

УДК 541.64:543.422

Исследование кинетики реакции уретанообразования олигоизопренов радикальной полимеризации, инициированной пероксидом водорода в растворах бутиловых спиртов

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

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

Методом Фурье ИК-спектроскопии изучена реакция уретанообразования фенилизоцианата и гидроксилсодержащих олигодиенов ОРД, полученных в растворах бутиловых спиртов под действием пероксида водорода. Определены константы скорости реакции и обсуждены возможные причины разной реакционной способности гидроксильных групп в олигомерах.

Ключевые слова: уретанообразование, константы скорости, олигодиены, фенилизоцианат, гидроксильные группы.

Реакционная способность гидроксильных групп в олигомерах важна как с теоретической точки зрения, так и в технологическом плане для выбора оптимальных условий отверждения [1]. Эта информация наиболее востребована в реакции уретанообразования (РУО), так как в основном гидроксилсодержащие олигомеры используются при получении полиуретанов. В данной работе приводятся результаты реакционной способности гидроксильных групп олигодиенов радикальной полимеризации, полученных в растворах бутиловых спиртов под действием пероксида водорода (ОРД).

Исследованию РУО, особенно в олигоэфирах, посвящено огромное количество работ, тем не менее, вследствие сложности этой реакции многие вопросы остаются спорными или невыясненными. Еще более неясная ситуация имеет место при исследовании гидроксилсодержащих олигодиенов. Особенно это касается олигодиенов ОРД, полученных радикальной полимеризацией в присутствии пероксида водорода. Вследствие сложного механизма инициирования, протекания побочных реакций, основной из которых является реакция передачи цепи, эти олигомеры имеют повышенную функциональность по гидроксильным

группам и содержат несколько типов неэквивалентных гидроксильных групп [2]. Исследование реакционной способности гидроксильных групп в олигоизопрене, полученном в растворах спиртов C_1-C_3 [3], показало, что каждый олигомер в кинетическом плане проявляет индивидуальное поведение в реакции уретанообразования. В данной работе аналогичное исследование проводили с олигоизопренами, полученными в растворах изомерных бутиловых спиртов.

Экспериментальная часть.

Синтез олигомеров и расчет кинетических параметров описаны в работе [4]. Характеристика исследованных олигомеров приведена в табл. 1.

Расчет реакционной смеси на примере одного из олигомеров приведен в табл. 2.

Результаты исследования и их обсуждение.

Зависимости РУО при эквимольном отношении функциональных групп для образца 1 приведены на рис. 1.

На кривой конверсии (рис. 1а) заметна нерегулярность в области 37–42 мин – за 5 мин. конверсия скачком возрастает на 12 %. При расширении шкалы времени из кривой второго порядка (рис. 2) эта нерегулярность также обнаруживается.

Таблица 1. Характеристика олигоизопренов, полученных в растворах бутиловых спиртов

№	Спирт-растворитель	Содержание ОН-групп, %	Эквивалентная масса	Концентрация в массе [ОН], экв/л
1	<i>n</i> -Бутиловый	2,84	590	1,503
2	<i>изо</i> -Бутиловый	3,80	448	2,010
3	<i>втор</i> -Бутиловый	3,59	474	1,899
4	<i>трет</i> -Бутиловый	1,69	1006	0,894

Таблица 2. Расчетные параметры РУО между олигоизопреном и ФИЦ. Олигомер получен в растворе *n*-бутилового спирта

Свойства и расчетные параметры	Олигомер	Изоцианат
	ГОИ- <i>n</i> -Бут	ФИЦ
Содержание функц. групп, %	2,84	35,67
Концентрация групп, экв/л	[ОН]= 1,293	[NCO]= 1,296
Отношение [ОН]/[NCO]	1,00	
Навеска, г экв.	0,30225	0,05960
	5,046E-4	0,000482
Плотность, г/мл	0,9	1,095
Объем навески, мл	0,33583	0,05443
Общий объем, мл	0,3903	
Масса эквивалентная, г/экв	590	117,8
Объем эквивалентный, мл/экв	665	107,6

