

УДК 541.64:543.422.4

Реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопренах, полученных радикальной полимеризацией в растворах спиртов C_1 - C_3 , инициированной пероксидом водорода

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, А.Б. Грузевич, Г.А. Козлова, С.Н. Остапюк

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

Методом Фурье ИК-спектроскопии изучена реакция уретанообразования между фенилизоцианатом и гидроксилсодержащими олигодиенами, полученными в растворах спиртов C_1 - C_3 радикальной полимеризацией под действием пероксида водорода. Обнаружено ступенчатое изменение скорости реакции в процессе ее протекания, которое объяснено структурными изменениями в матрице олигомера.

Ключевые слова: олигоизопрены, пероксид водорода, гидроксильные группы, реакция уретанообразования, кинетика.

Реакционная способность гидроксильных групп в олигомерах является важнейшей характеристикой, определяющей как скорость реакции, так и свойства получаемых на их основе материалов [1]. Это справедливо и в отношении гидроксилсодержащих олигодиенов (ГОД), получаемых радикальной полимеризацией диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ПВ). Хотя существует промышленное производство олигобутадиена с гидроксильными группами (Poly-bd, Petroflex) в растворах изопропилового и этилового спиртов [2], систематическое исследование влияния спирта на кинетические параметры реакции уретанообразования (РУО) и свойства олигомеров не проводилось. Нами исследована реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопренах, полученных под действием ПВ в растворах спиртов и некоторых других растворителей [3]. Приведены результаты реакционной способности гидроксильных групп ОРД (олигомеры радикальные диеновые), полученных в растворах низших алифатических спиртов.

Сложность РУО и одновременное влияние на нее многих факторов (тип олигомера и изоцианата, концентрация функциональных групп и их соотношение, ассоциация гидроксильных групп между собой, образование комплексов с изоцианатными группами и катализатором, температура, растворитель и др.) затрудняют сравнение литературных данных. Данные по реакции в массе очень немногочисленны [4, 5].

В работе [6] с целью сокращения числа переменных, влияющих на скорость РУО, мы провели РУО с

фенилизоцианатом (ФИЦ) в массе олигомера при комнатной температуре без катализатора. В таких условиях отсутствовало гелеобразование в системе, а также образование аллофанатных групп [5]. Однако и в этом случае разная концентрация гидроксильных групп в олигодиенах влияет на скорость реакции вследствие процессов их ассоциации по водородным связям [5]. Считается, что образующиеся уретановые группы катализируют РУО, хотя мнение по этому вопросу неоднозначно [7–9]. В настоящей работе проведена оценка реакционной способности гидроксильных групп в олигоизопренах ОРД, полученных в растворах спиртов C_1 - C_3 , с целью выяснения особенностей этой реакции. Наряду с аналогичными данными для олигоизопренов, полученных в растворах бутиловых спиртов и некоторых других растворителей, это позволит сделать выводы о влиянии растворителя на реакционную способность гидроксильных групп олигодиенов, полученных под действием ПВ.

Экспериментальная часть. Олигоизопрены синтезировали полимеризацией изопрена под действием ПВ в растворах спиртов в автоклаве из нержавеющей стали при температуре 363 К в течение 10 ч. Олигомеры очищали, сушили и анализировали согласно [10]. Особое внимание обращали на удаление следов спиртов, в которых проводили синтез.

Характеристика олигомеров, использованных в работе, приведена в табл. 1.

ФИЦ производства фирмы Мерк (Германия) с содержанием основного вещества ≥ 98 % использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Характеристика олигоизопренов ОРД

№	Спирт-растворитель	Содержание ОН-групп, %	Эквивалентная масса	Концентрация [ОН], экв/л
1	Метиловый	1,82	935	0,963
2	Этиловый	1,60	1060	0,847
3	Пропиловый	1,58	1080	0,836
4	Изопропиловый	1,47	1160	0,778

