

щих соединения металлов группы I, стереоспецифические активные центры отсутствуют в случае коричневой и фиолетовой модификаций $TiCl_3$. В гетерогенных катализаторах на основе трихлорида титана и органических соединений металлов групп II и III формируются преимущественно стереоспецифические активные центры, причем их содержание существенно выше в системах с фиолетовой модификацией кристалла.

Предложенная схема формирования активных центров не противоречит известным экспериментальным фактам и позволяет объяснить роль металлоорганического соединения в процессах полимеризации α -олефинов на катализаторах Циглера — Натта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 886.
2. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2259.
3. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.: Наука, 1965, с. 409.
4. Natta G., Zambelli A., Pasquon I., Giondo G. M. Chimica e industria, 1966, v. 48, № 12, p. 1307.
5. Clack D. W., Hush N. S., Yandle J. R. J. Chem. Phys., 1972, v. 7, № 8, p. 3503.
6. Dutta-Ahmed A., Boudreaux E. A. Inorgan. Chem., 1973, v. 12, № 7, p. 1590.
7. Girifalco L. A., Weizer V. G. Phys. Rev., 1959, v. 114, № 3, p. 687.
8. Interatomic Potentials and Simulation of the Lattice Defects/Ed. Gehlen P. G., Beeler J. R., Jaffee R. I. N. Y.: Plenum Press, 1972. 782 p.
9. Liu B., McLean A. D. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 5, p. 3418.
10. Torrens I. M. Interatomic Potentials. N. Y.: Acad. Press, 1972. 247 p.

Башкирский государственный
университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
19.VII.1981

УДК 541(64+49+128)

О ВЛИЯНИИ ВОДЫ НА ТРИМЕРИЗАЦИЮ ИЗОЦИАНАТОВ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Медведь З. Н., Житинкина А. Ю., Таракинов О. Г.

Продукты тримеризации изоцианатов — триизоциануратные полимеры нашли широкое применение в ряде отраслей промышленности благодаря термо- и огнестойкости. При получении изоциануратных пенопластов реакцию тримеризации проводят в процессе вспенивания для реализации обычной одностадийной технологии получения пенополиуретанов. Наиболее распространенные каталитические системы реакции тримеризации изоцианатов — растворы ацетата калия ($AcOK$) в протонных растворителях (спиртах, гликолях) в сочетании с электронодонорами [1]. В качестве электронодоноров применяют простые олигоэфиры. В то же время во вспенивающихся реакционных системах для получения изоциануратуретановых пенопластов практически всегда присутствует в небольших количествах вода, которая может влиять на катализ реакции образования триизоциануратных структур посредством изменения состояния каталитических систем.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок воды на катализ реакции тримеризации изоцианатов и комплексообразование в каталитических системах $AcOK$ — простой олигоэфир.

На рис. 1 (кривые 1 и 2) приведено изменение скорости тримеризации 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) при различном соотношении воды и $AcOK$ и использовании в качестве донора электронов олигоокси-

этилендиола (ОЭД) с $M=400$ и олигооксипропилентриола (ОПТ) с $M=500$. Согласно этим данным, добавление воды уменьшает скорость реакции тримеризации, особенно в случае применения ОЭД. Для выяснения причин такого влияния нами изучена термодинамика процесса комплексообразования $AsOK$ с простыми олигоэфиром в метаноле при добавлении различных количеств воды. При этом проведено две серии опытов: с добавлением воды только в титруемый раствор $AsOK$ в метаноле и с добавлением воды в титруемый раствор и смесь олигоэфира с метанолом, используемую для титрования. Результаты приведены в таблице, вторая серия опытов отмечена звездочкой. Как следует из данных таблицы, добавление воды не приводит к систематическому изменению энтальпии комплексообразования, кроме некоторых опытов при содержании воды более 10 молей на моль $AsOK$, когда эта величина несколько больше ис-

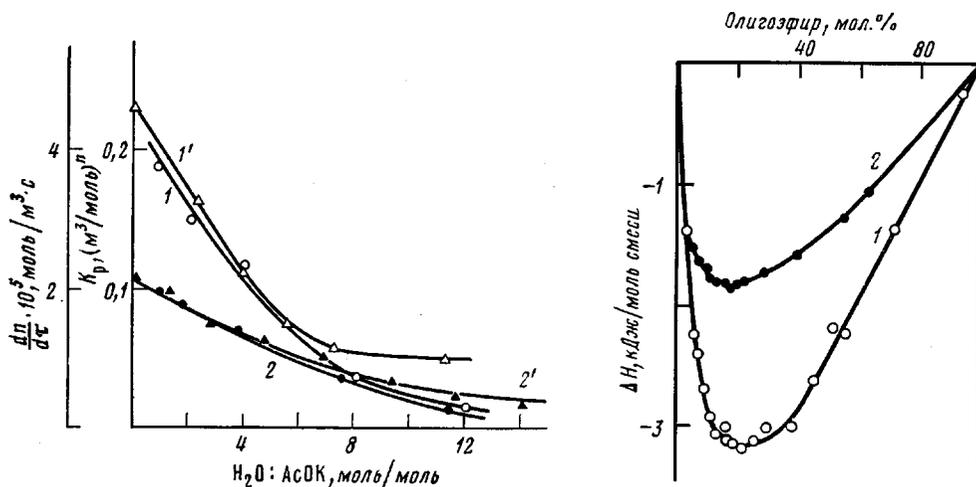


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Изменение скорости тримеризации (1, 2) и константы равновесия процесса комплексообразования в каталитической системе (1', 2') при различном содержании воды и использовании в качестве электронодонора олигоэтилендиола (1, 1') и олигопропилентриола (2, 2')

