

ЛИТЕРАТУРА

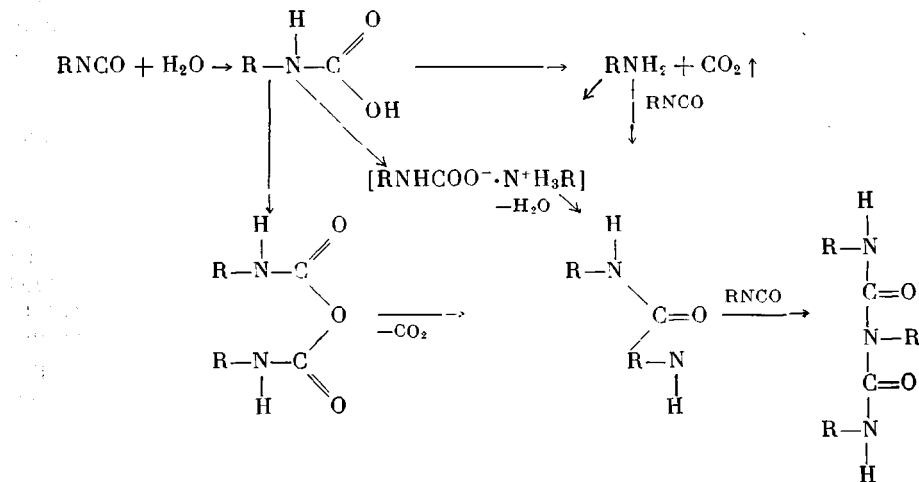
1. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская, Успехи химии, 36, 2136, 1967.
 2. C. U. Pittman, J. Paint Technol., 39, 585, 1967.
 3. F. S. Arimoto, A. C. Haven, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6295, 1955.
 4. M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2091, 1967.
 5. Tui-Te Ma, Pao-Chen Yeh, Chin-Ch'eng Lu, Lien-Fen Wu, Ko Fen Tzu Tung Hsun, 6, 148, 1964; Chem. Abstrs., 63, 11708, 1965.
 6. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, И. И. Твердохлебова, Докл. АН СССР, 175, 1076, 1967.
 7. L. E. Coleman, M. D. Rausch, J. Polymer Sci., 28, 207, 1958.
 8. А. А. Коридзе, Т. П. Вишнякова, М. Е. Эляшберг, Ж. органич. химии, 3, 1712, 1967.
 9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 68.
 10. Л. Беллами, Там же, 1963, стр. 61.

УДК 541.64:678.664

КИНЕТИКА ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОЦИАНАТОВ С ВОДОЙ

Р. Н. Тигер, Л. С. Бехли, С. Г. Энтелис

До последнего времени представления о механизме реакции, протекающей между изоцианатами и водой при синтезе пенополиуретанов, основывались на схеме, предложенной Шкапенко [1] в 1960 г.:



Недавно было показано [2], что образования ангидрида карбаминовой кислоты при взаимодействии воды с изоцианатами не происходит, а углекислый газ, вспенивающий полимерную систему, выделяется лишь в процессе разложения карбаминовой кислоты.

Если это так, то единственной реакцией, лимитирующей скорость всего гидролиза, является присоединение молекулы воды к RNSO. Действительно, разложение карбаминовой кислоты является практически мгновенным процессом [1], а скорость взаимодействия изоцианата с амином, приводящего к получению замещенной мочевины, как известно [3], значительно выше скорости реакции изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями при равных концентрациях соответствующих реагентов (ROH или RNH_2). Авторам немногочисленных работ, посвященных иссле-

дованию кинетики реакций, протекающих в системе вода — изоцианат [1, 2, 4—6] до сих пор не удавалось изучить процесс гидролиза изоцианатов в условиях, исключающих возможность образования мочевины, которое приводит к дополнительному расходованию изоцианата.

Нам представилась возможность изучить кинетику реакции изоцианатов с водой в условиях, когда амин, образующийся при быстром разложении карбаминовой кислоты, не реагирует с изоцианатами и, тем самым, не осложняет наблюдаемых закономерностей.

При проведении реакции в избытке воды (>1 моль/л) в условиях, когда концентрация RNCO в растворе не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, конечным продуктом реакции изоцианата с водой является амин. Как видно из рис. 1, УФ-спектр конечного реакционного раствора, снятый через сутки после окончания реакции фенилизоцианата (ФИ) с водой в диоксане, в точности соответствует спектрам анилина и продукта гидролиза хлорангидрида фенилкарбаминовой кислоты. Отсутствие в продуктах реакции N,N'-дифенилмочевины связано с тем, что скорость бимолекулярной реакции между RNCO и RNH₂ при их концентрациях в растворе $\approx 10^{-5}$ моль/л крайне мала, несмотря на значительно большую, по сравнению с водой, реакционную способность аминов в реакции с изоцианатами [3].

В таблице представлены значения констант скорости взаимодействия ФИ с водой в диоксане при 25°, полученные из спектрофотометрических измерений кинетики реакции, протекающей непосредственно в кварцевой кювете в значительном избытке воды по сравнению с RNCO.

