

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1984

УДК 541.64 : 547.258.41

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ПОЛИЭФИРУРЕТАН—ДИБУТИЛДИЛАУРИНАТ ОЛОВА ПРИ СИНТЕЗЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-СПИЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. Е., Батурин С. М.*

На примере композиций, состоящих из сополимера тетрагидрофуран — окись пропилена, 1,1,1-триметилпропана и 2,4-толуилендиизоцианата, исследована катализическая активность системы высокомолекулярный разветвленный полизифируретан — дибутилдилауринат олова. Показано, что катализическая активность дибутилдилаурината олова сохраняется на том же уровне, как и при обычном введении катализатора в полимеризационноспособную композицию, а сам высокомолекулярный разветвленный полизифируретан количественно «пришивается» к каркасу сетки полиуретана.

Вопросы катализа реакций образования уретанов при взаимодействии изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями давно привлекают внимание исследователей [1—4]. Это связано с тем, что катализаторы широко используются при синтезе пространственно-спищих полиуретанов самого различного назначения. В частности [5], на модельных системах был обнаружен эффект селективного катализа дибутилдилауринатом олова, который может использоваться в качестве одного из возможных путей регулирования структуры сетки и соответственно ее свойств.

Однако наряду с существенными преимуществами катализических процессов перед некатализитическими следует иметь в виду и некоторые отрицательные эффекты. В частности, известно, что полиуретаны, полученные в присутствии катализаторов, имеют более низкую гидролитическую стабильность [6]. Но, несмотря на большое число публикаций, посвященных самым различным аспектам катализа и его влияния на структурные и механические свойства полимеров, в литературе практически полностью отсутствуют какие-либо сведения о судьбе катализатора в массе полиуретана после завершения процесса полимеризации.

В настоящей работе на примере системы, включающей сополимер ТГФ — окись пропилена (ОП) 1,1,1-триметилпропан (ТМП) и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), исследована возможность повторного катализа дибутилдилауринатом олова (I) и активность I, вводимого в систему с полимером-носителем.

Высокомолекулярный разветвленный полизифируретан (ВРП), содержащий I, специально синтезировали из сополимера ТГФ — окись пропилена (ОП), ТМП и ТДИ при концентрации ТМП ниже критической и концентрации I, равной  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Для введения в реакционную массу его растворяли в ацетоне, смешивали с сополимером, после чего под вакуумом удаляли растворитель. Количество ВРП в смеси компонентов варьировали в пределах 0—8 вес.%, концентрацию I изменяли при этом от 0 до  $1,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для сравнения исследовали и композиции, в которые I вводили обычным способом.

Соотношение между изоцианатными и гидроксильными группами во всех композициях было близким к стехиометрическому; отверждение проводили при 60°.

Таблица 1

## Состав композиций и кинетические параметры реакции

Опыт, №	Концентрация ВРП, %	$[I] \cdot 10^5$ , моль/л	Концентрация функциональных групп, г-экв/л			$\frac{NCO}{OH}$	$k_1 \times 10^2$ , л/г-экв·мин	$k_2 \times 10^3$ , л/г-экв·мин
			OH <sub>TMPP</sub>	OH <sub>соп</sub>	NCO			
1	0,00	0,00	0,5884	1,00	1,551	0,998	1,18	1,14
2	1,24	0,28	0,589	1,02	1,615	1,015	1,10	1,30
3	5,05	1,12	0,562	0,93	1,550	1,039	1,80	1,80
4	6,40	1,30	0,555	0,97	1,527	1,001	2,10	2,10
5	8,04	1,79	0,544	0,95	1,497	1,002	2,70	2,61
6	—	0,67	0,581	1,01	1,593	1,001	1,51	1,42
7	—	1,37	0,580	1,02	1,597	0,998	2,10	1,90
8	—	2,18	0,580	1,02	1,595	0,997	2,60	2,80

Приложение.  $k_1$  и  $k_2$  — эффективные константы скорости реакции уретанообразования, соответствующие первому и второму участкам кинетической кривой [7].

