

УДК 541.64:543.422

## Кинетические особенности реакции уретанообразования гидроксилсодержащих олигодиенов

*В.П. Бойко*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Рассмотрена реакция уретанообразования между гидроксилсодержащими олигодиенами и изоцианатами. Обсуждены кинетические особенности этой реакции, заключающиеся в катализе исходными гидроксильными группами и образующимися уретанами, и в отклонении реакции от второго порядка при определенных конверсиях функциональных групп. Особое внимание уделено результатам изучения модельной реакции гидроксилсодержащих олигодиенов с фенилизотиоцианатом в массе. Обнаружено ступенчатое протекание реакции в олигоизопренах, полученных в растворах разных спиртов под действием пероксида водорода. Кинетические особенности уретанообразования в массе олигомеров объяснены протеканием реакции в кластерах, образованных гидроксильными и другими полярными группами в неполярной матрице олигомера.*

**Ключевые слова:** олигодиены, фенилизотиоцианат, гидроксильные группы, реакция уретанообразования, кинетика, кластеры.

**Вступление.** Олигодиены с концевыми гидроксильными группами (гидроксилсодержащие олигодиены ГОД, жидкие каучуки, английский акроним НТРВ) имеют весьма широкую область применения [1–3]. Чаще всего их используют для получения полиуретанов (ПУ) путем отверждения ди(поли)изоцианатами. Благодаря высоким морозо- и водостойкости, отличным диэлектрическим свойствам, способности совмещаться с наполнителями различной химической природы, как органической, так и неорганической, ГОД нашли широкое применение, в первую очередь для производства материалов специального назначения. В последнее время проводятся исследования по использованию их как модификаторов других полимерных материалов (каучуков, эпоксидных смол).

Получение материалов с оптимальными свойствами на основе ГОД требует знания реакционной способности гидроксильных групп. Реакция уретанообразования (РУО) является сложной реакцией, зависящей от многих факторов. Несмотря на длительную историю изучения РУО, многие вопросы механизма и кинетики остаются неясными и требуют дополнительного исследования.

РУО между гидроксилсодержащими олигомерами и ди(поли)изоцианатами широко исследована для простых и сложных полиэфиров. Вопросы механизмов реакции и катализа рассмотрены в классической книге Саундерса и Фриша [4] и ряде обзоров [5–8]. Получение ПУ на основе ГОД изучено в меньшей степени.

В настоящей работе приводится прежде всего

обзор экспериментальных данных по реакции образования уретанов в ГОД, необходимых для дальнейшего теоретического обобщения. Вопросы катализа и механизмов РУО в настоящем обзоре специально не рассматриваются, а приводятся лишь по необходимости при рассмотрении цитируемых работ. По нашему мнению, необходимо дальнейшее изучение РУО в максимально упрощенных условиях с расширением спектра спиртов и ГОД. Мы считаем, что и через 50 лет после публикации обзора [5] остается актуальным утверждение его авторов: «Многие стороны кинетики и механизма этих реакций до сих пор еще не ясны и требуют постановки новых количественных исследований».

**Проблемные вопросы в кинетике реакции уретанообразования.**

*Зависимость константы скорости от начальной концентрации гидроксильных групп. Отклонение экспериментальных данных от прямолинейной зависимости в координатах уравнения второго порядка.* Главной особенностью РУО является зависимость константы начальной скорости от концентрации одного из реагентов – гидроксилсодержащего компонента. Этот факт послужил основой для анализа этой реакции через предположение катализа РУО исходным спиртом. Вторая особенность РУО заключается в отклонении от прямолинейности при определенных степенях завершения реакции в сторону как ускорения, так и замедления, в координатах уравнения второго порядка, что вызвало предположение об автокатализе (или

автоингибировании) реакции уретаном.

Исходя из общих предпосылок, РУО должна подчиняться уравнению второго порядка (первому порядку по каждому из реагентов). Однако описаны многочисленные отклонения при представлении данных в координатах второго порядка [4–6]. Предложено много уравнений для расчета констант скоростей реакций второго порядка при исследовании РУО. Чаще всего пользуются известными уравнениями второго порядка для равных и неравных концентраций реагирующих групп в различных формах записи [9]. Ввиду отклонения экспериментальных данных от второго порядка предложен ряд уравнений третьего порядка, учитывающий катализ РУО исходным спиртом, уретаном и катализатором. Наиболее известно трехчленное уравнение Сато [10], предложены его многочисленные модификации. Определение констант третьего порядка требует использования вычислительных методов. Константы скорости в уравнении третьего порядка позволяют получить информацию о катализе уретановыми группами и добавленным катализатором, хотя полученные данные в разных системах весьма трудно сравнивать. Следует указать, что найденные тем или иным образом константы РУО являются эффективными (кажущимися) величинами, так как активные в ходе реакции частицы являются сложными комплексами различного строения, а не указанными в стехиометрической записи исходными реагентами [11]. Только в отдельных случаях возможно определение констант скорости парных взаимодействий гидроксильных и изоцианатных групп.

**Автокатализ (автоингибирование) в РУО.** Отклонение экспериментальных данных в координатах уравнения второго порядка вызвало дискуссию об «автокатализе» – причине ускорения или замедления РУО [12]. Здесь уместно сказать о неправомерности использования термина «автокатализ» в исследуемых системах. Автоускорение (или автозамедление) РУО в присутствии уретанов нельзя называть катализом, так как катализатор принимает участие в реакции (в малых количествах), а после ее завершения его количество не изменяется [9]. В действительности имеется в виду, что уретан при определенных условиях реагирует с исходными изоцианатными группами, образуя аллофанат, приводящий к разветвлению продукта и затем к образованию геля [13]. Это последовательно-параллельная реакция: сначала образуется уретан, который затем реагирует с исходными изоцианатными группами. От соотношения скоростей образования уретана и последующей его реакции с изоцианатом зависит вид анаморфозы кинетической кривой. С самого начала изучения этой реакции мнения исследователей разделились: одни исследователи [14, 15] считали, что имеет место катализ РУО уретановыми группами, другие придерживались мнения, что происходит последовательно-параллельная реакция [13, 16], третьи

указывали, что наличие уретана в значительных количествах изменяет диэлектрическую проницаемость среды и сольватацию реагирующих частиц [17, 18]. Имеются экспериментальные данные в пользу каждого представления. Так, было показано [14], что в реакции 1-метокси-2-пропанола с ФИЦ гидроксильные группы расходуются в эквивалентном количестве с изоцианатными группами – расходование гидроксильных групп ложится на одну кривую с расходом изоцианатных групп. Ускорение реакции, которое становится заметным при 40–50 %-ной конверсии, объяснено катализом образующимся уретаном. В работе же [13] обнаружено, что при избытке NCO во всех случаях расход изоцианатных групп в реакционной системе превышал расход гидроксильных. По мнению авторов работ [19, 20], добавки уретана в реакции *n*-бутанол–ФИЦ приводят к изменению степени ассоциации спирта, вызывающей изменение скорости реакции, и уменьшению сольватации его молекул. Ни одно из этих представлений не объясняет, почему в большинстве случаев изменение наклона кривой происходит скачкообразно, практически в одной точке, а накопленные уретана идет непрерывно.

**Молекулярная организация реагентов в кинетике и катализе РУО.** Роль катализатора чрезвычайно важна для получения полиуретанов в промышленных условиях, поэтому не удивительно, что этой проблеме посвящено множество работ. Эта проблема рассматривается в русле представления об образовании комплексов различного типа между компонентами системы. Согласно представлениям московской школы исследователей (Институт химической физики РАН, г. Черноголовка) [21], определяющую роль в кинетике и катализе жидкофазных реакций играет молекулярная организация реагентов. Кинетика бимолекулярных реакций в растворе должна учитывать авто- и гетероассоциацию реагирующих частиц [22]. В рамках этого подхода элементарный акт химической реакции между компонентами А и В в жидкой фазе рассматривается как процесс мономолекулярной перегруппировки оптимального микрореактора (канал «выхода»), представляющего собой гетероассоциат, включающий некоторое число частиц ассоциированных реагентов. Наряду с каналом «выхода» предполагается наличие в системе гетерокомплексов, структурная организация которых такова, что конечного продукта они не образуют. Существование этих каналов «накопления» важно учитывать при построении баланса по концентрациям реагирующих частиц. Если некаталитическая реакция [11] включает комплекс тетрамер спирта (или димера)-изоцианат, в катализируемой реакции реагирующий комплекс («канал выхода») является гетероассоциатом, состоящим из димера спирта и по одной молекуле изоцианата и катализатора. Катализ РУО между *m*-хлорфенилизотиоцианатом и *n*-бутанолом соединениями Sn(IV) объясняется встраиванием молекул

катализатора в цепочки автоассоциатов спирта, образованных водородными связями [23].

**Побочные реакции.** РУО является сложной реакцией, в процессе которой помимо целевого ПУ может образоваться ряд побочных продуктов. Это необходимо иметь в виду при анализе кинетических данных.

Есть три пути образования побочных продуктов при использовании ФИЦ [24]: образование димера и тримера, образование аллофаната по реакции ФИЦ и уретана, реакция с водой с образованием мочевины (через реакцию изоцианатных групп с водой с образованием карбаминовой кислоты, которая превращается в амин с выделением углекислоты) и далее биурета по реакции мочевины с ФИЦ. Аминогруппа далее реагирует с изоцианатной с образованием биурета. Образование димера и тримера являются обратимыми реакциями (в последней равновесие сдвинуто в сторону тримера). Обратимы также реакции образования уретана (равновесие сдвинуто в сторону уретана), аллофаната и биурета. Остальные реакции необратимы. Тример, аллофанат и биурет являются трифункциональными продуктами и приводят к разветвлению ПУ с образованием микрогеля и далее сшитого продукта.