РУО проводили в массе при температуре 295 К без катализатора при эквивалентном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп [6]. Наблюдение за ходом реакции осуществляли по уменьшению поглощения NCO-группы в области 2261 см⁻¹ на спектрометре Tensor-37 фирмы Bruker (Германия) при толщине слоя 0,1 мм. Закон Бугера-Ламберта-Бера в области поглощения соблюдается в широком диапазоне концентраций изоцианата [11]. Для расчета текущих концентраций использовали значения оптической плотности, снимаемые непосредственно с прибора. Внутренним стандартом служила полоса 2926 см⁻¹ (асимметрическое валентное колебание C–H в метиленовой группе). Текущую концентрацию изоцианатных групп находили по формуле:

$$C_t = C_0 \cdot \left(\frac{(A_{2260})_t}{(A_{2260})_0} \right),$$

где: $(A_{2260})_0$ и $(A_{2260})_t$ – начальная и текущая оптические плотности полосы изоцианатных групп 2260 см⁻¹. В свою очередь текущее изменение интенсивности этой полосы находили по отношению к внутреннему стандарту с исключением фона:

$$(A_{2260})_t = \frac{A_{2260} - A_{\text{фона}}}{A_{2926} - A_{\text{фона}}}.$$

При равных концентрациях реагентов использовали уравнение второго порядка в форме [12]:

$$\frac{C_0}{C} - 1 = C_0 kt,$$

где: C_0 и C – начальная и текущая концентрации изоцианатных групп, экв/л; k – константа скорости, л·моль⁻¹·с⁻¹; t – время.

Эта формула удобна при использовании оптических плотностей, снимаемых непосредственно со спектрометра. Она идентична формулам, обычно используемым для расчета реакций второго порядка при равных концентрациях реагентов [13]:

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$$

или

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt,$$

где: a – начальная концентрация реагирующей группы; x – текущая концентрация.

В отдельных случаях при большом избытке гидроксилсодержащего компонента использовали уравнение псевдопервого порядка, т. е. расчет проводили по уравнению первого порядка, игнорируя изменение концентрации находящихся в избытке гидроксильных групп:

$$\ln(C_0/C) = kt.$$

В зависимости от конкретной задачи использовали ту или другую формулу.

При равных концентрациях реагентов константы скорости находили как угловые коэффициенты прямолинейных участков зависимости $(\frac{C_0}{C} - 1) - t$, деленные на C_0 .

При избытке гидроксильных или изоцианатных групп ($b \neq a$) использовали уравнение второго порядка в виде:

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

где: b и a – исходные концентрации гидроксильных и/или изоцианатных групп, экв/л; x – количество прореагировавших групп за время t ; k – константа скорости, л·моль⁻¹·с⁻¹. Это уравнение в координатах

$\ln \frac{b-x}{a-x} - t$ является линейным с угловым коэффициентом $tg \alpha = (b-a)k$, откуда:

$$k = \frac{tg \alpha}{b-a}.$$

Для характеристики концентрации гидроксильных групп в массе олигомера наряду с содержанием в процентах мы использовали более наглядную величину – эквивалентную массу, которая представляет массу олигомера на один моль гидроксильных групп [8]. Эти величины связаны между собой соотношением: $M_{\text{экв}} = 1701/\%OH$.

Соответственно эквивалентный объем равен эквивалентной массе, деленной на плотность олигомера $d_{\text{ол}}: V_{\text{экв}} = M_{\text{экв}}/d_{\text{ол}}$.

Концентрацию гидроксильных групп в массе олигомера, экв/л, рассчитывали по формуле:

$$[OH] = \frac{\%OH \cdot d_{\text{ол}}}{1,701} = \frac{1000d_{\text{ол}}}{M_{\text{экв}}}.$$

В реакционной системе делали поправку на разбавление олигомера изоцианатом.

