

УДК 541(24+64+127)

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛОВ РАЗЛИЧНОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ С 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ**

Стовбун Е. В., Лодыгина В. П., Андрианова З. С.,
Батурина С. М.

Исследована кинетика реакции олигобутадиендиолов различной ММ с 2,4-толуилендиизоцианатом при эквимольном соотношении реагентов. Экспериментально и методом математического моделирования на ЭВМ найдены значения индивидуальных констант скорости реакции и зависимость констант скорости от ММ.

Установлено [1], что наблюдаемая константа скорости реакции *m*-хлорфенилизоцианата с олигобутадиендиолом изменяется в зависимости от эквивалентной массы M_e , что связано с наличием в системе различных форм ассоциированных OH-групп олигобутадиендиола.

В случае синтеза фортополимеров с изоцианатными группами на концах цепи на основе олигобутадиендиолов различной ММ с участием 2,4-толуилендиизоцианата это обстоятельство приведет к сложной картине изменения отношения констант скорости последовательных стадий.

Ранее было показано [2], что состав результирующего фортополимера определяется функциональностью исходного олигобутадиендиола (ОБД) и отношением констант скорости последовательных стадий.

Цель настоящей работы — исследовать кинетику реакции 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с ОБД различной ММ и найти значения индивидуальных констант скорости и их соотношения.

Таблица 1

Характеристики исходных олигобутадиендиолов

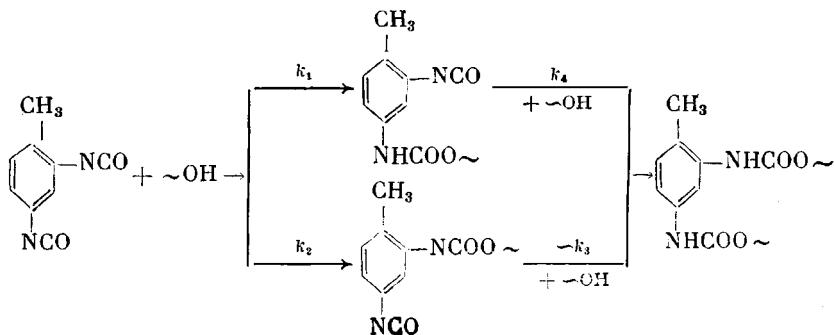
ОБД	\bar{M}_e	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{t}_n	[OH], %
I	1730	3 200	1,09	1,86	0,98
II	2150	4 070	1,08	1,89	0,79
III	4140	8 300	1,06	1,99	0,41
IV	5480	11 430	1,12	2,08	0,31

Молекулярно-массовые характеристики исследуемых ОБД приведены в табл. 1. Методы очистки, осушки, хранения реагентов и синтеза олигобутадиенуретанов описаны в работе [2].

ТДИ, перегнанный под вакуумом при 50–55°/12 Па, имел d_4^{20} 1,2178 и n_D^{20} 1,5669. Отсутствие изомера 2,6-ТДИ контролировали спектрально. Отмытые образцы ОБД, сушили под вакуумом при 60°/1,33 Па; содержание влаги ≤0,02 вес.%, содержание Li не более $1 \cdot 10^{-4}$ г-экв./л.

Кинетику реакции ТДИ с ОБД изучали методами калориметрии и ИК-спектроскопии в масле при эквимольном соотношении реагентов в интервале температур 40–76°. Экспериментально измеряли расход NCO-групп и накопление NH-групп в *n*-положении. Подробно методика изучения реакции уретанообразования и обработка кинетических кривых описаны в работе [3].

Кинетика взаимодействия ТДИ с ОБД описывается схемой, включающей четыре параллельно-последовательные реакции [4]



Индивидуальные константы скорости k_1 , k_2 , k_3 и k_4 , описывающие взаимодействие «свободного» и уретанзамещенного изоцианата с OH-группами ОБД, находили экспериментально по методом математического моделирования на ЭВМ (решение обратной задачи).

Константы скорости реакций k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , входящие в соответствующую выбранной схеме математическую модель, определяли минимизацией некоторой зависящей от искомых параметров нормы отклонения экспериментальных и теоретических кривых, рассчитанных по заданной модели $\Phi(k_1, k_2, k_3, k_4)$ с использованием имеющегося экспериментального материала [5].

