

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVII

1985

№ 5

УДК 541.64:547.239.1

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛОМ

*Лодыгина В. П., Стровбун Е. В., Батурик С. М.*

Исследована реакционная способность NCO-групп 2,4-толуилендиизоцианата в реакции с OH-группами олигобутадиендиола при различных температурах. Экспериментально и методом математического моделирования на ЭВМ определены значения констант скорости отдельных стадий уретанообразования. При температурах выше 50° и соотношении [NCO]:[OH]=2:1 заметно протекает реакция аллофанатообразования.

При синтезе пространственно-сшитых полиуретанов широко используются форполимеры с изоцианатными группами на концах цепи, полученные на основе различных олигомеров и диизоцианатов. Физико-механические свойства сшитых полиуретанов сильно зависят как от ММ и ММР исходного форполимера, так и от природы диизоцианата. Однако в литературе практически отсутствуют количественные данные о молекулярных параметрах форполимеров.

Рациональный способ получения форполимеров и сшитых полиуретанов на их основе невозможен без знания кинетических закономерностей их образования. Известно, что различная реакционная способность NCO-групп в 2,4-толуилендиизоцианате (ТДИ) существенно влияет на кинетику образования полиуретана, величину ММ и ММР [1].

В связи с этим изучение кинетики взаимодействия ТДИ с гидроксилсодержащими соединениями имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Подробное изучение реакционной способности NCO-групп ТДИ при взаимодействии с низкомолекулярными спиртами описаны в работах [2, 3], с простыми полиэфирами — в работе [4]. Для системы ТДИ — олигобутадиендиол (ОБД) такие исследования не проводились.

Настоящая работа посвящена изучению реакционной способности NCO-групп ТДИ в реакции с ОБД при соотношении [NCO]:[OH]=1:1 и 2:1.

ТДИ перегоняли при 50° (9·10<sup>-2</sup> мм рт.ст.), хранили в запаянных стеклянных ампулах. Содержание NCO-групп составляло 99,9% от теоретического. Отсутствие 2,6-изомера ТДИ контролировали по ИК-спектрам в области виеплоскостных деформационных колебаний СН-связей бензольного кольца при ν=781 см<sup>-1</sup> [5].

ОБД и бесфункциональный олигобутадиен получали анионной полимеризацией на дилитиевом инициаторе. Используемые олигомеры имели следующие характеристики: ОБД —  $M_n=3200$ ,  $M_w/M_n=1,09$  (ГПХ), среднечисленная функциональность  $f_n=1,86$ ; бесфункциональный ОБД —  $\bar{M}_n=3000$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,11$ .

Олигомеры переосаждали спиртом из бензольного раствора, сушили при 80°/5·10<sup>-2</sup> мм рт.ст. до содержания влаги по Фишеру 0,03 вес.%. Содержание Li не превышало 1·10<sup>-4</sup> г-экв/дм<sup>3</sup>.

Кинетику взаимодействия ТДИ с ОБД изучали в массе с помощью микрокалориметра ДАК-1-1 и спектрометра UR-20. В первом случае смешение реагентов осуществляли в калориметрической ампуле, во втором — в скоростном (1400 об/мин) термостатируемом микросмесителе.

Величины тепловых эффектов реакции уретанообразования при соотношении [NCO]:[OH]=1:1, необходимые для обработки кинетических кривых, полученных калориметрически, находили по методике [6]. Значения наблюдаемых констант скорости определяли графически из аноморфоз кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка  $1/[NCO]_t=f(t)$ , где  $[NCO]_t$  — текущая концентрация NCO-групп. Точность определения констант ±5%.

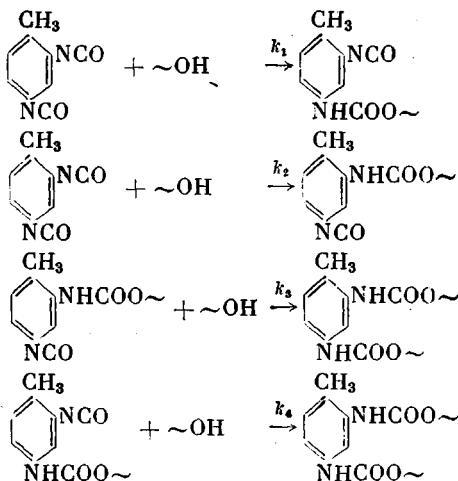
Спектроскопическое изучение кинетики уретанообразования и побочной реакции проводили методом отбора проб по изменению интенсивности полос поглощения

NCO-группы при  $\nu=2268 \text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon=1555\pm30 \text{ дм}^3/\text{г}\cdot\text{экв}\cdot\text{см}$ ) и NH-уретановой группы в *пара*-положении при  $\nu=3438 \text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon=165\pm3 \text{ дм}^3/\text{г}\cdot\text{экв}\cdot\text{см}$ ).