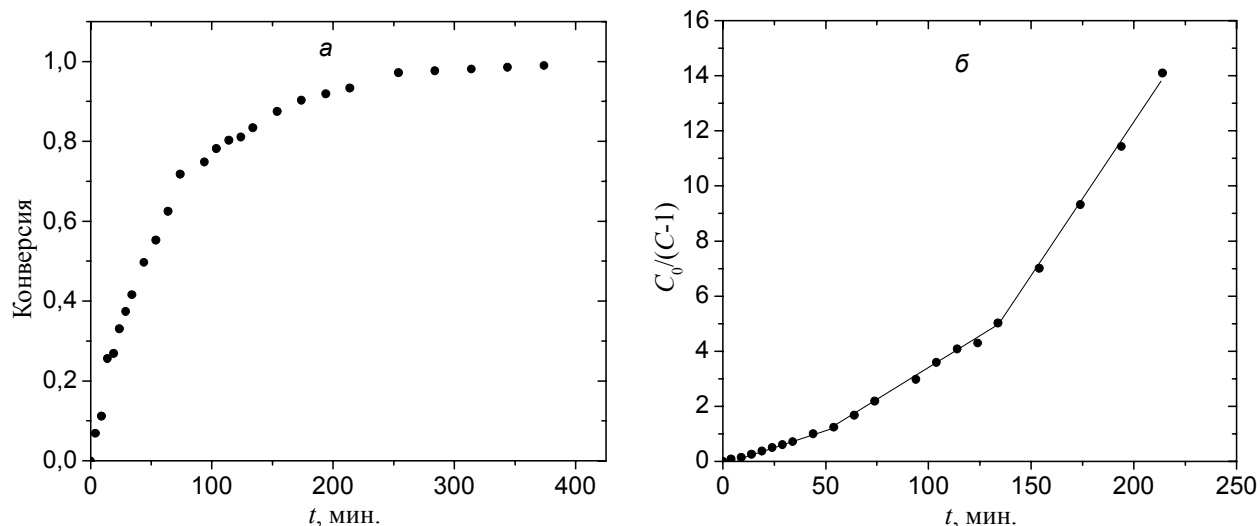


Рис. 1. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе метилового спирта. $[\text{NCO}] = 0,873$ экв/л

Таблица 2. Характеристика прямолинейных участков на зависимости в координатах уравнения второго порядка (рис. 1б)

времени, мин.	Диапазон		Угловой коэффициент $\text{tg}\alpha \cdot 10^4$	Константа скорости $k_0 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Начальная скорость V_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
	конверсий α	$[\text{OH}]$, экв/л			
0–54	0–0,552	0,873–0,390	3,83	4,385	3,34
54–134	0,552–0,834	0,390–0,145	7,73	19,800	3,01
134–214	0,834–0,934	0,145–0,058	18,8	130,000	2,73

Результаты исследования и их обсуждение.

Растворитель – метиловый спирт. На рис. 1 приведены зависимость конверсии изоцианатных (гидроксильных) групп и кривая второго порядка для олигоизопрена, полученного в растворе метилового спирта (образец 1).

На кривой конверсии (рис. 1а) нет выраженной немонотонности, но рис. 1б показывает, что на зависимости второго порядка можно четко выделить три прямолинейных участка с разным наклоном (табл. 2).

Как видно из табл. 2, по мере протекания реакции константы скорости изменяются ступенчато и очень значительно возрастают. Но скорость реакции при этом падает вследствие истощения реагирующих групп.

Растворитель – этиловый спирт. В образце 2, полученном в этиловом спирте (рис. 2), также есть прямолинейные участки с различным наклоном – всего четыре участка. Как и в предыдущем образце, наклон участков последовательно возрастает.

