

УДК 542.952.6+678.665

О МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ  
РЕАКЦИЙ ДИАМИНОВ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ \*

*О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов*

Большой теоретический и практический интерес представляет изучение механизма и кинетики сополимеризации диизоцианатов с веществами, содержащими подвижный атом водорода, и, в частности, с диаминами. Изучению кинетических факторов некоторых таких реакций посвящен ряд работ [1—3].

Одним из методов исследования этой реакции является химический метод, основанный на определении титрованием изменения концентраций изоцианатных групп. Этот метод, несмотря на достаточную точность, очень трудоемок. Физический же метод определения концентрации изоцианатных групп ИК-спектроскопией требует сложного оборудования.

В данной работе использован полуавтоматический метод, основанный на определении зависимости количества тепла, выделившегося при реакции, от продолжительности реакции.

Известно, что взаимодействие диизоцианатов с диаминами протекает с экзотермическим эффектом [3]. Количество выделившегося тепла пропорционально концентрации прореагировавших функциональных групп  $Q = q(x_0 - x)$ , где  $x_0$  — начальная концентрация функциональных групп,  $x$  — концентрация функциональных групп в момент времени  $t$ ,  $q$  — коэффициент пропорциональности. Тогда

$$\frac{dQ}{dt} = -q \frac{dx}{dt} \text{ или } \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dQ}{dt}. \quad (1)$$

Таким образом, изучая зависимость выделения тепла от времени, можно судить о кинетических закономерностях процесса.

Как указано выше, взаимодействие диаминов с диизоцианатами протекает с экзотермическим эффектом. Однако, так как скорость реакции находится в экспоненциальной зависимости от температуры

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT} (a - x)^n,$$

то в случае небольшого изменения последней во время реакции изменение скорости также незначительно. Например, для реакций, энергия активации которых лежит в пределах  $10^4$ — $10^5$  кал/моль, при повышении температуры на  $1^\circ$  коэффициент  $e^{-E/RT}$  возрастает лишь на 0,005—0,05 при  $25^\circ$ . Относительная ошибка в определении скорости составит, следовательно, 0,5—5 %, что допустимо при исследовании кинетики.

\* 4-е сообщение из серии «Исследование реакции ароматических диаминов с диизоцианатами».

**Описание прибора.** Измерение теплового эффекта реакции диаминов с дизоцианатами проводили в изохорическом термостате (рис. 1).

Термостат состоит из сосуда Дьюара 2, помещенного в рубашку, по которой непрерывно циркулирует термостатирующая вода, подаваемая из ультратермостата И-8 1. Дьюар закрыт плотно подогнанной крышкой из полистирольного пенопласта (рис. 2) 3. В крышку вмонтирован температурный датчик — термистор ТШ-2 5, включенный в схему уравновешенного моста 3, и две емкости для окончательного термостатирования реакционных растворов 4. Диагональ моста подключена к самопищущему милливольтметру МСЦПр-354 4. Скорость подачи бумаги у последнего 20—60 мм/час, что позволило записывать тепловой эффект реакций, для которых полчаса и более. Для записи теплового эффекта реакций, протекающих с большей скоростью, был использован самописец ЭПП-09, включенный параллельно МСЦПр. Надстройку уравновешенного моста перед реакцией проводили при помощи переменных сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ . Питание электрической схемы

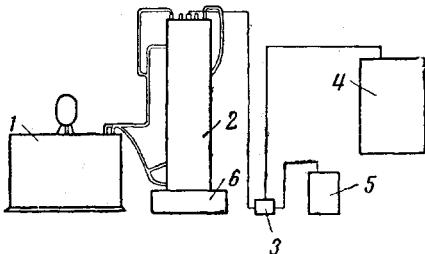


Рис. 1

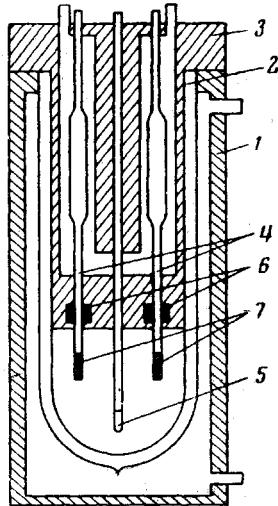


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки:

