

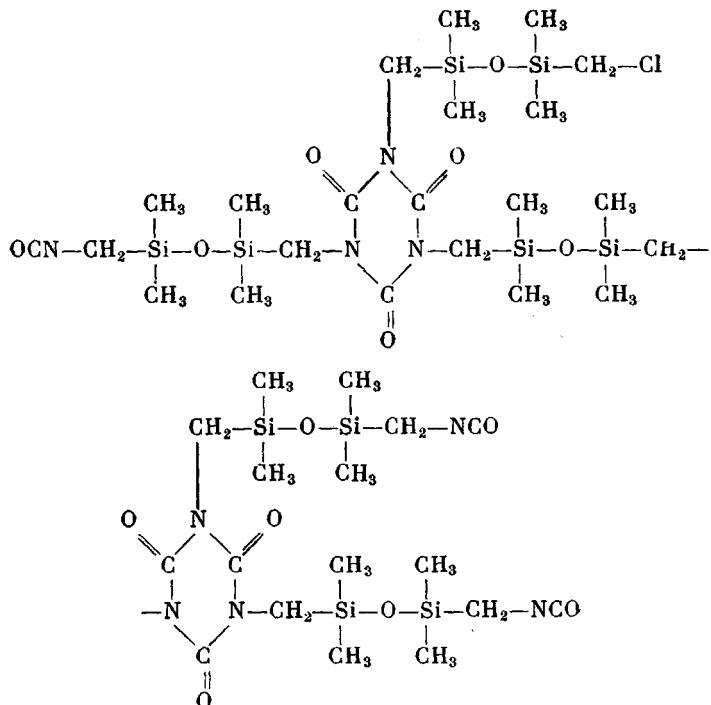
УДК 541.64:547.1'128

**ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ  
ИЗОЦИАНАТНЫМИ ГРУППАМИ В РЕАКЦИЯХ  
С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

*Ласковенко Н.Н., Сметанкина Н.П.,  
Добровольская А.Н., Запунная К.В.*

Методом ИК-спектроскопии изучены некоторые кинетические закономерности реакции кремнийорганических олигомеров ( $M=1200$ ) изоциануратной структуры, содержащих концевые изоцианатные группы с рядом гидроксилсодержащих соединений функциональности 1–3 в диоксане и в ДМФ. Установлена зависимость константы скорости реакции от концентрации как гидроксилсодержащего компонента, так и изоцианатсодержащих олигомеров. Составлен ряд активности гидроксилсодержащих реагентов. Показано, что в реакции уретанообразования кремнийорганические олигомеры с реакционноспособными концевыми изоцианатными группами обладают несколько пониженной активностью по сравнению с мономерными кремнийорганическими дизоцианатами.

Синтез кремнийорганических дизоцианатов по реакции обменного взаимодействия дихлоридов с цианатами щелочных металлов [1] сопровождается циклизацией изоцианатных продуктов, в результате чего получаются олигомеры следующего строения:



Эти олигомеры могут быть использованы как для получения новых, так и для модификации известных органических полимерных соединений, поэтому изучение их относительной реакционной способности представляет несомненный практический и теоретический интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия кремний-органических олигомеров изоциануратной структуры с концевыми изоцианатными группами (КООИ) и гидроксилсодержащих реагентов различной функциональности  $F$ : олигооксипропилентриола (ОПТ,  $F=3$ ), олигоокси-пропиленгликоля (ОПГ,  $F=2$ ), глицерина ( $F=3$ ), этиленгликоля ( $F=2$ ). Как модельное соединение использован этиловый спирт.

Исходный кремнийорганический олигомер с  $F=3$  содержал в молекуле два изоциануратных цикла NCO – 10,9% (вычислено 10,9%),  $M=1260$  (вычислено 1217).

Гидроксилсодержащие соединения высушивали по методикам [2–4]; содержание остаточной влаги в ОПТ и ОПГ – 0,05%, в глицерине – 0,02%, этиленгликоле и этаноле – по 0,01%. Кинетические исследования реакции КООИ с гидроксилсодержащими соединениями проводили методом ИК-спектроскопии в термостатируемых сборных кюветах из NaCl на приборе UR-20. Реакцию проводили в растворах в ДМФ и диоксане. Использовали компенсационную кювету с растворителем. Расчетное количество растворов КООИ и гидроксилсодержащих соединений смешивали непосредственно перед экспериментом; начальная концентрация олигомера в реакционной смеси составляла 0,02; 0,01; 0,005 кмоль/м<sup>3</sup>, соотношение NCO:OH = 1 : 10–1 : 1. Толщина поглощающего слоя 0,178 мм. За ходом реакции следили по изменению оптической плотности характеристической полосы поглощения NCO-группы олигомера в области 2270 см<sup>-1</sup>.

