

УДК 541(64+127):547.422

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ α -НАФТИЛИЗОЦИАНАТА
С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ**

***B. B. Комратова, B. A. Григорьева, С. М. Батурин,
С. Г. Энтелис***

На примере реакции полиэтиленгликолей молекулярного веса от 150 до 1000 с α -нафтилизоцианатом в диэтиловом эфире тетраэтиленгликоля показано влияние длины цепи и МВР полиэтиленгликолей на наблюдавшую константу скорости реакции.

Вопрос о влиянии длины цепи полиола на реакционную способность концевых гидроксильных групп широко обсуждается в литературе [1–4]. Эта проблема особенно важна для кинетики формирования трехмерных структур при получении полиуретанов в связи с использованием полиолов различной природы, молекулярного веса и МВР. Однако по имеющимся данным нельзя сделать однозначного вывода о влиянии длины цепи полиолов на реакционную способность концевых групп OH, так как исследования проводились, как правило, в присутствии различных растворителей [2, 3] или катализаторов [1, 4].

Настоящая работа посвящена изучению реакционной способности концевых гидроксильных групп полиэтиленгликолей (ПЭГ) разного молекулярного веса и известного МВР в реакции с изоцианатом в среде диэтилового эфира тетраэтиленгликоля (ТЭГ) – растворителя, имитирующего полимерную среду.

Кинетику реакции α -нафтилизоцианата (α -НИЦ) с ПЭГ молекулярного веса 150–1000 изучали калориметрическим методом [5] при $[NCO] < [OH]$ в широком диапазоне концентраций реагентов и в интервале температур 26–60°. α -НИЦ марки х.ч. перегоняли при 100°/0,3 тор и хранили в запаянных ампулах.

Тетраэтиленгликоль ($M_n=148$) перегоняли при 95–98°/0,3 тор.

ТЭГ ($M_n=194$) перегоняли при 100°/0,3 тор.

ПЭГ молекулярного веса 300, 400, 600 и 1000 очищали от примесей натрия, содержащегося в образцах в количестве до 0,01 вес.%. Водный раствор ПЭГ пропускали через ионообменные смолы КУ-1 и АВ-17. Осушку ПЭГ проводили в тонком слое на вакуумной колонке и анализировали на содержание натрия на пламенном спектрофотометре «Flaphokol» (ГДР, чувствительность 0,025 мг/л при длине волны 589 мк). МВР ПЭГ определяли на гель-хроматографе GPC-200 фирмы «Waters», снабженном тремя двухметровыми колонками со стирогелеми пористостью 60, 100 и 1000 Å, элюент – ТГФ; скорость элюирования 1 мл/мин. Вычисленные из гель-хроматограмм значения полидисперсности очищенных ПЭГ приведены ниже.

$M_{\text{пэг}}$	300	400	600	1000
M_w/M_n	1,11	1,12	1,11	1,11

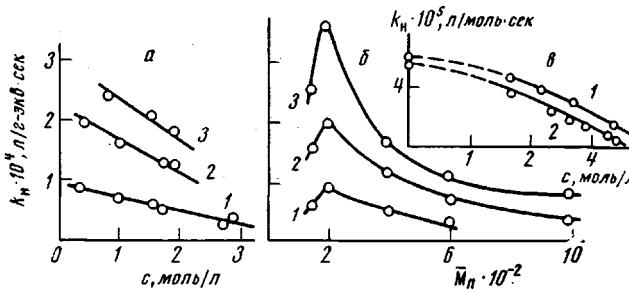
Диэтиловый эфир ТЭГ (тетраглим) синтезировали по методике [6] и очищали многократной перегонкой. Отбирали фракцию, кипящую при 90°/0,5 тор, n_D^{20} 1,4325.

Методика очисткиmonoэтилового эфира этиленгликоля (МЭЭ) и monoэтилового эфира диэтиленгликоля (МЭД) приведена в [7].

Содержание воды в реагентах и растворителе контролировали по методу Фишера [8], для работы использовали вещества с содержанием воды менее 0,01 вес.%.