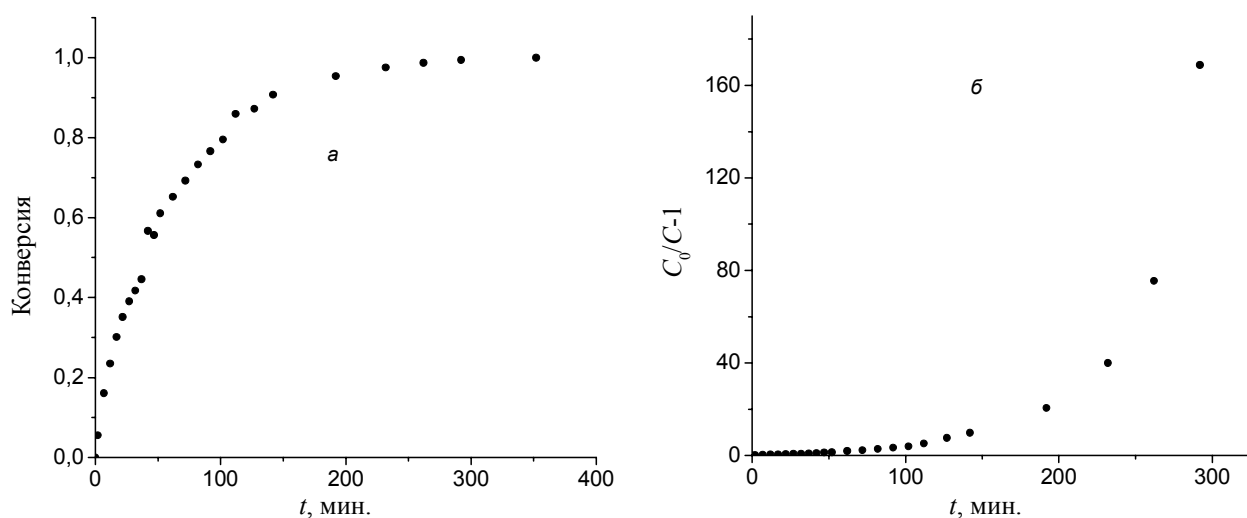


Рис. 1. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе *n*-бутилового спирта, [ОН] = 1,293 экв/л

На рис. 3 приведены зависимости для соотношения $R=[NCO]/[OH]=0,450$, то есть с более чем двукратным

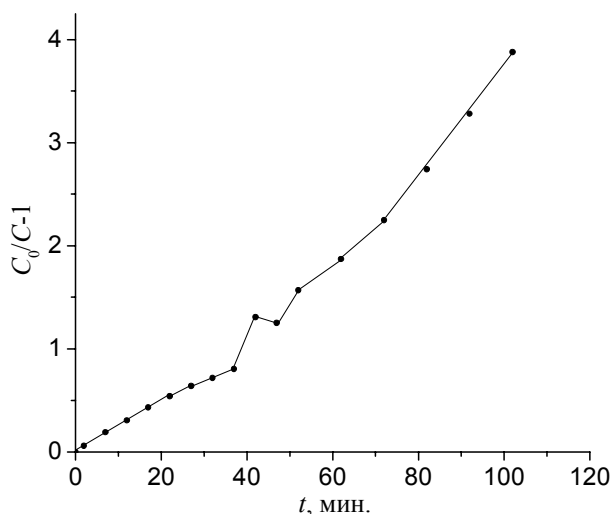


Рис. 2. Расширенная зависимость в координатах второго порядка для олигоизопрена из рис. 1б

избытком гидроксильных групп. В этом случае наблюдается прямолинейная зависимость до конверсии 93 %. Отклонение точек от прямой на завершающем этапе реакции обусловлено, скорее всего, уменьшением точности измерений при очень низких концентрациях изоцианатных групп.

