

УДК 541.64:547.233

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
И ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ**

*Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, Т. Э. Липатова,
А. А. Благонравова, И. А. Пронина*

При изготовлении пенополиуретанов или пленочных и лаковых покрытий из многокомпонентных реакционных систем иногда требуется селективно управлять отдельными стадиями реакции в зависимости от характера технологического процесса. С этой целью в состав реагирующей смеси вводятся различные добавки, ускоряющие или замедляющие взаимодействие изоцианатов с определенными соединениями, содержащими подвижный водород.

В литературе имеются данные о том, что при использовании смеси аминного и оловоорганического катализаторов был обнаружен синергический эффект при взаимодействии изоцианатов со спиртами и водой [1, 2]. Реакция фенилизоцианата с *n*-бутиловым спиртом в присутствии смешанного катализатора протекала значительно быстрее, чем этого можно было ожидать на основании данных по скоростям этих реакций в присутствии каждого катализатора в отдельности.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики взаимодействия бутил- и фенилизоцианатов с *n*-бутиловым спиртом в присутствии соединений Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} с добавками к этим соединениям триэтиламина. В качестве растворителей применены хлорбензол и бутилацетат. Кинетика реакции исследована дилатометрическим и спектрофотометрическим методами. При спектрофотометрическом методе контроль за реакцией осуществляли по изменению интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре изоцианата при 2280 cm^{-1} , снятом на приборе UR-2. Очистка исходных веществ и методика дилатометрического исследования описаны в [3].

Результаты и их обсуждение

Предварительно были изучены некатализируемые реакции бутил- и фенилизоцианатов с *n*-бутанолом в хлорбензole при 50° и эквимольных концентрациях реагирующих веществ. Реакция удовлетворительно описывается уравнением второго порядка до 50% превращения для бутилизоцианата и до 80% — для фенилизоцианата. Наблюдаемые константы скорости, вычисленные по уравнению реакции второго порядка, равны для бутил- и фенилизоцианатов $1,92 \cdot 10^{-2}$ и $18 \cdot 10^{-2}\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ соответственно. Более высокая реакционная способность фенилизоцианата является вполне закономерной [4].

Кинетика катализируемых реакций названных изоцианатов с *n*-бутанолом исследована в присутствии каприлата цинка, каприлата олова, триэтиламина и их смесей различного состава. Концентрация исходных веществ в дилатометрических опытах составляла $0,2\text{ моль/л}$ (при $\text{NCO} : \text{OH} = 1$), а в опытах со спектральным контролем — $0,1\text{ моль/л}$. Дилатометрическим методом исследована реакция в хлорбензole и бутилацетате.

Изучена зависимость скорости реакции бутилизоцианата с бутиловым спиртом от концентрации каприлата цинка. Наблюдается линейная зави-

симость константы скорости второго порядка, рассчитанной для начального участка кинетической кривой (до 30%-ной завершенности), от концентрации каприлата цинка в диапазоне от $0,4 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; опыты воспроизвелись удовлетворительно (рис. 1). Это свидетельствует о том, что каталическая активность каприлата цинка в начальном периоде реакции пропорциональна его концентрации. Порядок реакции по катализатору равен единице, и наблюдаемая зависимость может быть представлена следующим соотношением:

$$k_n = k_c + k_k \cdot c_k, \quad (1)$$

где k_n — наблюдаемая константа скорости второго порядка, л·моль⁻¹·мин⁻¹; k_c — константа скорости спонтанной реакции, равная $0,4 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹; k_k — константа скорости катализируемой реакции, равная