NH-уретановой группе в *ортого*-положении соответствует полоса поглощения при  $\nu=3450 \text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon=56\pm2 \text{ дм}^3/\text{г}\cdot\text{экв}\cdot\text{см}$ ). Корректность применения контроля концентрации уретановых NH-групп в *пара*-положении следует из данных работы [7]. Точность определения констант скорости  $\pm 5\%$ .

Константы скорости реакции NCO-групп в «свободном» изоцианате и замещенном уретанизоцианате с OH-группами ОБД находили как экспериментально, так и методом математического моделирования с помощью ЭВМ.

Известно, что NCO-группа молекулы ТДИ в *пара*-положении более активна, чем в *ортого*. [8]. Кинетика взаимодействия ТДИ с ОБД описывается схемой, включающей параллельно-последовательные реакции [8]



Экспериментально получить значения всех четырех индивидуальных констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$  нельзя. Оценить эти значения можно при изучении кинетики уретанообразования в условиях стехиометрии ( $[\text{NCO}] : [\text{OH}^-] = 1 : 1$ ).

По начальным участкам кинетических кривых расхода NCO-групп (рис. 1) определяли наблюдаемую константу скорости взаимодействия свободного ТДИ с OH-группой ОБД  $k'_1 = k_1 + k_2$ .

Из кинетической кривой накопления NH-уретановой группы в *пара*-положении, приведенной на рис. 1, оценивали величину константы скорости  $k_1$ . Значение константы скорости  $k_2$  рассчитывали по разности  $k'_1 - k_1$ .

На анаморфозе кинетической кривой взаимодействия ТДИ с ОБД при  $[\text{NCO}] : [\text{OH}^-] = 1 : 1$  в координатах уравнения реакции второго порядка можно выделить два прямолинейных участка [9]. По наклону второго участка анаморфозы определяли наблюдаемую константу  $k'_2$  скорости реакции уретанизоцианатов с OH-группой ОБД. Эта константа представляет собой линейную комбинацию констант скорости  $k_3$  и  $k_4$  и в случае большого значения отношения констант  $k'_1/k'_2$  (в нашем случае  $\sim 20$  [1]) приближается по значению к  $k_4$ .

Таблица I

Константы скорости (дм<sup>3</sup>/г·экв·с) уретанообразования

T°	[NCO] : [OH] <sup>-</sup>			$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_1' \cdot 10^3$	$k_2' \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_4 \cdot 10^3$
		эксперимент	расчет						
40	2 : 1	4,1	—	4,1	2,2	3,6	0,5	0,9	0,1
40	1 : 1	4,3	2,2	4,6	2,2	3,9	0,7	1,0	0,2
50	2 : 1	7,5	—	8	4	6,9	1,1	1,8	0,3
50	1 : 1	7,5	4,0	8	4	6,9	1,1	1,8	0,3
64	2 : 1	10	—	10	5,2	9,0	1,5	2,4	0,4