Основным критерием достоверности найденных материалов и адекватности модели рассматриваемому процессу служит воспроизводимость тех экспериментов, которые не участвуют в поиске параметров.

Функционал $\Phi(k_1, k_2, k_3, k_4)$ имеет вид

$$\Phi(k_1, k_2, k_3, k_4) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sqrt{\sum_{l=1}^{m_k} \frac{\lambda_{kl}}{t_{k,l+1} - t_{k,l}} \int \lambda_k dt},$$

где

$$\lambda_k = \frac{\beta}{2} \left[\left(1 - \frac{f_k^T}{f_k^0} \right)^2 + \left(1 - \frac{f_k^0}{f_k^T} \right)^2 \right] + \frac{\gamma}{2} \left[\left(1 - \frac{f_k^T}{f_k^0} \right)^2 + \left(1 - \frac{f_k^0}{f_k^T} \right)^2 \right]$$

Здесь N — число экспериментов, участвующих в минимизации; k — номер эксперимента; m_k — число интервалов времени, на которые разбит весь интервал интегрирования; λ_{kl} — вес, соответствующий l -му участку разбиения k -го эксперимента

$\left(\sum_{l=1}^{m_k} \lambda_{kl} = 1 \right)$; f_k^T — k -я теоретическая функция; f_k^0 — k -я экспериментальная функция; β , γ — вес; f_k^T и f_k^0 — производные соответственно теоретической и экспериментальной функций.

В результате машинного счета получаем наборы индивидуальных констант, для которых отклонение расчетных кинетических кривых от экспериментальных минимально. Критерием выбора из полученного набора окончательных значений констант служило равенство отношений $k_1/k_2 = k_3/k_4$, постулированное в работе [6].

Таблица 2

Индивидуальные константы скорости реакции толуилендиизоцианата с олигобутадиендиолами

ОБД	[OH], г·экв/л	T°	Индивидуальные константы $k \cdot 10^3$, л/г·экв·с				k_1/k_2	k_1/k_3
			k_1	k_2	k_3	k_4		
I	0,501	42	4,6	1,1	0,5	0,1	4,2	8,8
II	0,406	42	4,4	1,1	0,5	0,1	4,0	8,8
III	0,210	42	2,5	0,5	0,4	$\sim 0,1$	5,0	6,0
IV	0,160	42	2,5	—	0,7	0,1	—	2,7
I	0,501	64	8,1	1,6	1,3	0,2	5,1	6,2
II	0,406	64	7,0	1,3	1,2	0,2	5,4	5,8
III	0,210	64	4,1	0,8	1,3	0,3	4,9	3,1
IV	0,160	64	4,1	—	1,5	0,3	—	2,4
III	0,210	76	5,9	1,1	3,0	0,6	5,4	2,0

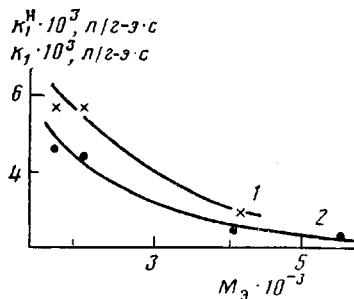


Рис. 1

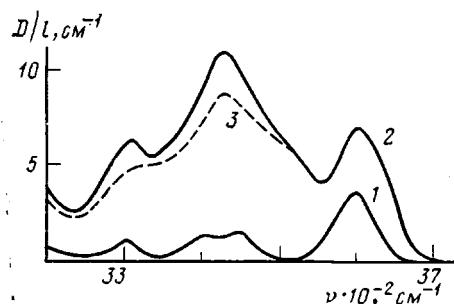


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости наблюдаемой k_1^n (1) и индивидуальной (2) констант скорости от M_3 в реакции ТДИ с ОБД при 44°

Рис. 2. ИК-спектры реакционных смесей: 1 – ОБД-IV и ТДИ; 2 – ОБД-II и ТДИ; 3 – результирующий спектр. $[NH]=0.06$ (1) и 0,08 (2); $\eta_{OH}=0.36$ (1) и 0,20 (2). D – оптическая плотность, l – толщина кюветы