Образец № 2 олигоизопрена, полученный в изобутаноле, имеет три выраженных участка с понижением наклона во втором и повышением в третьем (рис. 4).

Участки выражены достаточно отчетливо, хотя наклоны участков отличаются не столь сильно, как в предыдущем олигомере (рис. 5).

В олигоизопрене, полученном в растворе *втор*-бутилового спирта, более отчетливо проявляется деталь, характерная для образца, полученного в *n*-бутаноле (рис. 6). В области 95–105 мин. (конверсия 0,44–0,53) наблюдается скачок на обеих кривых – конверсии и в координатах уравнения второго порядка. Реакция ускоряется, а затем выходит на прямую в широком диапазоне конверсий (рис. 6б).

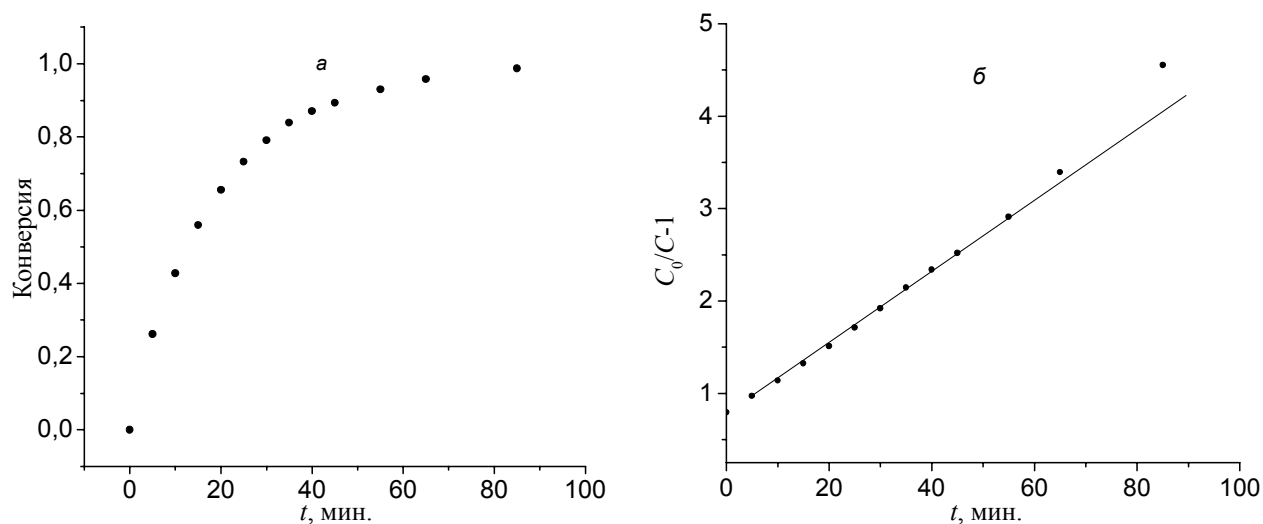


Рис. 3. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе *n*-бутилового спирта. $[OH] = 1,40$ экв/л. $R=[OH]/[NCO] = 2,22$