Таблица 2

## Кинетические и критические параметры процесса гелеобразования

Опыт, № *	$\tau^{**}_{инд}$ , час		$\tau_{полн}$ , час	$\eta_{кр}$ , %		$\eta_{полн}$ , %	$\alpha_F$
	вычислено	найдено		вычислено	найдено		
1	61,0	71	220	88,1	89,7	96,1	0,54
2	54,0	53	210	88,4	88,5	96,5	0,69
3	47,8	50	200	90,0	89,5	96,9	0,73
4	34,2	38	160	88,3	88,8	97,2	0,72
5	26,2	28	130	88,4	88,6	97,2	0,75
6	47,2	60	260	88,1	90,0	97,3	0,73
7	35,0	41	190	88,1	89,5	97,3	0,74
8	23,9	29	120	88,1	89,7	97,1	0,72

\* Здесь и в табл. 3 номера опытов по табл. 1.

\*\*  $\tau_{инд}$  и  $\tau_{полн}$  — определялись с точностью не менее  $\pm 10\%$ ;  $\eta_{кр}$  рассчитывали с учетом монофункциональных молекул.

На двух сериях составов исследовали кинетику уретано- и гелеобразования, рассчитали и определили экспериментально кинетические и критические параметры процесса гелеобразования, а также структурные характеристики эластомеров. На модифицированной разрывной машине типа «Шоффер» измерили механические, а на установке типа УИП-70 — термомеханические свойства полиуретанов.

В табл. 1 приведены составы исследованных композиций и кинетические параметры процесса уретанообразования. Из приведенных результатов следует, что катализатор, введенный с микрогелевым носителем, обладает каталитической активностью, а его каталитические константы скорости  $k_{c1}$  и  $k_{c2}$ , соответствующие двум стадиям процесса, равны 722 и 77 л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·мин и не зависят от способа введения его в композицию (рис. 1). Не зависит от способа введения I характер кинетических кривых процесса гелеобразования (рис. 2) — константы скорости накопления гель-фракции и ее количество в полностью отверженном полимере.

Рассчитанные по известным соотношениям [8] и определенные экспериментально кинетические  $\tau_{инд}$  и критические параметры процесса гелеобразования  $\eta_{кр}$  во всех исследованных композициях приведены в табл. 2. Сопоставляя эти результаты, приходим к заключению, что во всем диапазоне изменения концентрации микрогеля и соответственно I процесс гелеобразования следует статистическому закону. Аналогичным образом проходит процесс спшивания и при введении I в реакционную массу непосредственно перед началом реакции. Таким образом, в условиях равной ре-

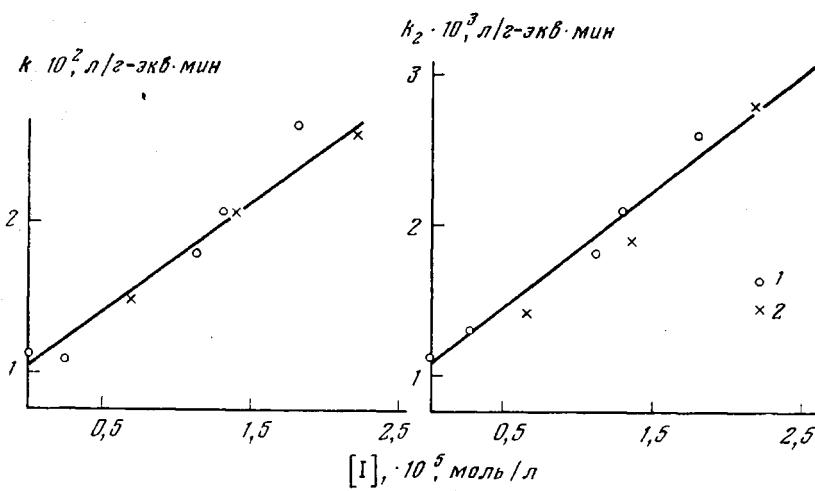


Рис. 1

$W_g, \%$

Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции уретанообразования  $k_1$  и  $k_2$  от концентрации катализатора при введении его с микрогелем (1) и непосредственно в массу (2)