Рис. 3. ИК-спектры исходного ОБД-IV ($[OH]=0.16$ г-экв/л) (1), и реакционной смеси ОБД-II и ТДИ при $[OH]=0.15$ г-экв/л и $\eta_{OH}=0.64$ (2)

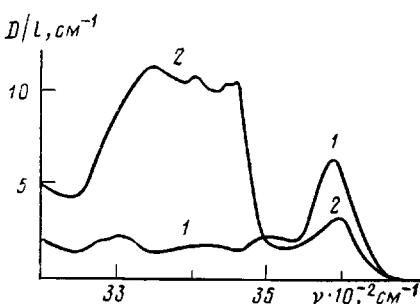


Рис. 3

Точность определения k_1 , $k_1^n = k_1 + k_2$, $k_4 \leq 10\%$. Точность определения $k_2 = 15\%$, $k_3 \sim 30\%$, поскольку по абсолютному значению $k_2 < k_1$, а концентрация уретанизоцианата, реагирующего с константой k_3 , незначительна. Погрешность отношений констант $\sim 20\%$.

В табл. 2 приведены полученные значения индивидуальных констант скорости. Как видно, отношение констант скорости k_1/k_2 , характеризующее реакционную способность NCO-групп ТДИ в *n*- и *o*-положении, близко к 5 (5 ± 1). Следует отметить, что отношение k_1/k_2 практически не меняется при изменении температуры реакции и ММ исследуемого ОБД.

По литературным данным, в реакции ТДИ со спиртом эта величина составляет 2,75 [7], а в случае реакции ТДИ с олигоэфирами – 4 [8].

Величина константы скорости k_1 и наблюдаемой константы k_1^n (рис. 1) падает с ростом молекулярной массы ОБД. Объяснить это можно, приняв во внимание, что с ростом ММ доля автоассоциированной формы OH-групп ОБД уменьшается, а в виде комплекса $[OH \dots \pi]$ увеличивается [9]. На примере модельных реакций изоцианатов со спиртами показано, что образование автоассоциатов спирта усиливает кислотно-основные свойства OH-группы, приводит к образованию циклических переходных состояний, в результате чего реакционная способность автоассоциированных OH-групп резко возрастает [10]. Это справедливо и для ненасыщенных олигомерных спиртов, к которым относится ОБД. Эта концепция позволяет объяснить уменьшение реакционной способности $[OH \dots \pi]$ -связанных OH-групп ОБД. Образование водородной связи OH-группы ОБД с π -электронами двойной связи этих молекул создает затруднения для переноса протона OH-группы к азоту NCO-группы, связанные с необходимостью предварительного разрыва связи $[OH \dots \pi]$.

В ходе реакции уретанообразования возникают протонодонорные NH-группы, которые могут образовывать водородную связь с протоноакцепторными атомами кислорода карбонильной группы уретана (самоассоциаты), дизоцианата, с π -электронами двойной связи ОБД и с OH-группой молекулы ОБД.

Как показали ИК-спектры, снятые в ходе реакции (рис. 2), на «быстрой» стадии при конверсии 20–30% в случае ОБД-II доля автоассоциированных OH-групп значительна (рис. 2, спектр 2, полоса $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$), а в случае ОБД-IV OH-группы присутствуют в основном в виде комплекса

Таблица 3

Активационные параметры индивидуальных стадий реакции ОБД различной ММ с ТДИ

ОБД	<i>k</i>	ΔE , ккал/г-экв	<i>A</i> , л/г-экв·с	$-\Delta S^\ddagger$, э.е.
I	k_1	5900	61	49
	k_2	3500	3	55
	k_3	8800	645	45
	k_4	7500	19	52
III	k_1	5300	12	53
	k_2	4900	1	57
	k_3	8000	163	47
	k_4	8000	29	51

Примечание. Расчет *A* и ΔS^\ddagger выполнен для температуры 42°.