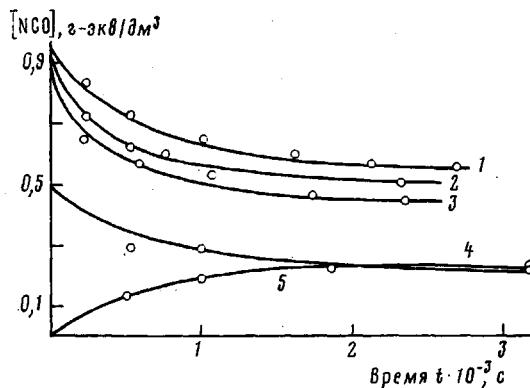


Рис. 1

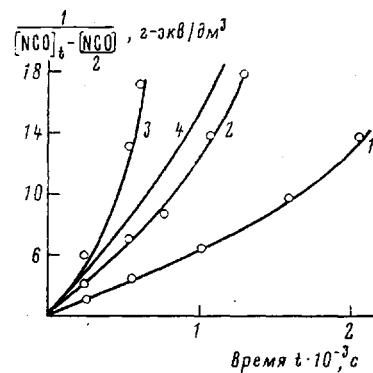


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции уретанообразования, полученные по расходу NCO-групп ( $[NCO]:[OH]=2:1$  (1-3) и  $1:1$  (4)) и по накоплению NH-уретановых групп в *пара*-положении при  $[NCO]:[OH]=1:1$  (5). Кривые 1-3, 5 получены методом ИК-спектроскопии, 4 – методом калориметрии при  $40^{\circ}$  (1, 4, 5),  $50^{\circ}$  (2) и  $64^{\circ}$  (3). Точки – эксперимент, кривые – расчет

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых при  $40^{\circ}$  (1),  $50^{\circ}$  (2) и  $64^{\circ}$  (3, 4).  $[NCO]:[OH]=2:1$ . Точки – эксперимент, кривые – расчет (кривая 4 рассчитана без учета реакции аллофанатообразования)

Величину константы скорости  $k_3$  оценивали из допущения равенства  $k_1/k_2=k_3/k_4$  [9].

Оценочные значения констант скорости  $k_1'$  и  $k_2'$  приведены в табл. 1. Точный расчет значений индивидуальных констант скорости уретанообразования выполняли на ЭВМ по программе, включающей решение прямой кинетической задачи. Учитывая, что при низких ( $40^{\circ}$ ) температурах и в отсутствие специальных катализаторов (как правило, тех же, что и для основной реакции) побочными процессами можно пренебречь [1], в основу расчета была заложена вышеприведенная схема процесса. В качестве начальных значений констант скорости были взяты величины, полученные по результатам проведенной экспериментальной оценки. Методом подбора находили уточненные значения констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$ . Критерием точности найденных констант служило совпадение экспериментальных и расчетных кинетических кривых и их анаморфоз при  $[NCO]:[OH]=1:1$  и  $2:1$ . Значения индивидуальных констант скорости уретанообразования приведены в табл. 1.

Следует отметить, что кинетика уретанообразования при эквимольном соотношении функциональных групп и при  $[NCO]:[OH]=2:1$  описывается с использованием одного и того же набора индивидуальных констант. Таким образом, увеличение исходной концентрации NCO-групп в 2 раза и (как следствие этого) изменение свойств среды не оказывают заметного влияния на реакционную способность ТДИ при взаимодействии с ОБД.

Из табл. 1 видно, что отношения констант скорости отдельных стадий для рассматриваемой системы ТДИ – ОБД имеют следующие значения:  $k_1/k_2=k_3/k_4=6\pm 0,5$  и  $k_1/k_3=k_2/k_4=3,8\pm 0,2$ . Эти данные отличаются от полученных Броком [2] и Кейсом [3] в случае взаимодействия ТДИ с первичными спиртами и близки к данным Мартина для полиолов, имеющих на конце цепи вторичную OH-группу [4]. Кинетическое уравнение расхода OH- и NCO-групп при отсутствии в системе побочных реакций имеет вид

$$\begin{aligned} -\frac{d[OH]_t}{dt} = -\frac{d[NCO]_t}{dt} = & (k_1+k_2)[NCO]_0[OH] + \\ & + k_3[NCO]_1[OH]_t + k_4[NCO]_2[OH]_t \end{aligned}$$

где  $[NCO]_0$ ,  $[NCO]_1$ ,  $[NCO]_2$  – концентрации групп NCO в положениях 4 и 2 в свободном ТДИ и в уретанизоцанатах соответственно.

Отношение наблюдаемых констант скорости двух последовательных стадий  $k_1/k_2 \sim 20$  (табл. 1). В условиях двукратного избытка NCO-групп при низких конверсиях  $[NCO]_t \sim 0$  и  $[NCO]_0 \sim 0$ . Учитывая это, реакциями уретанизоцианатов с OH-группами можно пренебречь, т. е. принять, что в системе происходит преимущественно взаимодействие «свободного» изоцианата с гидроксильной группой при эквимольном соотношении реагентов. Тогда

$$-\frac{d[\text{OH}]_t}{dt} = (k_1 + k_2)[\text{OH}]_t^2$$

и

$$\frac{1}{[\text{OH}]_t} = \frac{1}{[\text{OH}]_0} + (k_1 + k_2)t,$$

где  $[\text{OH}]_0$ ,  $[\text{OH}]_t$  — исходная и текущая концентрация OH-групп ОБД, г-экв/дм<sup>3</sup>.

