

УДК 541.64:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПОНТАННОЙ РЕАКЦИИ
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА С ЭФИРОГЛИКОЛЯМИ

Л. А. Бакало, С. Д. Люкас, С. С. Ищенко,
Т. Э. Липатова

При промышленном получении полиуретанов в качестве гликолевой компоненты широко используются продукты конденсации окисей олефинов и алифатических диолов. Кинетика реакций таких гликолей с дизоцианатами имеет ряд особенностей, не получивших до сих пор количественной оценки. Эти особенности следующие: 1) участие в реакции ее продукта — уретана; 2) водородные связи в спиртах и гликолях.

Автокатализитический характер реакции образования уретанов из алифатических изоцианатов и спиртов показан в ряде работ [1, 2]. Ивакура [2] и Сато [3] рассчитывали константу скорости реакции, катализируемой уретаном, из начальных участков кинетической кривой для опытов, где в реакционную смесь были введены соответствующие уретаны. Однако этот метод неприемлем для оценки катализитического действия уретана при получении линейных полиуретанов.

Целью настоящего сообщения является исследование спонтанной реакции гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) с ди-(ДЭГ) и триэтиленгликолем (ТЭГ) в хлорбензоле при различных исходных концентрациях реагирующих веществ и различных температурах.

Экспериментальная часть

Кинетика реакции ГМДИ с ДЭГ и ТЭГ изучена дилатометрическим методом. Исходные вещества очищали перегонками в вакууме и после дегазации в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм переливали в шарикообразные ампулы. Хлорбензол очищали обработкой концентрированной серной кислотой и перегоняли над гидридом кальция. Остаточная влага по Фишеру составляла 0,009%.

Заполнение дилатометров производили на вакуумной установке после предварительной дегазации в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм. Заполненный дилатометр помещали в ультратермостат U-10, температура в котором регулировалась с точностью $\pm 0,02^\circ$. За ходом реакции следили по изменению положения мениска с помощью катетометра КМ-6.

После проведения реакции дилатометр вскрывали и реакционную смесь переносили в мерную колбу с титрованным раствором дигидроамина. Содержание изоцианата в смеси определяли по методу Стэга [4]. После уточнения объема дилатометра определяли степень завершенности реакции (Q) по формуле

$$Q = \frac{a - \left(V_1 N_1 - V_2 N_2 \frac{V_k}{V_{np}} \right) 0,084}{a} \cdot 100,$$

где $V_1 N_1$ — количество 0,1 н. HCl, пошедшее на титрование амина в глухом опыте; $V_2 N_2$ — количество 0,1 н. HCl, пошедшее на титрование пробы; V_k — объем мерной колбы, мл; V_{np} — объем пробы, мл; a — навеска ГМДИ, г.

Результаты и их обсуждение

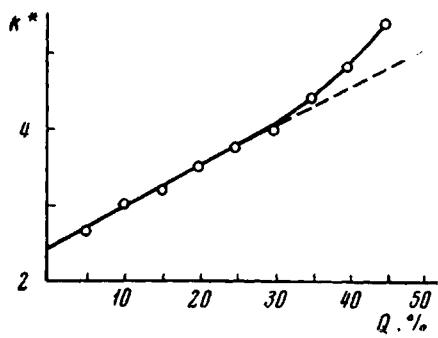
Согласно известному положению, реакции изоцианатов со спиртами в растворителях с низкой диэлектрической постоянной и не склонных к специфической сольватации протекают путем нуклеофильной атаки изо-

цианатной группы спиртом. Относительно механизма этой реакции, однако, существуют различные мнения [5].

Возможно непосредственное присоединение спирта к изоцианату или же обратимое образование промежуточного комплекса ионной структуры. Оба эти механизма с формально кинетической точки зрения неразличимы. Скорость реакции описывается и в том и в другом случае уравнением второго порядка

$$\frac{d[\bar{y}p]}{d\tau} = k[c_{\text{из}}] \cdot [c_{\text{сп}}]$$

При обработке экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики реакции ГМДИ с ДЭГ и ТЭГ, нами было установлено, что эта реакция не может быть описана обычным уравнением второго порядка без учета автокатализа. Это видно из рисунка, на котором представлена зависимость кажущейся константы скорости реакции второго порядка k^* от глубины превращения. С увеличением глубины превращения кажущаяся константа скорости реакции существенно возрастает. Поэтому в кинетическое уравнение для скорости реакции был введен дополнительный член, учитывающий каталитическое действие образующегося полиуретана. Уравнение для скорости реакции в случае эквимолекулярных концентраций реагирующих веществ будет иметь вид:



Зависимость кажущейся константы скорости реакции второго порядка от степени превращения (Q) ($c_m = 0,2 \text{ моль/л}$, хлорбензол, 50°)

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)^2 + k_1x(a-x)^2, \quad (1)$$

где a — исходная концентрация реагирующих веществ, моль/л; x — концентрация ГМДИ (ДЭГ), прореагировавшего к моменту времени t , моль/л; k_0 — константа скорости спонтанной реакции; k_1 — константа скорости реакции, катализируемой полиуретаном.