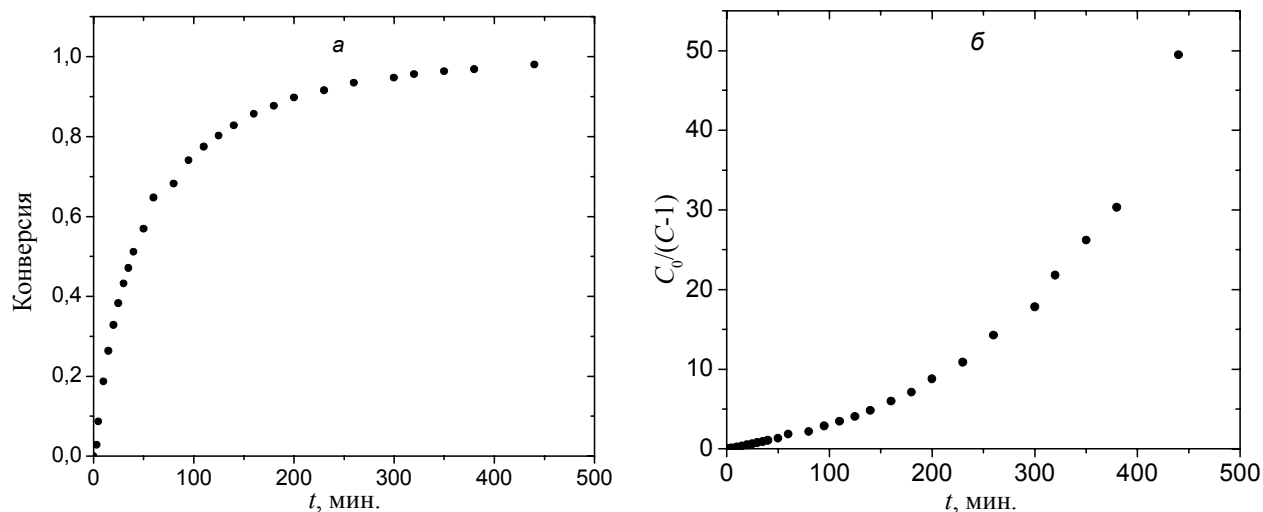


Рис. 2. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе этилового спирта. $[\text{NCO}] = 0,770$ экв/л

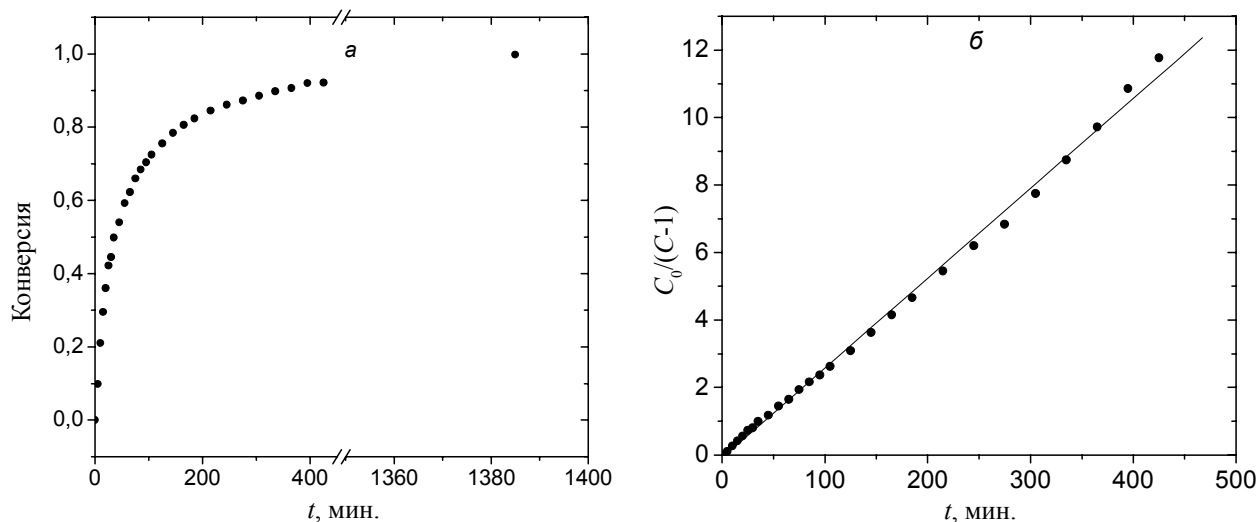


Рис. 3. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе пропилового спирта (образец 3). $[NCO] = 0,778$ экв/л