Следует отметить, что до больших глубин превращения (90–95 %) реакция α -НИЦ с ПЭГ всех изученных молекулярных весов следует общему

второму порядку. Поэтому на основании расчетов, проведенных в работах [9, 10], можно считать, что концевые группы OH в молекуле ПЭГ имеют равную реакционную способность и реагируют как «независимые» реагенты. С увеличением концентрации гидроксильных групп в реакционной смеси наблюдалась бимолекулярная константа скорости реакции k_n возрастает. Для всех ПЭГ соблюдается линейная зависимость k_n от мольной доли растворителя в реакционной смеси в исследованном диапазоне концентраций реагентов и температур. На рисунке, а в качестве примера приведена зависимость k_n реакции α -НИЦ с ПЭГ молекулярного веса



Зависимость k_n реакции α -НИЦ с ПЭГ (а, б); МЭД (1) и МЭЭ (2) (в) в тетраглиме от концентрации тетраглима (а, в) и молекулярного веса ПЭГ (б); температура, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 26; 2 – 40; 3 – 50 (а, б) и 26 $^{\circ}$ (в)

400 от концентрации тетраглима в системе. Зависимость k_n от молекулярного веса ПЭГ при постоянном составе реакционной смеси (постоянным поддерживается отношение концентрации групп OH к концентрации эфирных групп) приведена на рисунке, б. Энергии E и энтропии активации ΔS реакции α -НИЦ с ПЭГ, вычисленные из температурной зависимости k_n для ПЭГ формулы $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$, приведены ниже.

n	3	4	8	12	22
$E \pm 0,5$, ккал/моль	10,6	10,7	9,2	10,4	14,3
$-\Delta S \pm 2$, э.д.	39	38	44	41	30

Как видно из рисунка, б, в изученном ряду ПЭГ наиболее реакционноспособным является ТЭГ. Зависимость k_n от длины цепи ПЭГ, очевидно, не может быть объяснена только индукционным влиянием. По нашему мнению, основной вклад в изменение константы скорости реакции с ростом молекулярного веса ПЭГ вносят конформационные особенности макромолекул, с одной стороны, и специфическая сольватация групп OH, – с другой.

Выбор ПЭГ в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что свойства полимерной цепи макромолекулы ПЭГ достаточно подробно изучены в зависимости от молекулярного веса [11–17]. Молекулярная структура ПЭГ представляет собой спираль, образованную звенями, находящимися в *транс*- и *гош*-конформациях. Наличие *транс*- и *гош*-конформаций и изменение их соотношения с ростом молекулярного веса ПЭГ, очевидно, влияет на реакционную способность концевых гидроксильных групп. Гидроксильные группы молекулы ПЭГ, находящиеся в *гош*-положении, более склонны к образованию внутримолекулярной водородной связи, чем группы OH в *транс*-форме, так как из-за близости соседнего атома кислорода в OH-группе ослаблена связь протона с кислородом. При изучении ИК-спектров разбавленных растворов ПЭГ разных молекулярных весов в четыреххлористом углероде было показано [18], что степень ассоциации концевых OH-групп зависит от молекулярного веса, причем ТЭГ в большей

степени, чем другие ПЭГ, склонен к образованию внутримолекулярных ассоциатов.

Известно, что проведение реакции изоцианата с гидроксилсодержащими соединениями в среде простых эфиров накладывает существенный отпечаток на кинетические закономерности реакции. Образование межмолекулярной водородной связи между OH-группой и эфирным кислородом приводит к уменьшению скорости реакции уретанообразования в таких растворителях по сравнению с инертным гептаном [19]. При изучении кинетики реакции изоцианата с гидроксилсодержащими соединениями нужно учи-

Таблица 1
Значения термодинамических параметров комплексообразования
тетраглима с ПЭГ при 28°

ПЭГ	[OH], г-экв/л	[Тетраглим], моль/л	$-\Delta H$, ккал/г-экв	$K \cdot 10^2$, л/г-экв	ΔG , кал/г-экв	$-\Delta S$, э.ед.
Триэтиленгликоль	0,606	3,895	2700	8,0	1500	14
ТЭГ	0,506	3,882	3100	4,4	1800	17
ПЭГ-300	0,670	3,671	2900	10,2	1300	13
ПЭГ-400	0,577	3,608	2600	15,1	1100	12

тывать то обстоятельство, что концевые группы OH могут участвовать в образовании как межмолекулярной, так и внутримолекулярной водородной связи. Вследствие различия в прочности водородных связей разного типа группы OH, участвующие в образовании внутримолекулярной водородной связи, будут в различной степени сольватированы растворителем, и, следовательно, будут иметь различную реакционную способность по отношению к изоцианату. Для иллюстрации этого предположения на рисунке, в приведена зависимость наблюдаемой бимолекулярной константы скорости реакции α -НИЦ с МЭЭ и МЭД в тетраглиме. Как было показано в [7], OH-группы МЭЭ участвуют в образовании только межмолекулярной водородной связи, в то время как OH-группы МЭД образуют и внутримолекулярный ассоциат. Поэтому гидроксильные группы МЭЭ в большей степени, чем МЭД сольватированы тетраглином и скорость реакции НИЦ с МЭД выше, чем с МЭЭ.