Вода является целевым реагентом при получении пенополиуретанов. В других случаях она нежелательна, так как приводит к образованию мочевины и биурета. Как показано в [24], реакция образования мочевины достаточно быстра, поэтому вода может вносить

значительные возмущения и вызывать образование сшитого продукта гораздо сильнее, чем сшивка аллофанатом. Поэтому необходим тщательный контроль содержания воды в гидроксилсодержащем компоненте.

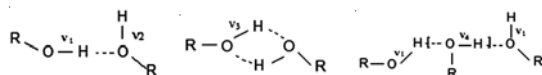
Нужно подчеркнуть, что пути образования побочных продуктов сильно зависят от условий проведения РУО. Особенно сильно они зависят от катализатора. Фактически использованием определенного катализатора можно сдвинуть равновесие в сторону получения тех или иных продуктов [25, 26]. Также важно помнить, что часть веществ, являющихся промежуточными продуктами в РУО, при полном завершении реакции превращаются в ПУ, но могут и оставаться в значительных количествах в конечном продукте. Регулированием образования промежуточных продуктов можно существенно улучшать свойства готовых эластомеров [27].

**Ассоциация гидроксильных групп.** Многочисленные работы показали, что реакционная способность гидроксильных групп в спиртах и гидроксилсодержащих олигомерах определяется их ассоциацией и характером водородных связей. Ассоциация чистых спиртов и спиртов в растворах применительно к РУО изучена весьма обстоятельно [6]. Приведем некоторые данные, представляющие интерес при использовании спиртов в РУО. При концентрации этилового спирта в изооктане ниже 0,01 моль/л в растворе имеются только

Таблица 1. Частоты поглощения колебаний ассоциатов гидроксильных групп в области 3300–3650 см<sup>-1</sup>

Форма	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Литература
свободные	3600-3650	42
	3635	35
	(3627,5–3637,3 алиф. спирты)	35
ассоциированные	3300–3550	42
димеры	3480–3520	34
	3490, 3500	34
кластеры	интенсивная полоса непрерывного поглощения 3200–3600	28
комплекс ОН...π	3585–3595	42
	3585, 3587, 3590	34, 42
NH-свободные	3445	43
	3440	44
NH...O = C	3350–3450	43
	3345	44
	3300	43
комплекс NH...π	3400	39
	3390	44, 45
комплекс NH...O	3390	46
NH-группа	3100–3600	44
Энтальпия комплексов, кДж/моль		
НО...O	21,7	42, 43, 35
НО...π-электроны	10,7	35, 46
этанол	23,0	35
NH...π-электроны	4,9	44
самоассоциация уретановых групп в массе	24,7	44

свободные молекулы и линейные димеры. В интервале 0,01–0,10 моль/л присутствуют тримеры, тетрамеры, пентамеры даже при  $T = 70$  °С. Но даже при концентрации 0,4 моль/л 45 % спиртовых молекул неассоциировано. При более высокой концентрации появляется широкий максимум поглощения в ИК-спектре при 3100–3500  $\text{см}^{-1}$ , обусловленный появлением кластеров молекул спирта. Степень ассоциации этилового спирта в бензоле ниже, чем в циклогексане, вследствие конкуренции бензола за комплексообразование со спиртом [6]. С ростом концентрации спирта степень ассоциации возрастает и при концентрации 5 моль/л составляет около 25 % в циклогексане и около 7 % в бензоле. Любопытно, что при приведении химических сдвигов протонов гидроксильных групп в этаноле к одинаковым степеням ассоциации получается кривая с насыщением, на которую укладываются данные и для циклогексана, и для бензола. По данным [28], в системе *n*-бутанол-гептан при концентрациях спирта 0,1 моль/л содержание свободных молекул составляет 65,6 %, димеров – 2,5 %, тетрамеров – 6,37 %. Кластеры в этой системе возникают при концентрации спирта 0,08 моль/л. В системе *n*-бутанол-хлорбензол [12] степень ассоциации спирта при концентрации 0,05 моль/л составляет 5 %, а при концентрации 1,0 моль/л – 54 %. Имеются данные и по ассоциации гидроксильных групп в ряду этиленгликолей [29]. Типы водородных связей в алифатических диолах большой длины приведены на схеме [30]:



линейный димер  $\nu_1 = 3623$ ;  $\nu_2 = 3496$ ; циклический димер  $\nu_3 = 3623$ –3378; полимерный ассоциат  $\nu_4 = 3378 \text{ см}^{-1}$

Любопытно отметить, что увеличение последовательности метиленовых звеньев в этих диолах с 22 до 44 изменяет соотношение полос поглощения гидроксильных групп. Для молекул спиртов в полярных растворителях Тигер [31] ввел представление о «мерцающих» псевдополимерных цепях. Частоты поглощения различных ассоциатов спиртов приведены в табл. 1.

Процессы ассоциации гидроксильных групп по водородным связям являются первостепенными в кинетике некатализируемой РУО. Считается, что мономерный спирт малоактивен или совсем неактивен в этой реакции [6]. Равновесие между различными типами ассоциатов определяется концентрацией спирта (гидроксильных групп в олигомерах), температурой и типом растворителя.

Степень ассоциации и распределение ассоциатов различного типа как с гидроксильными группами, так и с другими электроноакцепторными и электронодонорными частицами (растворитель, катализатор) определяет скорость и выход продуктов реакции, а также молекулярные параметры, следовательно, и свойства образующихся полиуретанов.

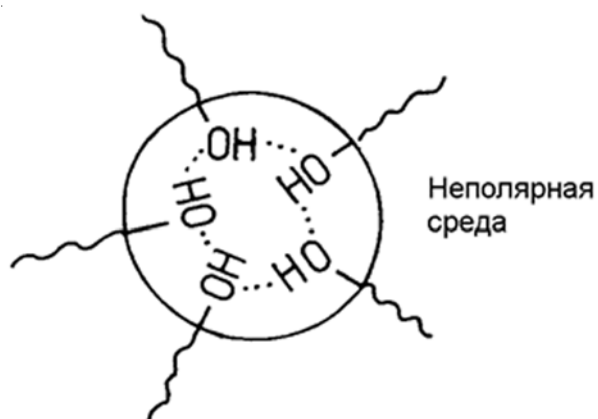


Рис. 1. Схема ассоциации гидроксильных групп спиртов (гидроксилсодержащих олигомеров) в неполярной среде (массе олигодиена)

В неполярных растворителях и в массе неполярных углеводородных олигомеров при достижении некоторой концентрации ГОД могут существовать мицеллы (кластеры) – образования, аналогичные мицеллам маслорастворимых поверхностно-активных веществ, в которых гидроксильные группы образуют полярное ядро, стабилизированное обращенными наружу неполярными радикалами [17]. Схематическое строение таких мицелл представлено на рис. 1 [6].

Теперь рассмотрим представления об ассоциации гидроксильных групп в олигодиенах [32–35]. Как и в спиртах, в массе олигомера, помимо свободных (неассоциированных) гидроксильных групп, существуют ассоциаты нескольких типов: самоассоциаты – димеры (межмолекулярные), полимеры (степень ассоциации 3–4 и выше), циклические ассоциаты, кластеры (мицеллы).

Учитывая неполярную природу углеводородных олигомеров, важно иметь некоторое представление о мицеллах. Их образование обусловлено высокой полярностью гидроксильных групп, которые изолируются в ядре мицеллы. (В полярных растворителях ассоциация в мицеллы может быть вызвана гидрофобными взаимодействиями неполярных радикалов. В этом случае образуются мицеллы прямого типа – с расположенными снаружи полярными группами, стабилизирующими неполярное ядро мицеллы [36].) К сожалению, строение мицелл в реакции РУО практически не изучено. Предполагают [37], что в такую мицеллу могут входить гидроксильные группы разных типов (первичные, вторичные и т. д.). Возможно, что их реакционная способность не зависит от типа группы, то есть теряется их химическая (но не структурная) индивидуальность. Взаимодействие спиртов в кластерах показывает сложное поведение. Так, добавка 2-бутанола в равной концентрации к 1-бутанолу ускоряет РУО вдвое [38]. Внутримолекулярная Н-связь в 1,4-бутандиоле сильно активизирует РУО в бензоле. В присутствии

Таблица 2. Строение гидроксилсодержащих звеньев в ГОД

Марка ГОД	Способ получения	Инициатор	Строение звена	Литература
ОРД-И	радикальная полимеризация	пероксид водорода (ПВ)		47
Poly-bd R45HT Poly-bd-20LM	радикальная	ПВ		48, 49
Liquiflex H	радикальная	ПВ	см. Poly-bd	50
СКД-ГТР	радикальная	(АЦП) 4,4'-азо-бис-(4-цианпентанол)		1, с. 32
СКДП-Н	радикальная	гипериз	см. ОРД	51
Krasol LBH	анионная полимеризация	RLi <sub>2</sub>		52
Krasol LBH-P	анионная	RLi <sub>2</sub>		
ПДИ -1	анионная	Li + AlAlk <sub>3</sub>		1, с. 52
Nisso PB G-1000	анионная	Na		53, 54
Butarez	анионная	RLi <sub>2</sub>		1, с. 52
Н-НТPI	радикальная	радикальная		55
Нусар НТВ-Prim	радикальная			1, с. 50
Нустl G	анионная			1, с. 50

*n*-бутанола эта активация еще усиливается [39]. В координатах константа скорости – степень ассоциации спирта, данные в двух растворителях (бензол и циклогексан) ложатся на одну прямую для обоих растворителей. При

степени ассоциации спирта 2,0–2,5 константа скорости РУО, по данным [6], достигает почти постоянного значения.