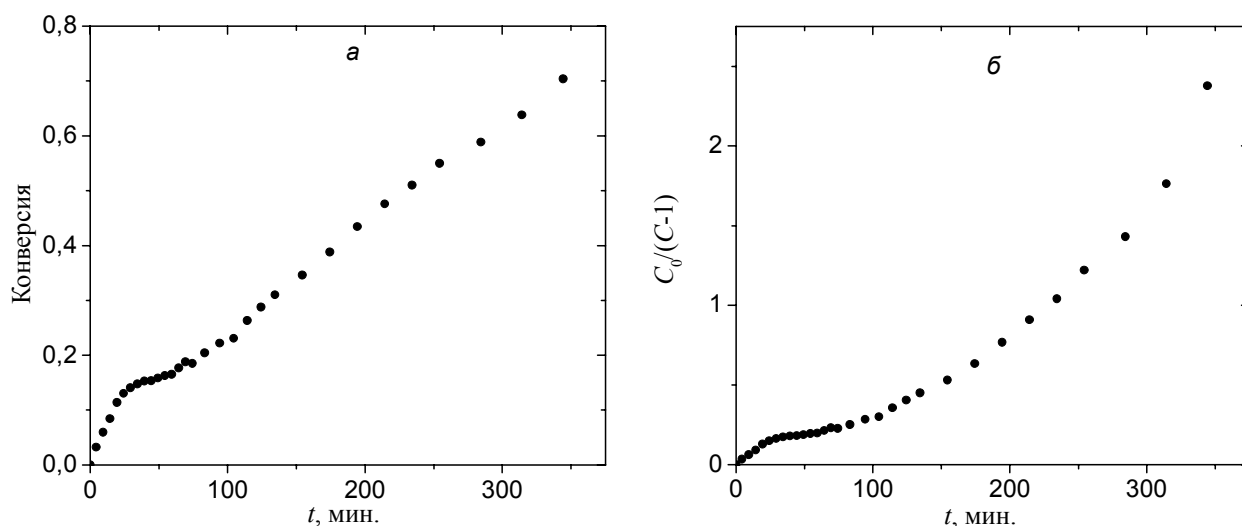


Рис. 4. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе изопропилового спирта (образец 4). $[NCO] = 0,717$ экв/л

Растворитель – пропиловый спирт. Результаты для олигоизопрена, полученного в растворе пропилового спирта, представлены на рис. 3.

Из рис. 3б видно, что данные в координатах уравнения второго порядка хорошо укладываются на прямую почти во всем диапазоне времени, однако разброс точек является не случайным: они отклоняются от прямой на отдельных участках в ту или другую сторону. Расширение оси абсцисс позволяет разграничить эти участки. Таких участков можно выделить три: 0–25 мин. (конверсия 0–0,422), 30–275 мин. (конверсия 0,445–0,872) и 275–425 мин. (конверсия 0,872–0,922). Отклонения после $\alpha=0,922$ во внимание не принимали вследствие большой погрешности в расчетах при низких концентрациях изоцианатных групп.

С целью выяснения воспроизводимости и надежности результатов измерения образца, полученного в пропиловом спирте, были проведены с использованием в

качестве полос сравнения, наряду с полосой 2926 см^{-1} , полосы 1380 см^{-1} (деформационное колебание С–Н, ножничное симметричное) и 844 см^{-1} (деформационное колебание С–Н маятниковое). Рассчитанные величины константы скорости второго порядка $k \cdot 10^4$ и начальные скорости РУО $V_0 \cdot 10^{-4}$ имеют значения 6,25; 5,86; 6,17 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; 3,69; 3,47 и 3,65 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Эти результаты показывают хорошую для кинетических измерений сходимость, что позволяет отвергнуть сомнения в искусственности наших построений на основе кинетических данных. Отдельные прямолинейные участки реально существуют и воспроизводятся, что свидетельствует в пользу реальных явлений, имеющих место в матрице жидкого каучука при протекании РУО.

Растворитель – изопропиловый спирт. Кинетика РУО при эквивалентных концентрациях гидроксильных и изоцианатных групп представлена на рис. 4.

Таблица 3. Кинетические параметры РУО. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопренов ОРД

№ образца	Концентрация [ОН], экв·л ⁻¹	Константа скорости $k_0 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$\beta = k_0 \cdot 10^4 / [\text{ОН}]$	Начальная скорость $V_0 \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	t_{90} , мин.
1	0,873	4,385	5,02	3,340	44
2	0,770	5,570	7,23	3,990	205
3	0,768	6,400	8,33	3,785	35
4	0,717	1,500	2,10	0,772	860