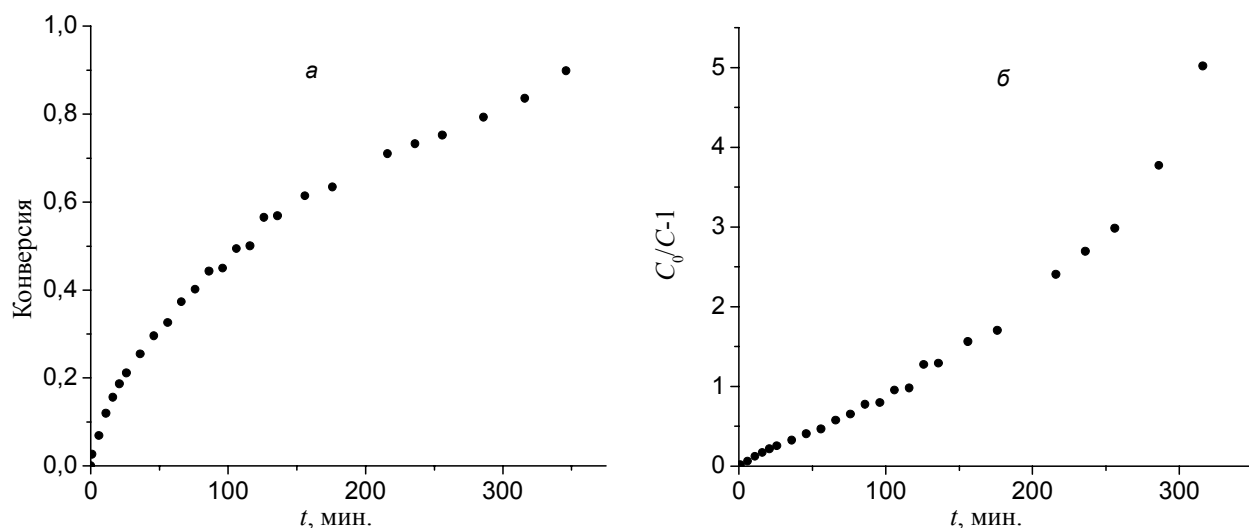


Рис. 4. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе *изобутилового* спирта. $[OH] = 1,305$ экв/л

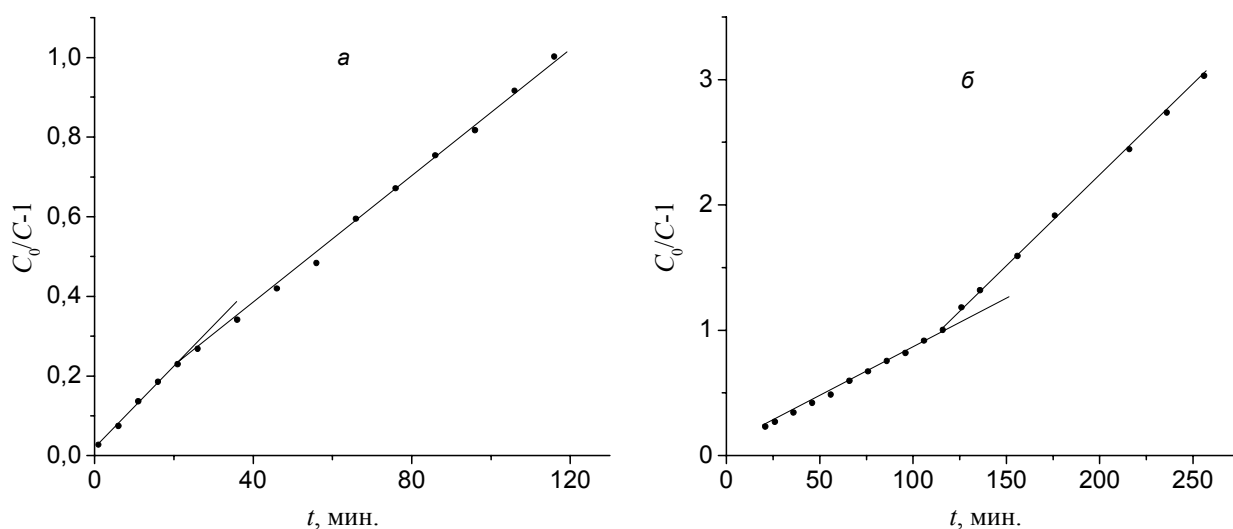


Рис. 5. Расширенная зависимость в координатах второго порядка для олигоизопрена из рис. 2б. Время: 0 – 116 (а) и 80 – 256 мин. (б)

