

УДК 541.64+678.664

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИИЗОЦИАНАТОВ
С НИТРОЗАМЕЩЕННЫМИ ПОЛИОЛАМИ**

Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бургистров

Несмотря на интерес, проявляемый исследователями к реакции миграционной полимеризации диизоцианатов с полиолами, до сих пор мало внимания уделялось изучению кинетики этой реакции. Ранее [1, 2] было установлено, что эта реакция протекает по бимолекулярному механизму и имеет второй порядок. В то же время изучение кинетики реакции изоцианатов с окиссоединениями представляет благоприятную возможность для установления взаимосвязи между реакционной способностью и химическим строением реагентов. Эта реакция включает в себя нуклеофильную атаку спиртов на углеродный атом изоцианатной группы. Поэтому введение в молекулу изоцианата электроноакцепторных заместителей увеличивает электрофильность изоцианата и тем самым реакционную способность его, в то время как введение электронодонорных заместителей оказывает противоположное влияние на скорость реакции изоцианатов с нуклеофильными реагентами. Напротив, наличие электроотрицательных групп в молекуле окиссоединения уменьшает его нуклеофильность, что приводит к уменьшению скорости реакции. В свете этого представляется значительный интерес исследование влияния введения в состав окиссоединения нитрогруппы, которая является одной из наиболее электроотрицательных групп, на реакцию миграционной полимеризации. В последние годы появился ряд работ по получению полиуретанов взаимодействием диизоцианатов с нитрозамещенными диолами и триолами.

В 1961 году нами [3] была показана возможность синтеза нитросодержащих полиуретанов взаимодействием диизоцианатов с нитродиолами и нитротриолами. Затем было установлено, что эта реакция ускоряется в присутствии хлористого цинка и *n*-толуолсульфонилкислоты [4, 5]. Полиуретаны были получены также при взаимодействии нитрозамещенных диолов с нитродизоцианатами [6–8]. В качестве катализаторов этой реакции предложено использовать фтористый бор или ацетилацетонаты металлов.

Фишер [9] в 1963 году изучил кинетику реакции нитродиолов с нитродизоцианатами. Автор установил, что введение нитрогруппы уменьшает реакционную способность нитродиола. Изученная реакция имеет второй порядок и катализируется метилацетилацетонатами металлов.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики реакции 2,4-толуилендиизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3 (МНПД), 2-этил-2-нитропропандиолом-1,3 (ЭНПД) и 2-оксиметил-2-нитропропандиолом-1,3 (ОННПД). Кинетику реакции изучали в растворе в абсолютном этилацетате при 78,0°, т. е. при темпе-

ратуре, близкой к кипению реакционной смеси. Кинетику реакции толуилендиизоцианата с МНПД изучали также при 25 и 35°.

Скорость реакции определяли по исчезновению изоцианата по мере протекания реакции.

Экспериментальная часть

Применяемые в исследовании 2,4-толуилендиизоцианат и 1,6-гексаметилендиизоцианат подвергали перегонке в вакууме. Синтез нитрополиолов осуществляли конденсацией формальдегида с нитропарафинами по описанным в литературе методикам [10]. Нитрополиолы после очистки имели следующие т. пл.: МНПД 149—150°, ЭНПД 57°, ОМНПД 161—162°. Этилацетат промывали раствором соды, водой, насыщенным раствором соли, сушили над хлористым кальцием и перегоняли в присутствии пятиокиси фосфора.

Изучение кинетики реакции проводили по одной общей методике. Навеску нитрополиола (обычно 0,03 моля), взвешенную с точностью до 0,005 г, растворяли