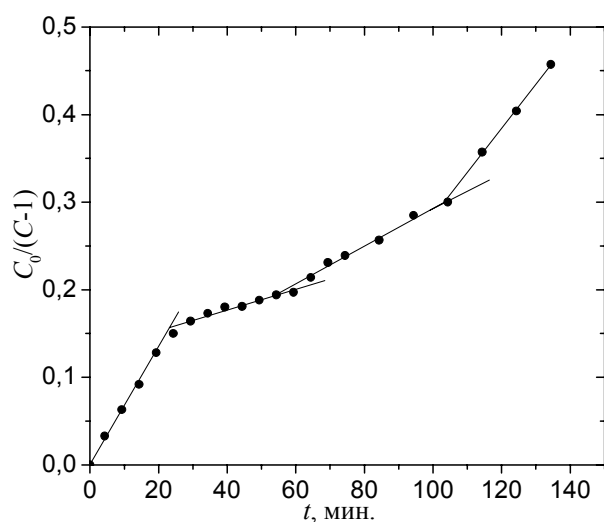


Рис. 5. Расширенный участок зависимости 0–140 мин. из рис. 4б

Расширенный участок зависимости 0–140 мин. из рис. 4б показан на рис. 5.

Из рис. 4б и 5 можно видеть, что кривая второго порядка для олигомера, полученного в изопропиловом спирте, имеет своеобразный характер. Быстрый рост кривой на протяжении первых 20–25 мин. ($\alpha=0,15$) сменяется резким замедлением. В диапазоне 20–100 мин. также можно выделить два участка. Через 100 мин. ордината снова возрастает. Этот ход в общих чертах повторяет кривая конверсии (рис. 4а), но здесь кривая при больших временах реакции изменяется линейно.

Кинетические параметры РУО приведены в табл. 3.

Полученные нами результаты свидетельствуют о значительном влиянии растворителя, в котором получен олигомер, на кинетические параметры РУО. Прежде всего, нужно отметить, что линейность в координатах уравнения второго порядка соблюдается в этих олигомерах до ограниченных конверсий: в метиловом – до 0,55, в этиловом – до 0,68, в пропиловом – до 0,91, в изопропиловом – до 0,15. Обычно прямолинейные зависимости в координатах второго порядка соблюдаются до конверсий 40–60 % [5, 14], а далее кривая загибается кверху (чаще) или книзу, хотя иногда зависимость остается прямолинейной до полной конверсии.

Отличительной особенностью графиков, получен-

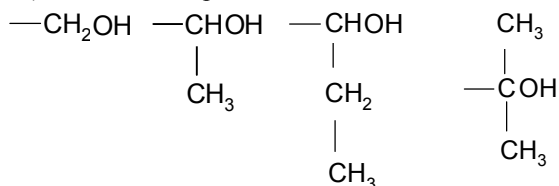
ных нами, является наличие прямолинейных участков и после отклонения зависимости от прямой, начинающейся из начала координат. Подобный ход зависимости можно найти на рисунках работ [5, 12, 14], причем, отклонения наблюдаются как выше первоначальной прямой, так и ниже ее.

Отклонения экспериментальных зависимостей от кривой второго порядка в реакциях РУО объясняют [1] двумя причинами: катализом РУО образующимся уретаном и ассоциацией гидроксильных групп в массе олигомера (или обоими). Относительно первого фактора имеются противоположные мнения: уретан катализирует РУО [7] или совсем не катализирует ее [8]. По-видимому [9], влияние уретана определяется его строением – наличием или отсутствием в его составе атома водорода. Увеличение констант скорости с повышением конверсии функциональных групп можно рассматривать как свидетельство в пользу катализа уретаном. Однако, наличие нескольких прямолинейных участков в широких интервалах времен и конверсий, для каждого из которых остается верным второй порядок, вероятнее всего, указывает на протекание реакции в ассоциатах гидроксильных групп разного типа. В массе гидроксилсодержащих олигодиенов существуют ассоциаты (кластеры) гидроксильных групп, аналогичные мицеллам [15] – межмолекулярные, внутримолекулярные и с двойными связями в цепи. Можно представить распределение гидроксильных групп в ассоциатах различного типа. При разбавлении олигомера растворителем или изменении температуры ассоциаты разрушаются и перестраиваются.