Исследование ассоциации гидроксильных групп в

массе бифункциональных олигобутadiens анионной полимеризации [40, 41] показало, что виды ассоциатов и степень ассоциации меняются с концентрацией гидроксильных групп, которая падает с увеличением молекулярной массы, или, что равносильно, с разбавлением. (Напомним, что в этих олигомерах обе гидроксильные группы одинаковы, а олигомеры имеют узкое распределение по функциональности.) В массе олигомера наблюдают поглощение свободных гидроксильных групп при  $3635\text{ см}^{-1}$  и автоассоциированных при  $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  (димеры –  $3480\text{--}3520\text{ см}^{-1}$ ). Имеется также полоса поглощения при  $3590\text{ см}^{-1}$ , отвечающая поглощению комплекса  $\text{OH}\dots\pi$ -электроны двойных связей в цепи, причем боковые винильные связи в 1,2-звеньях (их содержание составляет 15 %) являются более слабыми донорами электронов, чем двойные связи в цепи [34]. При предельном разбавлении, когда межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, остаются две полосы поглощения –  $3635$  и  $3580\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , причем их распределение возрастает в пользу внутримолекулярных комплексов до молекулярной массы около  $3000$ , а дальше вплоть до  $11000$  соотношение остается постоянным, равным  $0,4\text{--}0,5$  [35]. При нагревании образцов полосы поглощения гидроксильных групп сдвигаются в высокочастотную область. При этом происходит диссоциация автоассоциированных групп и образование комплексов  $\text{OH}\dots\pi$ -электроны. Частота полосы  $\text{OH}\dots\pi$ -электроны не зависит от среды и растворителя [33, 34]. Из зависимости Аррениуса найдено, что энтальпия автоассоциированных групп равна таковой в алифатических спиртах ( $\Delta H = -23\text{ кДж/моль}$ ). Энтальпия образования водородной связи  $\text{OH}\dots\pi$ -электроны равна  $-11\text{ кДж/моль}$ . Однако реальный выигрыш от образования комплексов с двойными связями составляет около  $2\text{ кДж/моль}$ . Это связано с тем, что конформация с внутримолекулярным контактом на  $9\text{ кДж/моль}$  менее выгодна, чем для линейной молекулы [35].

Частоты полос поглощения указанных ассоциатов приведены в табл. 1. Примем к сведению, что изменение частоты на  $35\text{ см}^{-1}$  отвечает изменению энергии взаимодействия на  $1\text{ ккал}$ .

**Строение гидроксилсодержащих звеньев в олигодиенах.** Марки и способы получения ГОД подробно описаны [1–3]. Здесь мы приведем только сведения о строении гидроксилсодержащих звеньев пространственных промышленных ГОД, которые выпускались ранее или выпускаются в настоящее время. Они позволяют получить общее представление о реакционной способности гидроксильных групп (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что гидроксилсодержащие звенья некоторых олигодиенов отличаются структурой концевых звеньев. Особо следует сказать о гидроксильных группах олигодиенов, полученных при иницировании пероксидом водорода (ПВ) в растворах спиртов. Они содержат гидроксильные группы, полученные путем

прямого присоединения гидроксильного радикала к диеновым звеньям различной микроструктуры.

В длинных ответвлениях этих олигодиенов гидроксильные группы находятся в таких же звеньях, как и на концах молекул, образующихся при иницировании полимеризации. Однако в них могут также быть вторичные гидроксильные группы за счет присоединения гидроксильного радикала к двойной связи и других побочных реакций [56]. В наших работах [56, 57] допускается участие в иницировании полимеризации в этой системе спиртов, что приводит к включению в качестве концевых групп гидроксилсодержащих фрагментов спиртов. В результате в этих олигодиенах иногда могут присутствовать в значительных количествах первичные, вторичные или третичные гидроксильные группы, в зависимости от выбранного в качестве растворителя спирта. Большое разнообразие гидроксильных групп в олигодиенах этого типа показано в работе Вилара [58]. Некоторые из них присутствуют в очень малых количествах, но в определенных условиях синтеза могут составлять десятки процентов. Все эти факторы будут влиять на общую реакционную способность олигомеров этого типа.

Нужно отметить еще один важный факт. В большинстве работ кинетические данные РУО с олигомерами, полученными с ПВ, трактуются на допущении того, что не менее 95 % концевых гидроксильных групп этих олигодиенов являются первичными аллильного типа. Это представление основано на данных авторов работы [59]. На самом деле, в этой работе показано, что все гидроксильные группы первичные, но группы аллильного типа имеются только в 1,4-звеньях. Это подтверждено в более поздних работах. Концевые структуры с гидроксильными группами обогащены винильными звеньями ( $31\text{--}33\%$ ) [49, 60] по сравнению с их содержанием в основной цепи ( $21\text{--}22\%$ ), что указывает на преимущество иницирования с образованием винильной структуры по сравнению с ее образованием в процессе роста цепи. В отдельных олигомерах концевые группы аллильного типа составляют только 45 %, что связано с наличием гидроксилсодержащих спиртовых фрагментов [60].

**Экспериментальные данные по реакции уретанообразования ГОД.**

Как уже отмечалось, получаемые из анаморфоз экспериментальных кинетических кривых константы скоростей РУО являются эффективными величинами. При использовании несимметричных диизоцианатов на анаморфозах уравнения второго порядка наблюдаются два прямолинейных участка. Значение  $k_2$  второй стадии реакции рассчитывают из второго прямолинейного участка, определение значения  $k_1$  затруднено. Это же справедливо и для гидроксильных групп симметричных и несимметричных диолов. Все перечисленные константы являются брутто-величинами, поскольку включают в себя образование различного рода

ассоциатов [18–23]. Расчетные методы, основанные на определенных моделях, приводят к реалистическим и согласующимся величинам констант всех четырех элементарных реакций (при применении в качестве диизоцианата 2,4-ТДИ) и часто используются для характеристики РУО.

Обратимся непосредственно к экспериментальным данным по кинетике РУО олигодиенов, приведенным в литературе. В серии работ бразильских ученых [61–64] изучена реакционная способность гидроксильных групп трех олигобутадиенов: Poly bd R-45M, Poly bd R-45HT (Arco Chemical Co.) и H-034 (Petroflex) с четырьмя диизоцианатами. В работе [61] был использован толуилдиизоцианат (смесь 80 % 2,4-ТДИ и 20 % 2,6-ТДИ); реакция проводилась в растворе толуола при эквивалентном соотношении реагирующих групп. На графиках в координатах уравнения второго порядка авторы обнаружили два прямолинейных участка, причем второй участок имел меньший наклон, чем первый. По наклонам прямолинейных участков они нашли кажущиеся значения констант скорости для обеих групп диизоцианата и их соотношения. В работе не приводятся значения конверсии гидроксильных групп, при которых происходит излом прямых. Однако из рисунков, приведенных в статье, видно, что излом на зависимости имел место при значениях конверсии 34–40 %. С повышением температуры излом наступал раньше во времени, но при более высоких конверсиях. Отсюда следует, что излом нельзя объяснять стехиометрией более и менее активных групп ТДИ. Причина, вероятнее всего, заключается в реакционной способности гидроксильных групп олигодиенов и участии в реакции промежуточных продуктов.

Действительно, константы скорости реакции разных олигомеров отличаются в 2 раза. Гидроксильные группы образца R-45M активнее, чем образцов R-45HT и H-034, несмотря на то, что молекулярные массы обоих образцов Poly-bd одинаковы (а функциональности разные), а образца H-034 – выше. Авторы объясняют это разной разветвленностью и разным распределением по типам функциональности (РТФ) образцов, влияющими на конформацию олигомерных цепей. Таким образом, из этой работы можно сделать заключение о сложном характере изучаемой реакции, зависящей не только от гидроксильных групп олигомеров, но и от молекулярных параметров и конформации цепей в растворе.

В работе авторов [62] вместо ТДИ использованы 3-изоцианатметил-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианат (изофорондиизоцианат, IPDI) и димер диизоцианата DDI – линейный продукт, в котором изоцианатные группы разделены 36 метиленовыми группами, что гарантировало равенство и независимость их реакционной способности. Для IPDI получены такие же закономерности реакции, как и для ТДИ: отклонение от прямой второго порядка и расположение точек на

другом участке с меньшим наклоном, и разная реакционная способность гидроксильных групп в разных образцах олигобутадиенов. Из приведенных в работе рисунков видно, что во всех случаях излом находится ниже ординаты, равной 2, то есть при конверсиях меньше 50 %. При использовании DDI излома на зависимости второго порядка нет, что подтверждает независимость реакционной способности изоцианатных групп (реакция проводилась до конверсий не выше 0,63). Однако и в этом случае гидроксильные группы образца R-45M были вдвое активнее, чем образцов R-45HT и H-034. Реакция DDI в хлорбензоле оказалась более быстрой, чем в толуоле [63]. Сравнение скоростей РУО каучука R-45M с четырьмя диизоцианатами в двух растворителях – толуоле и хлорбензоле [60] показало, что разные диизоцианаты реагируют с разными относительными скоростями (большими или меньшими), в зависимости от пары диизоцианат – растворитель, хотя ТДИ все же являлся более активным. Стоит отметить, что некоторые кривые второго порядка в реакции олигобутадиена R-45M с IPDI имеют два участка [64].

Приведенные факты авторы склонны рассматривать как свидетельства влияния конформационных особенностей цепей, связанных с их разветвленностью и функциональностью. В то же время несомненно влияние изоцианатной компоненты на форму кривой второго порядка в несимметричных диизоцианатах.

В работе [65] приведены данные, полученные при исследовании реакции изофорондиизоцианата с олигобутадиеном R-45M в гептане. Оказалось, что реакция IPDI протекает более активно с гидроксильными группами каучука, чем с модельными аллиловым и изопропиловым спиртами, причем последний, являясь вторичным, реагирует быстрее первичного аллилового спирта. Во всех случаях реакция подчиняется уравнению второго порядка, не проявляя нерегулярности во всем интервале конверсий. Но в олигомере наблюдается ускоренный начальный участок, который затем выходит на прямую без излома. Резкий подъем начальной скорости в реакции с олигомером, несмотря на более высокую вязкость, очевидно, вызван комплексообразованием концевых гидроксильных групп с изоцианатными группами IPDI в неполярном гептане. Подчинение экспериментальных данных уравнению второго порядка на всем протяжении конверсий, несмотря на разную активность изоцианатных групп IPDI, авторы объясняют ускорением реакции более слабых изоцианатных групп катализом уретаном, который увеличивает активность этих изоцианатных групп. Авторы [61] также показали, что возможный путь ускорения РУО по реакции изоцианатных групп с уретановыми с образованием аллофаната не реализуется в условиях эксперимента – аллофанатные группы не были обнаружены.

