

УДК 541.64:543.422

## Исследование кинетики реакции уретанообразования некоторых промышленных олигодиенов с концевыми гидроксильными группами

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 рядом гидроксилсодержащих олигодиенов, выпускаемых в промышленном масштабе. Определены константы скорости и обсуждены кинетические особенности реакции. Показано, что реакция протекает поэтапно, подчиняясь кинетике второго порядка на каждом этапе. В переходных областях между этапами наблюдаются аномалии, вызванные изменением состава и ассоциации функциональных групп в кластерах, в которых протекает реакция.*

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

Олигодиены с концевыми гидроксильными группами [1–3] (жидкие каучуки (ГОД), английский акроним НТРВ) имеют широкую область применения. Чаще всего они используются для получения полиуретанов путем отверждения ди(поли)изоцианатами. Получение материалов с оптимальными свойствами на основе ГОД требует знания реакционной способности гидроксильных групп. Реакция уретанообразования (РУО) является сложной реакцией, зависящей от многих факторов [4]. Несмотря на более чем полувековую историю изучения РУО, многие вопросы остаются неясными и требуют дополнительного изучения.

Ранее [5–7] нами было показано, что олигоизопрены с концевыми гидроксильными группами, полученные в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ОРД), в модельной реакции с фенилизоцианатом (ФИЦ) реагируют ступенчато, с разными константами скорости, подчиняясь на каждой ступени уравнению второго порядка. На границах отдельных

ступеней обнаруживаются аномальные области, в которых конверсия изоцианатных (гидроксильных) групп скачкообразно ускоряется или замедляется и даже может уменьшаться по ходу реакции.

Представляет интерес выяснить, насколько общим является такое аномальное поведение и наблюдается ли оно в олигодиенах типа ОРД других производителей, а также в ГОД, полученных иными способами.

**Экспериментальная часть.** Проведение РУО и расчет кинетических параметров описаны в работе [5]. Реакция изучалась при эквивалентном отношении изоцианатных и гидроксильных групп в массе при комнатной температуре в отсутствие катализатора. Характеристика использованных в работе олигомеров, большинство из которых являются промышленными продуктами, приведена в табл. 1.

**Результаты исследования и их обсуждение.**

**Олигоизопрен ОРД, полученный в ацетоне.** Кинетические зависимости РУО для образца ОРД,

Таблица 1. Гидроксилсодержащие олигодиены ГОД, использованные в реакции с фенилизоцианатом

Олигодиен	Способ получения	Мономер	Инициатор	Растворитель	Содежание ГГ, % мас.	Эквивалентная масса	Ссылка
ОРД	Радикальная полимериз.	Изопрен	ПВ*	ацетон	1,81	940	[8]
Poly bd R20LM		Бутадиен		ИПС	2,875	592	[9]
Poly bd R45HT				ИПС	1,65	1030	
СКД-ГТР		Анионная полимериз.	Бутадиен + изопрен	АЦП**	ацетон	1,01	1680
Krasol LBH	RLi <sub>2</sub>				1,06	1605	[10]
ПДИ-1	Li + AlAlk <sub>3</sub>			гексан, толуол	0,74	2300	[1], с. 52

\*ПВ – пероксид водорода; \*\*АЦП – 4,4'-азо-бис-(4-цианпентанол).