1 — изотермический термостат И-8; 2 — изохорический термостат; 3 — мост сопротивлений; 4 — самопищущий милливольтметр МСЦПр-354; 5 — батарея аккумуляторов; 6 — магнитная мешалка

Рис. 2. Изохорический термостат:

1 — кожух из стеклопластика; 2 — сосуд Дьюара; 3 — пробка из полистирольного пенопласта; 4 — емкости для окончательного термостатирования растворов; 5 — термистор ТШ-2; 6 — устройство для автоматического открытия емкости; 7 — затворы в емкости 4

осуществлялось от батареи аккумуляторов 12 в. Чувствительность прибора составила 0,05° (рис. 3).

**Методика эксперимента.** Предварительно термостатированные, строго эквимолекулярные растворы диамина и дизоцианата по 20 мл шприцем вносили в емкости для окончательного термостатирования, где выдерживали в течение 2 час. (Опытным путем выбирали такую концентрацию растворов, чтобы повышение температуры в термостате во время реакции не превышало 2°). Затем растворы соединяли, включали мешалку и предварительно уравновешенную измерительную систему. По окончании реакции определяли концентрацию изоцианатных групп химическим методом по известной методике [4].

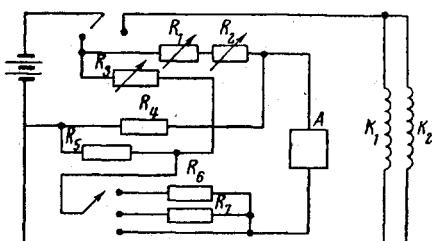


Рис. 3. Электрическая схема установки:

$R_1$  — переменное сопротивление 10 к $\Omega$ ;  $R_2$  — переменное сопротивление 500 о $\Omega$ ;  $R_3$  — термистор ТШ-2 ( $R = 8700$  о $\Omega$  при 20°);  $R_4$ ,  $R_5$  — постоянные сопротивления по 16 к $\Omega$ ;  $R_6$ ,  $R_7$  — сопротивления 270 и 580 о $\Omega$ ;  $A$  — милливольтметр;  $K_1$  и  $K_2$  — катушки соленоидов для автоматического открывания емкости 4 (рис. 2)

### Обработка результатов эксперимента

На диаграммной ленте самописца записывалась зависимость изменения температуры реакции от времени  $\Delta T = f(t)$ .

В изохорическом термостате тепло, выделяющееся при реакции, расходуется на повышение температуры и на теплопотери:

$$Q = \Sigma c_m \Delta T + Kt, \quad (2)$$

где  $\Sigma c_m$  — теплоемкость термостата и реакционной среды,  $K$  — коэффициент теплопотерь,  $t$  — время от начала реакции.

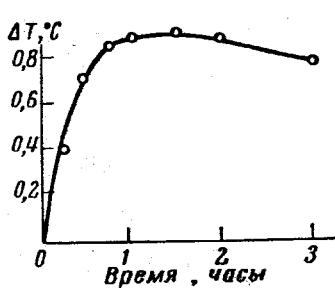


Рис. 4. Изменение температуры в ходе реакции 4,4'-диаминонодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом

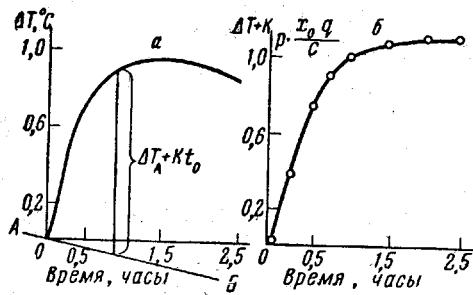


Рис. 5. Графическое определение  $(\Delta T + Kt) = f(t)$  (а) из графика  $\Delta T = f(t)$  (б). Кривая АВ =  $Kt$

Коэффициент теплопотерь можно представить в виде  $K = K_1 c_m$ , где  $K_1$  — коэффициент температурных потерь в термостате.