На кинетической кривой второго порядка, полученной при взаимодействии 4,4'-дифенилметандиизоциа-

ната (МДИ) с олигобутадиеном R-45HT, обнаружен излом при конверсии групп около 0,68 [66]. Другие гидроксилсодержащие диолы и триолы (полиоксипропиленгликоль, сополимер полиэтилена и полипропилена, полиизобутилен) такой аномалии не показали. Отверждение композиции олигобутадием R45M – IPDI, наполненной на 95 % перхлоратом аммония [67], при отверждении подчинялось уравнению второго порядка, свидетельствуя об отсутствии ускоряющего (замедляющего) действия перхлората.

Исследование РУО в массе олигомера представляет большой интерес, так как композиции практического назначения готовят в массе. В работе состав [68] приготовлен в массе олигобутадиена R-45M, с использованием IPDI при температуре 40–65 °С, без катализатора. Прямолинейный характер зависимости второго порядка с коэффициентом корреляции > 0,99 сохранялся до 30 ч. Однако начальный участок до 330 мин., когда конверсия достигает 50 %, дан в слишком большом масштабе, чтобы сделать детальный анализ. Нарушение монотонности в области 50 %-ной конверсии не наблюдалось.

РУО между каучуком Liquiflex P и IPDI (равные концентрации) изучена в массе при температуре 50–90 °С в присутствии катализатора ацетилацетоната железа методом Фурье ИК-спектроскопии [69]. В координатах уравнения второго порядка полученные зависимости прямолинейны до конверсий 80–90 %. Однако в ряде опытов получены два прямолинейных участка, второй с понижением наклона. Как видно из приведенного рисунка, отклонения от регулярности начинаются в промежуточной области задолго до второго участка. К сожалению, авторы не приводят начальных участков графиков в большом масштабе, где отклонение от общей прямой должно быть более заметным. Эти аномалии авторы объясняют изменением вязкости системы при отверждении и/или каталитическим влиянием уретановых групп. Как видно из рисунков, эти аномалии проявляются в одних опытах и не проявляются в других, при близких условиях.

Большой вклад в изучение ГОД, в том числе в кинетику РУО, внесли французские ученые. В работе [53] исследованы реакции в толуоле и в массе пропиленгликоля (ПИЦ) и фенилизоцианатов (ФИЦ) с олигобутадиемом анионной полимеризации G1000 и низкомолекулярными модельными спиртами гераниолом, 1-октанолом и транс-гексен-2-олом-1. По спектрам <sup>1</sup>H ЯМР авторы сумели проследить превращение обоих типов концевых гидроксильных групп (табл. 2) в спиртах и в олигомере по химическому сдвигу протонов в α-метиленовых группах концевых звеньев и соответствующих уретановых групп. Второй порядок в спиртах соблюдался до конверсий 50–70 %, затем имело место ускорение реакции. Химические сдвиги α-метиленовых протонов отличались для концевых звеньев обоих типов, но конверсия рассчитывалась суммарно для обеих групп.

Во всех случаях при расчетах по третьему порядку константа скорости «катализируемой» уретаном реакции спиртов с ПИЦ выше константы скорости самопроизвольной реакции в несколько раз, но ниже для реакции спиртов с ФИЦ. Зависимости констант скорости от температуры, концентрации спирта и концентрации и типа изоцианата изменяются по-разному для разных спиртов, что авторы объясняют конкуренцией между ассоциацией гидроксил–гидроксил и гидроксил–изоцианат. По их данным, скорость РУО в исследованных спиртах возрастает с уменьшением концентрации спирта. ФИЦ активнее ПИЦ в 8–45 раз в зависимости от температуры и взятого спирта (в олигомере в 6–12 раз).

ПИЦ реагирует с олигомером G1000 по второму порядку до 80 %-ной, а ФИЦ – до 100 %-ной конверсии, то есть в последнем случае при расчетах можно ограничиться вторым порядком. Реакционная способность гидроксильных групп олигомера выше, чем низкомолекулярных спиртов при T=40 °С, но после T=50 °С наблюдается обратная картина. Отношение констант самопроизвольной и катализируемой уретаном реакции олигомер–изоцианат составляет от 2,5 до 1,0, то есть самопроизвольная реакция в данном случае протекает активнее. Авторы придерживаются точки зрения, согласно которой ассоциированные гидроксильные группы в спиртах менее реакционноспособны, чем свободные, а в олигомере более реакционноспособны. Эти же авторы [70] изучили реакцию 4,4'-метиленис(фенилизоцианат)а (МДИ) с олигобутадиемом G1000 в присутствии и в отсутствие удлинителя цепи 1,4-бутандиола. Работа посвящена разработке измерений кинетики реакции в нерастворимом полимере методом ЯМР <sup>13</sup>C и изучению зависимости некоторых физико-химических (вязкость, температура стеклования) и физико-механических свойств продукта реакции от состава системы.

Реакции ПИЦ и ФИЦ с олигобутадиемом R45-M в растворе толуола и в массе изучены в работе [71] методом ЯМР. Важно отметить, что в отсутствие катализатора при температуре < 60 °С побочные реакции не были зафиксированы. Кинетические зависимости отвечали уравнению второго порядка до конверсий > 50–60 %, а затем реакции ускорялись. С повышением температуры кривые все лучше описывались уравнением второго порядка. Весь диапазон экспериментальных данных хорошо аппроксимировался уравнением третьего порядка. Были рассчитаны константы скорости самопроизвольной и катализируемой уретаном реакций. Метод ПМР позволил определить превращение разных типов гидроксильных групп. Оказалось, что гидроксильные группы реагировали в порядке  $G \geq H > V$  [71] как в растворе, так и в массе. При низких температурах (30 °С) константа скорости изоцианат-уретан выше константы скорости самопроизвольной реакции, но уже при T=40 °С отношение обратное.



Согласно данным [71], константа скорости самопроизвольной реакции с ФИЦ падает с увеличением концентрации олигомера, достигая минимума в массе. Падение константы скорости авторы объяснили участием в РУО лишь свободных (неассоциированных) гидроксильных групп, которых много в разбавленных растворах. Отметим, что в других работах наблюдается обратная картина – константа скорости растет с увеличением концентрации гидроксильных групп в реакционной смеси.

Комплексообразование в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова (ДБДЛО) между олигобутадиеном R45M и ПИЦ с использованием 1-октанола в качестве модельного спирта изучено в [72]. Найдено, что реакции трех спиртовых функций в олигомере ускоряются в одинаковой степени как в растворе толуола, так и в массе. Линейная зависимость между начальной скоростью и концентрацией катализатора наблюдается только при отношении  $< 0,06$  в растворе и  $0,10$  в массе. Кинетические данные подчинялись третьему порядку. Энтальпия и энтропия активации менее чувствительны к температуре, чем в самопроизвольной реакции. Отрицательная энтропия активации указывает на стабильное переходное состояние.

В работе [55] методом Фурье ИК-спектроскопии исследована реакция гидрированного олигоизопрена с концевыми гидроксильными группами (Н-НТPI), полученного полимеризацией с ПВ, с изоциануратом изофорондиизоцианата (I-IPDI). В модельной реакции с циклогексилоизоцианатом концевые гидроксильные группы олигомера реагируют обособленно и с одинаковой скоростью независимо от микроструктуры звена. Прямая линия конверсии наблюдается до степени превращения  $0,93$  в координатах уравнения второго порядка. Однако на рисунках заметны нерегулярности на кривой конверсии во времени, как и на кривой абсорбции изоцианатных групп I-IPDI. На рис. 5 этой же работы заметно отклонение прямой второго порядка при малых временах. Сходные нерегулярности обнаружены в наших работах (см. ниже). При увеличении масштаба эти нерегулярности выглядели бы более заметно, однако в большом промежутке времени они маскируются, давая высокий коэффициент корреляции прямолинейной зависимости второго порядка. Здесь же отмечаются характерные особенности, наблюдаемые для РУО с IPDI: более высокая активность вторичных изоцианатных групп (в  $6,3$  раза активнее первичных), выравнивание активности вторичных и первичных изоцианатных групп при повышении температуры (отношение  $8-10$  при  $T=25$  °C и равенство при  $T=100$  °C), сильное влияние катализатора на селективность реакции и т.д.

Теперь перейдем к рассмотрению работ по РУО олигодиенов, в которых делается упор на ассоциацию гидроксильных групп как основной фактор, определяющий кинетику реакции. Эти работы выполнены

преимущественно российскими учеными на олигобутадиендиоле анионной полимеризации [40, 41].

РУО между анионным олигобутадиеном с эквивалентными гидроксильными группами [42] и *m*-хлорфенилизоцианатом подчиняется второму порядку до глубины превращения не ниже  $80$  %. Установлено, что константы скорости реакции зависят от степени автоассоциации гидроксильных групп (преимущественно димеров) и их ассоциации с двойными связями в цепи. Тепловой эффект реакции составил  $93,4$  кДж/моль. Ассоциация растет с увеличением концентрации гидроксильных групп, то есть уменьшением молекулярной массы и, соответственно, растут константы скорости. В высокомолекулярных образцах константы скорости при  $T=50$  °C составляют  $9,1 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с) для автоассоциатов и  $3,3 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с) для  $\pi$ -связанных ОН-групп. Энергии активации –  $41,4$  и  $15,5$  кДж/моль соответственно. Хотя первая величина выше, автоассоциаты более активны в этой реакции, чем  $\pi$ -связанные ОН-группы, очевидно, за счет высокого значения предэкспоненты и большой энтропии активации. Таким образом, оказывается верным положение, установленное для низкомолекулярных спиртов – константа скорости РУО возрастает с увеличением степени ассоциации гидроксильных групп.