Рис. 2. Теплоты смешения олигоэтилендиола (1) и олигопропилентриола (2) с водой

ходного значения за счет теплоты смешения олигоэфира с водой, содержащейся в метанольном растворе $AsOK$. Основное же влияние вода оказывает на константу равновесия процесса комплексообразования, особенно при проведении опытов с предварительным контактом воды и олигоэфира. Сопоставление полученных данных по изменению константы равновесия в последнем случае с результатами кинетики тримеризации 2,4-ТДИ в присутствии воды (рис. 1, кривые 1', 2') показывает симбатность уменьшения скорости реакции тримеризации и константы равновесия процесса комплексообразования.

Известно [1], что истинным катализатором образования триизоциануратных полимеров при применении каталитической системы $AsOK$ — простые олигоэфиры является разделенная растворителем ионная пара, образующаяся за счет комплексообразования K^+ с простыми олигоэфиром. Добавление воды в метанольный раствор $AsOK$ может приводить к преимущественной гидратации аниона, что затрудняет его участие в реакции тримеризации (по данным работы [2] энтальпия гидратации K^+ составляет 334–339 кДж/г-ион, CH_3COO^- — 422 кДж/г-ион). В то же время на состояние катиона K^+ вода практически никакого влияния не оказывает (по данным работы [2] энтальпия гидратации K^+ — 334–339 кДж/г-ион,

**Влияние добавок воды на термодинамику комплексобразования
ацетата калия с олигоэфиром в метаноле**

Мольное соотношение H ₂ O : АсОК	Состав комплекса олигоэфир — АсОК, моль/моль	K _p , (м ³ /моль) ⁿ	—ΔH, кДж/моль	—ΔS, Дж/моль·К	—ΔG, кДж/моль
Комплексы с олигооксиэтилендиолом					
—	0,9 : 1	0,231	50	122	13,6
1,0 : 1	0,9 : 1	0,099	51	133	11,3
2,0 : 1	0,9 : 1	0,101	52	136	11,5
10,0 : 1	0,7 : 1	0,086	56	152	10,8
20,0 : 1	0,7 : 1	0,091	52	140	10,3
2,3 : 1 *	0,9 : 1	0,164	47	113	13,4
11,3 : 1 *	0,7 : 1	0,050	50	135	9,9
22,0 : 1 *	0,7 : 1	0,045	52	143	9,5
Комплексы с олигооксипропиленetriолом					
—	1,5 : 1	0,108	35	78	11,7
1,3 : 1	1,3 : 1	0,089	35	80	11,1
2,0 : 1	1,3 : 1	0,083	34	77	11,0
4,1 : 1	1,3 : 1	0,076	37	88	10,6
12,1 : 1	1,3 : 1	0,033	44	120	8,3
1,1 : 1 *	1,3 : 1	0,098	30	62	11,4
2,7 : 1 *	1,3 : 1	0,075	38	92	10,7
4,8 : 1 *	1,2 : 1	0,064	31	70	10,2
14,1 : 1 *	1,1 : 1	0,018	30	77	7,1

* Вторая серия опытов.

Примечание. n равно числу молей олигоэфира в комплексе.

сольватации K⁺ метанолом — 310 кДж/г-ион). В случае же предварительного контакта воды с олигоэфиром к эффекту гидратации аниона добавляется влияние взаимодействия олигоэфир — вода, осуществляемого посредством образования водородных связей. Последнее должно быть больше в случае ОЭД, так как он вследствие более высокой, чем у ОПГ, гидрофильности [3] активнее участвует в образовании водородных связей с водой. Это следует из сравнения теплот смешения указанных олигомеров с водой (рис. 2). Следствием такого поведения олигоэфиров является уменьшение количества и понижение электронодонорных свойств групп, участвующих в комплексобразовании с АсОК, что влечет за собой уменьшение скорости реакции тримеризации.

Кинетику реакции тримеризации 2,4-ТДИ в массе изучали термометрическим методом [1]. Константу равновесия и термодинамические функции процесса комплексобразования рассчитывали из данных калориметрического титрования АсОК простыми олигоэфиром в метаноле при 298 К и концентрации соли 0,2 · 10⁻³ моль/м³ [4]. Титрование вели дискретно, с интервалами в 10–15 мин, порциями раствора, содержащими от 0,0003 до 0,0015 моля олигоэфира. Относительная ошибка определения ΔH составляла ±5%, K_p ±10%. Подготовка АсОК, метанола и простых олигоэфиров не отличалась от описанной в работе [4]. Теплоты смешения определяли с помощью микрокалориметра ДМК-1, относительная погрешность измерений не превышала 1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житинкина А. К., Тараканов О. Г., Толстых Н. А., Денисов А. В., Медведь З. Н. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 3.
2. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 71, 79.
3. Голованова Г. В., Ларионова С. П., Ольховиков О. А., Сименидо А. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 374.
4. Медведь З. Н., Житинкина А. К. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 475.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
21.VII.1981