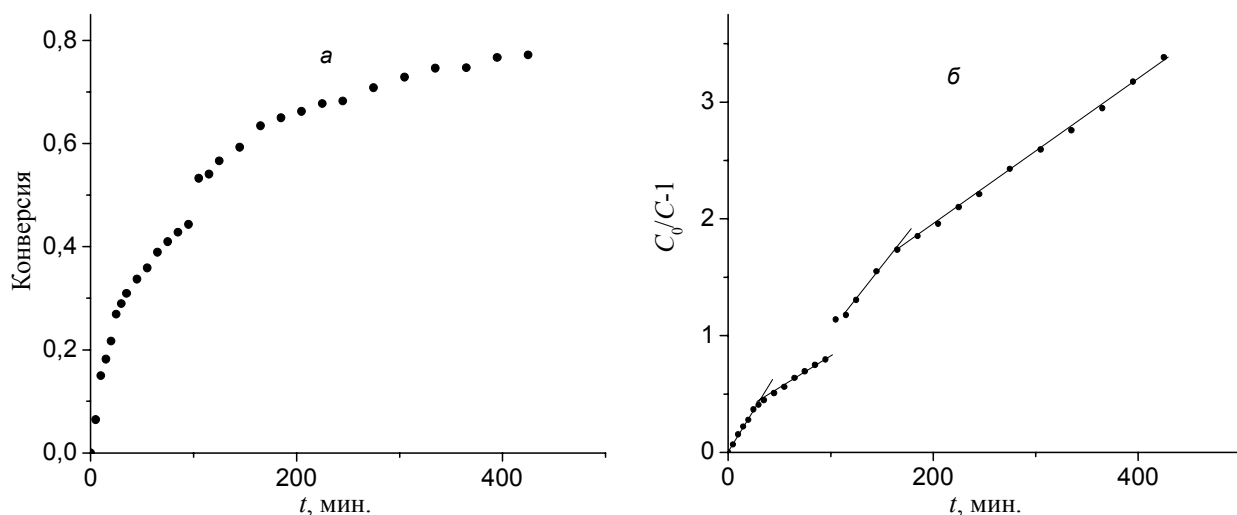


Рис. 6. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе втор-бутилового спирта. $[OH] = 1,60$ экв/л

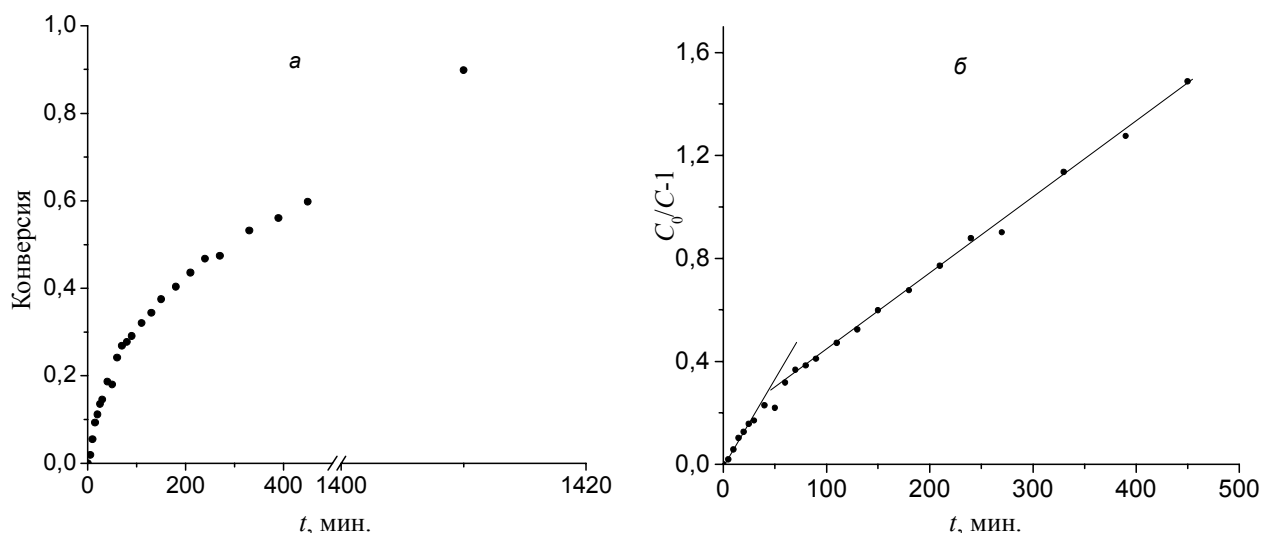


Рис. 7. Кривые конверсии (а) и второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе трет-бутилового спирта. $[OH] = 0,819$ экв/л