После дифференцирования формула принимает вид:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum c_m \frac{d\Delta T}{dt} + \sum c_m K_1. \quad (3)$$

Из (1) и (3) получаем

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\sum c_m}{q} \frac{d\Delta T}{dt} - \frac{\sum c_m}{q} K_1. \quad (4)$$

Обычно результаты кинетических измерений представляют в виде  $p = f(t)$ , где  $p$  — степень завершенности реакции

$$p = (x_0 - x) / x_0.$$

Дифференцируя последнее выражение по времени

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{x} \frac{dx}{dt}$$

и решая его совместно с уравнением (4), можно установить зависимость между  $p = f(t)$  и  $\Delta T = f(t)$ .

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\sum c_m}{qx_0} \left( \int_0^t d\Delta T + K_1 \int_0^t dt \right). \quad (5)$$

После интегрирования:

$$p = \frac{\sum c_m}{qx_0} (\Delta T + K_1 t). \quad (6)$$

Наиболее простой метод нахождения зависимости  $p = f(t)$  — графический. Полученный из опыта график функции  $\Delta T = f(t)$  преобразуем в  $(\Delta T + Kt) = f(t)$  (рис. 4), для чего из начала координат проводим прямую  $Kt$  (рис. 5), соответствующую теплопотерям термостата ( $g = Kt$ ).

Продлив ординату, например, точки  $A$  до пересечения с этой прямой, можно определить значение  $\Delta T_A + K_1 t$ . Нанеся точки в системе координат  $(\Delta T + Kt) / t$ , можно найти графическое выражение для функции  $(\Delta T + Kt) = f(t)$ .

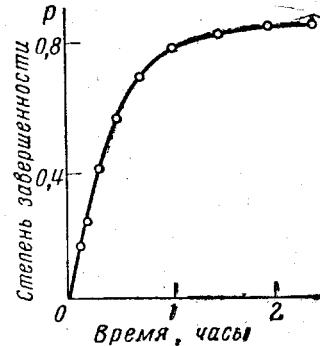


Рис. 6. Зависимость степени завершенности реакции 4,4'-диаминонодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом от времени

Этот же график характеризует и  $p = f(t)$ , причем масштаб по оси ординат, равный  $qx_0 / \Sigma c_m$ , можно определить, зная  $p_k$ , установленное химическим методом (рис. 6):

$$\frac{qx_0}{\Sigma c_m} = \frac{p_k}{T_k + K_1 t_k}.$$

Результаты, полученные нами при изучении реакций 4,4'-диаминодифенилметана, его N,N'-диэтилзамещенного и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом

Константы скорости ( $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ ) и энергия активации, найденные при изучении реакции диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом

Исходный диамин	Найдено		Литературные данные	
	$K \cdot 10^4$ при $20^\circ$	$E, \text{кал}/\text{моль}$	$K \cdot 10^4$ при $20^\circ$	$E, \text{кал}/\text{моль}$
4,4'-Диаминодифенилметан	3,81	9 300	3,85	9 100
N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	2,51	7 300	2,33	7 800
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	1,91	14 000	1,81	14 000

дифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом в циклогексаноне, близко совпадают с данными, полученными химическим методом [5] (см. таблицу).

Эти результаты подтверждают надежность и достаточную точность метода.

### Выходы

- Предложена схема прибора (изохорического термостата) для изучения кинетических закономерностей реакций, протекающих с тепловым эффектом.
- Показана возможность использования этого прибора для изучения реакций диаминов с диизоцианатами.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
27 I 1964

### ЛИТЕРАТУРА

- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 217, 1963.
- О. Я. Федотова, И. Селеши, И. П. Лосев, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 12, стр. 120.
- А. А. Стрепихеев, А. А. Артемьев, А. Я. Шмидт, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949.
- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 227, 1963.

### A METHOD OF INVESTIGATING THE KINETICS OF THE REACTION OF DIAMINES WITH DIISOCYANATES

O. Ya. Fedotova, A. G. Grozdov

#### Summary

A method has been proposed for studying the kinetic relations of the reaction from the heat effect. The reaction was carried out in a specially devised isochoric thermostat. The heat effect was measured with the aid of a resistance thermometer included in a balanced bridge scheme. The changes in temperature were recorded on special graph paper. The accuracy of the method is not less than 5%. The results are in close agreement with data obtained chemically.