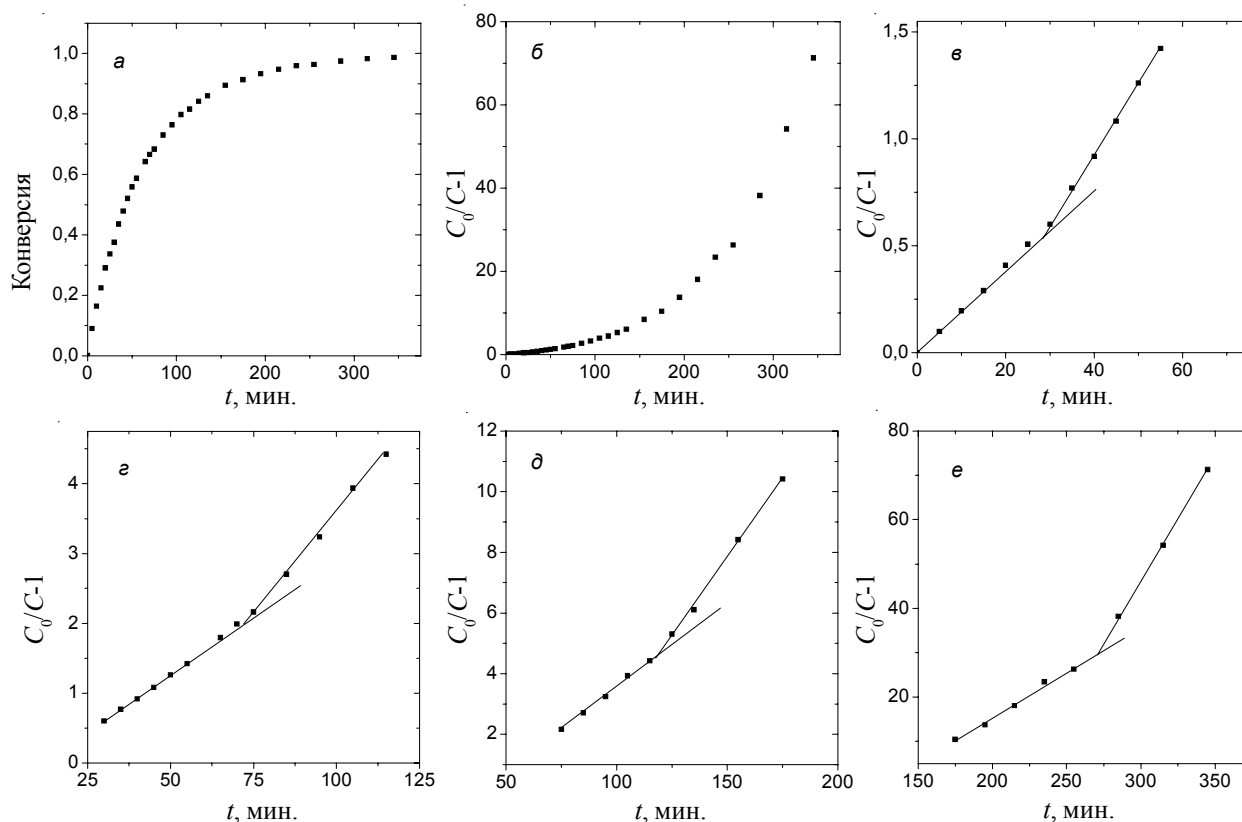


Рис. 1. Кинетические зависимости для олигоизопрена ОРД, полученного в растворе ацетона: конверсия – время (а); в координатах уравнения второго порядка (б); отдельные участки кинетической зависимости (в–е)

полученного в ацетоне, приведены на рис. 1.

На кривой конверсии (рис. 1а) нет заметных нерегулярностей, однако на кривой второго порядка (рис. 1б) в области 235–285 мин. такая нерегулярность обнаруживается. Ступенчатое протекание реакции хорошо видно из рис. 1 в–е. Отдельные участки содержат, как правило, более 3 точек и укладываются на прямые с коэффициентами корреляции  $r \geq 0,995$ , а в большинстве случаев  $r \geq 0,999$ . Таким образом, правомерность такого представления кинетических данных не вызывает сомнений.

Результаты разбивки кинетической зависимости на отдельные участки представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что на зависимости второго порядка можно выделить 6 участков, на которых

скачкообразно меняются углы наклона прямых.

**Олигобутадиен Poly-bd R20LM, полученный в изопропиловом спирте.** Результаты РВО приведены на рис. 2. На кривых конверсии и в координатах уравнения второго порядка не обнаружены существенные нерегулярности, однако зависимости нельзя аппроксимировать одной кривой во всем диапазоне времени.

**Олигобутадиен Poly-bd R45HT, полученный в изопропиловом спирте.** Результаты РВО приведены на рис. 3.

В этом олигомере кривая в координатах уравнения второго порядка тоже плавная, лишь в области 80–100 мин. заметны незначительные отклонения. Однако представление этого интервала в расширенном масштабе показывает явное отличие кривых до и

Таблица 2. Кинетические параметры отдельных участков зависимости в координатах уравнения второго порядка для олигоизопрена, полученного в растворе ацетона

Время, мин.	Конверсия	Концентрация, экв/л	Угловой коэффициент · 60	$k \cdot 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$V_0 \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
0–30	0–0,375	0,8265–0,516	0,02022	4,08	2,78
30–75	0,375–0,684	0,516–0,261	0,03485	11,2	2,99
75–115	0,684–0,816	0,261–0,152	0,05748	36,7	2,50
115–175	0,816–0,912	0,152–0,072	0,1016	111	2,57
175–255	0,912–0,959	0,072–0,034	0,20694	479	2,48
255–315	0,963–0,982	0,034–0,010	0,46576	2280	2,64
375	0,988	0,457	–		