Таблица 1

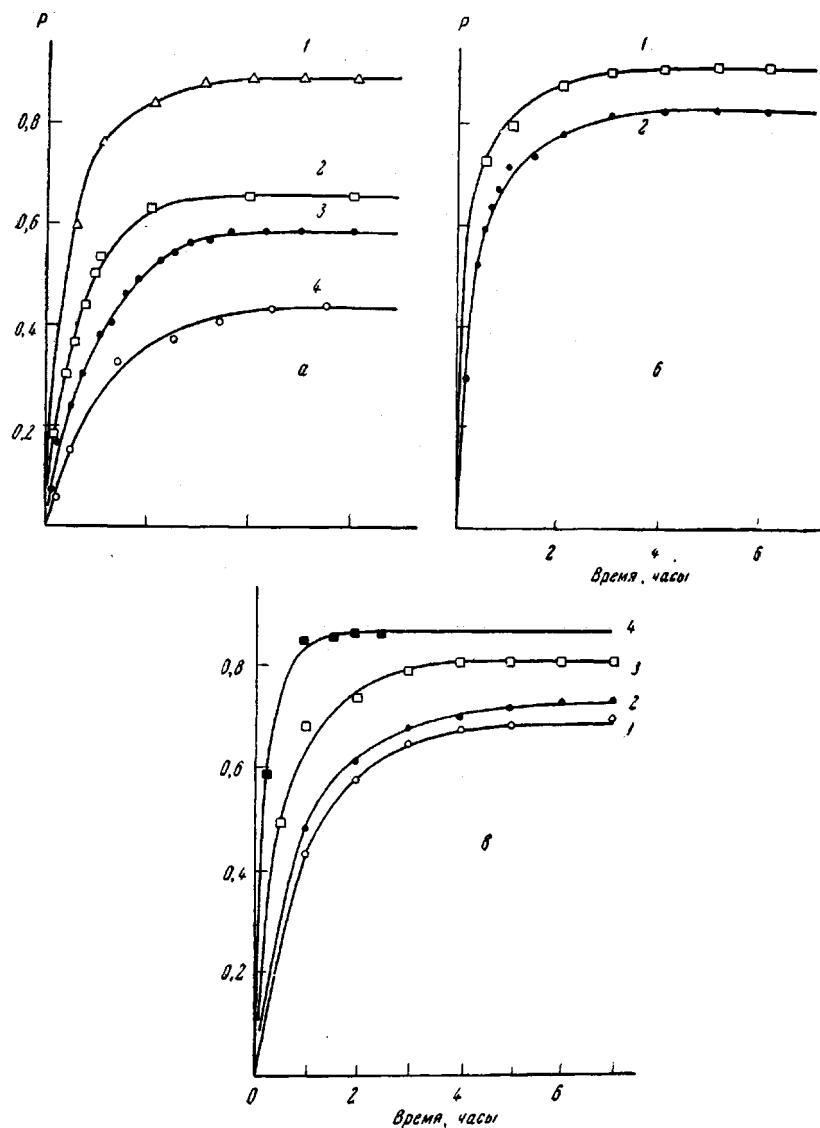
Условия реакции и константы скоростей реакций 2,4-толуилендиизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата с нитрозамещенными полиолами

Полиол	Начальная концентрация моль/л		Температура реакции, °C	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·час ⁻¹
	диизоцианата	полиола		
2,4-Толуилендиизоцианат				
ЭНПД	0,3	0,3	25	1,076
ЭНПД	0,6	0,6	25	1,026
ЭНПД	0,6	0,6	35	2,098
ЭНПД	0,6	0,6	78	5,280
МНПД	0,6	0,6	78	5,263
ОМНПД	0,6	0,4	78	14,4
1,6-Гексаметилендиизоцианат				
ЭНПД	0,6	0,6	78	1,599
МНПД	0,6	0,6	78	1,356
ОМНПД	0,6	0,6	78	4,1700
МНПД в присутствии 2,5 мол.% хлористого цинка, считая на изоцианат	0,6	0,6	78	9,567