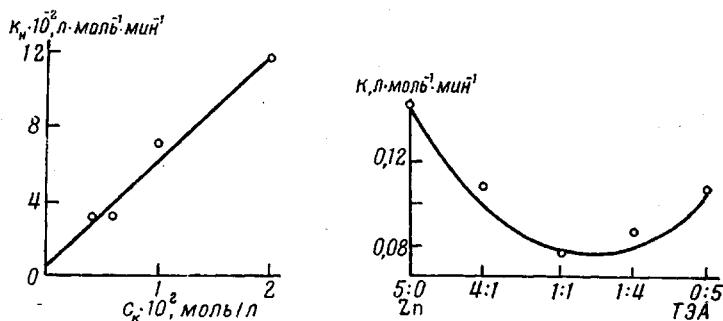


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции бутилизоцианата и бутилового спирта от концентрации каприлата цинка c_k

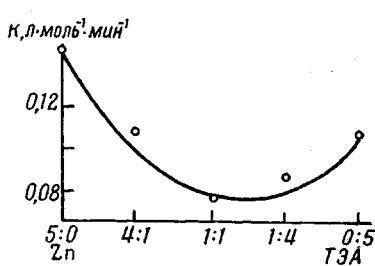


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции бутилизоцианата с бутиловым спиртом от соотношения компонентов катализатора в изомольной серии

Порядок реакции по катализатору равен единице, и наблюдаемая зависимость может быть представлена следующим соотношением:

$$k_n^{\text{акт}} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Реакция бутилизоцианата с *n*-бутиловым спиртом изучена также в присутствии каприлата олова, дибутилдилауринат алюминия и триэтиламина. Катализическую активность исследуемых соединений рассчитывали по формуле (1), определяя значение k_k^* . Сравнительные данные по катализической активности исследованных соединений представлены в табл. 1.

Исследуемые соединения в порядке понижения их активности располагаются в следующий ряд: дибутилдилауринат > каприлат олова > каприлат цинка > триэтиламин.

Реакция фенилизоцианата с *n*-бутанолом изучена в присутствии каприлата цинка и триэтиламина. В обоих случаях наблюдалось подчинение процесса закономерностям реакции второго порядка. Сопоставление наблюдаемых констант скорости реакций бутил- и фенилизоцианатов с бутанолом, катализируемых каприлатом цинка и триэтиламином (табл. 2), позволило предположить, что реакций алифатических изоцианатов более эффективным катализатором является каприлат цинка, а для ароматиче-

* Порядок реакции по каждому из исследованных соединений близок к единице [5].

ских — триэтиламин. Это связано, по-видимому, с различной устойчивостью ответственных за катализ промежуточных комплексов с реагентами.

Исследовано также влияние растворителя на скорость реакции бутилизоцианата с бутанолом, катализируемой каприлатом цинка. При использовании в качестве растворителя бутилацетата, склонного к специальному взаимодействию с реагентами, наблюдается обычное понижение скорости реакции по сравнению со скоростью в хлорбензole. Для реакции

Таблица 1

**Каталитическая активность некоторых соединений
в реакции бутилизоцианата и бутилового спирта
(Хлорбензол, 50°)**

Катализатор	c_K , моль/л	k_R , $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$
Дибутилдилауринат олова	0,00002	8100
Каприлат олова	0,01	36
Каприлат цинка	0,01	7
Триэтиламин	0,05	0,12

Таблица 2

**Сравнительная активность каприлата цинка и триэтиламина
при взаимодействии изоцианатов с *n*-бутанолом
(Хлорбензол, 50°)**

Катализатор	c_K , моль/л	$k_H \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	
		бутилизоцианат	фенилизоцианат
Нет	—	$0,2 \pm 0,06$	$18,0 \pm 2,0$
Каприлат цинка	0,02	$12,0 \pm 2,0$	$30,1 \pm 3,2$
Триэтиламин	0,05	$0,8 \pm 0,2$	$180,0 \pm 5,0$

бутилизоцианата с *n*-бутанолом при концентрации каприлата цинка 0,005 моль/л, $k_H = 3,1 \cdot 10^{-2}$ (в хлорбензole) и $0,95 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (в бутилацетате).