Следующие работы этих авторов посвящены РУО между олигобутадиендиолом и ТДИ. В работе [73] предложен метод расчета и определены константы скорости всех четырех последовательно-параллельных реакций образования уретановых групп. Указано, что при отношении  $[NCO]:[OH] = 1:1$  в координатах уравнения второго порядка можно выделить два прямолинейных участка, по которым рассчитываются суммарные константы реакции на первой стадии (диизоцианаты) и на второй стадии (моноуретаны). Эти константы, так же, как и константы четырех последовательно-параллельных реакций, являются эффективными величинами, так как представляют собой комбинацию констант скорости всех форм гидроксильных групп с изоцианатом и констант образования ассоциатов. Из кривой накопления NH уретановой группы оценивали величину константы скорости изоцианатных групп незамещенного ТДИ в *n*-положении (полоса поглощения  $3438$  см<sup>-1</sup>). Результаты эксперимента подтверждены расчетом с использованием метода математического моделирования. Это исследование развито в работе [43] для олигомеров разной молекулярной массы. Найдено, что с увеличением молекулярной массы происходит перераспределение гидроксильных групп между комплексами автоассоциированных и ОН... $\pi$ -связанных ОН-групп в пользу последних. Последние менее активны в РУО, поэтому константа скорости падает. Следующий важный момент заключается в обсуждении возможности образования комплексов с участием образующихся в составе уретанов протонодонорных NH-групп. Они могут образовывать водородные связи с прото-

ноакцепторными атомами кислорода карбонильной группы уретана (самоассоциаты), с атомом кислорода гидроксильной группы и с  $\pi$ -электронами двойной связи олигомерной цепи. Частоты поглощения этих комплексов приведены в табл. 2. Свободные NH-группы поглощают при  $4400\text{ см}^{-1}$ , комплекс  $\text{NH}\dots\pi$  – при  $3390\text{ см}^{-1}$ , а более прочный комплекс уретановых групп (две связи  $\text{C}=\text{O}\dots\text{NH}$  на две уретановых группы) – при  $3345\text{ см}^{-1}$  [73, 74]. Энтальпия образования комплекса  $\text{NH}\dots\pi$ -электроны составляет  $4,9\text{ кДж/моль}$  [75]. При наличии в системе эфирных атомов кислорода [76] NH-группы могут одновременно взаимодействовать также с этими атомами.

В работе [77] исследована реакция получения форполимеров на основе ОБД и 2,4-ТДИ при отношении  $[\text{NCO}]:[\text{OH}] = 2:1$ . Различия в протекании реакции и ММР форполимеров при использовании олигомеров разной молекулярной массы объяснены разной реакционной способностью комплексов автоассоциированных и  $\text{OH}\dots\pi$ -связанных гидроксильных групп. Доля последних значительно выше в олигомерах высокой молекулярной массы, что и приводит к замедлению реакции. Этот же подход использован в работе [78], в которой исследована кинетика РУО и молекулярные характеристики продуктов в одно- и двухстадийном синтезе. Влияние РТФ и ММР исходных олигодиендиолов на характеристики линейных полиуретанов исследовано в [79]. Авторы проанализировали возможности протекания конкурирующих реакций (аллофанатообразования, макроциклизации, влияния монофункциональных молекул) и их влияние на процесс синтеза.

Обстоятельное исследование РУО с использованием  $\alpha,\omega$ -гидроксиолигобутадиенов (ОБД) и полиоксипропиленгликолей (ПОПГ) с 2,4-ТДИ представлено в работе [80]. Используются результаты, полученные в предыдущих работах авторов, и предложены некоторые новые характеристики РУО. Экспериментально было установлено, что величина  $\beta = k_{1\text{наб}}/k_{2\text{наб}}$ , представляющая собой отношение наблюдаемых констант скорости РУО на первой и второй стадиях реакции, отражает как несимметричность диизоцианата, то есть разную реакционную способность изоцианатных групп, так и эффект замещения изоцианатной группы на уретановую. В неявной форме этот параметр содержит информацию об изменении структуры олигомер-полимерной системы в ходе реакции. Кинетическая схема РУО, состоящая из 17 уравнений, включает автоассоциацию гидроксильных групп и их ассоциацию с уретановыми группами и протоноакцепторами в цепи (атомами кислорода в ПОПГ и двойными связями в ОБД), и реакции свободных гидроксильных групп и всех трех типов ассоциатов с незамещенными и монозамещенными молекулами ТДИ. Проведенные методом математического моделирования расчеты привели к выводу, что реакционная способность ассоциатов падает от автоассоциатов до ассоциатов с

протонодонорной группой олигомерной цепи и ассоциатов с уретановой группой. Концентрация свободных гидроксильных групп составила не более 10%. Установлено, что при сопоставимых концентрациях содержание автоассоциированных групп в ОБД значительно выше, чем в ПОПГ. Этот фактор, а также тип гидроксильных групп (первичные в ОБД и вторичные в ПОПГ) обеспечивают более высокую реакционную способность ОБД. В среднем константа скорости гидроксильных групп ОБД выше, чем в ПОПГ на 1,0–1,5 порядка.

В ходе реакции происходит перераспределение ассоциатов за счет расходования более активных автоассоциированных гидроксильных групп. Авторы рассчитали, что автоассоциированная форма в ОБД в 15 раз активнее  $\pi$ -связанной и в 150 раз активнее свободной. При низких концентрациях гидроксильных групп эти величины уменьшаются до 10 и 100. Для ПОПГ эти отношения составляют 18 (для связанной с эфирным кислородом цепи) и 180. Было установлено, что гидроксильные группы, ассоциированные с протоноакцепторами олигомерной цепи и с уретановыми группами, имеют равную активность для обоих олигомеров. Поэтому значения параметра  $\beta$  на второй стадии РУО имеют одинаковые значения для ОБД и ПОПГ, что позволяет рассматривать этот параметр как важнейшую и универсальную характеристику РУО.

При определенных степенях превращения уретановые группы могут образовывать комплексы с гидроксильными группами, сопоставимые по активности с комплексами  $\text{HO}\dots\pi$ -электроны. Предполагают, что константа  $k_4$  отвечает реакции именно этих комплексов [78]. Эта константа на порядок ниже константы скорости самоассоциированных гидроксильных групп  $k_{1-}$ .

Влияние строения кластеров (мицелл) гидроксильных групп на их реакционную способность еще не изучено, так как неясны детали строения самих кластеров. Предполагается, что в кластеры могут входить разные спирты, которые образуют ассоциаты разного строения. В катализируемых реакциях реакционная способность гидроксильных групп в кластерах изменяется. Указано [37], что в присутствии катализатора наиболее реакционноспособны свободные гидроксильные группы, затем связанные в непрочные ассоциаты. Поэтому в таких олигомерах как ОРД, в которых гидроксильные группы находятся в звеньях разного строения [56], можно ожидать большого разнообразия ассоциатов и, следовательно, кластеров с разной реакционной способностью. Внедрение в кластеры уретановых групп увеличивает это разнообразие. Все эти обстоятельства существенно усложняют картину РУО. Поэтому подчинение реакции уравнению второго порядка на всех отрезках кинетической кривой нуждается в серьезном исследовании, в ходе которого могут проявиться новые аспекты этой реакции.

В работе [81] показано, что в РУО между полиме-

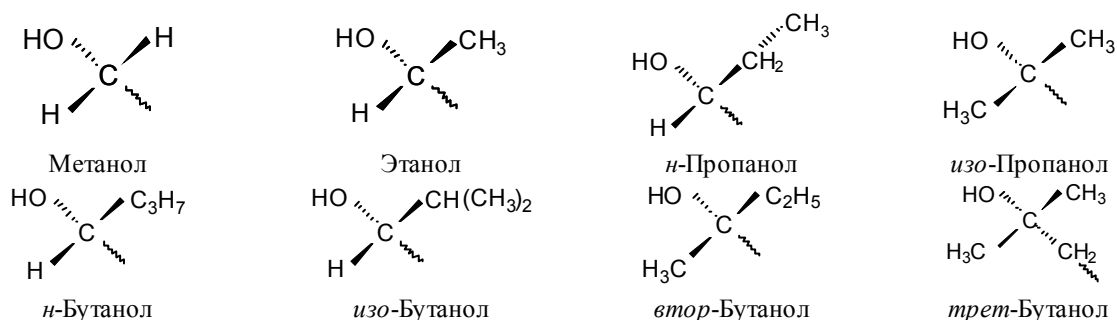


Схема. Структура концевых фрагментов олигомерной цепи, вводимых спиртами C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

тиленгликолями HO(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>OH (*n* = 2–6, 9, 10) и ФИЦ реакционная способность гидроксильных групп не зависела от числа метиленовых групп. Исследование кинетики полиметиленгликолей *n* = 2, 4, 6 в реакции с ФИЦ в диоксане [82], катализированной триэтиламин, показало, что в этом случае реакция подчинялась второму порядку, но константа скорости возрастала в порядке *n* = 2 → 4 → 6, что, очевидно, связано с особенностями образования внутримолекулярной водородной связи и взаимодействия с электронодонорным растворителем.

Из вышеприведенного следует, что кинетические параметры в ходе некатализируемой реакции определяются, в первую очередь, общей начальной концентрацией гидроксильных групп (для диолов – молекулярной массой), так как именно она определяет тип ассоциатов в конкретной системе. Отсюда вытекает, что и молекулярные параметры получаемых продуктов также определяются соотношением ассоциатов гидроксильных групп, то есть молекулярной массой олигодиендиола.

