

УДК 541(127+64)

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *m*-ХЛОРФЕНИЛИЗОЦИАНАТА  
С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ  
ОЛИГОБУТАДИЕНОВ**

**Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А.,  
Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М.**

Изучена кинетика взаимодействия *m*-хлорфенилизоцианата с олигобутадиенолами и олигобутадиендиолами различной молекулярной массы в интервале 323–343 К. Показано, что наблюдаемая константа скорости реакции второго порядка падает с уменьшением концентрации OH-групп. На основе кинетических и спектральных данных изучено влияние на скорость реакции взаимодействия OH-группы друг с другом и с π-электронами C=C-связей олигомера. Определены тепловые эффекты реакции уретанообразования.

Олигобутадиены с концевыми гидроксильными группами (ОБ) широко используют в производстве уретановых эластомеров [1, 2]. Однако количественные данные об их активности в реакциях с изоцианатами в зависимости от молекулярной массы и от функциональности  $\bar{f}_n$  отсутствуют. В связи с этим была предпринята настоящая работа, посвященная исследованию кинетики взаимодействия *m*-хлорфенилизоцианата (ХФИ) с концевыми OH-группами ОБ узкого ММ и  $\bar{f}_n$ .

В работе использовали ОБ с первичными OH-группами, полученные анионной полимеризацией на Li-органических инициаторах. Перед использованием их пересаждали этанолом из гептанового раствора и стабилизировали 0,1 вес.% антиокислителя «22-46». Подготовку растворителя и осадителя проводили по методикам, описанным в работах [3, 4]. Сушку ОБ осуществляли под вакуумом при 353 К до содержания влаги не более 0,02 вес.% (по Фишеру).

Концентрацию OH-групп в олигомере определяли, обрабатывая их в течение часа двукратным избытком ХФИ при 308–313 К в толуольном растворе, содержащем  $\sim 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> триакетилацетоната железа. В этих условиях гидроксильные группы количественно реагируют с изоцианатом, а побочные реакции практически исключены. Избыток ХФИ определяли по методу Стэгга [5] с точностью до  $\pm 3\%$ .

Молекулярно-массовые характеристики ОБ определяли методом ГПХ на хроматографе «Waters-GPC-200», используя три последовательно включенные колонки, заполненные стирогелеми пористостью 20, 50 и 100 нм для ОБ с молекулярной массой до 3000 и  $3 \cdot 10^2$ ,  $3 \cdot 10^3$  и  $3 \cdot 10^4$  нм – для ОБ с более высокой ММ [6]. В качестве элюента применяли ТГФ (скорость элюирования 1 мл/мин, температура 298 К). Характеристики исходных ОБ представлены в табл. 1.

ХФИ после перегонки при 345 К и 1330 Па имел  $d_4^{20}$  1,2600;  $n_D^{20}$  1,5563;  $MR_D$  39,176 см<sup>3</sup> ( $MR_D$  38,888 см<sup>3</sup>).

Кинетику взаимодействия ХФИ с ОБ исследовали в массе при 323–343 К и эквимольном соотношении реагентов с помощью микрокалориметра типа Кальве [7] и спектрометра UR-20. В первом случае смешение реагентов осуществляли непосредственно в калориметрической ампуле, во втором – в термостатируемом с точностью до  $\pm 0,5^\circ$  вакуумном микрореакторе со скоростной мешалкой.

Спектроскопическое изучение кинетики реакций проводили по изменению интенсивности полосы поглощения NCO-групп при  $\nu_{\max} = 2268$  см<sup>-1</sup> методом отбора проб.

Величины тепловых эффектов реакций уретанообразования, необходимые для обработки кинетических кривых, полученных калориметрически, находили по методике [8], определяя наблюдаемые константы скорости реакций  $k_n$  графически из анаморфоз кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка  $1/c_t = -f(\tau)$ , где  $c_t$  – концентрация NCO-групп к моменту времени  $\tau$ . Точность определения констант  $\pm 5\%$ .

Для всех исследованных ОБ независимо от ММ кинетический закон реакции второго порядка соблюдался до высоких глубин превращения (не ниже 80%), причем реакция уретанообразования сопровождалась тепловым эффектом  $93,4 \pm 2,1$  кДж/моль, находящимся в согласии с лит. данными [9].