в абсолютном этилацетате (как правило, для приготовления раствора нитродиола использовали $\frac{4}{5}$ всего объема этилацетата, требуемого для получения раствора реагентов). В случае проведения реакции в присутствии хлористого цинка требуемое количество катализатора добавляли в раствор нитрополиола. В остальной части этилацетата растворяли требуемое количество (в соответствии с данными табл. 1) соответствующего диизоцианата. Приготовленные растворы нитрополиола и диизоцианата термостатировали при заданной температуре и сливали при перемешивании в мерную колбу. Если было необходимо, то объем реакционной смеси быстро доводили до метки этилацетатом, подогретым до соответствующей температуры. Время слива отмечали как время начала реакции, взяв пипеткой пробу 2 мл. Затем реакционную смесь выливали в трехгорлую колбу, помещенную в глицериновую баню, нагретую до температуры реакции. Колба снабжена мешалкой, термометром, обратным ходильником и отверстием с пробкой для отбора проб. Температуру реакции поддерживали в соответствии с данными табл. 1 с точностью $\pm 0,1^\circ$. В течение всей реакции через каждые 30 мин. отбирали пробы реакционной смеси объемом 2 мл и определяли концентрацию непрореагировавших изоцианатных групп по методике Стагга [11] с использованием диэтиламина в качестве реагента и бромфенолового синего как индикатора. Предварительно было установлено, что диэтиламин в условиях проведения анализа не вступает в реакцию с исходными нитрополиолами по реакции Манниха.

Скорость реакции характеризовали степенью завершенности реакции P , которую определяли по формуле: $P = (N_0 - N_t) / N_0$, где N_0 — концентрация изоцианата в начальный момент времени, N_t — концентрация изоцианата к моменту времени t .

По результатам опытов были построены графически зависимости степени завершенности от времени, приведенные на рисунке, а, б и в.



Зависимость степени завершенности реакции (P):

a — толуилендиизоцианата с 2-нитро-2-этилпропандиолом-1,3 от времени:

1 — 78°, концентрация диизоцианата 0,6 моль/л; 2 — 35°, концентрация диизоцианата 0,6 моль/л;
3 — 25°, концентрация диизоцианата 0,6 моль/л; 4 — 25°, концентрация диизоцианата 0,3 моль/л;

b — толуилендиизоцианата с нитрополиоксисоединениями от времени
при 78° и концентрации диизоцианата 0,6 моль/л:

1 — с нитроизобутилглицерином; 2 — с 2-нитро-2-метилпропандиолом-1,3;

c — гексаметилендиизоцианата с нитрополиолами при 78° и концентрации диизоцианата 0,6 моль/л:

1 — с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3; 2 — с 2-этил-2-нитропропандиолом-1,3; 3 — с 2-оксиметил-2-нитропропандиолом-1,3; 4 — с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3 в присутствии хлористого цинка

Обсуждение результатов

В результате обработки полученных данных было установлено, что реакция сополимеризации 2,4-толуилендиизоцианата с указанными нитрозамещенными полиолами в изученных условиях протекает как реакция второго порядка. График зависимости величины обратной концентрации

от времени во всех случаях представляет прямую линию. Рассчитанные константы скоростей указанных реакций по уравнению второго порядка приведены в табл. 1.

Сравнение полученных данных позволяет установить ряд закономерностей реакции дизоцианатов с нитрозамещенными полиолами. МНПД и ЭНПД обладают примерно одинаковой реакционной способностью в реакции миграционной сополимеризации как в случае 2,4-толуилендиизоци-

Таблица 2

Зависимость констант скоростей реакций 2,4-толуилендиизоцианата с нитрополиолами от полноты прохождения реакции

Нитрополиол	Доля прореагированного дизоцианата			
	0,2	0,4	0,5	0,6
МНПД	5,58	5,33	5,28	5,18
ЭНПД	5,22	5,11	5,05	5,00
ОМНПД	14,57	14,40	14,35	14,30

аната, так и по отношению к 1,6-гексаметилендиизоцианату. В случае сополимеризации дизоцианатов с ОМНПД константа скорости реакции в тех же условиях значительно выше, чем соответствующие константы для нитродиолов.

Из приведенных данных следует, что при повышении температуры реакции ЭНПД с толуилендиизоцианатом с 25 до 35° константа скорости возрастает в 2,05 раза. Рассчитанная по уравнению Аррениуса энергия активации этой реакции составляет 13 000 кал/моль.