Поскольку  $[\text{OH}]_t = [\text{NCO}]_t - \frac{[\text{NCO}]_{\text{общ}}}{2}$ , получим

$$\frac{1}{[\text{NCO}]_t - \frac{[\text{NCO}]_{\text{общ}}}{2}} = \frac{2}{[\text{NCO}]_{\text{общ}}} + (k_1 + k_2)t,$$

где  $[\text{NCO}]_{\text{общ}}$ ,  $[\text{NCO}]_t$  — исходная и текущая концентрации изоцианатных групп, г-экв/дм<sup>3</sup>. Для анализа экспериментальных данных были выбраны как наиболее чувствительные для изучаемой системы координаты

$$\left( \frac{1}{[\text{NCO}]_t - [\text{NCO}]_{\text{общ}}/2} \cdot t \right).$$

Анаморфозы расчетных кинетических кривых, полученные с использованием констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$  (табл. 1), в указанных координатах нелинейны. Однако при низких конверсиях можно выделить прямолинейный участок с наклоном, равным  $(k_1 + k_2)$  в соответствии с приведенным выше кинетическим уравнением.

На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные анаморфозы кинетических кривых уретанообразования при  $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 2 : 1$ .

При низких температурах ( $< 50^\circ$ ), как следует из рис. 1 и 2, получено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кинетических кривых и их анаморфоз.

При температуре выше  $50^\circ$  (рис. 2) анаморфоза экспериментальной кинетической кривой при соотношении  $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 2 : 1$  значительно отличается от расчетной. В работе [1] было показано, что повышение температуры вызывает заметное протекание побочных реакций. Действительно, при температуре  $> 50^\circ$  наблюдается заметное уширение ММР, обусловленное появлением в системе разветвленных структур.

Вероятными побочными реакциями в нашей системе являются аллофанатообразование, реакции с водой, приводящие к биуретообразованию, ди- и тримеризация изоцианата (образование уретдионных структур и триизоциануратов), реакция с двойной связью C=C цепи ОБД [10, 11]. Возможность протекания соответствующих реакций изучали специаль-

Таблица 2

Наблюдаемые  $k_{\text{ур}}$  и  $k_{\text{ал}}$  и константы скорости индивидуальных стадий реакции аллофанатообразования (дм<sup>3</sup>/г-экв·с)

$T^\circ$	$k_{\text{ур}} \cdot 10^4$	$k_{\text{ал}} \cdot 10^6$	$k_{\text{ур}}/k_{\text{ал}}$	$k_1'' \cdot 10^6$	$k_2'' \cdot 10^6$	$k_3'' \cdot 10^6$	$k_4'' \cdot 10^6$
40	2,2	0,7	~300	5,0	0,5	1,3	0,2
50	4,0	13	~30	68	11	18	3
64	5,2	60	~9	900	150	240	40

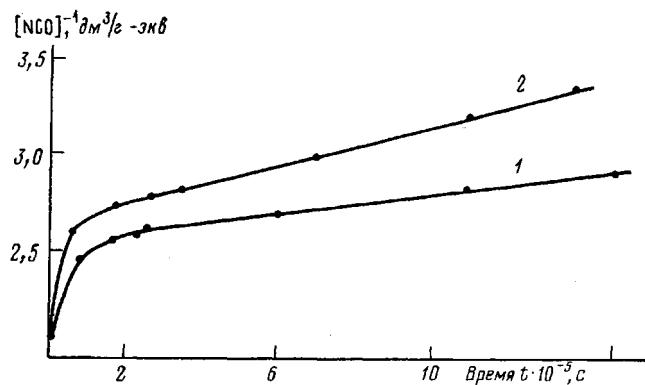
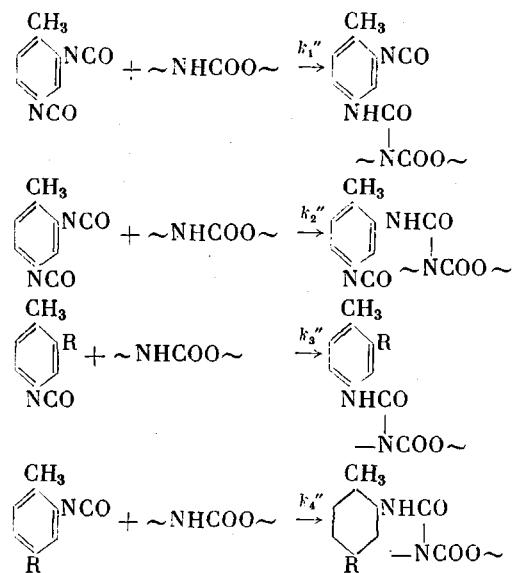