Таблица 1

## Характеристики олигобутадиенов с концевыми ОН-группами

$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$M_e$	$f_n \pm 0,15$	сОН	
				%	моль/дм <sup>3</sup>
2200	1,05	1300	1,70	1,31	0,688
3000	1,14	1730	1,73	0,98	0,515
2100	1,03	1930	1,09	0,88	0,461
4110	1,11	2330	1,76	0,73	0,384
8200	1,06	4150	1,98	0,41	0,211
4380	1,03	4360	1,04	0,39	0,201
11 400	1,12	5670	2,01	0,30	0,156
7320	1,03	7390	0,99	0,23	0,120

Таблица 2

Кинетика взаимодействия *m*-хлорфенилизоцианата с концевыми ОН-группами олигобутадиенов

$M_e$	сNCO, моль/дм <sup>3</sup>	сОН моль/дм <sup>3</sup>	$k_H \cdot 10^3$ , дм <sup>3</sup> /моль·с		
			323 К	333 К	343 К
1300	0,634	0,637	—	5,5	8,7
1730	0,488	0,490	4,6	5,8	7,0
1930	0,438	0,441	5,4	6,1	8,3
2330	0,367	0,368	4,1	4,9	6,4
4150	0,211	0,211	2,9	4,3	5,3
4360	0,198	0,202	3,4	4,2	5,5
5670	0,154	0,157	2,9	3,7	4,1
7390	0,118	0,120	3,3	3,7	4,6

Результаты кинетического исследования представлены в табл. 2 и на рис. 1 (кривая I), где в качестве примера приведена зависимость  $k_H$  от эквивалентной молекулярной массы  $M_e = (M_e - \bar{M}_n/f_n = 1700/[ОН])$ <sup>1</sup> при 333 К. Аналогичные зависимости имеют место при всех изученных температурах.

Следовательно, независимо от величины  $f_n$  во всех случаях наблюдается одна и та же закономерность:  $k_H$  растет с уменьшением  $M_e$  (или с увеличением концентрации ОН-групп) в олигомере. В случае низкомолекулярных спиртов такой эффект обычно связывают с ростом степени ассоциации ОН-групп при увеличении их концентрации [10–13]. Поэтому было интересно установить, сохраняется ли такая же связь и в случае высокомолекулярных спиртов, для чего было проведено спектральное исследование ассоциации ОН-групп в ОБ.

Анализ ИК-спектров, снятых в области поглощения ОН-групп (3200–3800 см<sup>-1</sup>) без растворителя при 298–343 К показал, что в ОБ кроме автоассоциированных ОН-групп (полоса 3300–3550 см<sup>-1</sup> [14] – взаимодействие типа I) есть ОН-группы, взаимодействующие с π-электронами С=С-связей цепи олигомера (полоса 3585–3595 см<sup>-1</sup> [15] – взаимодействие типа II), причем полоса поглощения, соответствующая свободному гидроксилу (3600–3650 см<sup>-1</sup> [16]) во всех спектрах отсутствует.

Из рис. 2, где в качестве примера представлена зависимость величины  $D/lc$  от частоты ( $D$  – оптическая плотность,  $l$  – толщина слоя,  $c$  – концентрация) для ОБ различной ММ, видно, что с ростом ММ доля автоассоциированных ОН-групп уменьшается, тогда как доля гидроксильных групп, связанных с С=С-связями, растет. В случае образца с  $M_e = 7390$  автоассоциированных ОН-групп почти нет, пик же около 3300 см<sup>-1</sup> наблюдается и у ОБ с  $f_n = 0$ .

По полученным спектральным данным были определены концентрации  $c_1$  и  $c_{II}$  и мольные доли ОН-групп  $\alpha = c_1/(c_1 + c_{II})$  и  $(1 - \alpha)$ , участвующих

<sup>1</sup> [ОН] в процентах.

во взаимодействиях I и II. Результаты расчета представлены в табл. 3, на рис. 1 (кривая II) и 3. В случае низкомолекулярных ОБ с  $M_3 < 2500$  расчеты могли быть выполнены лишь приближенно из-за сильного перекрывания полос поглощения в спектрах и невозможности их строгого разделения.