В данном сообщении рассматривается метод расчета констант скорости k_0 и k_1 для того случая, когда катализ реакции ее продуктом наблюдается уже на ранних стадиях процесса.

Интегрирование уравнения (1) дает следующее выражение:

$$\tau = \frac{x}{a(a-x)(k_0 - k_1a)} + \frac{k_1}{(k_0 + k_1a)^2} \ln \frac{a(k_0 + k_1x)}{k_0(a-x)} \quad (2)$$

Но, как известно, для уравнения (2) нет простого метода решения относительно k_0 и k_1 , когда остальные величины известны. Систему таких уравнений можно решить приближенными методами, но такое решение сложно.

В данной работе описывается простой метод определения k_0 и k_1 из экспериментальной зависимости глубины превращения от времени. Предлагаемый метод сопоставлен с методом графического интегрирования зависимости глубины превращения от времени, часто используемым для подобных расчетов.

Содержание метода. Для вычисления константы скорости спонтанной реакции k_0 мы, аналогично Сато [3], обрабатывали экспериментальные данные (зависимость x от τ , где x — изменение концентрации реагентов, а τ — время) по уравнению, описывающему реакцию второго

порядка:

$$\frac{dx}{d\tau} = k^*(a - x)^2$$

Если бы наши экспериментальные данные могли быть описаны только первым слагаемым уравнения (1), то k^* была бы константой. Но так как в исследуемой системе наблюдается автокаталитический эффект, то величина k^* растет с увеличением x . Экстраполяцией k^* до $x=0$ можно графически определить константу скорости спонтанной реакции k_0 с большой точностью. Экстраполяцию облегчает тот факт, что k^* находится практически в линейной зависимости от x для глубин превращения $\sim 25-30\%$.

При больших степенях превращения эта зависимость k^* все больше отклоняется от прямолинейности, поэтому вычислить константу скорости реакции, катализируемую уретаном, из рисунка не представляется возможным.

Анализируя уравнение (2), мы пришли к следующей функциональной зависимости:

$$\frac{\tau_{Q_1}}{\tau_{Q_2}} = F\left(\frac{k_1 a}{k_0}\right) \quad (3)$$

или

$$\frac{\tau_{Q_1}}{\tau_{Q_2}} = \frac{\frac{Q_1}{100 - Q_1} \cdot \frac{z + 1}{z} + \ln \frac{100 + Q_1 z}{100 - Q_1}}{\frac{Q_2}{100 - Q_2} \cdot \frac{z + 1}{z} + \ln \frac{100 + Q_2 z}{100 - Q_2}}, \quad (4)$$

где

$$z = \frac{k_1 a}{k_0}$$

Из уравнения (4) видно, что отношение τ_{Q_1}/τ_{Q_2} однозначно зависит от z .

Для вычисления k_1 была составлена табл. 1, в которой показана зависимость τ_{50}/τ_5 и τ_{25}/τ_5 от $k_1 a/k_0$. С помощью этой таблицы очень легко опре-

Таблица 1

Зависимость τ_{Q_1}/τ_{Q_2} от $k_1 a/k_0$

$\frac{k_1 a}{k_0}$	$\frac{\tau_{25}}{\tau_5}$	$\frac{\tau_{50}}{\tau_5}$	$\frac{k_1 a}{k_0}$	$\frac{\tau_{25}}{\tau_5}$	$\frac{\tau_{50}}{\tau_5}$
1	5,734	15,089	13	3,439	6,218
2	5,290	12,757	14	3,366	6,022
3	4,945	11,265	15	3,300	5,846
4	4,668	10,159	16	3,239	5,688
5	4,439	9,318	17	3,183	5,543
6	4,227	8,565	18	3,131	5,411
7	4,083	8,116	19	3,083	5,290
8	3,940	7,668	20	3,038	5,178
9	3,816	7,290	21	2,996	5,075
10	3,706	6,966	22	2,957	4,979
11	3,607	6,684	23	2,920	4,890
12	3,519	6,437	24	2,885	4,806

делить константу k_1 . Для этого из экспериментальной зависимости Q от τ определяем соотношение τ_{Q_1}/τ_{Q_2} и в табл. 1 находим соответствующее значение $k_1 a/k_0$. Так как k_0 нам уже известно, а исходная концентрация $[a]$ также известна, то по известной величине $k_1 a/k_0$ легко определить k_1 .

