

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 3

УДК 541.64 : 547 (239.1+26)

ВЗАЙМНОЕ ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ ИЗОЦИАНАТА С ВОДОЙ И СПИРТОМ

Ю. В. Александрова, Л. Д. Кротова, О. Г. Тараканов

Отмечен синергизм скоростей реакций спирт – изоцианат и вода – изоцианат при их совместном протекании в отсутствие катализатора. Высказано предположение, что наблюдаемое явление в определенной степени связано с изменением диэлектрической постоянной среды при добавлении второго реагента.

Реакции $\text{H}_2\text{O} - \text{RNCO}$ и $\text{ROH} - \text{RNCO}$ имеют большое практическое значение при синтезе пенополиуретанов, в котором они протекают совместно и являются основными реакциями процесса. Имеется сравнительно много работ, посвященных протеканию этих реакций раздельно; несколько публикаций посвящено также совместному протеканию этих реакций в реальных условиях [1, 2]. В работе [1] показано, что в присутствии катализаторов – третичных аминов и оловоорганических соединений – скорости реакций $\text{H}_2\text{O} - \text{RNCO}$ и $\text{ROH} - \text{RNCO}$ являются аддитивными величинами. В то же время в литературе отсутствуют данные о совместном протекании реакций изоцианата со спиртом и водой в отсутствие катализаторов. Этому вопросу и посвящена данная работа.

Исследование скоростей изучаемых реакций проводили методом термометрии с использованием диатермического калориметра. Подробное описание прибора и методики эксперимента приведены в работе [3] применительно к системе спирт – изоцианат. В работе [8] подробно описана проверка применимости этого метода также к изучению реакции вода – изоцианат. Количество тепла, уносимое CO_2 при реакции $\text{H}_2\text{O}-\text{RNCO}$, составляет $\sim 1\%$ общего тепловыделения и не вносит существенной погрешности в результаты. Порядок смешения компонентов выбирали таким образом, чтобы максимально уменьшить эффект смешения, а именно: раствор RNCO в диоксане прибавляли к раствору в диоксане H_2O или ROH (или их смеси). Обе жидкости предварительно термостатировали. Показано, что влиянием эффекта смешения во всех рассмотренных случаях можно пренебречь. Степени конверсии изоцианата, определенные химически и полученные при расчете из термометрических данных, расходились не более чем на ± 7 отн. %. Для оценки активности системы использовали начальные скорости подъема температуры dT/dt , пропорциональные начальным скоростям реакций и определяемые методом графического дифференцирования экспериментальных кривых. n -Бутиловый спирт ($n\text{-BuOH}$) сушили и перегоняли над свежепрокаленной CaO , затем обрабатывали смесь I_2 и Mg и снова перегоняли; $T_{\text{кип}}=116,5-117^\circ$. Изопропиловый спирт (*изо*- PrOH) обрабатывали таким же образом; $T_{\text{кип}}=86,5^\circ$. Диоксан обработан по методу [3]. Фенилизопланат (ФИЦ) перегоняли при $70/25$ $^\circ\text{C}/\text{гор}$, содержание основного вещества 99,5%. Толуилендиизоцианат (ТДИ) – содержание 2,4-изомера 97%, содержание основного вещества 99,5%. Температура застыния 21° . Воду использовали дистиллированную. Диэлектрическую постоянную растворов измеряли на приборе TR-10.

В таблице приведены результаты опытов по изучению скоростей реакций H_2O и ROH с RNCO раздельно и при их совместном протекании. Видно, что во всех рассматриваемых случаях наблюдается синергизм действия обоих реагентов. С целью более подробного изучения этого явления были проведены серии опытов, выясняющие влияние каждого из рассматриваемых реагентов (H_2O и ROH) на реакцию другого с изоцианатом; данные приведены ниже.

1. Влияние *n*-BuOH на скорость реакции H₂O—ФИЦ (среда—диоксан, 24,5°±0,1, [ФИЦ]=1,7 моль/л).

[H ₂ O], моль/л	1,0	1,0	1,0	—	1,0	—	1,0	—
[<i>n</i> -BuOH], моль/л	—	0,10	0,20	0,20	0,40	0,40	0,80	0,80
dT/dt, град/мин	0,26	0,25	0,34	0,02	0,60	0,04	0,90	0,09

2. Влияние воды на реакцию *n*-BuOH — ФИЦ ([ФИЦ]=1,7 моль/л, среда — диоксан, 25,4°±0,1).

[<i>n</i> -BuOH], моль/л	2,0	2,0	2,0	—	2,0	—
[H ₂ O], моль/л	—	0,2	0,4	0,4	0,8	0,8
dT/dt, град/мин	0,32	0,51	1,03	0,02	1,7	0,17

Из приведенных данных видно, что и *n*-BuOH ускоряет реакцию H₂O — ФИЦ, и вода ускоряет реакцию *n*-BuOH — ФИЦ. Однако влияние

Начальные скорости реакций H₂O и ROH с RNCO
в отсутствие катализаторов (среда — диоксан, 25,4±0,1°).