На рис. 1 (кривая II) приведена зависимость  $\alpha$  от  $M_3$  при 333 К, имеющая такой же характер и при других температурах. Из нее видно, что независимо от  $f_n$   $\alpha$  увеличивается с ростом концентрации OH-групп в олигомере, т. е. с уменьшением значений  $M_3$ . Из сопоставления характера кривых I и II на рис. 1 следует, что  $k_{\text{в}}$  растет с увеличением  $\alpha$ , как и в случае низкомолекулярных спиртов.

Если допустить, что автоассоциированные гидроксили преимущественно димеризованы<sup>2</sup> и реагируют с ХФИ с константой  $k_1$ , а  $\pi$ -связанные —

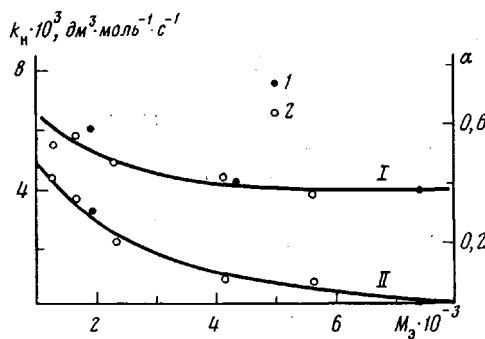


Рис. 1

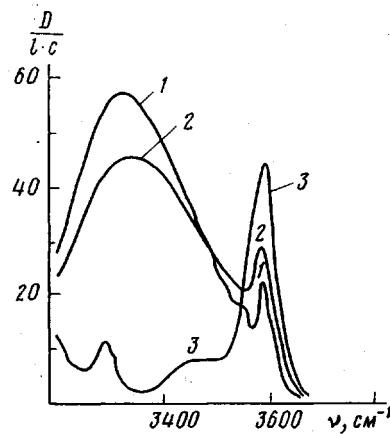


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости (I) и мольной доли ассоциированных OH-групп (II) от эквивалентной молекулярной массы при 333 К;  $f_n=1$  (1), 2 (2)

Рис. 2. Зависимость величины  $D/lc$  от значений волнового числа при 298 К  $M_3=1300$  (1), 1930 (2) и 7390 (3)

с константой  $k_{\text{II}}$ , то наблюдаемую константу скорости можно выразить следующими уравнениями:

$$k_{\text{в}} = k_1 \cdot \alpha' + k_{\text{II}}(1-\alpha') \quad (1)$$

или

$$k_{\text{в}} = k_{\text{II}} + (k_1 - k_{\text{II}})\alpha' \quad (2)$$

Здесь  $\alpha'$  — доля димеров, равная  $\frac{c_1/2}{(c_1/2) + c_{\text{II}}}$ , или (что легко показать)  $\alpha' = \alpha/(2-\alpha)$ .

На рис. 4 представлена зависимость  $k_{\text{в}}$  от  $\alpha'$ , по которой, согласно уравнениям (1) и (2), можно определить величины  $k_1$  и  $k_{\text{II}}$  для каждой изученной температуры. В олигомере с  $M_3=7400$  при температурах  $\geq 308$  К автоассоциации отсутствуют (рис. 3, кривая 7). Следовательно, величины  $k_{\text{в}}$  для этого олигомера соответствуют значениям  $k_{\text{II}}$ . Действительно, они практически совпадают со значениями  $k_{\text{II}}$ , полученными экстраполяцией зависимостей рис. 4.

Следует отметить, что, хотя точность определения как  $\alpha$ , так и  $k_{\text{в}}$  в большинстве случаев не превышала  $\pm 5\%$ , тенденция изменения  $k_{\text{в}}$  в зависимости от  $\alpha'$  и температуры прослеживается четко, и полученные данные могут быть положены в основу количественной оценки констант

<sup>2</sup> Такое допущение правомерно, так как при 323–343 К в спектрах большинства ОБ (кроме образцов с  $M_3=1300$  и 1700 при 323 и 333 К) полосы поглощения полимерных форм гидроксила практически отсутствуют.