То же самое можно предположить и при протекании РУО. По-видимому, сначала образование уретановых групп происходит в ассоциатах какого-то определенного типа. По мере протекания реакции эти ассоциаты либо исчерпываются, либо перестраиваются в ассоциаты другой структуры, в которых реакция идет с более высокой или низкой скоростью, чем в исходном ассоциате. В эти же ассоциаты внедряются более полярные, чем матрица, образующиеся уретановые группы. Поэтому константы скорости растут с конверсией, хотя абсолютная скорость может падать вследствие расходования реагирующих групп.

Следует отметить, что после первоначального быстрого расходования изоцианатных (гидроксильных)

групп константы скорости могут как падать, так и повышаться. В метиловом спирте по мере протекания РУО константы скорости на каждом из участков растут (табл. 2), в пропиловом – изменяются незначительно, а в изопропиловом – резко падают. Это, возможно, обуславливается особенностями строения ассоциатов гидроксильных групп в олигомерах, полученных в различных спиртах. Часть концевых звеньев олигомеров содержат спиртовые фрагменты [16] разного строения. В простейшем случае (α -радикалы) они имеют строение:



метиловый этиловый пропиловый изопропиловый,

хотя во всех спиртах, кроме метилового, возможно образование и других радикалов (β и γ). Видно, что гидроксильные группы в фрагментах спиртов в зависимости от спирта содержат первичные, вторичные или третичные гидроксильные группы. Они экранированы алифатическими радикалами различной длины. В первом приближении естественно предположить, что в ассоциатах они будут вести себя по-разному – наиболее благоприятное строение для вхождения в ассоциат имеют гидроксильные группы олигомеров, полученных в метиловом спирте, затем в этиловом, пропиловом и изопропиловом. В метиловом спирте гидроксильные группы – первичные, способные к активным взаимодействиям, в этиловом и пропиловом – вторичные, а в изопропиловом – малоактивные третичные.

Сравнение констант скорости РУО в олигомерах, полученных в различных спиртах (табл. 3), показывает, что самая высокая константа наблюдается у олигомера, полученного в растворе пропилового спирта, затем этилового, метилового и, наконец, изопропилового. Поскольку константы скорости зависят от концентрации гидроксильных групп, необходимо отнести их к единице концентрации. Хотя концентрации гидроксильных групп в исследованных олигомерах достаточно близки, для надежной характеристики реакционной способности гидроксильных групп в исследованных олигомерах мы отнесли константы скорости к единице концентрации (величина β в

табл. 3), разделив их на соответствующие концентрации. Наши данные говорят только о том, что скорость РУО в разных олигомерах значительно отличается. Это значит, что олигомеры, полученные в различных спиртах, являются индивидуальными классами, несмотря на одинаковое строение их углеводородной цепочки. Основное влияние на реакционную способность гидроксильных групп оказывает их способность к ассоциации, на которую, в свою очередь, существенно влияет структура гидроксилсодержащего звена, вводимого тем или иным образом в олигомер спиртом, использованным в качестве растворителя.

В связи с неподчинением кинетической кривой второму порядку до полной конверсии о завершении реакции можно судить только из экспериментальных данных. Так как полная конверсия не всегда достижима и находится с большой погрешностью, для характеристики завершения РУО мы использовали время t_{90} , при котором реакция завершается на 90 %. Эти времена сильно различаются между собой (табл. 3). Если в метиловом и пропиловом спиртах реакция завершается на 90 % за 44 и 35 мин. соответственно, то для достижения этой конверсии в олигомере, полученном в изопропиловом спирте, требуется 860 мин. Такое большое расхождение свидетельствует, в первую очередь, о различных типах гидроксильных групп в составе каждого олигомера. По этой причине начальная скорость никоим образом не характеризует грунто-скорость РУО, а лишь ее начальную стадию.