[ОН...π] (рис. 2, спектр I, полоса $\sim 3590 \text{ см}^{-1}$). Результирующий спектр получен формальным вычитанием из полосы поглощения (рис. 2, спектр 2, полоса $3300\text{--}3530 \text{ см}^{-1}$) полос «свободного» NH ($\sim 3445 \text{ см}^{-1}$) и комплекса [NH...π] ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$) (рис. 2, спектр I) [11], при условии близких концентраций NH-групп в сопоставляемых спектрах. Это дает возможность представить характер взаимодействия OH-групп в ходе реакции: автоассоциаты в виде димеров, *n*-меров и OH-группы, взаимодействующие с карбонилом уретановой группы.

Величина константы k_4 (табл. 2) в пределах ошибки опыта не зависит от M . Эта константа характеризует в основном «медленную» реакцию замещенного уретанизоцианата с менее активными OH-группами, присутствующими в виде комплексов [ОН...π]. Предполагалось, что это справедливо для всего диапазона молекулярных масс ОБД, так как в случае низкомолекулярных ОБД концентрация активных автоассоциированных групп после достижения 50%-ной конверсии мала. Однако анализ спектров показал (рис. 3), что при практически одинаковой общей концентрации OH-групп наблюдается дефицит [ОН...π]-связанных групп в случае ОБД-II (концентрация их почти в 2 раза меньше по сравнению с ОБД-IV). Очевидно, эти группы присутствуют в виде комплексов с уретановой группой ($3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$). Можно предположить, что образующийся комплекс сопоставим по активности с комплексами типа [ОН...π], что находит отражение в значениях констант скорости, характеризующих «медленную» стадию реакции.

Величина k_1/k_3 , характеризующая реакционную способность NCO-групп в *n*-положении в свободном изоцианате k_1 и уретанизоцианате k_3 , уменьшается с ростом молекулярной массы ОБД и температуры реакции (табл. 2). Повышение температуры по-разному ускоряет быструю и медленную стадии реакции, т. е. происходит нивелирование реакционной способности NCO-групп в свободном изоцианате и уретанизоцианате, что связано, по-видимому, с перераспределением типов H-связей в системе в случае низкомолекулярных ОБД.

В табл. 3 приведены параметры уравнения Аррениуса и энтрония активации индивидуальных стадий реакции уретанообразования. Обращает на себя внимание существенное различие значений энергии активации и предэкспонента медленной и быстрой стадии реакции.

Сильно отрицательные значения энтропии активации указывают на наличие существенных структурных ограничений при образовании промежуточных активированных комплексов, что характерно и для модельных реакций уретанообразования.

Поскольку ОБД-III, как указано выше, практически содержит OH-группы в виде [ОН...π]-комплексов, параметры табл. 3 характеризуют взаимодействие именно этой формы OH-связанных групп с ТДИ.

Таким образом, на кинетику взаимодействия несимметричных изоцианатов с олигомерными ненасыщенными спиртами решающее влияние оказывает тип ассоциации OH-групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьев В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 859.
2. Стобун Е. В., Лодыгина В. П., Кузнецов А. И., Романов А. К., Батурина С. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 25. № 7. С. 1449.
3. Лодыгина В. П., Стобун Е. В., Батурина С. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 921.
4. Саундерс Дж. Х., Фриш К. Х. Химия полиуретанов. М., 1968. С. 154.
5. Андрианова З. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 19 с.
6. Martin R. A., Hoy K. L., Peterson R. H. // Industr. Engng Chem. Prod. Res. Developm. 1967. V. 6. № 4. P. 218.
7. Brock F. H. // J. Organ. Chem. 1959. V. 24. № 12. P. 1802.
8. Case Z. C. // J. Polymer Sci. 1960. V. 48. № 150. P. 27.
9. Атоевян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 7.
10. Тигер Р. П. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
11. Атоевян Е. Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 1. С. 129.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1986

KINETICS OF THE REAKTION OF OLIGOBUTADIENE DIOLS OF VARIOUS MOLECULAR MASS WITH 2,4-TOLUYLENE DIISOCYANATE

Stovbun Ye.V., Lodygina V.P., Andrianova Z.S., Baturin S.M.

Summary

Kinetics of the reaction of oligobutadiene diols of various MM with 2,4-toluylene diisocyanate has been studied for the equimolar ratio of reactants. The values of particular rate constants of the reaction were found experimentally and by computer simulation and their dependence on MM was shown.