С целью выявления синергического эффекта в реакционную смесь вводили смешанный катализатор, состоящий из каприлатов цинка и олова, дибутилдилаурината олова и триэтиламина. В дилатометрических опытах концентрация бутилизоцианата составляла 0,2, каприлата цинка 0,005 моль/л, а концентрацию амина изменяли от 0,0005 до 0,5 моль/л.

Данные кинетических измерений представлены в табл. 3, в последней графе которой приведены значения констант скорости реакции второго порядка, рассчитанные для начального участка кинетической кривой обычным способом [6]. Как можно видеть, во всех случаях наблюдается небольшое понижение скорости реакции при совместном действии металлокомплексов и аминного катализатора. В бутилацетате наблюдается аналогичная закономерность.

Нами была проведена серия опытов с изомольной концентрацией каприлата цинка и триэтиламина, когда суммарная концентрация катализатора оставалась постоянной, а отношение компонентов смеси варьировали в каждом опыте (рис. 2). И в этом случае явления синергизма мы не наблюдали.

При взаимодействии фенилизоцианата с бутанолом, катализируемом смешанным катализатором, наблюдается понижение эффективности более активного в данном случае триэтиламина.

На рис. 3 представлены полученные спектрофотометрическим методом кинетические кривые реакции фенилизоцианата с *n*-бутанолом (катализаторы каприлат цинка, триэтиламин и смешанные; концентрации изоцианата и спирта составляли 0,1, каприлат цинка — 0,02, триэтиламина — 0,05 моль/л; в смеси катализаторов те же концентрации). Отсутствует эффект ускорения также в реакции бутилизоцианата с бутанолом, катализируемой смешанным катализатором, состоящим из ацетилацетоната меди и триэтиламина в мольном соотношении 4 : 1 (рис. 4).

Полученные результаты могут быть поняты, если принять во внимание, что реакции образования уретанов, катализируемые соединениями

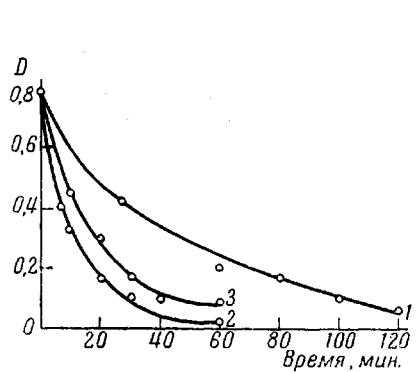


Рис. 3

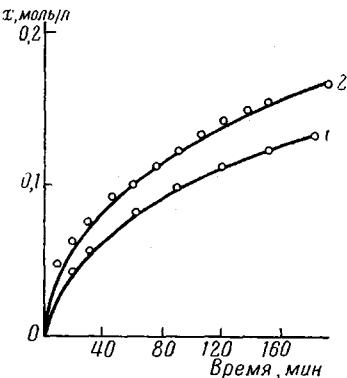


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые реакции фенилизоцианата и *n*-бутанола, катализируемой каприлатом цинка (1), триэтиламином (2) и каприлатом цинка с триэтиламином (3). D — оптическая плотность полосы группы —NCO при 2280 см^{-1}

Рис. 4. Реакция бутилового спирта и бутилизоцианата, катализируемая бис-(3-этилацетонатом) меди и триэтиламином (1) и бис-(3-этилацетонатом) меди и триэтиламина в мольном соотношении 4 : 1 (2)

металлов, протекают через образования промежуточных донорно-акцепторных комплексов металлсодержащих соединений с изоцианатом и спиртом, в котором соединение металла выполняет функцию акцептора, а молекулы изоцианата или спирта — донора электронов [7]. Если в системе присутствует более сильный донор электронов, например третичный амин, то происходит предпочтительная селективная координация его с металлсодержащим соединением и образование прочного комплекса, не участву-

Таблица 3

Влияние добавок триэтиламина на скорость реакций бутилизоцианата с бутиловым спиртом
(Хлорбензол, 50°)