Для полноты картины приведем данные по кинетике РУО, полученные другими исследователями. Использование математических методов [83] на основе предложенной авторами модели [84] позволило рассчитать константы скоростей всех четырех реакций ТДИ с олигобутадиеном, величины которых согласуются с данными других авторов. Определение групп с разной реакционной способностью в олигобутадиене и соолигомере бутадиена и изопрена, полученных радикальной полимеризацией под действием ПВ, dilatометрическим методом выполнено в работе [85]. Реакция с избытком ФИЦ обрабатывалась по уравнению псевдопервого порядка. Используя результаты РУО для первичного и вторичного бутанолов, полученные в модельной реакции, найдены контракции, отвечающие первичным и вторичным гидроксильным группам. По ним рассчитано содержание первичных и вторичных гидроксильных групп в олигомерах. Так, в олигобутадиене, полученном в метиловом спирте, найдено 6,9% вторичных гидроксильных групп. По-видимому, это группы, полученные при присоединении гидроксильного радикала к двойной связи в цепи.

**Исследование РУО в олигоизопренах, полученных**

**в изомерных бутиловых спиртах под действием пероксида водорода.** Ниже изложены результаты наших исследований по кинетике РУО олигоизопренов ОРД, полученных в растворах низших спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> [86–88] и некоторых промышленных олигомеров [89]. Олигомеры ОРД получали радикальной полимеризацией под действием ПВ [3] при *T* = 90 °С.

Для всех олигоизопренов получены зависимости, которые указывают на наличие нерегулярностей при протекании РУО. Наиболее отчетливо эти зависимости проявляются в олигоизопренах, полученных в растворах бутиловых спиртов. Напомним, что мы считаем, что при полимеризации в спиртах их фрагменты входят в качестве концевых звеньев олигомера при иницировании полимеризации. В зависимости от спирта, использованного в качестве растворителя, олигомеры будут содержать концевые группы с первичными, вторичными или третичными гидроксильными группами [56, 57]. Так, концевые фрагменты изомерных бутиловых спиртов имеют строение (схема) обусловленное отрывом α-водорода относительно гидроксильной группы. (Подразумевается, что отрыв водорода гидроксильными радикалами идет от α-атома углерода по отношению к гидроксильной группе спирта. Однако в более длинных алифатических радикалах бутиловых спиртов отрыв может идти от любой метиленовой или метильной группы.) Ясно, что строение мицелл будет отличаться для концевых звеньев в олигомерах, полученных в разных спиртах. Если это предположение подтвердится, появится возможность регулирования реакционной способности ГОД выбором спирта-растворителя.

Характерные особенности РУО показаны на примере олигоизопрена, полученного в растворе *n*-бутилового спирта (содержание гидроксильных групп 2,84%) при эквивалентном отношении гидроксильных и изоцианатных групп [88].

Зависимость конверсия – время (рис. 2а) показывает нерегулярность в области 0,445–0,610 (37–52 мин.), причем конверсия уменьшается даже в абсолютном значении (0,568 при 42 мин. и 0,558 при 47 мин.). Другая заметная нерегулярность находится при 102–112 мин. (α = 0,795–0,859). На рис. 2б, плавные участки зависимости между 0 и 100 мин. разделены областью

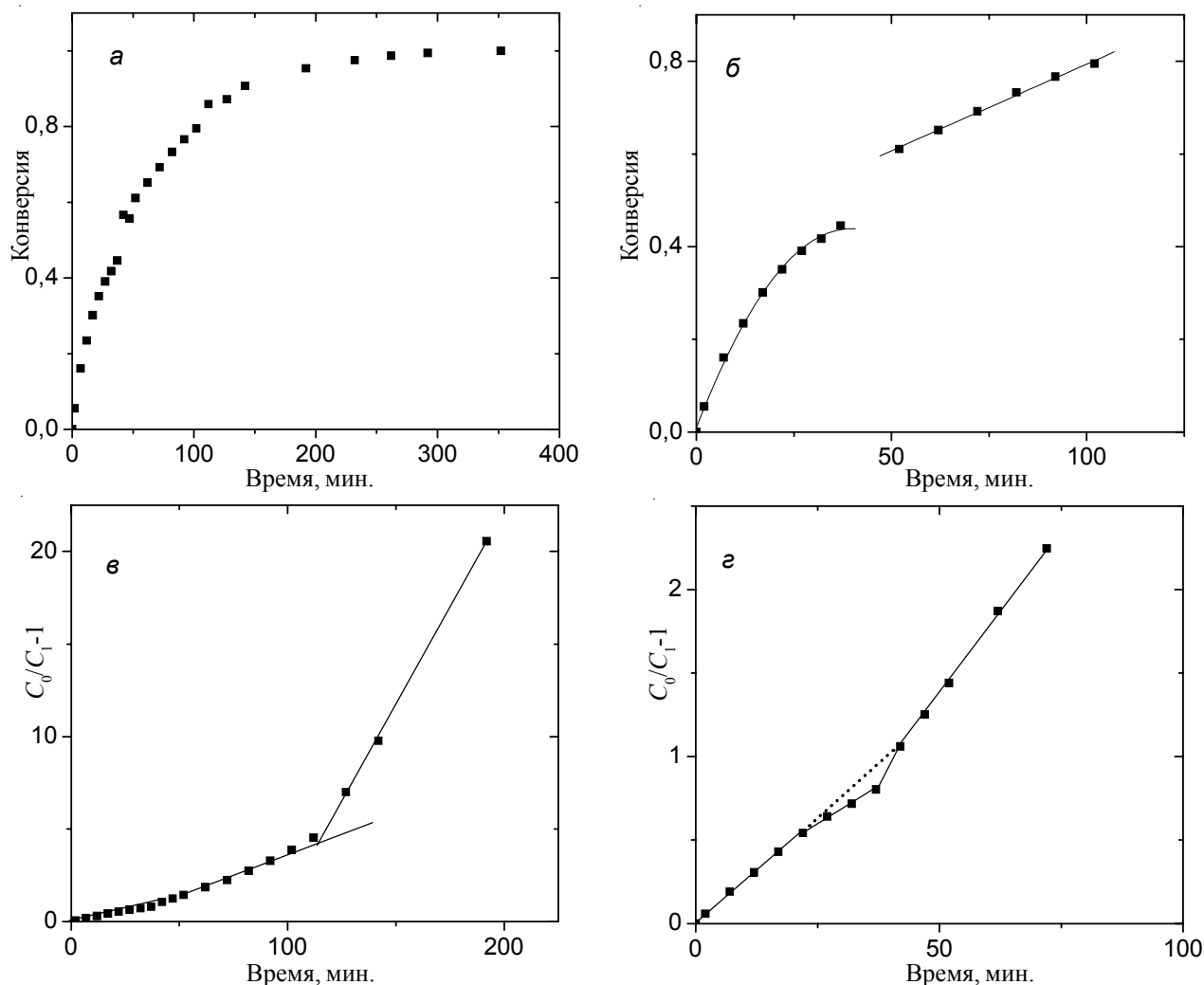


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия гидроксильных групп олигоизопрена, полученного в растворе *n*-бутилового спирта, с изоцианатными группами фенилизотианата: *a* – конверсия изоцианатных групп; *б* – отдельные участки кривой конверсии; *в* – кинетическая кривая в координатах уравнения второго порядка; *г* – расширенный участок кинетической кривой второго порядка

нерегулярности. Видно, что на этих участках конверсия изменяется по разным законам: участок 0–37 мин. имеет тенденцию к замедлению, участок 52–102 мин. прямолинеен. Участки не стыкуются между собой плавно, то есть можно говорить о скачке конверсии в указанной области, равном 0,165. Эта величина характеризует скачок лишь качественно, так как при большем числе экспериментальных точек его ширина изменится.

Эти скачки фиксируются также в координатах уравнения второго порядка (рис. 2в). Представление данных в расширенных координатах (рис. 2г) позволяет надежно выделить 4 прямолинейных участка с коэффициентами корреляции не ниже 0,999. Общую же зависимость нельзя аппроксимировать плавной кривой вследствие наличия скачков.

Подобные зависимости получены для олигоизопренов, полученных в растворах других бутиловых

спиртов. На рис. 3 приводятся графики конверсии в олигоизопренах, полученных во всех четырех изомерах бутилового спирта.

Из рис. 3 видно, что явно выраженные нерегулярности имеют место для всех олигомеров. На одной кривой их бывает несколько, что согласуется со ступенчатым характером протекания РУО. Наиболее резкие скачки наблюдаются в промежутках 0,445–0,567 (37–42 мин.) для *n*-бутанола, 0,500–0,565 (116–126 мин.) для *изо*-бутанола, 0,443–0,532 (95–105 мин.) для *втор*-бутанола, 0,180–0,242 (50–60 мин.) для *трет*-бутанола.

Соответственно отличаются и константы начальной скорости: 3,24; 1,36; 1,86 и 1,39 моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. При этом надо помнить, что это эффективные величины, так как на начальном этапе реакции реагируют гидроксильные группы разных типов, хотя в первую очередь, конечно, реагируют самые активные. К тому же концентрация гидроксильных групп в каждом олигомере разная; для