Экспериментальные кинетические кривые конверсии NCO-группы аппроксимировали уравнением реакции второго порядка. Характерная для реакций второго порядка линейная зависимость  $x/[a(a-x)] = f(t)$  подтверждалась методом линейного регрессионного анализа [5] (коэффициенты корреляции 0,9–1,0). По полученным уравнениям строили зависимости  $x/[a(a-x)] = f(t)$  и находили наблюдаемые константы скорости реакции, а также рассчитывали периоды полупревращения КООИ  $\lambda_{\nu_2}$ .

ИК-спектры растворов этиленгликоля в ДМФ и диоксане регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 3700–3100 см<sup>-1</sup> при комнатной и рабочей температурах.

Проведенные исследования и полученные результаты расчетов показали, что кремнийорганический олигомер весьма энергично взаимодействует со всеми перечисленными выше гидроксилсодержащими соединениями в ДМФ. С наибольшей скоростью реакция протекает с этиловым спиртом; при 10-кратном избытке последнего наблюдаемая константа скорости реакции  $K_{\text{набл}} = 3,3 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$ , а период полупревращения  $\lambda_{\nu_2}$  составляет 1110 с (табл. 1). Периоды полупревращения (с) КООИ в реакциях, протекающих в ДМФ с другими гидроксилсодержащими соединениями, высоки и составляют для реакции с глицерином 3600, с этиленгликolem – 4680, ОПТ – 10 500, ОПГ – 13 800. Таким образом, сохраняется закономерность, характерная для реакции со спиртом мономерных дизоцианатов [6], – увеличение периода полупревращения изоцианатов с ростом длины метиленовой цепи гидроксилсодержащего соединения. Полученный ряд активности гидроксилсодержащих соединений может быть представлен следующим образом: этиловый спирт > глицерин > этиленгликоль > ОПТ > ОПГ.

Сравнение относительной реакционной способности изучаемого КООИ и кремнийорганического дизоцианата по периоду их полупревращения в реакциях с этиленгликолем в ДМФ позволяет судить о несколько большей активности дизоцианата ( $\lambda_{\nu_2} = 3300$  и 4680 с); наблюдаемая константа скорости реакции до 50%-ной степени превращения равна  $11,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$ , для КООИ –  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$ . По-видимому, одной из причин пониженной активности КООИ по сравнению с дизоцианатом является не только то, что КООИ – олигомерное соединение, но и его пространственная конфигурация, обусловливающая ограничение подвижности реакционных центров.

Кинетические кривые, спрямленные в обычных координатах реакций второго порядка, имеют перегибы (рис. 1) и по два участка с различными наблюдаемыми константами скорости реакции (табл. 1).

Для реакции КООИ с этиленгликолем, глицерином и ОПТ наблюдается явно выраженное увеличение константы скорости реакции после 50%-ной степени превращения (табл. 1). Взаимодействие КООИ с ОПГ после 50%-ной степени превращения протекает с небольшим замедлением.

Закономерна повышенная активность этиленгликоля и глицерина по сравнению с ОПТ и ОПГ, поскольку последние относятся к олигомерным

соединениям и имеют менее реакционноспособные вторичные OH-группы.. Отличие в реакционной способности ОПТ и ОПГ объясняется их строением и подвижностью, а также возможным образованием внутримолекулярных циклов за счет водородных связей.