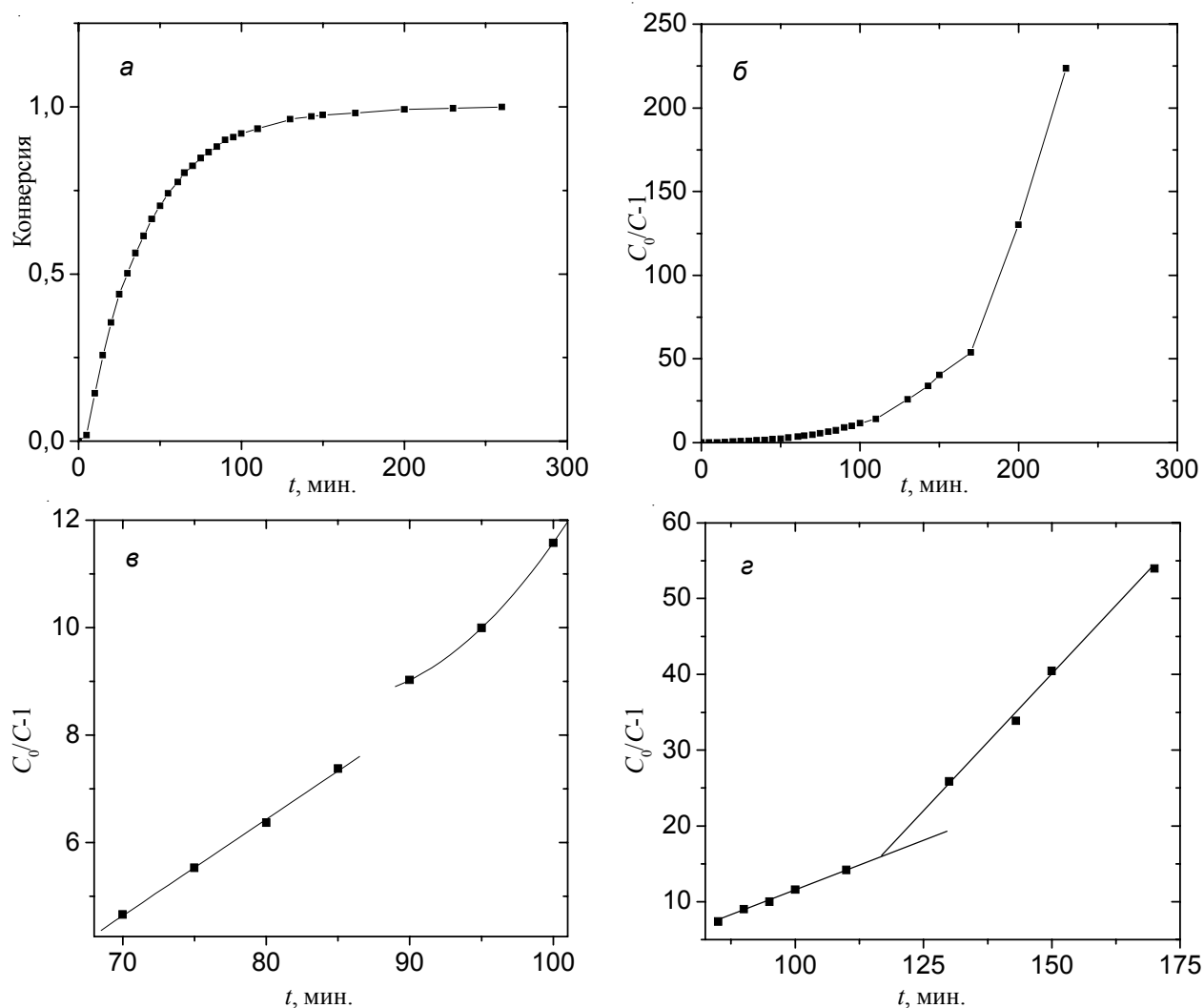


Рис. 2. Кинетические зависимости для олигоизопрена Poly bd R20LM, полученного в растворе ИПС: конверсия – время (а); в координатах уравнения второго порядка (б); отдельные участки кинетической зависимости (в, з)

после нерегулярности (рис. 3б).