Катализатор	c_K	$c_{\text{TЭА}}^*$	$k_H \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
	моль/л	моль/л	
Каприлат цинка	0,005	—	$3,1 \pm 0,08$
Каприлат цинка + триэтиламин	0,005	0,0005	$2,5 \pm 0,1$
То же	0,005	0,05	$2,6 \pm 0,1$
»	0,005	0,5	$2,8 \pm 0,2$
Каприлат олова	0,001	—	$1,6 \pm 0,2$
Каприлат олова + триэтиламин	0,001	0,0005	$1,4 \pm 0,1$
Дибутилдилауринат олова	0,00002	—	$16,4 \pm 0,5$
Дибутилдилауринат олова + триэтиламин	0,00002	0,05	$6,95 \pm 0,82$

* $c_{\text{TЭА}}$ — концентрация триэтиламина.

ющего в реакции. Последнее приводит к тому, что понижается действующая концентрация катализатора, а следовательно, и скорость реакции. Если еще раз обратиться к опытам с изомольной концентрацией каприлата цинка и триэтиламина, то можно увидеть, что самая низкая константа скорости наблюдается при мольном соотношении компонентов катализатора 1 : 1. Кроме того, при специальном исследовании процессов комплексообразования ацетилацетонатов меди с различными электроно-донорными реагентами в [8] было показано, что амины и циридин образуют наиболее прочные комплексы, присоединяясь по пятому координационному месту иона меди. Поэтому в смесях ацетилацетоната меди с триэтиламином состава 4 : 1 наблюдается значительно большее понижение скорости реакции, чем в случае каприлата цинка.

Полученные результаты, однако, не исключают принципиальной возможности проявления синергического эффекта в тех случаях, когда реакции с участием металлсодержащих соединений и третичных аминов будут протекать по различным механизмам, как это наблюдается в случае реакций окисления [9].

Как следует из полученных нами экспериментальных данных в системах, приводящих к образованию уретанов из алифатических и ароматических изоцианатов при эквимольных концентрациях реагирующих веществ, отсутствует ускорение реакции при совместном действии металлсодержащих и аминных катализаторов.

Выводы

1. Каприлат цинка катализирует реакцию образования уретанов из алифатических изоцианатов, причем его катализическая активность выше активности триэтиламина и ниже активности соединений олова.
2. Каприлат цинка является малоэффективным катализатором образования уретанов из ароматических изоцианатов.
3. В процессе образования уретанов не наблюдается явления синергизма при совместном действии соединений цинка или олова с триэтиламином.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Cox, F. Hostettler, Paper presented at the America Chemical Society Meeting, Boston, 1959.
2. H. W. Holt, Foam Bulletin «Catalyst Activity in One-shot Urethane Foam. E. G. du Pont de Nemours and Co., March, 16, 1960.
3. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, О. П. Сюткина, Высокомолек. соед., А10, 859, 1968.
4. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968, стр. 73.
5. F. Hostettler, E. F. Cox, Industr. and Engng. Chem., 52, 609, 1960.
6. К. Лейблер, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966.
7. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, Высокомолек. соед., А13, 916, 1971.
8. К. И. Замараев, Ю. Н. Низельский, Т. Э. Липатова, В. А. Вонсяцкий, Н. Я. Штейншнейдер, Г. М. Жидомиров, Теорет. и эксперим. химия, 7, 776, 1971.
9. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 34, 1687, 1970.

REACTION KINETICS OF URETHANE FORMATION IN THE PRESENCE OF METAL COMPOUNDS AND TERTIARY AMINES

L. A. Bakalo, A. L. Sirotinetskaya, T. E. Lipatova,
A. A. Blagonravova, I. A. Pronina

Summary

The kinetics of the reaction of aliphatic and aromatic isocyanates with *n*-butyl alcohol in the presence of zinc caprylate have been studied by dilatometry and spectrophotometry. It has been found that zinc caprylate catalyzes the reaction of urethane formation. The investigation of the reaction kinetics of urethane formation in the presence of the compounds of Zn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺ with triethylamine additions did not reveal any synergistic effect.