Значения констант скорости спонтанной реакции ГМДИ с ДЭГ и ТЭГ и констант скорости реакции, катализируемой полиуретаном, рассчитанные предложенным методом и методом графического интегрирования,

представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что величины, рассчитанные обоими методами, хорошо сопоставимы, однако предложенный метод значительно менее трудоемкий.

Из зависимости констант скорости спонтанной реакции k_0 и констант скорости реакции, катализируемой полиуретаном k_1 , от температуры рас-

Таблица 2
Константы скорости спонтанной реакции ГМДИ с ди- и триэтиленглиолями и реакции, катализируемой полиуретаном

Темпера- тура, °C	$c_1 = c_2$, моль/л	Q, %	τ , часы	$k_0 \cdot 10^6$, л/моль·сек		$k_1 \cdot 10^6$, л/моль·сек	
				метод А *	метод Б *	метод А	метод Б
ТЭГ — ГМДИ							
75	0,230	46,3	19	24,0	24,5	500	510
75	0,490	57,5	8,5	24,0	24,0	480	475
60	0,590	54	23,5	5,6	5,9	114	117
60	0,500	33	22,25	5,4	5,5	92	91,5
45	0,58	36,5	47	2,6	2,7	32,5	32,2
30	0,440	14,9	76	—	1,15	—	10,2
30	0,422	13,2	72	—	1,10	—	13,5
30	0,495	29,8	120	—	1,25	—	10,8
ДЭГ — ГМДИ							
50	0,280	57,5	80	—	7,0	—	66
50	0,361	34	35,7	—	7,2	—	56

* А — Метод графического интегрирования, Б — предложенный метод.

Таблица 3
Определение энергии и энтропии активации спонтанной реакции ГМДИ с эфироглиолями и реакции, катализируемой полиуретанами

Константы	Температура, °C			$E, ^*$ ккал/моль	A *	$\Delta S^\neq, э. сд.$
	30	40	50			
ТЭГ — ГМДИ						
$k_0 \cdot 10^6$, л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$	1,15	2,7	5,7	10,5	46	-51
$k_1 \cdot 10^6$, л 2 ·моль $^{-2}$ ·сек $^{-1}$	12,0	32,0	91,5	14,8	$5,51 \cdot 10^5$	-32,4
	60°	70°	80°			
ДЭГ — ГМДИ						
$k_0 \cdot 10^6$, л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$	7,8	14,3	31,6	16,3	$3,78 \cdot 10^5$	-33,3
$k_1 \cdot 10^6$, л 2 ·моль $^{-2}$ ·сек $^{-1}$	26,5	45,76	123,2	23,5	$5,0 \cdot 10^{10}$	-9,9

* Средние значения.

считаны кажущаяся энергия и энтропия активации исследуемых реакций. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Обращает на себя внимание несколько более высокое значение энергии активации реакции, катализируемой полиуретаном, по сравнению со спонтанной реакцией. Аналогичные результаты получили Ивакура с сотр. [2], изучавшие каталитическое действие уретанов методом добавок.

Более высокое значение энергии активации получено также для реакции ГМДИ с ДЭГ, изученной в интервале температур 60—80°. На данном этапе исследований мы не можем подробно интерпретировать кажущиеся величины E и ΔS^\neq . Вполне вероятно, что причиной столь трудно объясни-

мых результатов является то, что константы k_0 и k_1 связаны с процессами комплексообразования, которые в значительной степени зависят от температуры.

Выводы

1. Реакция гексаметилендиизоцианата с ди- и триэтиленгликолями в исследуемых условиях является автокатализической.
2. Предложен простой метод расчета константы скорости реакции, катализируемой полиуретаном, из интегрального выражения для скорости с учетом автокатализа.
3. Определены энергия и энтропия активации спонтанной реакции и реакции, катализируемой полиуретаном.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
7 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. T. N. Green shields, R. H. Peters, R. E. Stepto, J. Chem. Soc., 1964, 5101.
2. H. Okada, Y. Wakura, Makromolek. Chem., 66, 91, 1963.
3. M. Sato, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3893, 1960.
4. S. Stagg, Analyst, 71, 5571, 1946.
5. С. Г. Энтелис, О. В. Несторов, Успехи химии, 35, 2178, 1966.

KINETICS OF SPONTANEOUS REACTION OF HEXAMETHYLENEDIISOCYANATE WITH ETHEROGLYCOLES

L. A. Bakalo, S. D. Lukas, S. S. Ishchenko, T. E. Lipatova

Summary

Hexamethylenediisocyanate reacts with etheroglycols in chlorobenzene in autocatalytic way. Simple method for calculation of the rate constant of the reaction catalyzed with polyurethane from the integral rate equation with due account of the autocatalysis has been proposed. Activation energy and enthalpy of the reaction have been determined.