Начальную скорость получали параболической

экстраполяцией экспериментальных данных к  $t=0$ , так как начальный участок зависимости в координатах

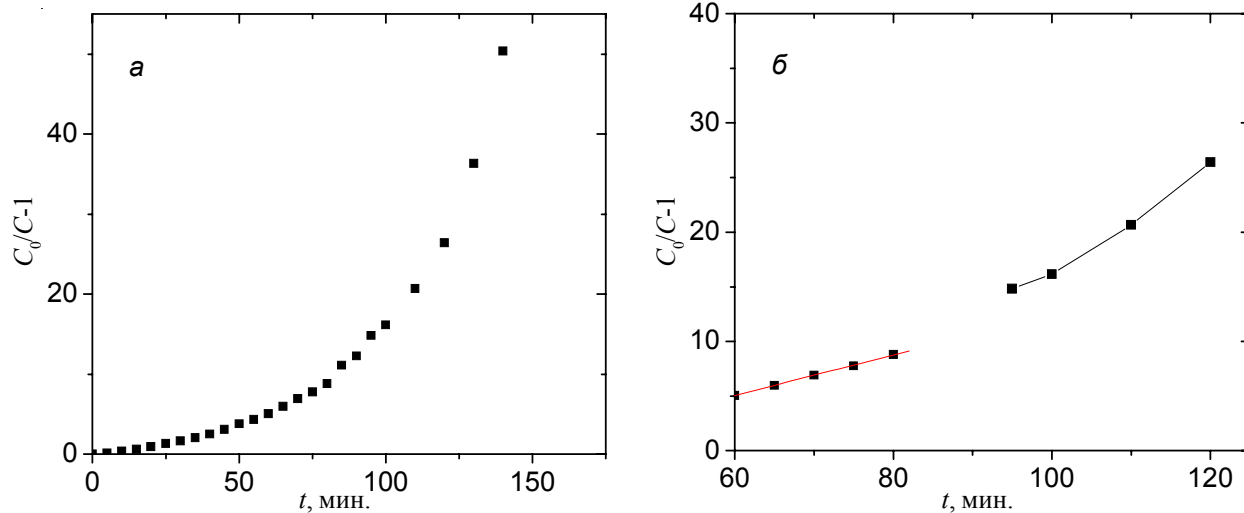


Рис. 3. Кинетические зависимости для олигоизопрена Poly bd R45HT, полученного в растворе ИПС: в координатах уравнения второго порядка (а); участок кинетической кривой в области 80–95 мин. (б)

Таблица 3. Кинетические параметры отдельных участков зависимости в координатах уравнения второго порядка для олигобутадиена R45HT, полученного в растворе ИПС

Время, мин,	Конверсия	Концентрация экв/л	Угловой коэффициент 60	$k \cdot 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$V_0 \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
15–40	0,375–0,714	0,510–0,234	0,07487	4,08	1,06
40–60	0,714–0,813	0,234–0,0,152	0,12779	11,2	0,613
60–80	0,813–0,898	0,152–0,083	0,18569	36,7	0,848
80–100 нерегулярность	0,898–0,942	0,083–0,048	–	–	–
240	1	0	–	–	–
375	0,988	0,457	–	–	–

второго порядка оказался криволинейным. Однако на самой кривой выявлены три четких прямолинейных участка ( $r \geq 0,999$ ) в интервалах 15–40, 40–60 и 60–80 мин. с угловыми коэффициентами, относящимися между собой как 1,0:1,7:2,5.

**Олигобутадиен СКД-ГТР.** Этот продукт, полученный с азоинициатором, малоактивным в реакциях передачи цепи, имеет одинаковые звенья с первичными гидроксильными группами на концах цепи. Благодаря этому у него высокая степень бифункциональности (приближается к 2) и узкое распределение по типам функциональности (РТФ). Интересно посмотреть, как эти параметры отражаются на его кинетическом поведении в РУО.

На рис. 4а на кривой второго порядка хорошо видна нерегулярность в области 56–76 мин. В увеличенном масштабе (рис. 4б) ясно видно, что до и после нерегулярности экспериментальная зависимость ложится на разные кривые (с выходом на прямые). Прямолинейные участки находятся в области 0–31, 41–56 и 81–111 мин.

Далее рассмотрим два продукта анионной полимеризации.

**Блоксополимер бутадиена и изопрена ПДИ-1.** Этот продукт содержит вторичные гидроксильные

группы и имеет сравнительно с другими рассмотренными олигомерами более высокую молекулярную массу. Кинетическая кривая РУО приведена на рис. 5.

Кривая весьма нерегулярна в широкой области 30–250 мин. (конверсия 0,499–0,617). Однако на начальном участке прямая до конверсии 0,499 имеет коэффициент корреляции 0,999. Найденная из него константа начальной скорости равна  $7,48 \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и превышает среднее значение для олигомеров, полученных радикальной полимеризацией, на 70 %.