Учет вклада каждого типа функциональных групп в наблюдаемую скорость реакции является сложной задачей, так как на кинетические закономерности реакции уретанообразования большое внимание оказывает способность изоцианатных и гидроксильных групп к различного рода взаимодействиям: образование автоассоциатов спирта и изоцианата, различных ассоциатов с растворителем, участие концевых NCO-групп в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей и т. д. Отме-

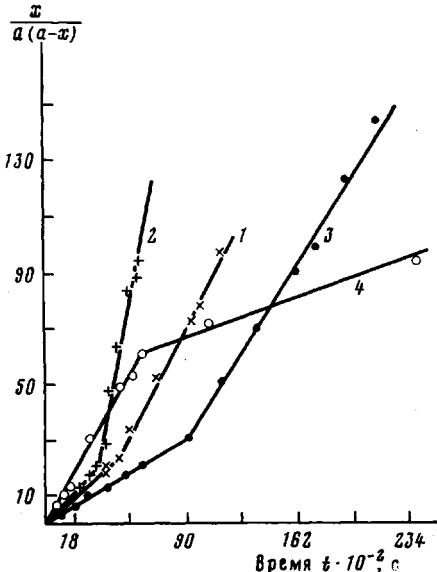


Рис. 1. Зависимость  $x/[a(a-x)]$  от времени  $t$  для реакции КООИ с этиленгликолем (1), глицерином (2), ОПГ (3) и ОПТ (4) при 343 К

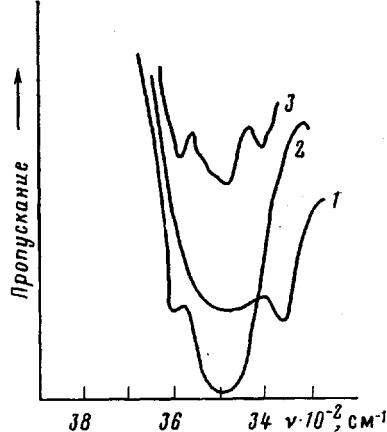


Рис. 2. ИК-спектры раствора этиленгликоля в ДМФ (1) и в диоксане (2, 3); концентрация 0,2 (1, 2) и 0,01 кмоль/м³ (3); 343 К

ченная выше переменная скорость реакции в ходе опыта, по-видимому, и обусловлена сложностью ассоциативных взаимодействий в системе [6], которые в одном случае приводят к автокаталиту (реакция КООИ с этиленгликолем, глицерином и ОПТ), в другом — к автоингибициону (взаимодействие КООИ с ОПГ).

При прочих равных условиях мы наблюдали более медленное протекание реакции КООИ с этиленгликолем в среде диоксана (табл. 2).

Рассмотрение ИК-спектров растворов этиленгликоля в ДМФ и диоксане позволяет сделать некоторые выводы о причинах протекания реакции уретанообразования с КООИ в этих растворах с различными скоростями. ИК-спектр раствора этиленгликоля в диоксане (рис. 2) содержит сильную широкую полосу с максимумом  $3500-3510 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести по аналогии со спиртами и простейшими гликолями к колебаниям OH-групп в ассоциатах этиленгликоль — этиленгликоль в димерном состоянии или этиленгликоль — диоксан [7–10]. Кроме того, наблюдается полоса  $3620 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями свободных гидроксильных групп. В спектрах растворов этиленгликоля в ДМФ (рис. 2) имеется интенсивная полоса поглощения в области  $3350-3400 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии полимерных ассоциатов. Известно, что такие ассоциаты обладают наибольшей реакционной способностью при взаимодействии с изоцианатами по сравнению с другими видами ассоциатов и мономерными спиртами [11]; кроме того, возможно участие молекул ДМФ в образовании активного промежуточного комплекса при образовании уретана.

Таблица 1

**Взаимодействие КООИ с гидроксилсодержащими реагентами в ДМФ**  
 $([КООИ]=0,01 \text{ кмоль}/\text{м}^3; \text{NCO}:\text{OH}=1:10; 343 \text{ K})$

Гидроксилсодержащее соединение	$\lambda_{1/2}$ , с	Стадия 1		Стадия 2	
		$Q_1$ , %	$K_1 \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	$Q_2$ , %	$K_2 \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$
Этиловый спирт	1110	70	3,3	—	—
Этиленгликоль	4680	50	5,1	70	7,5
Глицерин	3600	50	6,5	60	13,5
ОПТ	10 500	50	3,4	70	6,0
ОПГ	13 800	46	3,06	53	1,2
Этиленгликоль *	3300	50	11,4	75	5,0

\* Реакция этиленгликоля с мономерным кремнийорганическим диизоцианатом.

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3  $Q_1$  — степень превращения на стадии 1,  $Q_2$  — на стадии 2.