В РУО олигоизопрена, полученного в растворе третичного бутилового спирта (рис. 7), наблюдаются только два участка до конверсии 61 %, причем наклон второго прямолинейного участка ниже, чем первого. Однако и в этом олигомере имеется скачок при

38–42 мин. на 5,4 % (рис. 7а). С полной уверенностью можно утверждать, что эта нерегулярность не является случайной и отражает какое-то структурное изменение матрицы, связанное с протеканием РУО.

Кинетические характеристики всех исследованных

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

№ образца	Концентрация $[OH]$, экв·л ⁻¹	Константа скорости $k_0 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$\beta = k_0 \cdot 10^4 / [OH]$	Начальная скорость $V_0 \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	t_{90} , мин.
1	1,293	3,237	2,504	5,425	136
	1,400	8,420	6,010	11,800	46
2	1,305	1,362	1,048	2,323	345
3	1,598	1,861	1,164	4,960	1096
4	0,819	1,392	1,700	0,896	1430

β – отношение экспериментальных констант к начальной концентрации гидроксильных групп в реакционной смеси; t_{90} – время достижения конверсии гидроксильных групп 90 %.

Таблица 4. Структура концевых звеньев в олигодиадах, полученных в растворах различных бутиловых спиртов

Растворитель			
<i>n</i> -Бутанол	<i>изо</i> -Бутанол	<i>втор</i> -Бутанол	<i>трет</i> -Бутанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \text{---} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

олигомеров приведены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 величины констант начальной скорости рассчитаны по уравнению второго порядка из начальных прямолинейных участков кинетических кривых. На этом участке реагируют в первую очередь наиболее активные, но частично расходуются и менее активные гидроксильные группы всех имеющихся типов. Так как содержание гидроксильных групп разных типов не известно, эти величины являются эффективными, а не истинными константами. Их можно сравнить только при равном содержании реагирующих групп. Однако исходные концентрации гидроксильных групп в различных олигомерах разные, а концентрация определяет скорость РУО посредством изменения уровня их самоассоциации [5]. Поэтому в каждом случае необходимо экстраполировать полученные константы к нулевой концентрации гидроксильных групп. Ввиду того, что для такой экстраполяции опытов недостаточно, в данной работе мы ограничились отношением экспериментальных констант к начальной концентрации гидроксильных групп (β) в реакционной смеси. Полученные таким образом величины можно сравнивать между собой, помня, что самоассоциация гидроксильных групп в массе в каждом олигомере определяется их концентрацией и является разной в различных олигомерах даже при одинаковых концентрациях гидроксильных групп.

Природа скачков, наблюдаемых в олигомерах, полученных в растворах бутиловых спиртов, нуждается в специальном исследовании. Можно предположить, что она связана со структурными переходами в ассоциатах гидроксильных групп.

Константа скорости РУО в олигомере, полученном в *n*-бутиловом спирте, несколько ниже, чем в метиловом, этиловом и пропиловом спиртах, но выше, чем в изопропиловом [4]. Это позволяет предположить похожий механизм самоассоциации гидроксильных групп в матрице этих олигомеров. В изобутиловом спирте (который является первичным), во вторичном и третичном бутиловых спиртах константа скорости находится на уровне изопропилового спирта.