**Олигобутадиен Krasol-LBH.** Этот олигомер анионной полимеризации, подобно радикальному продукту СКД-ГТР, имеет высокую бифункциональность по гидроксильным группам и узкое РТФ. Отличие между ними заключается в микроструктуре. Krasol-LBH содержит 60–70 % винильных звеньев, а СКД-ГТР – 20–25 %. Кроме того, гидроксильные группы в СКД-ГТР первичные, а в Krasol-LBH – вторичные. Графики кинетических зависимостей Krasol-LBH приведены на рис. 6.

Из рис. 6а, б видно, что обе кривые довольно плавные, хотя заметен ряд нерегулярностей, прерываемых короткими прямолинейными участками. Наиболее выраженный участок в области 100–105 мин. изображен на рис. 6в. Если до разрыва функция меняется линейно, то есть удовлетворяет второму порядку, то

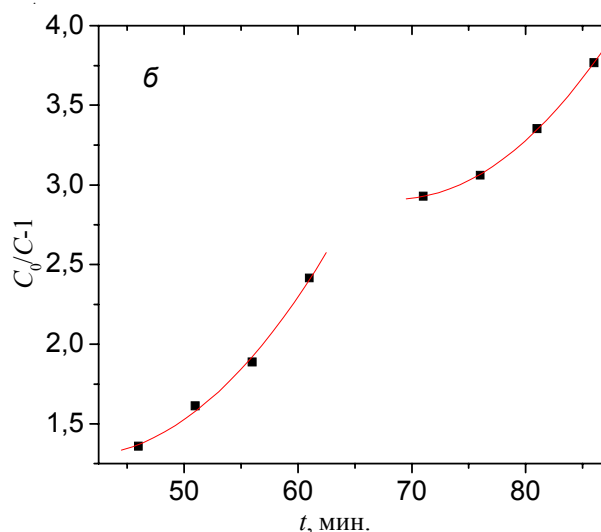
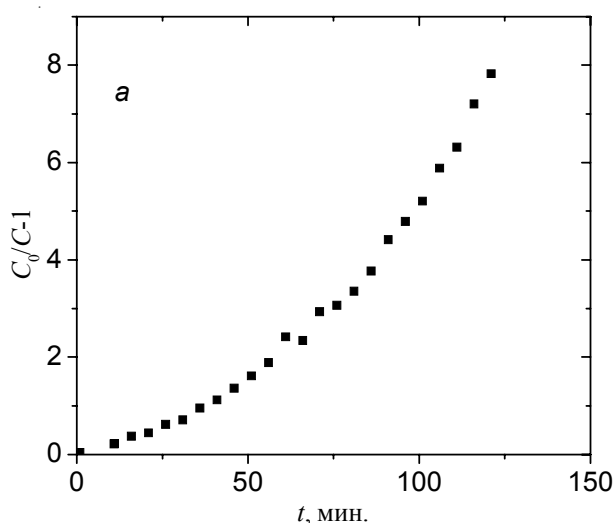


Рис. 4. Кинетические зависимости для олигобутадиена СКД-ГТР, полученного в растворе ацетона: в координатах уравнения второго порядка (а); график в области нерегулярности (б)