Таблица 2

**Взаимодействие КООИ с этиленгликолем в диоксане при 343 К**

КООИ	Концентрация, $\text{кмоль}/\text{м}^3$ этилен- гликоль	$K_1 \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	$Q_1$ , %	$A \cdot 10^{24}$ , $\text{м}^3/\text{с}$	Стерический фактор реакции	Стадия 2	
						$K_2 \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	$Q_2$ , %
0,020	0,20	3,0	15,0	2,6	$3,5 \cdot 10^{-13}$	2,4	45,0
0,010	0,20	7,0	20,0	3,6	$4,1 \cdot 10^{-13}$	4,5	40,0
0,005	0,05	23,3	20,0	25,0	$2,8 \cdot 10^{-12}$	11,8	30,0
0,020	0,02	0,9	20,0	—	—	3,0	45,0
0,020 **	0,20	5,0	70,0	—	—	6,6	90,0

\* А — предэкспоненциальный множитель.

\*\* Реакция в ДМФ.

Таблица 3

**Кинетические параметры реакции КООИ с этиленгликолем в ДМФ**  
 $([КООИ]=0,01 \text{ кмоль}/\text{м}^3, \text{NCO}:\text{OH}=1:10)$

T, K	$\lambda_{1/2}$	Стадия 1			Стадия 2		
		$Q_1$ , %	$K_1 \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	$E_1$ , Дж/моль	$Q_2$ , %	$K_2 \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	
293	20 700	50	1,12	—	—	—	—
323	5760	50	4,80	25 620	72,0	7,1	—
343	4680	50	5,10	—	70,0	7,5	—

В ИК-спектрах растворов этиленгликоля в диоксане при концентрации 0,1 кмоль/м<sup>3</sup> появляется интенсивная узкая полоса поглощения в области 3600 см<sup>-1</sup> (рис. 2, спектр 3), которую можно отнести к валентным колебаниям свободных OH-групп [9]. Наличием этиленгликоля в свободном состоянии при этих условиях обусловлено, по-видимому, понижение константы скорости реакции по сравнению с таковой при концентрации диола 0,2 кмоль/м<sup>3</sup> (табл. 2).

Необычной оказалась зависимость константы скорости реакции от концентрации КООИ в диоксане: оказалось, что с увеличением концентрации КООИ константа скорости реакции хотя и незначительно, но уменьшается. Можно предположить, что в этом случае на процесс уретанообразования превалирующее влияние оказывает второй реагент — кремнийорганический олигоизоцианат; в более концентрированных растворах пространственные затруднения проявляются в большей степени. Это подтверждает температурная зависимость наблюдаемых констант скоростей реакции (табл. 3) и стерический фактор реакции (табл. 2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, вып. 12, с. 17.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддин Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 112.
3. Препартивная органическая химия. М.-Л.: Химия, 1964, с. 157.
4. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1961, с. 52.
5. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической кинетике. Л.: Химия, 1970, с. 680.
6. Тигер Р. П. В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. совещания по химии и физикохимии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979, с. 15.
7. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н., Соболева А. П. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, вып. 12, с. 2684.
8. Жарков В. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т. 4, № 6, с. 572.
9. Лироева В. И., Лагышев Ю. В., Петров Н. А., Смолянский А. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 142.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 36.
11. Липатова Т. Э., Бакало Л. А. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 76.
12. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Наука, 1969, с. 82.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
14.V.1980-

## RELATIVE REACTIVITY OF ORGANOSILICON OLIGOMERS WITH END ISOCYANATE GROUPS IN REACTIONS WITH HYDROXYL-CONTAINING COMPOUNDS

*Laskovenko N. N., Smetankina N. P., Dobrovolskaya A. N.,  
Zarunnaya K. V.*

### Summary

Some kinetic regularities of the reaction of organosilicon oligomers ( $M=1200$ ) of isocyanurate structure containing end isocyanate groups with some hydroxyl-containing compounds of 1-3 functionality in dioxane and DMFA have been studied by IR-spectroscopy method. The dependence of the rate constant of the reaction on the concentration of hydroxyl-containing reagent and isocyanate-containing oligomers was found. The activities range for hydroxyl-containing reagents was composed. The lower activity of organosilicon oligomers with reactive end isocyanate groups in the reaction of urethanes-formation comparing with monomer organosilicon diisocyanates was shown.