Как известно, для реакций дизоцианатов с незамещенными полиолами наблюдается некоторое увеличение скорости реакции по мере образования уретана, который оказывает катализирующее действие на процесс. Расчет констант скоростей реакции дизоцианатов с нитрозамещенными полиолами показал, что с течением времени константы скоростей имеют тенденцию к уменьшению, т. е. по мере исчерпывания изоцианата и нарастания молекулярного веса полиуретана происходит небольшое понижение скорости реакции. Это можно видеть из данных табл. 2, где приведено изменение констант скоростей реакции нитрополиолов с толуилендиизоцианатом при 78° в зависимости от доли прореагированного изоцианата.

Аналогичная картина наблюдается и для реакций нитрополиолов с гексаметилендиизоцианатом.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что применение хлористого цинка в количестве 1% от общего веса реагентов значительно увеличивает скорость реакции дизоцианатов с нитродиолами. Так, константа скорости реакции МНПД с 1,6-гексаметилендиизоцианатом возрастает в присутствии 2,5 мол. % ZnCl₂ (считая на изоцианат) при прочих равных условиях в 7 раз. За 1 час катализированная хлористым цинком реакция протекает на 85%, а без катализатора — только на 45%.

Из сравнения графиков и данных табл. 1 видно также, что реакция нитрополиолов с толуилендиизоцианатом протекает значительно быстрее и с большей степенью конверсии, чем с гексаметилендиизоцианатом. Так, при взаимодействии ЭНПД с толуилендиизоцианатом степень завершенности реакции составляет 0,89, а с гексаметилендиизоцианатом — только 0,69. Реакция сополимеризации нитродиолов с толуилендиизоцианатом протекает с заметной скоростью при 25°, в то время как гексаметилендиизоцианат в тех же условиях вступает в реакцию с нитродиолами. Таким образом, и в данном случае подтверждается ранее установленный вывод, что ароматические дизоцианаты более реакционноспособны по отношению к полиолам, чем алифатические дизоцианаты.

Выводы

1. Исследована кинетика реакции 2-метил-2-нитропропандиола-1,3, 2-этил-2-нитропропандиола-1,3 и 2-оксиметил-2-нитропропандиола-1,3 с 2,4-толуилендиизоцианатом и 1,6-гексаметилендиизоцианатом в растворе в этилацетате и установлены закономерности этих реакций.

2. Показано, что применение хлористого цинка в качестве катализатора позволяет ускорить реакцию миграционной полимеризации диизоцианатов с нитродиолами в 7 раз.

3. Установлено, что ароматические диизоцианаты вступают в реакцию с нитрополиолами легче, чем алифатические.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова Докл. АН СССР, 82, 397, 1952.
2. G. Iwakura, H. Okada, Makromolek. Chem., 58, 237, 1962.
3. В. И. Бурмистров, Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, Авт. свид. 143550; Бюлл. изобретений, 1961, № 24.
4. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Н. Л. Солодова, Авт. свид. 161906; Бюлл. изобретений, 1964, № 8.
5. Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Высокомолек. соед., 6, 722, 1964.
6. C. Vaneman, K. Klager, Пат. США 3000935, 1961; РЖХим., 1963, 30.
7. Франц, пат. 1291647, 1962; Chem. Abstrs., 58, 13702, 1963.
8. I. R. Fischer, Пат. США 3087961, 1963; Chem. Abstrs., 59, 1433, 1963.
9. I. R. Fischer, Tetrahedron, 19, Suppl. 1, 97, 1962.
10. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Казанский химико-технолог. ин-т, 1960.
11. H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.

KINETICS OF THE REACTION BETWEEN DIISOCYANATES AND NITROSUBSTITUTED POLYOLS

N. L. Solodova, L. M. Kozlov, V. I. Burmistrov

Summary

The kinetics of the reaction of 2,4-toluylenediisocyanate and 1,6-hexamethylenediisocyanate with 2-methyl-2-nitropropane-1,3-diol, 2-ethyl-2-nitropropane-1,3-diol and 2-hydroxymethyl-2-nitropropane-1,3-diol have been investigated. The reaction was carried out in absolute ethyl acetate solution at 78°. The reaction kinetics of 2,4-toluylenediisocyanate with 2-nitro-2-ethylpropane-1,3-diol were also investigated at 25 and 35°. The rate was determined by the rate of disappearance of isocyanate in the course of the reaction. The reaction was found to be of the second order. A determination was made of the reaction constants.