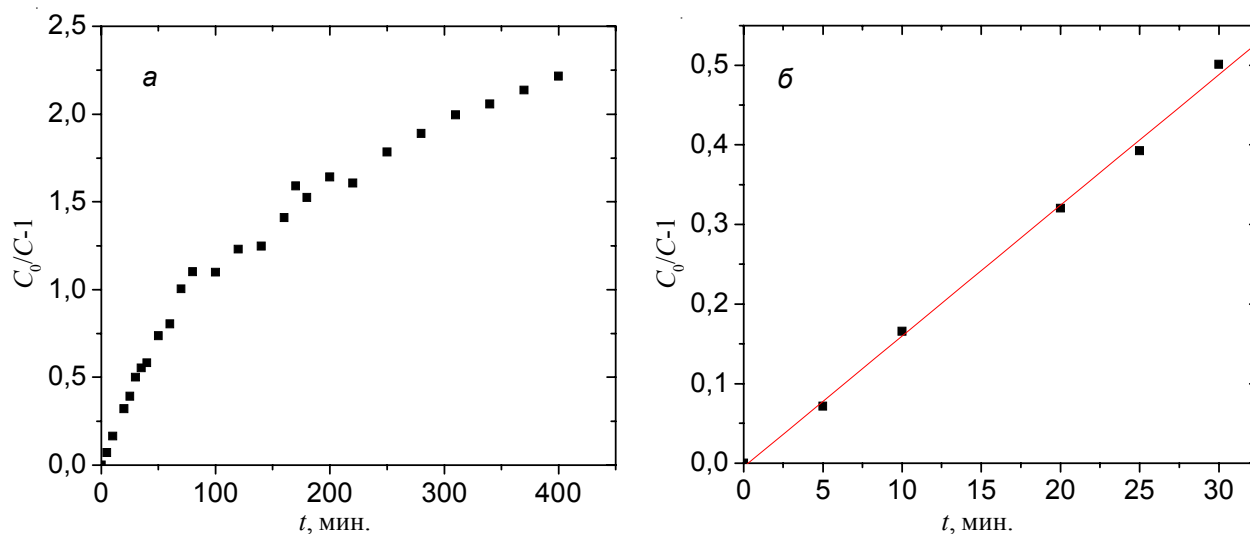


Рис. 5. Кинетические зависимости для анионного продукта ПДИ-1: кинетическая кривая в координатах уравнения второго порядка (а); начальный участок кинетической кривой (б)

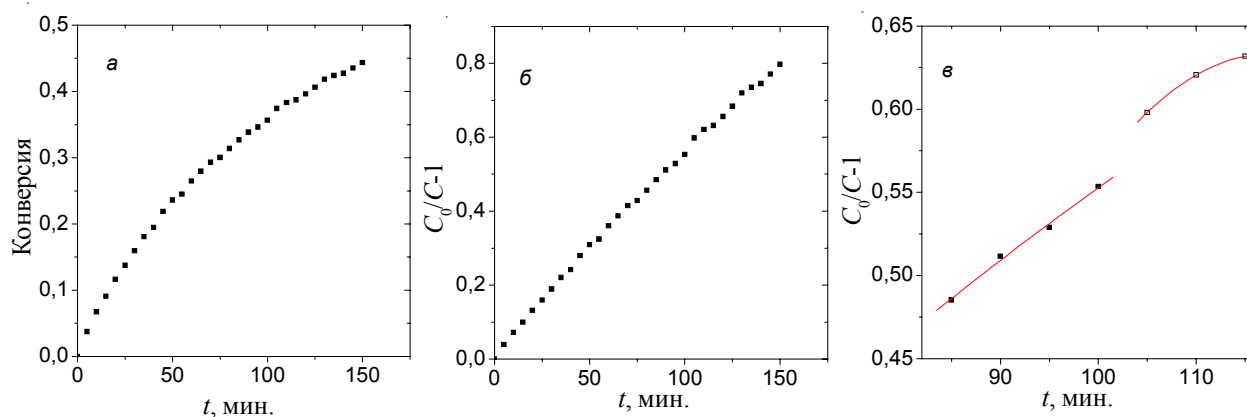


Рис. 6. Кинетические зависимости для олигобутадиена Krasol-LBH: конверсия – время (а); в координатах уравнения второго порядка (б) и график в области нерегулярности при 100–105 мин. (в)

после разрыва она меняется по кривой (с дальнейшим выходом на линейный участок).

Полученные нами результаты показывают, что специфические особенности РУО наблюдаются во всех исследованных олигодиенах (табл. 4).

На кривой олигоизопрена, полученного в растворе ацетона, в реакции с ФИЦ можно выделить 6 прямолинейных участков, угловые коэффициенты которых последовательно возрастают (табл. 1). Соответственно изменяются значения константы скорости второго порядка – ее величина возрастает в 560 раз. Однако скорости находятся в довольно узком интервале 2,48–2,99 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> вследствие быстрого уменьшения во времени концентраций реагентов.

Олигоизопрен, полученный в ацетоне, имеет концевые гидроксильные группы в звеньях 1,4-*транс*, 1,4-*цис* и 1,2 (винильных) и 3,4. Так как эти гидроксильные группы не дифференцируются методом ИК-спектроскопии [11], появление участков с возрастающим наклоном объясняется тем, что этот олигомер имеет и

другие, помимо гидроксильных, концевые группы, в том числе и кислородсодержащие [12], способные к образованию водородных связей с гидроксильными группами. Нельзя исключить их включения в состав кластеров, образованных в неполярной матрице гидроксильными группами [13]. Изменение состава или степени ассоциации в кластерах и вызывает изменение реакционной способности гидроксильных групп.