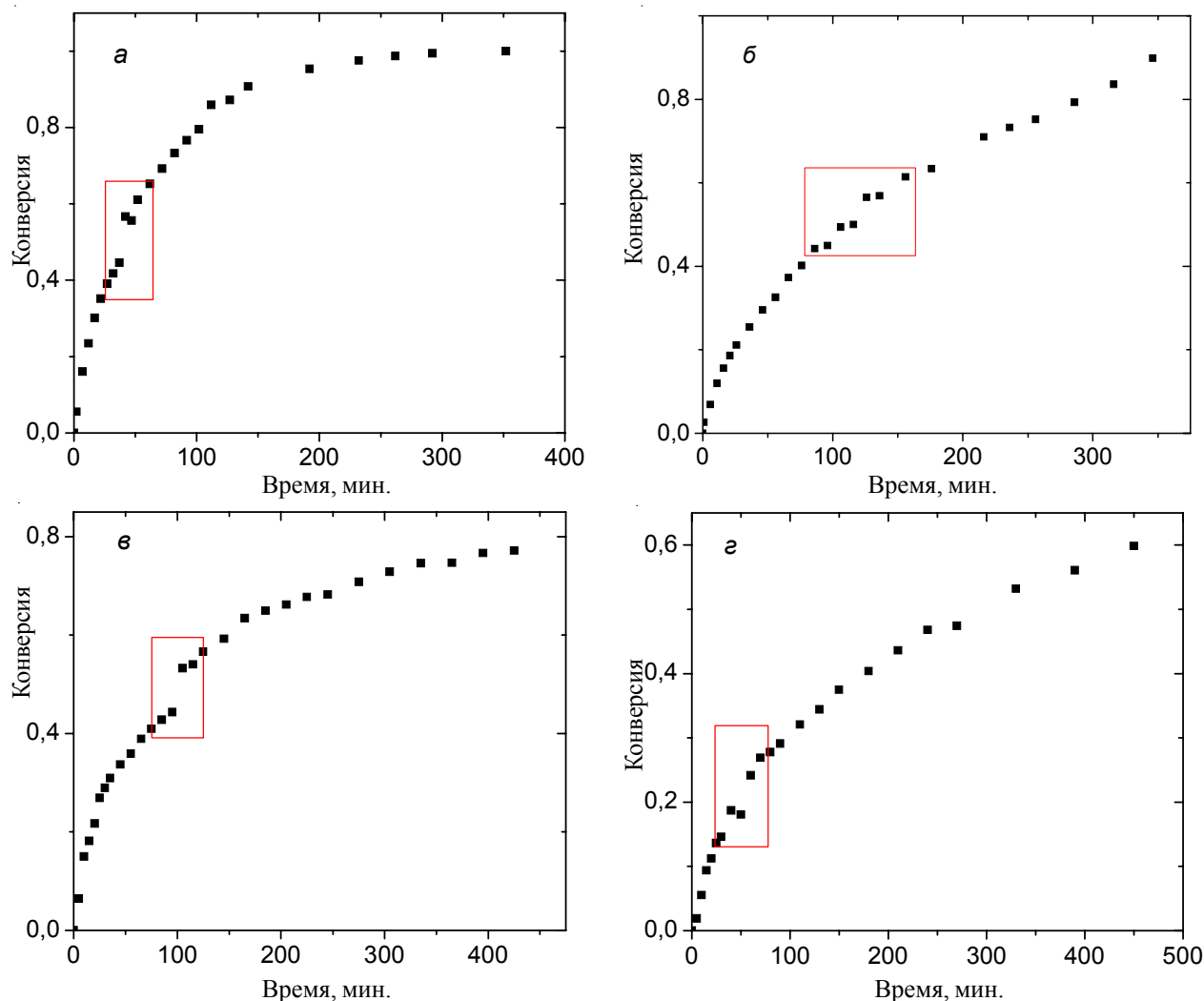


Рис. 3. Зависимости конверсии гидроксильных групп для олигомеров, полученных в растворах бутиловых спиртов: *n*-бутанол (а); *изо*-бутанол (б); *втор*-бутанол (в); *трет*-бутанол (з)

объективного вывода необходима экстраполяция величин констант к нулевой концентрации гидроксильных групп.

Ступенчатый характер зависимости в координатах уравнения второго порядка и наличие нерегулярностей объяснены нами [86–88] на основе представлений о протекании РУО в кластерах гидроксильных групп различного строения. В эти кластеры (мицеллы) могут включаться гидроксильные группы различного типа (первичные, вторичные, третичные, присоединенные к звеньям с различной микроструктурой), а также ассоциаты гидроксильных групп с двойными связями в цепи и с уретановыми группами. Это предполагает большое разнообразие кластеров. По-видимому, с ФИЦ сначала реагируют ассоциаты всех типов, а после исчерпания самых активных вступают в реакцию другие, менее активные ассоциаты и т.д. В процессе реакции может идти перестройка кластеров. Четко обособленные участки с разным наклоном свидетельствуют о

градиентном, а не непрерывном изменении состава частиц в кластерах.

Относительно ступенчатого характера зависимости скорости в уравнении второго порядка, сошлемся на работу [90], в которой приведены примеры изломов на кривых, в том числе с тремя участками с возрастающим наклоном. Эти особенности объяснены разным строением комплексов спирт (полиэфир)–ФИЦ–катализатор. Конверсии, при которых наблюдаются изломы, зависят от геометрии реакционного комплекса.

**Заключение.** Понимание реакции уретанообразования олигодиенов, несмотря на большое количество работ, еще далеко от полной ясности. Определенно можно сказать лишь об участии в реакции гидроксильных групп только в составе комплексов (ассоциатов) друг с другом, с катализатором или с другими группами (уретановая группа, двойные связи и др.). Хорошо изучено влияние концентрации гидроксилсодержащих олигомеров. Успешно работают расчетные методы

определения констант скорости, а также зависимости молекулярных характеристик ПУ от характеристик исходных олигомеров. Относительно тонких механизмов РУО, особенно в массе, в которой реакция протекает в кластерах, экспериментальных данных явно недостаточно для описания ее течения. Приведенные выше данные дают представление о сложных и нестандартных явлениях, протекающих в кластерах. Здесь необходимо расширение ассортимента исследуемых олигомеров с различной архитектурой олигомерных цепей, функциональностью, РТФ и ММР. Особенности влияния конформации макромолекул олигодиенов на реакционную способность гидроксильных групп пока не получили объяснения. Также невозможно предположить, почему в одних случаях наблюдается ускорение

РУО («автокатализ»), а в других – замедление («автоингибирование»). Представления о кластерах в матрице олигомера требуют изучения их строения как физическими, так и химическими методами. Здесь может оказаться полезным использование гидрированных олигодиенов (для устранения комплексообразования ОН...π-электроны), монофункциональных олигомеров, искусственных смесей олигомеров, а также методов коллоидной химии (солубилизация, добавка красителей) и др. Изучение низкомолекулярных спиртов и гликолей в массе нефункциональных олигомеров также может дать интересную информацию. При этом на начальном этапе желательны отсутствие растворителя и катализатора и невысокие температуры для предотвращения побочных реакций.

## Литература

1. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л. и др. // Жидкие углеводородные каучуки. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
2. Brownick A.K., Stephens H.L. Liquid rubber. / In Handbook of Elastomers. – N.Y.: Marcel Dekker Inc., 2001. – P. 133-165.
3. Грищенко В.К., Бойко В.П. // Хім. пром. України. – 2004. – № 4. – С. 11-17.
4. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
5. Энтеллис С.Г., Нестеров О.В. // Успехи химии. – 1966. – 35, № 12. – С. 2178-2203.
6. Caraculacu A.A., Coseri S. // Prog. Polym. Sci. – 2001. – 26, No. 5. – P. 799-851.
7. Silva A.L., Bordado J.C. // Catalysis Rev. – 2004. – 46, No. 1. – P. 31-51.
8. Krol P. // Progr. Mater. Sci. – 2007. – 52, No. 5. – P. 915-1015.
9. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
10. Sato M. // J. Org. Chem. – 1961. – 27, No. 3. – P. 819-825.
11. Чирков Ю.Н., Тигер Р.П., Энтеллис С.Г., Тондор Ж.-Ж. // Кинетика и катализ. – 1995. – 36, № 5. – С. 670-673.
12. Бакало Л.А., Чиркова Л.И., Липатова Т.Э. // Журн. орг. химии. – 1982. – 18, № 7. – С. 1416-1419.
13. Липатова Т.Э., Бакало Л.А., Сиротинская А.Л. // Кинетика и катализ. – 1980. – 21, № 5. – С. 1246-1250.
14. Reegen S.L., Frisch K.C. // J. Polym. Sci. Part A-1. – 1966. – 4, No. 9. – P. 2321-2322.
15. Okada H., Iwakura Y. // Makromol. Chem. – 1963. – Vol. 66. – P. 91-101.
16. Burkus J., Eckert C.F. // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – 80, No. 20. – P. 5948-5950.
17. Тигер Р.П., Энтеллис С.Г. // Кинетика и катализ. – 1965. – 6, № 3. – С. 544-546.
18. Григорьева В.А., Комратова В.В., Бехли Л.С., Батулин С.М., Тигер Р.П., Энтеллис С.Г. // Кинетика и катализ. – 1972. – 13, № 3. – С. 653-659.
19. Пронина И.А., Спиринов Ю.Л., Благонравова А.А., Арефьева С.М., Гантмахер А.Р. // Кинетика и катализ. – 1966. – 7, № 3. – С. 439-448.
20. Григорьева В.А., Батулин С.М., Энтеллис С.Г. // Кинетика и катализ. – 1977. – 18, № 6. – С. 1404-1408.
21. Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтеллис С.Г. // Журн. физ. химии. – 1981. – 55, № 7. – С. 1716-1722.
22. Берлин П.А., Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтеллис С.Г. // Кинетика и катализ. – 1984. – 3, № 5. – С. 722-730.
23. Берлин П.А., Тигер Р.П., Чирков Ю.Н., Энтеллис С.Г. // Кинетика и катализ. – 1987. – 28, № 6. – С. 1354-1358.
24. Spirkova M., Kubin M., Dusek K. // J. Macromol. Sci.-Chem. Part A. – 1987. – 24, No. 10. – P. 1151-1166.
25. Wong S.-W., Frisch K.C. // J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem. Ed. – 1986. – 24, No. 11. – P. 2867-2875.
26. Wong S.-W., Frisch K.C. // J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem. Ed. – 1986. – 24, No. 11. – P. 2877-2890.
27. Spirkova M., Matejka L., Hvalata D., Meissner B., Pytela J. // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – 77, No. 2. – P. 381-389.
28. Бондаренко С.П., Берлин П.А., Чирков Ю.Н., Тигер Р.П., Энтеллис С.Г. // Журн. физ. химии. – 1985. – 59, № 7. – С. 1644-1648.
29. Бакало Л.А., Чиркова Л.И., Липатова Т.Э. // Журн. общей химии. – 1976. – 46, № 10. – С. 2330-2335.
30. Марихин В.А., Радованова Е.И., Иванькова Е.М., Мясникова Л.П., Волчек Б.З., Медведева Д.А., Власова Е.Н. // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 2008. – 50, № 4. – С. 625-634.
31. Тигер Р. П. // Материалы VIII Межд. конф. «Олигомеры-2002». – Черноголовка, 2002. – 15 с.
32. Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Лодыгина В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1982. – 24, № 2. – С. 131-134.
33. Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1982. – 24,