Таблица 3

Зависимость концентрации и мольной доли ОН-групп, участвующих во взаимодействиях типа I и II, от молекулярной массы и температуры

$M_e$	$\frac{298 \text{ K}}{c_{\text{ОН}} \text{ моль/дм}^3}$	Параметр *	Значения $v_i$ , $c_i$ , $a$ и $(1-a)$									
			взаимодействие типа I при					взаимодействие типа II при				
			298 К	308 К	323 К	333 К	343 К	298 К	308 К	323 К	333 К	343 К
1300	0,688	$v$	—	—	—	—	—	3584	3586	3591	3592	3595
		$c$	0,443	0,403	0,333	0,294	0,257	0,245	0,280	0,363	0,377	0,410
		$\alpha$ ,	0,64	0,59	0,46	0,44	0,39	0,36	0,41	0,54	0,56	0,61
		$(1-\alpha)$										
1730	0,515	$v$	—	—	—	—	—	3588	3590	3595	3595	3597
		$c$	0,293	0,268	0,209	0,157	0,147	0,222	0,244	0,297	0,316	0,352
		$\alpha$ ,	0,57	0,52	0,41	0,37	0,30	0,43	0,48	0,59	0,63	0,70
		$(1-\alpha)$										
1930	0,461	$v$	—	—	—	—	—	3585	3585	3591	3592	3594
		$c$	0,282	0,229	0,176	0,150	0,120	0,179	0,229	0,277	0,300	0,326
		$\alpha$ ,	0,61	0,50	0,39	0,33	0,27	0,39	0,50	0,61	0,67	0,73
		$(1-\alpha)$										
2330	0,384	$v$	—	—	—	—	—	3585	3587	3590	3593	3595
		$c$	0,154	—	0,097	0,081	0,071	0,230	—	0,303	0,293	0,304
		$\alpha$ ,	0,40	—	0,26	0,22	0,19	0,60	—	0,74	0,78	0,81
		$(1-\alpha)$										
4150	0,216	$v$	—	—	—	—	—	3585	3589	3592	3594	3596
		$c$	0,044	0,033	0,025	0,018	0,013	0,172	0,181	0,187	0,192	0,192
		$\alpha$ ,	0,21	0,15	0,12	0,09	0,07	0,79	0,85	0,88	0,91	0,93
		$(1-\alpha)$										
7390	0,121	$v$	—	—	—	—	—	3588	3591	3596	3596	3597
		$c$	0,012	0	0	0	0	0,109	0,120	0,119	0,118	0,117
		$\alpha$ ,	0,08	0	0	0	0	0,92	1	1	1	1
		$(1-\alpha)$										

\*  $v_i$  — максимум полосы поглощения, см<sup>-1</sup>;  $c_i$  — концентрация ОН-группы, моль/дм<sup>3</sup>;  $a$  и  $(1-a)$  — мольные доли ОН-групп.

Таблица 4

Константы скорости, параметры уравнения Аррениуса и энтропии активации при взаимодействии ХФИ с автоассоциатами и  $\pi$ -связанными ОН-группами ОБ

T, K	Константа скорости ( $k \cdot 10^3$ , дм <sup>3</sup> /моль·с) при взаимодействии	
	автоассоциатов	$\pi$ -связанных ОН-групп
323	9,1	3,3
333	13,3	3,7
343	21,7	4,6
323–343	$E_I = 41,5 \text{ кДж/моль}$	$E_{II} = 15,5 \text{ кДж/моль}$
323–343	$A_I = 4 \cdot 10^4 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$	$A_{II} = 1 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$
323	$\Delta S_I^\# = -39,5 \text{ э. ед.}$	$\Delta S_{II}^\# = -60,7 \text{ э. ед.}$

скорости  $k_I$  и  $k_{II}$ , а также соответствующих им параметров уравнения Аррениуса и энтропий активации (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что хотя  $E_I > E_{II}$ , автоассоциаты в реакции с ХФИ более активны, чем  $\pi$ -связанные ОН-группы, очевидно, за счет высокого значения предэкспоненты и большей энтропии активации.

В свете данных табл. 4 становятся понятными корреляции между  $E_\circ$  и  $M_e$  олигомеров (рис. 5), а также непривычно низкие значения  $E_\circ$ .