Рис. 2. Кинетические кривые процесса гелеобразования (номера кривых соответствуют номерам композиций в табл. 1)

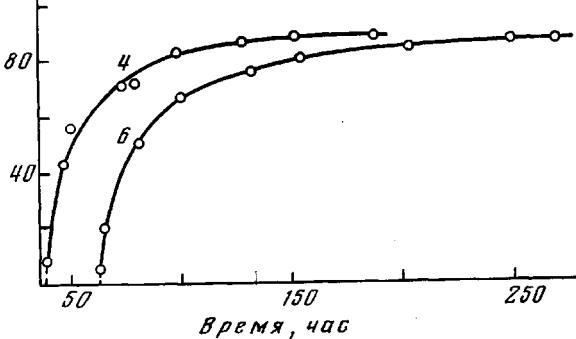


Рис. 2

акционной способности ОН-групп сополимера ТГФ – ОП и ТМП [7] независимо от способа введения катализатора в композиции процесс гелеобразования в них протекает по единому и близкому к статистике закону. Следовательно, при температуре полимеризации равной  $60^\circ$  и в присутствии I относительные активности ОН-групп ТМП и сополимера не изменяются до самых больших степеней превращения изоцианатных групп в отличие от процессов отверждения при низких температурах [2].

Величина конверсии изоцианатных групп, соответствующих времени окончания процесса гелеобразования  $\tau_{\text{полн}}$ , была рассчитана из приведенного ниже соотношения, выведенного из уравнения реакции второго порядка применительно к реакции ТДИ [7] и постоянства константы скорости реакции на стадии после «точки геля» [3]

$$\eta_{\text{полн}} = \frac{k_2 C_{\text{NCO}}^0 \cdot \tau_{\text{полн}} + 1}{k_2 C_{\text{NCO}}^0 \cdot \tau_{\text{полн}} + 2}$$

Как видно из табл. 2, в исследованном диапазоне изменения концентрации I величина  $\eta_{\text{полн}}$  изменяется незначительно, однако она все же несколько выше, чем в некаталитическом процессе.

На связывание микрогелевых фрагментов в сплошную сетчатую структуру при обоих методах введения катализатора расходуется практически одинаковое количество изоцианатных групп ( $\alpha_r = \frac{\eta_{\text{полн}} - \eta_{\text{аксп}}}{100 - \eta_{\text{аксп}}}$ , что со-

ставляет 72–75% от теоретич.). В спонтанном процессе она равна ~55%. Остальные изоцианатные группы расходуются на побочные реакции (в основном макроциклизацию). Катализатор, как это следует из приведенных данных, ингибитирует этот процесс.

В табл. 3 приведены некоторые структурные и физико-механические параметры исследованных полиуретановых эластомеров, такие как расчетная  $v$  с учетом монофункциональных молекул олигомера и экспериментально определенная величина концентрации межузловых цепей сетки  $v_l$ , количество золь-фракции  $W_s$ , разрывное напряжение  $\sigma$ , относительное уд-

Таблица 3  
Физико-химические и механические свойства полизифиуретановых эластомеров

Опыт, №	$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>		$W_s$ , %	$\frac{\sigma}{9,8}$ , Н/см <sup>2</sup>	$\varepsilon_p$ , %	$\frac{E}{9,8}$ , Н/см <sup>2</sup>	$T_c$
	вычислено	найдено					
1	2,25	1,36	11,5	10,4	200	7,4	-66,0
2	2,07	1,60	12,4	12,3	239	10,4	-65,2
3	1,90	1,95	10,1	14,8	243	12,1	-62,6
4	1,87	2,00	10,8	16,8	257	12,7	-63,2
5	1,99	1,88	12,1	14,5	256	12,0	-61,6
6	2,22	1,70	10,4	11,7	235	10,5	-58,8
7	2,22	1,96	10,8	13,1	254	11,0	-60,1
8	2,22	2,10	11,2	14,5	274	12,0	-60,6

\*  $v$  рассчитывали с учетом монофункциональных молекул.