[H ₂ O] моль/л	[ROH] моль/л	[RNCO] моль/л	dT/dt, град/мин	Примечание
—	2,0	1,7	0,32	
1,0	—	1,7	0,26	ROH — <i>n</i> -BuOH
1,0	2,0	1,7	2,16	RNCO — ФИЦ
0,67	—	0,67	0,45	
—	1,33	0,67	0,12	ROH — изо-PrOH
0,67	1,33	0,67	0,80	RNCO — ТДИ
—	1,33	0,67	0,23	
0,67	—	0,67	0,12	ROH — <i>n</i> -BuOH
0,67	1,33	0,67	1,21	RNCO — ТДИ

воды на реакцию спирт — изоцианат выражено сильнее. Более наглядно это видно из рис. 1, на котором изображена зависимость «катализической» активности (называемой так условно) каждого из реагентов от его концентрации в соответствующей реакции. Величину условной меры активности рассчитывали по формуле

$$A_{\text{ усл}} = \frac{dT/dt_{\text{ сум}} - dT/dt_{\text{ доб}}}{dT/dt_{\text{ осн}}},$$

где (dT/dt)_{сум} — суммарная скорость реакции всех трех реагентов (причем количества одного из них — катализитические), град/мин; (dT/dt)_{осн} — скорость реакции основного (в данной серии опытов) реагента с ФИЦ, без добавки другого, град/мин; (dT/dt)_{доб} — скорость реакции катализитических количеств, добавляемого реагента с ФИЦ, определяемая отдельно, град/мин.

Была предпринята попытка оценить наблюдавшиеся явления с точки зрения влияния каждой из добавок на изменение характеристики среды, в которой происходит реакция, в частности, на изменение диэлектрической постоянной ϵ . Значительная роль ϵ в реакциях спирт — изоцианат подробно обсуждалась в работах [4—6]. На рис. 2 приведена картина изменения ϵ растворов *n*-BuOH — диоксан при прибавлении воды и изменение ϵ растворов H₂O — диоксан при прибавлении *n*-BuOH. Видно, что в обоих случаях

зависимости имеют прямолинейный характер и что вода в большей степени меняет ϵ среды по сравнению со спиртом. Эти результаты качественно согласуются с данными рис. 1.

Известно [7], что связь эффективной диэлектрической постоянной среды с константой скорости реакции в ряде случаев описывается уравнением Кирквуда

$$\lg k = A + B \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

Результаты наших опытов, представленные в координатах этого уравнения, изображены на рис. 3. Расчет значений констант реакций второго порядка по данным термометрических измерений проводился по методи-

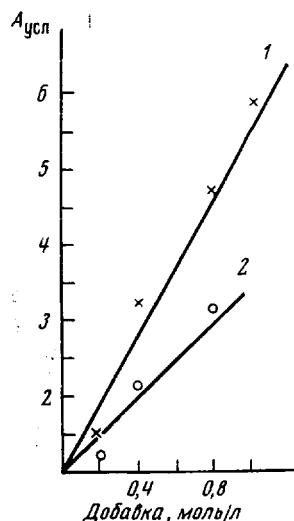


Рис. 1

Рис. 1. Сравнительная активность H_2O в реакции $n\text{-BuOH}$ – ФИЦ (1) и $n\text{-BuOH}$ в реакции H_2O – ФИЦ (2)

Рис. 2. Изменение ϵ системы $n\text{-BuOH}$ (2,4 моль/л) – диоксан в присутствии воды (1) и H_2O (1 моль/л) – диоксан в присутствии $n\text{-BuOH}$ (2)

Рис. 3. Зависимость скорости реакции H_2O – ФИЦ (1) и $n\text{-BuOH}$ – ФИЦ (2) от диэлектрической постоянной среды в координатах уравнения Кирквуда ($f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$)

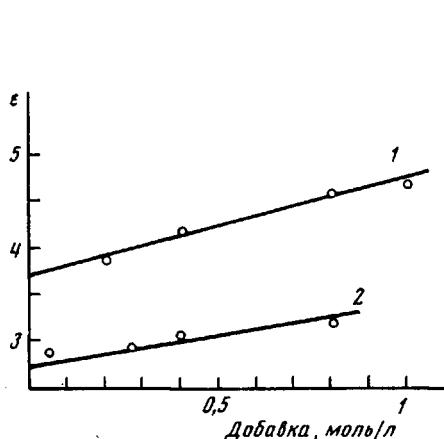


Рис. 2

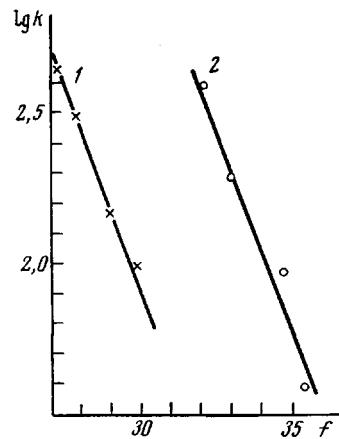


Рис. 3

ке [3]. Видно, что в обоих случаях наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных данных уравнению Кирквуда.

Таким образом, можно утверждать, что взаимное влияние воды и спирта в реакциях с изоцианатами определенным образом связано с изменением характера среды. Разумеется, влияние этих реагентов скорее всего не ограничивается этим эффектом, и значительную роль в их взаимном катализе могут играть также процессы комплексообразования в системе. Эта сторона вопроса требует специального исследования.

Авторы выражают благодарность В. С. Домкину за проведение измерений в изучаемых растворов.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
20 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Александрова, Ю. В. Шариков, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A11, 2452, 1969.
 2. Л. И. Копусов, В. В. Жарков, Пласт. массы, 1974, № 5, 17.
 3. Ю. В. Александрова, О. Г. Тараканов, Ж. физ. химии, 43, 2510, 1969.
 4. С. Г. Энгелис, О. В. Нестеров, Успехи химии, 35, 2178, 1966.
 5. С. Г. Энгелис, О. В. Нестеров, Р. П. Тигер, Докл. АН СССР, 178, 661, 1968.
 6. В. А. Григорьева, В. В. Комратова, Л. С. Бехли, С. М. Батурина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 13, 653, 1972.
 7. Г. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1947, стр. 403.
 8. Ю. В. Александрова, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A14, 23, 1972.
-