Еще большее различие в реакционной способности концевых OH-групп, участвующих в образовании внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи, проявляется в случае реакции α -НИЦ с ПЭГ. Несомненно, что при проведении реакции изоцианата с ПЭГ в тетраглиме концевые OH-группы сольватированы растворителем, причем степень сольватации определяется набором конформаций ПЭГ. Так как ТЭГ имеет наибольшую склонность к образованию внутримолекулярных ассоциатов, то его OH-группы в меньшей степени, чем других ПЭГ, сольватированы тетраглином, что находит свое выражение в меньших значениях констант равновесия K и более отрицательных значениях энтропии комплексообразования для комплекса тетраглим – ТЭГ по сравнению с комплексами других ПЭГ с растворителем (табл. 1).

Значения эффективных констант равновесия были рассчитаны из результатов по теплотам смешения ПЭГ с тетраглином. Метод расчета K и ΔH подробно описан в [20].

Таким образом, основной причиной разной реакционной способности ПЭГ является изменение степени сольватации концевых групп OH с изменением длины цепи макромолекулы, что, в свою очередь, связано с изменением набора конформаций макромолекулы.

Из приведенных выше результатов по зависимости наблюдаемой константы скорости реакции ПЭГ с изоцианатом от молекулярного веса ПЭГ

следует, что МВР полиолов должно оказывать значительное влияние на кинетику этих реакций. Для выяснения влияния МВР ПЭГ на кинетику реакции с изоцианатом были приготовлены из шести ПЭГ смеси с $\bar{M}_n = 250$ и разными МВР. Кинетика реакции α -НИЦ с этими смесями была изучена в тех же условиях, что и с индивидуальными ПЭГ. Несмотря на различие реакционной способности ПЭГ, из которых были составлены смеси, кинетические кривые реакции α -НИЦ со смесями ПЭГ в тетраглиме хорошо спрямлялись в координатах уравнения второго порядка. В табл. 2 приведены результаты изучения кинетики реакции α -НИЦ со смесями ПЭГ.

Таблица 2
Влияние МВР на скорость реакции
 α -НИЦ с ПЭГ при 28°

\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$k_H \cdot 10^4$, л/с-экв.сек
250	1,64	1,37
250	1,13	1,68
250 *	1,1	1,85

* Значение k_H взято из зависимости k_H от \bar{M}_n (рисунок, б).

отличие наблюдаемой константы скорости от значения k_H для ПЭГ с таким же \bar{M}_n и узким МВР. При этом кинетические кривые реакции α -НИЦ со смесями ПЭГ хорошо описываются системой уравнений по кинетической схеме для параллельных реакций.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. K. J. Rauterkus, W. Kern, Makromolek. Chem., 50, 166, 1961.
2. J. Iwakura, U. Okada, Makromolek. Chem., 58, 237, 1962.
3. B. M. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, З. С. Королькова, Высокомолек. соед., A9, 200, 1967.
4. W. G. Robertson, J. E. Stutchbury, J. Chem. Soc., 1964, 4000.
5. О. С. Галюк, И. А. Каракина, С. М. Батурина, В. И. Кукушкин, Ж. физ. химии, 46, 1342, 1972.
6. K. Wester, Пат. ФРГ, 1129147, 1962.
7. В. П. Лодыгина, А. И. Иванов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Ж. физ. химии, 44, 1887, 1970.
8. K. Fischer, Angew. Chem., 48, 394, 1935.
9. В. А. Григорьева, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 808.
10. В. В. Евреинов, Л. И. Сарынина, С. Н. Андропова, И. И. Аристова, О. Б. Семенов, Л. В. Мозжухина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 2274, 1973.
11. J. Kuroda, M. Kubo, J. Polymer Sci., 26, 323, 1957.
12. J. Kuroda, M. Kubo, J. Polymer Sci., 36, 453, 1959.
13. T. Uchida, J. Kurita, N. Koizumi, J. Polymer Sci., 21, 313, 1956.
14. T. Uchida, J. Kurita, M. Kubo, J. Polymer Sci., 19, 365, 1956.
15. W. H. T. Davison, J. Chem. Soc., 1955, 3270.
16. E. Z. Sauter, Z. phys. Chem., B21, 161, 1933.
17. J. Matsui, T. Kuboto, H. Tabakoro, J. Polymer Sci., A3, 2275, 1965.
18. G. Langbein, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 203, 1, 1965.
19. С. Г. Энгелис, О. В. Нестеров, Р. П. Тигер, Докл. АН СССР, 178, 661, 1968.
20. В. А. Григорьева, Диссертация, 1973.