Таким образом, из полученных результатов следует, что и в случае непредельных высокомолекулярных спиртов, каковыми являются изучен-

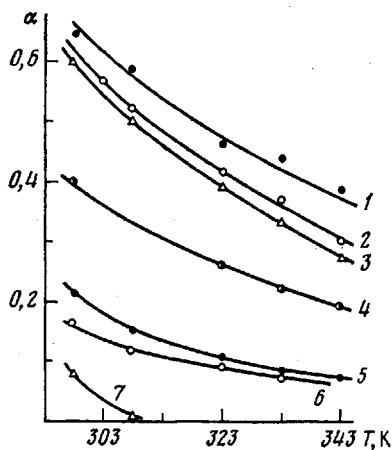


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость мольной доли ассоциированных OH-групп от температуры для олигобутадиенов.  $M_n=1300$  (1), 1730 (2), 1930 (3), 2330 (4), 4150 (5), 5670 (6) и 7390 (7)

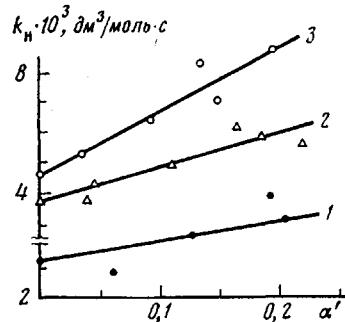


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости от мольной доли ассоциированных OH-групп при 323 (1), 333 (2) и 343 К (3)

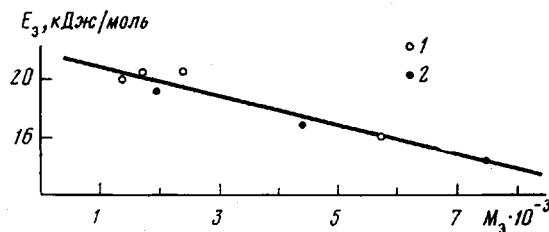


Рис. 5. Экспериментальная энергия активации в зависимости от эквивалентной молекулярной массы;  $f_n=1$  (1) и 2 (2)

ные олигомеры, кинетика взаимодействия с изоцианатом в значительной мере определяется автоассоциацией OH-групп. Однако здесь картина осложнена взаимодействием части гидроксильных групп с π-электроноами С—С-связей олигомера, причем такие OH-группы обладают меньшей активностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетический каучук/Под ред. Гармонева И. М. Л.: Химия, 1976, с. 525.
2. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1973.
3. Вайсбергер А., Прокопаэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 279.
4. Вайсбергер А., Прокопаэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 312.
5. Stagg P. Analyst, 1946, v. 71, № 844, p. 557.
6. Григорьева В. А., Стобубин Е. В., Батурина С. М. В кн.: Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по хроматографии, Дзержинск. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, с. 40.
7. Галюк О. С., Калякина И. А., Батурина С. М., Кукушкин В. И. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 5, с. 1342.
8. Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 8, с. 2004.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, т. 1, 1972, с. 829.
10. Григорьева В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1973, с. 16.
11. Григорьева В. А., Комратова В. В., Бехли Л. С., Батурина С. М., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 652.
12. Колодяжный О. И. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 395.
13. Lammiman S. A., Satchel R. S. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972, v. 15, p. 2300.
14. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.

15. Агоян Е. Г., Лодыгина В. П., Батурик С. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24,  
№ 1, с. 7.  
16. Kuhn L. P. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 10, p. 2494.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4.I.1981

KINETICS OF INTERACTION OF *m*-CHLOROPHENYL ISOCYANATE  
WITH END HYDROXYL GROUPS OF OLIGOBUTADIENES

Gafurova M. P., Lodygina V. P., Grigor'eva V. A.,  
Tchernyt G. I., Komratova V. V., Baturin S. M.

S u m m a r y

The kinetics of interaction of *m*-chlorophenyl isocyanate with oligobutadienols and oligobutadiene diols of various molecular mass in the 323-343 K range has been studied. The decrease of the observed rate constant of the second order reaction with decreasing of OH-groups concentration was shown. On the basis of kinetic and spectral data the influence of the interaction of OH-groups one with other and with  $\pi$ -electrons of C=C-bonds of the oligomer on the rate of the reaction was studied. The heat effects of the reaction of urethanes formation were determined.