Рис. 3. Аноморфозы кинетических кривых аллофанатообразования при  $60$  (1) и  $76^\circ$  (2).  $[\text{NCO}]:[\text{NH}] = 1:1$

но. Для этой цели раствор свободного ТДИ ( $1,03 \text{ г-экв/дм}^3$ ) в бесфункциональном олигобутадиене выдерживали при  $80^\circ$  в течение нескольких суток без доступа влаги воздуха. Наблюдаемое постоянство концентрации NCO-групп свидетельствует о том, что реакции диг- и тримеризации изоцианата, а также его гидролиз и взаимодействие с двойной связью ОБД [12] в изученных условиях не протекают. Наиболее вероятной побочной реакцией можно считать реакцию аллофанатообразования, которая описывается следующей схемой:



При анализе схемы принимали, что реакционная способность NCO-групп в замещенном изоцианате не зависит от природы заместителя R (уретановая или аллофанатная группа).

На аноморфозе кинетической кривой аллофанатообразования при соотношении  $[\text{NCO}]:[\text{NH}] = 1:1$  можно выделить прямолинейный участок (при низких температурах — два участка), позволяющий определить величину наблюдаемой константы скорости этой реакции (рис. 3). Она является комбинацией индивидуальных констант скорости  $k_1'', k_2'', k_3''$  и  $k_4''$  (табл. 2).

Методом математического моделирования при решении прямой кинетической задачи с помощью ЭВМ находили значения индивидуальных констант скорости аллофанатообразования. При расчете сделано допущение, что отношение констант скорости отдельных стадий аллофанатообразования равно отношению соответствующих констант уретанообразования [4]. Критерием точности найденных констант служило совпаде-

ние экспериментальных и расчетных анаморфоз кинетических кривых. Значения индивидуальных констант скорости реакции аллофанатообразования приведены в табл. 2, где для сравнения представлены также величины наблюдаемых констант скорости уретанообразования, определенные при  $[NCO] : [OH] = 1 : 1$ . Видно, что при повышении температуры в исследуемых системах заметно протекают реакции аллофанатообразования, и кинетические расчеты при  $[NCO] : [OH] = 2 : 1$  необходимо проводить с их учетом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стобун Е. В., Лодыгина В. П., Кузнецов А. И., Романов А. К., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1449.
2. Brock F. H. J. Organ. Chem., 1959, v. 24, № 12, p. 1802.
3. Case Z. C. J. Polymer Sci., 1960, v. 48, № 150, p. 27.
4. Martin R. A. Ind. Engng Chem. Prod. Res. Dev., 1967, v. 6, № 4, p. 28.
5. Шевляков А. С., Яковлева О. Н., Сергиенко Р. В., Хулин В. Ф. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1968, с. 66.
6. Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 8, с. 51.
7. Корзюк Э. Л., Жарков В. В. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 523.
8. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. В кн.: Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, с. 154, 188.
9. Стобун Е. В., Григорьева В. А., Батурина С. М. В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по химии и физикохимии полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 51.
10. Райт П., Камминг А. В кн.: Полиуретановые эластомеры. М.: Химия, 1973, с. 33.
11. Алеев Р. С. В кн.: Синтез и свойства полимеров. Уфа: Ин-т химии БФАН СССР, 1974, с. 79.
12. Frank H. P. Monatsh., 1963, B. 94, № 2, S. 422.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VIII.1983

#### REACTIVITY OF 2,4-TOLUYLENE DIISOCYANATE DURING INTERACTION WITH OLIGOBUTADIENEDIOL

LODYGINA V. P., STOVBUN Ye. V., BATURIN S. M.

#### Summary

The reactivity of NCO groups of 2,4-toluylenediisocyanate in the reaction with OH groups of oligobutadienediol at various temperatures has been studied. The values of rate constants of various stages of formation of urethane were determined both experimentally and by computer simulation. Above 50° and  $[NCO] : [OH] = 2 : 1$  the reaction of allophanate formation is noticeable.