лиение при разрыве  $\varepsilon_p$ , модуль упругости  $E$  и температура структурного стеклования  $T_c$ .

При рассмотрении физико-химических и механических свойств полиуретанов необходимо помнить, что молекулы ВРП являются сильно-разветвленными образованиями, способными «пришиваться» к каркасу сетки как за счет механических переплетений, так и вследствие взаимодействия оставшихся свободными гидроксильных групп и, таким образом, изменять топологию пространственной сетки полимера. Как видно из приводимых в табл. 3 результатов, частицы ВРП действительно «пришиваются» к каркасу сетки. Так, видно, что содержание золя в уретанах сохраняется постоянным в пределах ошибки эксперимента и не зависит от количества добавленного ВРП.

Экспериментально определенная концентрация межузловых цепей (табл. 3) очень слабо зависит от концентрации, дубутилдилаурината олова и, только сравнивая значения  $v$  и  $v_l$  для некатализитического процесса, можно заметить влияние катализатора. При этом влияние порядка его ввода в композиции здесь также не наблюдалось. Механические свойства полиуретанов коррелируют со степенью их спшивания.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно заключить, что катализитическая активность катализатора, вводимого в реакционноспособную композицию с полимером-носителем (ВРП), такая же, какую он имеет при непосредственном введении с одним из реагентов. Высоко-молекулярный разветвленный полизифиуретан количественно «пришивается» к каркасу сетки полимера. Следует при этом особенно подчеркнуть, что природа ВРП в данном случае была такой же, как и вновь формируемая полиуретановая система. При использовании полимер-носителя иной природы, катализитическая активность I может быть другой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Энгелис С. Г., Нестеров О. В. Кинетика и механизм реакций изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород.— Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 12, с. 2178.
2. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. О влиянии реакционной способности гидроксилсодержащих реагентов на свойства спицовых полизифируретановых эластомеров.— Высокомолек. соед., А, 1973, т. 15, № 9, с. 2058.
3. Ольхов Ю. А., Иванов А. И., Луговой В. Б., Батурина С. М., Энгелис С. Г. О некоторых особенностях кинетики трехмерной полимеризации при синтезе полиуретанов.— Высокомолек. соед., А, 1970, т. 12, № 8, с. 1694.
4. Entelis S. G. Kinetics and Mechanism of the formation of Polyurethanes.— In: IUPAC, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969 (pp. 88–111).
5. Григорьева В. А., Белоногова О. В., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Катализ дибутилдилеауринатом олова реакций н- и втор.бутанолов с м-хлорфенилизоцианатом.— Изв. АН СССР, серия химич., 1974, № 5, с. 812.
6. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
7. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Реакционная способность функциональных групп компонентов и ее влияние на кинетику трехмерной полимеризации и свойства спицовых полизифируретанов.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2758.
8. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Влияние 1,1,1-триметилолпропана и 1,4-бутандиола на кинетику трехмерной полимеризации и свойства спицовых полизифируретанов.— Высокомолек. соед., А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.

---

### THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE SYSTEM: POLYETHER URETHANE/TIN DIBUTHYLDILAUROINATE AT THE SYNTHESIS OF THREE-DIMENSIONAL CROSS-LINKED ELASTOMERS

*Olk'khov Yu. A., Kulmykov Yu. B., Baturin S. M.*

#### Summary

The catalytic activity of the system: high-molecular branched polyether urethane/tin dibuthyldilaurinate has been studied for the compositions of the copolymer of tetrahydrofuran with propylene oxide, 1,1,1-trimethylolpropane and 2,4-toluylene diisocyanate as an example. It is shown that the catalytic activity of tin dibuthyldilaurinate has the same level as at usual introducing of a catalyst into polymerizable mixture, while the high-molecular branched polyether urethane is quantitatively «cross-linked» within the polyurethane network.

---