Олигобутадиены Poly bd также получают в изо-пропиловом спирте, но при температурах порядка 120 °С. Образцы отличаются рядом свойств: содержанием гидроксильных групп, молекулярной (эквивалентной) массой, функциональностью, вязкостью и т.д. [9]. Олигобутадиен Poly-bd R20LM показывает нерегулярность в области 85–90 мин. (конверсия 0,881–0,900). Разрыв непрерывности показан на рис. 2в. Резкое изменение наклона прямолинейных отрезков между 110 и 130 мин. (конверсия 0,934–0,963) показано на рис. 2г. Хотя нерегулярности обнаруживаются при высоких конверсиях, первый излом наблюдается через 30 мин., что отвечает

Таблица 4. Кинетические параметры реакции уретанообразования гидроксилсодержащих олигодиенов

Олигодиен	Начальная константа скорости ( $k \cdot 10^4$ ), л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Начальная скорость ( $V_0 \cdot 10^4$ ), моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Конверсия отклонения от начальной прямой	Время достижения 90 %-ной конверсии, мин.
ОРД (ацетон)	4,08	2,78	0,290	163
Poly-bd R20LM	4,49	7,76	кривая	90
Poly-bd R45HT	4,11	2,68	кривая	80
СКД-ГТР	4,30	3,37	0,415	130
Krasol LBH	1,88	0,529	кривая	не достигнуто
ПДИ-1	7,48	1,00	0,499	после 1390

конверсии 0,502. Следует указать, что начальный участок зависимости второго порядка является криволинейным, поэтому начальную скорость находили параболической аппроксимацией экспериментальной зависимости второго порядка к нулевому времени. Таким образом, и в этом образце при кажущейся плавности изображенных в большом масштабе кривых обнаруживаются нерегулярности.

Более высокомолекулярный образец олигобутадиена Poly-bd R45HT имеет нерегулярность при конверсии 0,90–0,94, но первый излом, свидетельствующий об изменении характера реакции, находится при конверсии 0,714. Константы скорости в обоих образцах довольно близки, но начальная скорость в низкомолекулярном образце почти в 3 раза выше вследствие более высокой концентрации гидроксильных групп.

Олигобутадиен СКД-ГТР радикальной полимеризации имеет константу скорости на начальном участке близкую к таковой в олигомерах, полученных с пероксидом водорода. Очевидно, первичные гидроксильные группы в нем близки по реакционной способности к гидроксильным группам в олигомерах ОРД и Poly bd вследствие близкой структуры насыщенных концевых фрагментов. Так же, как и в этих олигомерах, гидроксильные группы СКД-ГТР образуют кластеры в гидрофобной матрице. Так как все гидроксильные группы в нем одинаковы, наличие скачков и нерегулярностей может свидетельствовать в пользу образования смешанных ассоциатов с уретановыми группами или влияния двойных связей цепи на стабильность ассоциатов [14].

Рассмотрим продукты анионной полимеризации диенов. Олигобутадиен Krasol LBH имеет весьма совершенную структуру и вторичные гидроксильные группы с одинаковой реакционной способностью. Хотя кинетические кривые для него имеют более гладкий характер, чем у радикальных продуктов, нерегулярности также имеют место. В отличие от продуктов радикальной полимеризации, константа скорости РУО в 2 с лишним раза ниже, что объясняется наличием в нем вторичных гидроксильных групп.

Другой олигомер анионной полимеризации ПДИ-1 также содержит вторичные гидроксильные группы. Однако начальная константа скорости РУО в этом

олигомере значительно выше, чем в олигомерах радикальной полимеризации (табл. 4). Первоначальный участок зависимости второго порядка проявляется четко; отклонение от прямой происходит при конверсии 0,499. Такое высокое содержание активных гидроксильных групп не удается объяснить известными факторами. Выяснение природы этого явления нуждается в специальном исследовании.

Константы скорости второго порядка для олигомеров, полученных радикальной полимеризацией, как с азоинициатором, так и с пероксидом водорода, как видно из приведенных в табл. 4 данных, находятся в пределах  $(4,0–4,5) \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и довольно близки между собой. Вторичные гидроксильные группы гораздо менее реакционноспособны в продукте анионной полимеризации Krasol LBH, а в продукте ПДИ-1 неожиданно более реакционноспособны, несмотря на то, что они тоже вторичные. Однако длительность отверждения каучуков радикальной полимеризации гораздо меньше, чем каучуков анионной полимеризации, что и следовало ожидать для вторичных гидроксильных групп.