Выводы. Исследована кинетика реакции уретанообразования между гидроксильными группами олигоизопренов ОРД, полученных в растворах спиртов C_1 - C_3 под действием пероксида водорода, и фенилизоцианатом. Найдено, что во всех спиртах кривая второго порядка соблюдается до ограниченных конверсий. Далее происходят отклонения в большую или меньшую сторону от первоначальной кривой, но с сохранением прямолинейных зависимостей. Константы скорости возрастают на заключительных участках реакции, но скорость может падать вследствие истощения реагирующих групп. Предполагается, что в реакции проявляется, в первую очередь, ассоциация гидроксильных групп в различного рода ассоциаты (кластеры, мицеллы), в которых гидроксильные группы имеют разную реакционную способность. Отличия в значениях констант скорости различных олигомеров определяются не только исходной концентрацией гидроксильных групп в них, но и строением концевых групп олигомеров, вводимых спиртами.

Литература

1. *Saunders J.H., Frisch K.C.* Polyurethanes. Chemistry and Technology. Part I. Chemistry. – John Wiley & Sons; Interscience Publishers. 1962. – Chapter IV. Kinetics and catalysis of the isocyanate reactions. – P. 129-217.
2. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* // Хім. пром. України. – 2011. - № 3. – С. 65-79.
3. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А.* // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 171-177.
4. *Descheres I., Pham Q.T.* // Makromol. Chem. – 1986. – **187**, No. 8. – P. 1963-1976.
5. *Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батулин С.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 4. – С. 858-863.
6. *Бойко В.П., Остапюк С.М., Грищенко В.К.* // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 1. – С. 71-75.
7. *Reegen S.L., Frisch K.C.* // J. Polym. Sci. Part A-1. – 1966. – **4**, No. 9. – P. 2321-2322.
8. *Григорьева В.А., Комратова В.В., Бехли Л.С., Батулин С.М., Тигер Р.П., Энтелис С.Г.* // Кинетика и катализ. – 1972. – **13**, № 3. – С. 653-659.
9. *Caraculacu A.A., Agherghine I., Baron P., Timpu D.* // Rev. Roumaine Chim. – 1996. – **41**, No. 9-10. – P. 725-731.
10. *Грищенко В.К., Спиринов Ю.Л.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1969. – **11**, № 5. – С. 980-988.
11. *Burel F., Feldman A., Bunel C.* // Polymer. – 2005. – **46**, No. 1. – P. 15-25.
12. *Takahashi M.F.K., Diniz M.F., Polito W.L.* Polymerization Kinetics of Polyurethane by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. – 1998. – Abstracts, VIII Intern. Macromol. Coll. - Sept. 7th-10th. – 1998. – P. 75-76.
13. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
14. *Mashlyakovskiy L., Zaiviy V., Simeone G., Tonelli C.* // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. – 1999. – **37**, No. 5. – P. 557-570.
15. *Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Лодыгина В.П.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 2. – С. 131-134.
16. *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.

Поступила в редакцию 23 октября 2012 г.

Реакційна здатність гідроксильних груп в олигоізопренах, отриманих радикальною полімеризацією в розчинах спиртів C₁-C₃, ініційованою пероксидом водню

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, А.Б. Грузевич, Г.А. Козлова, С.М. Остапюк

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії вивчена реакція уретаноутворення між фенілізоціанатом і гідроксильними олігодієнами, отриманими в розчинах спиртів C₁-C₃ радикальною полімеризацією під дією пероксиду водню. Виявлена ступінчаста зміна швидкості реакції в процесі її перебігу, яка пояснена структурними змінами в матриці олігомеру.

Ключові слова: олигоізопрени, пероксид водню, гідроксильні групи, реакція уретаноутворення, кінетика.

The reactivity of hydroxyl groups in oligoisoprenes obtained by radical polymerization in the C₁-C₃ alcohol solutions initiated with hydrogen peroxide

V.P. Boiko, V.K. Grishchenko, A.B. Gruzevich, G.A. Kozlova, S.M. Ostapuyuk

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The urethane formation reaction between phenylisocyanate and hydroxyl-containing oligoisoprenes obtained by radical polymerization in the C₁-C₃ alcohol solutions initiated with hydrogen peroxide has been studied by Fourier transformation IR-spectroscopy. A stepwise change of the reaction rate was discovered during its course, which was explained by structural changing in the oligomer matrix.

Key words: oligoisoprenes, hydrogen peroxide, hydroxyl groups, urethane formation, kinetics.