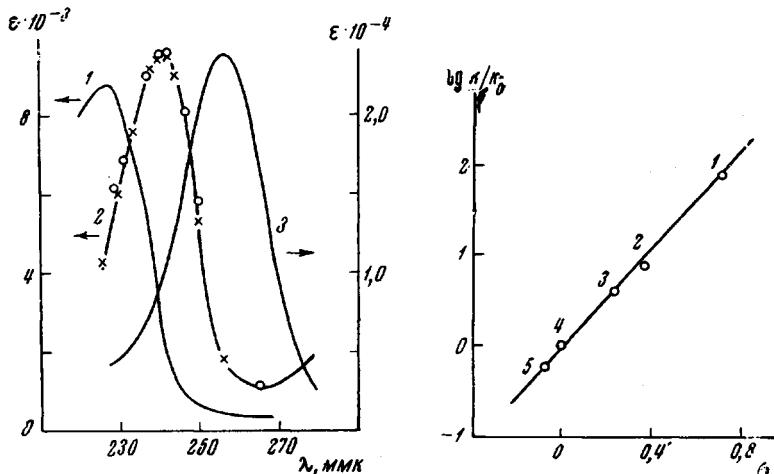


Рис. 1. Идентификация продукта реакции по УФ-спектрам в диоксане:
1 — ФИ; 2 — продукт реакции с водой;
3 — N,N'-дифенилмочевина; ○ — спектр анилина; × — спектр продукта гидролиза хлорангидрида фенилкарбаминовой кислоты

1 — m-NO₂; 2 — m-Cl; 3 — n-Cl; 4 — H;
5 — m-CH₃.

Кинетику реакции изучали по изменению оптической плотности раствора при $\lambda = 245$ ммк; кинетические кривые подчинялись уравнению первого порядка до 100 %-ного превращения.

Приведенные в таблице данные о кинетике взаимодействия ФИ с водой сопоставлены с результатами исследования кинетики взаимодействия его с метанолом [7] в диоксане. Видно, что вода обладает вдвое большей реакционной способностью, чем наиболее активный в реакции с изоцианатами спирт — метанол. До сих пор не удавалось аккуратно сопоставить реакционную способность воды и спиртов при их взаимодействии с изоцианатами, так как в литературе отсутствуют корректные кинетические

Константы скорости взаимодействия ФИ с водой и метанолом при 25° в зависимости от их концентрации в растворе диоксана

$[H_2O]([ROH])$, моль/л	$k_{H_2O} \cdot 10^4$, л/моль·сек	$k_{ROH} \cdot 10^4$, л/моль·сек	$[H_2O]([ROH])$, моль/л	$k_{H_2O} \cdot 10^4$, л/моль·сек	$k_{ROH} \cdot 10^4$, л/моль·сек
1,4	0,75	0,40	3,3	1,70	0,77
2,0	1,00	0,41	4,5	2,20	1,08

данные об этих реакциях, полученные в одинаковых условиях опыта (рассмотритель, концентрация реагентов, температура и т. д.).

Исследование зависимости скорости реакции воды с различными арилизоцианатами от их строения показало, что параметр ρ в уравнении Гамметта при проведении реакции в избытке воды в диоксане равен 2,6 (рис. 2), т. е. совпадает со значением ρ , полученным нами ранее [8] для реакции изоцианатов со спиртами в тех же условиях. Факт совпадения значений ρ для обоих модельных реакций свидетельствует об одинаковом механизме этих процессов и позволяет надеяться, что в условиях получения пенополиуретанов (в отсутствие катализатора) соотношение констант скорости реакции диизоцианата с водой k_{H_2O} и OH-группами полиэфирполиола (k_{ROH}) будет одинаковым независимо от того, какой изоцианат будет использоваться в качестве мономера. Следует заметить, что соотношение k_{H_2O} / k_{ROH} можно варьировать путем введения в систему различных катализаторов. Известно, например, [3, 6, 9, 10], что некоторые катализаторы, использующиеся в химии полиуретанов, сильно ускоряют реакцию между NCO- и OH-группами и почти не катализируют реакцию изоцианата с водой, и наоборот. Проблема рационального подбора катализаторов образования пенополиуретанов требует постановки специальных количественных исследований.

Выводы

1. Изучена кинетика взаимодействия ряда арилизоцианатов с водой в растворе в диоксане в условиях, исключающих реакцию изоцианата с образующимся в первой стадии процесса амином.

2. Показано, что реакционная способность изоцианатов в реакции с водой вдвое выше, чем с метанолом. Зависимость скорости обоих реакций от строения изоцианатов одинакова.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Shkarenko, G. T. Gmitter, E. E. Gruber, Industr. and Engng Chem., 52, 605, 1960.
2. Ю. В. Александрова, Ф. А. Крючков, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 69, 862, 1967.
3. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
4. G. Naegeli, A. Tuabji, L. Litwan, Helv. chim. acta, 21, 1100, 1938.
5. О. Г. Тараканов, И. А. Вахтина, В. А. Орлов, Пласт. массы, 1964, № 12, 45.
6. Ю. В. Александрова, Т. А. Лакосина, Пласт. массы, 1965, № 7, 15.
7. Р. П. Тигер, Л. С. Бехли, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 9, 912, 1968.
8. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Р. П. Тигер, Докл. АН СССР, 178, 661, 1968.
9. F. Hostettler, E. F. Cox, Industr. and Engng Chem., 52, 609, 1960.
10. F. G. Willeboordse, F. E. Critchfield, R. Meekerg, J. Cellular. Plast., 1, 76, 1965.