(ClO ₄) ₂ , моль/экв групп OH	* $\tau_{пп}$, мин.	$\eta_{пп}$, пузь	** τ_{η} , мин.
41	—	90	800	95
41	0,058	120	400	180
50	—	24	90	58
50	0,028	42	90	100
50	0,058	55	90	150
60	—	8	—	25
60	0,014	17	60	50
60	0,028	26	70	68
60	0,080	45	70	126

* $\tau_{пп}$ — время полупревращения.

** τ_{η} — условный интервал текучести (время, в течение которого вязкость исходной реакционной смеси увеличится до 1000 пузь).

П р и м е ч а н и е. Концентрация реагентов (экв/кг): дифенилметан-4,4'-диизоцианата — 2,44, полиокситетраметиленгликоля — 1,22, триола — 1,22.

Проведенные нами исследования изменения вязкости реакционной смеси в ходе образования полиуретана позволили судить о характере увеличения ММ продуктов реакции. Сопоставление величин вязкости реакционной смеси при 50%-ном превращении $\eta_{пп}$ (табл. 2) позволяет установить влияние температуры на вязкость отверждающихся композиций с комплексообразующей добавкой и без нее. При температуре 41° величина $\eta_{пп}$ для систем с добавкой соли в 2 раза меньше, чем для систем без комплексообразующего агента. Величина $\eta_{пп}$ при более высоких температурах (50 и 60°) уже не зависит от содержания в системе комплексообразующей добавки. Можно предположить, что такой характер изменений вязкости определяется изменениями ряда факторов, степень влияния которых на вязкость может существенно зависеть как от условий отверждения, так и от глубины превращений в системе. В случае отверждения композиции с добавкой перхлората магния можно допустить, что на первой стадии (до гелеобразования) вязкость реакционной смеси определя-

ется наличием в системе неассоциированных комплексных частиц, образование которых возможно за счет монодентатной координации триола. Этим можно объяснить пониженную величину вязкости системы с комплексообразующей добавкой по сравнению со спонтанной системой при 41°.

На рис. 3 видно существенное отличие динамики роста вязкости реакционной смеси с увеличением степени превращения при различных температурах для систем с добавкой перхлората магния. Ход кривой 1 со

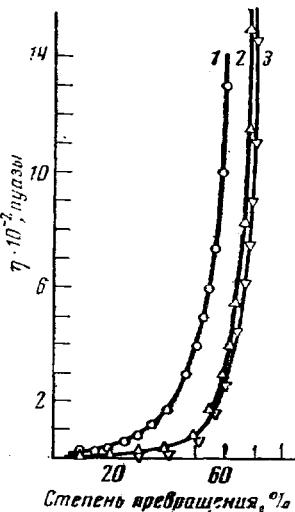


Рис. 3

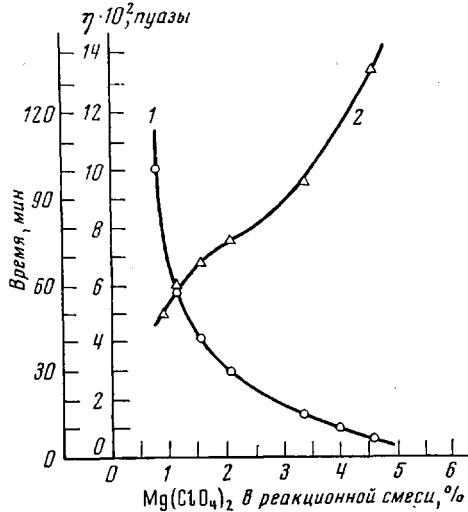


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость динамической вязкости от степени превращения системы: дифенилметан-4,4'-диизоцианат, полиокситетраметиленгликоль и trimetilolпропан в присутствии 0,058 моль/экв группы OH перхлората магния при 41 (1), 50 (2) и 65° (3)

Рис. 4. Образование сетчатого полиуретана в присутствии перхлората магния при 60°:

1 — зависимость времени достижения равной вязкости реакционной смеси от содержания $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\eta = 1000 \text{ паз}$); 2 — вязкость отверждающейся системы в зависимости от концентрации активной добавки соли (через 50 мин. после смешения реагентов)

сравнительно ранним наступлением стадии резкого нарастания вязкости характерен для формирования сетчатого полиуретана и обычно связан с появлением в системе (при одинаковой степени превращения) больших разветвленных молекул [6]. Координация спивающего агента ионом магния оказывает определяющее влияние на ход процесса при 41°; интервал степеней превращения, соответствующий стадии интенсивного роста вязкости для систем с добавкой соли и без нее, составляет соответственно 55–60 и 50–55 %. Для систем, отверждающихся при 50 и 60°, интервал превращений, когда вязкость реакционной смеси резко возрастает, начинается с 70% и не зависит уже от присутствия комплексообразующего агента.

Приведенные на рис. 4 кривые 1, 2, характеризующие процесс отверждения системы с различной концентрацией перхлората магния при 60°, позволяют определить эффективную величину последней при регулировании времени достижения реакционной смесью вязкости 1000 паз (условно выбранная величина вязкости — показатель τ_η). На кривой 2 видно, что в интервалах концентраций перхлората магния в смеси реагентов от 0,1 до 1,5 % и более 3 % регулирование скорости отверждения данной композиции наиболее эффективно. Перегиб на кривой 2 можно объяснить, приняв во внимание наличие в реакционной смеси лигантов, содержащих

существенно отличающиеся донорные группы. Известно, что смешанные комплексы обычно более лабильны по сравнению с комплексными соединениями, в координационной сфере которых находятся только однотипные лиганды [7, 8].

Предварительные механические испытания образцов эластомеров с добавкой $Mg(ClO_4)_2$ показали, что механические свойства таких образцов не ухудшены по сравнению с эластомером без комплексообразующей добавки.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Киливник, Т. Э. Липатова, Р. А. Веселовский, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 17, «Наукова думка», 1975, стр. 86.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, ч. II, «Мир», 1969, 432.
3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко, «Химия», 1964, 140.
4. Л. И. Чудинова, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 1962, 357.
5. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, Ann. N. Y. Acad. Sci., 53, 1093, 1951.
6. Т. Э. Липатова, Высокомолек. соед., A15, 327, 1973.
7. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», 1971, стр. 463.
8. H. Taube, Chem. Revs., 50, 69, 1952.