Отметим следующее обстоятельство: длительность РУО не зависит от начальной скорости, так как изменения в реакционной способности гидроксильных групп в процессе реакции не позволяют прогнозировать время завершения реакции. Конечно, олигомеры с первичными гидроксильными группами будут реагировать быстрее олигомеров, которые имеют вторичные группы. Но в общем случае требуется получение экспериментальных кривых в полном диапазоне конверсий. Скорость РУО в массе также определяется концентрацией гидроксильных групп, что хорошо отражается эквивалентной массой, то есть массой олигомера, приходящейся на одну гидроксильную группу. Поэтому априори можно сказать, что низкомолекулярные ГОД будут реагировать в массе быстрее высокомолекулярных.

#### Выводы.

Промышленные гидроксилсодержащие олигомеры, полученные как радикальной, так и анионной полимеризацией, содержащие либо первичные, либо вторичные гидроксильные группы, реагируют с фенолизоцианатом ступенчато, со значительным

изменением константы скорости. На каждой ступени реакция уретанообразования подчиняется уравнению второго порядка. В промежуточных между ступенями областях часто наблюдаются нерегулярности, когда конверсия изоцианатных групп скачкообразно ускоряется или замедляется, иногда с понижением конверсии.

Полученные результаты объясняются перестрой-

кой кластеров гидроксильных групп, формирующихся в неполярной матрице олигомеров. По мере протекания реакции кластеры исчезают или перестраиваются, возможно, включая уретановые группы. Изменение характера ассоциации гидроксильных групп в кластерах и изменение диэлектрической проницаемости в них оказывают решающее влияние на кинетику реакции.

## Литература

1. *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л. и др.* // Жидкие углеводородные каучуки/ – М.: Химия, 1983. – 200 с.
2. *Willoughby V.G.* Liquid rubbers. In Development Block Copolymers. – L.-N.Y., 1985. – P. 239-292.
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. *Бойко В.П., Остапюк С.М., Грищенко В.К.* // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 1. – С. 71-75.
6. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А., Остапюк С.М.* // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 2. – С. 144-150.
7. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Остапюк С.М., Козлова Г.А., Грузевич А.Б.* // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 3. – С. 272-277.
8. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* // Хім. пром. України. 2011. – № 3. – С. 65-79.
9. Product bulletin Poly bd<sup>®</sup> resins. Hydroxyl terminated pilybutadiene resins and derivatives. – Atofina, July 2002; www.sartomer.com.
10. Жидкие полибутадиены Krasol и их использование в полиуретанах. Руководство для заказчиков. – КАУСУК a.s., Кралупы над Влтавой, 2006.
11. *Burel F., Feldman A., Bunel C.* // Polymer. – 2005. – **46**, No. 1. – P. 15-25.
12. *Свистова Е.И., Дмитриева Т.С., Бойко В.П., Грищенко В.К., Валуев В.И.* // Укр. хим. журн. – 1989. – **55**, № 7. – С. 763-767.
13. *Caraculacu A.A., Coseri S.* // Prog. Polym. Sci. – 2001. – **26**, No. 5. – P. 799-851.
14. *Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Стовбун Е.В., Бадашина Э.Р.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 4. – С. 608-615.

Поступила в редакцию 30 сентября 2014 г.

## Дослідження кінетики реакції уретаноутворення деяких промислових олігодієнов з кінцевими гідроксильними групами

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

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

*Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії вивчена реакція уретаноутворення між фенілізоціанатом і рядом гідроксильмісних олігодієнів, які випускаються в промисловому масштабі. Визначені константи швидкості реакції та обговорені кінетичні особливості реакції. Показано, що ця реакція відбувається поетапно, підпорядковуючись кінетиці другого порядку на кожному етапі. У перехідних областях між етапами спостерігаються аномалії, викликані зміною складу й асоціації функціональних груп у кластерах, в яких відбувається реакція.*

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

## Investigation of the kinetics of the urethane formation reaction of some industrial oligodienes with terminal hydroxyl groups

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

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48 Kharkivske shose, Kiev, 02160, Ukraine

*The reaction of urethane formation between phenylisocyanate and a number of hydroxyl-containing oligodienes, manufactured in an industrial scale, has been studied by the method of Fourier transformation IR-spectroscopy. The rate constants were determined and the kinetic features of the reaction were discussed. It is shown that this reaction proceeds stage-by-stage, following kinetics of the second order on every stage. There observed anomalies between the stage areas caused the change of composition and association of functional groups in clusters, in which the reaction takes place.*

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