- № 2. – С. 137-140.
34. Атовмян Е.Г., Батурич С.М., Лодыгина В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 1. – С. 7-11.
35. Атовмян Е.Г., Лодыгина В.П., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1983. – **25**, № 8. – С. 1649-1654.
36. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
37. Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Стовбун Е.В., Бадамышина Э.Р. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 4. – С. 608-615.
38. Caraculacu A.A., Agherghinei I., Baron P., Timpu D. // Rev. Roumaine Chim. – 1996. – **41**, No. 9-10. – P. 725-731.
39. Caraculacu A.A., Agherghinei I., Baron P., Coseri S. // Rev. Roumaine Chim. – 1996. – **41**, No. 7-8. – P. 539-549.
40. Кузаев А.И., Линде В.А., Эстрич Я.И., Афанасьев Н.А., Батурич С.М., Энтелис С.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1976. – **18**, № 3. – С. 585-589.
41. Эстрич Я.И., Касумова Л.Т. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 10. – С. 1784-1788.
42. Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурич С. М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 4. – С. 858-863.
43. Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Андрианова З.С., Батурич С.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1987. – **29**, № 12. – С. 2500-2504.
44. Атовмян Е.Г., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 5. – С. 1090-1095.
45. Атовмян Е.Г., Андрианова З.С., Батурич С.М., Миграбова И.Н., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 7. – С. 1479-1483.
46. Атовмян Е.Г., Батурич С.М., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1986. – **28**, № 2. – С. 352-357.
47. Бойко В.П., Грищенко В.К. // Хім. пром. України. – 2011. – № 3. – С. 65-79.
48. Product bulletin Poly bd® resins. Hydroxyl terminated polybutadiene resins and derivatives. – Atofina, July 2002; www.sartomer.com
49. Fages G., Pham Q. T. // Makromol. Chem. – 1978. – **179**, № 4. – P. 1011-1023.
50. Pennachi V. A., Vilar V. D., Cardoso L. G. C., Miguez de Mello L. A. // Eur. Adhes. and Sealants. – 1988. – Vol. 2. – Part I. No. 2. – P. 20-21, 24; Part 2. – No. 4. – P. 14-15, 18; www.petroflex.com.br
51. Валуев В.И., Дмитриева Т.С., Кудряева С.Н., Медова Р.В., Сафронова Т.В. // Пром-сть СК. – 1984. – № 10. – С. 4-6.
52. Жидкие полибутадиины Krasol и их использование в полиуретанах. Руководство для заказчиков. – КАУСУК а.с., Кралупы над Влтавой, 2006.
53. El Ghafari M., Pham Q. T. // Makromol. Chem. – 1983. – **184**, № 7. – P. 1669-1683.
54. Descheres I., Pham Q. T. // Makromol. Chem. – 1990. – **191**, № 4. – P. 891-906.
55. Burel F., Feldman A., Bunel C. // Polymer. – 2005. – **46**, No. 1. – P. 15-25.
56. Бойко В.П., Дьякова А.Н. // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 4. – С. 260-266.
57. Grishchenko V.K., Boiko V.P., Svistova E.I., Yatsimirskaya T.S., Valuev V.I., Dmitrieva T.S. // J. Appl. Polym. Sci. – 1992. – **46**, No. 12. – P. 2081-2087.
58. Vilar W.D., Menezes S.M.S., Seidl P.R. // Polym. Bull. – 1997. – **38**, No. 3. – P. 311-318.
59. Ramey K.C., Hayes M.W., Altenau A.G. // Macromolecules. – 1973. – **6**, No. 5. – P. 795-796.
60. Бреслер Л.С., Баранцевич Е.Н., Береснева Н.К., Пронин Б.Н., Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1977. – **19**, № 4. – С. 723-728.
61. Coutinho F. M. B., Rezende L. C., Quijada R. // J. Appl. Polym. Sci. – 1986. – **24**, No. 4. – P. 727-735.
62. Coutinho F. M. B., Rezende L. C., Quijada R. // J. Appl. Polym. Sci. – 1986. – **24**, No. 11. – P. 3021-3032.
63. Coutinho F. M. B., Rocha M.G. Kinetic // J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. – 1988. – **26**, No. 12. – P. 3167-3172.
64. Coutinho F. M. B., Rocha M.G. // Eur. Polym. J. – 1991. – **27**, No. 2. – P. 213-216.
65. Cunliffe A.V., Davis A., Farey M., Wright J. // Polymer. – 1985. – **26**, No. 2. – P. 301-306.
66. Ako M., Kennedy J.P. // Polym. Bull. – 1988. – **19**, No. 2. – P. 137-143.
67. Yee R.E., Adicoff A. // J. Appl. Polym. Sci. – 1976. – **20**, No. 4. – P. 1117-1124.
68. Kincal D., Ozkar S. // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – **66**, No. 10. – P. 1979-1983.
69. Takahashi M.F.K., Diniz M.F., Polito W.L. // Abstracts, VIII Intern. Macromol. Coll. - Sept. 7<sup>th</sup>-10<sup>th</sup>, 1998. – P. 75-76.
70. El Ghafari M., Pham Q. T., Camberlin Y. // Makromol. Chem. – 1985. – **186**, № 11. – P. 2383-2396.
71. Descheres I., Pham Q. T. // Makromol. Chem. – 1986. – **187**, № 8. – P. 1963-1976.
72. Descheres I., Pham Q.-T. // Makromol. Chem. – 1987. – **188**, № 8. – P. 1909-1922.
73. Лодыгина В.П., Стовбун Е.В., Батурич С.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1985. – **27**, № 5. – С. 921-926.
74. Атовмян Е.Г., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 5. – С. 1090-1095.
75. Атовмян Е.Г., Андрианова З.С., Батурич С.М., Миграбова И.Н., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 7. – С. 1479-1483.
76. Атовмян Е.Г., Батурич С.М., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1986. – **28**, № 2. – С. 352-357.
77. Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Батурич С.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1990. – **32**, № 6. – С. 1244-1249.
78. Стовбун Е.В., Бадамышина Э.Р., Григорьева В.А.,

- Лодыгина В.П., Кузаев А.И., Батулин С.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1998. – **40**, № 8. – С. 1286-1293.
79. Бадаמיшина Э. Р., Стовбун Е. В., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Кузаев А. И., Батулин С. М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2000. – **42**, № 4. – С. 602-611.
80. Бадамишина Э. Р., Григорьева В. А., Горбушина Е. А., Доронина И. В., Лодыгина В. П., Стовбун Е. В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2001. – **43**, № 8. – С. 1321-1330.
81. Rauterkus K.J., Schimmel K., Kern W. // Makromol. Chem. – 1961. – **50**, № 2. – Р. 166.
82. Okada H., Iwakura Y. // Makromol. Chem. – 1963. – Vol. 66. – Р. 91-101.
83. Цветковский И.Б., Гордеева С.Б., Петров Г.Н. // Кинетика и катализ. – 1987. – **28**, № 2. – С. 295-299.
84. Цветковский И.Б., Дынькин Е.М., Драч Е.А., Валуев В.И. // Пром-сть СК. – 1986. – № 5. – С. 3-5.
85. Спирин Ю.Л., Яцимирская Т.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1973. – **15**, № 11. – С. 2595-2598.
86. Бойко В.П., Остапюк С.М., Грищенко В.К. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 1. – С. 71-75.
87. Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А., Остапюк С.М. // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 2. – С. 144-150.
88. Бойко В.П., Грищенко В.К., Остапюк С.М., Козлова Г.А., Грузевич А.Б. // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 3. – С. 272-277.
89. Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А., Остапюк С.М. // Полімер. журн. – 2015. – **37**, № 1. – С. 85-92.
90. Smith H.A. // J. Polym. Sci. A-1. – 1968. – **6**, No. 7. – P. 1299-1306.

Поступила в редакцию 25 сентября 2014г.

## Кінетичні особливості реакції уретаноутворення гідроксилвмісних олігодієнів

В.П. Бойко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Розглянута реакція уретаноутворення між гідроксилвмісними олігодієнами (ГОД) та ізоціанатами. Обговорені кінетичні особливості цієї реакції, що полягають в каталізі вихідними гідроксильними групами і уретанами, що утворюються, а також у відхиленні реакції від другого порядку за певних конверсій функціональних груп. Особлива увага приділена результатам вивчення модельної реакції ГОД з фенілізоціанатом в масі. Виявлено ступінчастий перебіг реакції в олігоізопренах, отриманих в розчинах різних спиртів під дією пероксиду водню. Кінетичні особливості реакції уретаноутворення в масі олігомерів пояснені перебігом реакції в кластерах, утворених гідроксильними групами в неполярній матриці олігомеру.*

**Ключові слова:** олігодієни, фенілізоціанат, гідроксильні групи, реакція уретаноутворення, кінетика, кластери.

## Kinetic features of the urethane formation reaction of hydroxyl-containing oligodienes

V.P. Boiko

Institute of Macromolecular chemistry of NAN of Ukraine  
48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The urethane formation reaction between hydroxyl-containing oligodienes (HTPB) and isocyanates has been considered. The kinetic features of this reaction consisting in catalysis by initial hydroxyl groups and forming urethanes as well as in the deviation from the second order at certain conversions of functional groups. The special attention was spared the results of the study of the model reaction HTPB with phenylisocyanate in bulk. The step flowing reactions in oligoisoprenes, obtained in solutions of various alcohols under tee action of hydrogen peroxide were found out. The kinetic features of the urethane formation reaction in bulk are explained processing the reaction in clusters formed with hydroxyl groups in an oligomer non-polar matrix.*

**Key words:** oligodienes, phenylisocyanate, hydroxyl groups, reaction of urethane formation, kinetics, clusters.