При избытке гидроксильных групп в системе (рис. 3) константа скорости возрастает в 2,5 раза

против системы с эквивалентным содержанием гидроксильных и изоцианатных групп. Сохранение прямолинейной зависимости до высоких конверсий свидетельствует о неизменном характере ассоциации гидроксильных групп. Кроме того, повышенная концентрация гидроксильных групп способствует их ассоциации и тем самым увеличению константы скорости РУО [5, 6].

Более низкие скорости в олигомерах, полученных в растворах изомерных бутиловых спиртов, предположительно, определяются также степенью ассоциации гидроксильных групп. Ассоциация происходит по концевым гидроксильным группам, находящимся в звеньях различного строения. Ранее [7] мы показали, что фрагменты спиртов входят в состав олигомеров. В этом случае часть концевых звеньев, вводимых спиртами (при условии образования α -радикалов спиртов), имеют следующее строение (табл. 4).

Олигомер, полученный в *n*-бутаноле, имеет неразветвленную линейную цепочку и поэтому ассоциаты по гидроксильным группам образуются легко. В других спиртах цепочки спиртовых радикалов разветвленные, и ассоциаты образуются труднее. Экспериментальных и литературных данных пока недостаточно, чтобы объяснить тонкие различия в реакционной способности гидроксильных групп в олигомерах, полученных в разных спиртах. Некоторую информацию можно получить из величины $t_{90\%}$, которая показывает время превращения 90 % гидроксильных групп в РУО. Видно, что олигомеры, полученные в растворах бутиловых спиртов, реагируют медленнее таковых, полученных в спиртах C_1 - C_3 . Особенно медленно реакция протекает в образцах 3 и 4, полученных во *втор*-бутиловом и *трет*-бутиловом спиртах – конверсия 90 % гидроксильных групп наступает лишь через 18 и 24 ч соответственно.

Выводы.

Константы начальной скорости реакции уретанообразования в массе в олигомерах, полученных в растворах изомерных бутиловых спиртов, заметно отличаются между собой. Величина константы скорости РУО для олигомера, полученного в *n*-бутиловом спирте, близка к величинам констант олигомеров, полученных в растворах метилового, этилового и

n-пропилового спиртов, а *изо*-бутилового, *втор*-бутилового и *трет*-бутилового спиртов – к константе скорости олигомера, полученного в растворе *изо*-пропилового спирта. Во всех олигомерах обнаружены участки замедления скорости реакции, после которых наблюдаются скачки конверсии. Брутто-скорость превращения гидроксильных групп не зависит от

константы начальной скорости РУО и особенно низка в олигомерах, полученных в растворах разветвленных бутиловых спиртов. Такое поведение объясняется особенностями ассоциации гидроксильных групп в неполярной матрице олигомеров. Важное влияние на ассоциацию оказывает природа концевых фрагментов спиртов, которые входят в состав олигомеров.

Литература

1. Saunders J.H., Frish K.C. Polyurethane Chemistry and Technology; Part I. Chemistry. - John Wiley & Sons, 1962. - Chapter 3 and 4.
2. Бойко В. П., Дьякова А.Н., Агеева В.В. // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 4. – С. 220-225.
3. Бойко В.П., Грищенко В.К., Козлова Г.А., Грузевич А.Б., Остапюк С.М. // Полімер. журн. – 2013. – 32, № 2. – С. 144-150.
4. Бойко В.П., Остапюк С.М., Грищенко В.К. // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 1. – С. 71-75.
5. Caraculacu A.A., Coseri S. // Prog. Polym. Sci. – 2001. – 26, No. 5. – P. 799-851.
6. 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.
7. 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.

Дослідження кінетики реакції уретаноутворення олігоізопренів радикальної полімеризації, ініційованої пероксидом водню у розчинах бутилових спиртів

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

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

Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії вивчена реакція уретаноутворення фенілізоціанату і гідроксильмісних олігодієнів ОРД, отриманих у розчинах бутилових спиртів під дією пероксиду водню. Визначено константи швидкості реакції та обговорені можливі причини різної реакційної здатності гідроксильних груп в олігомерах.

Ключові слова: уретаноутворення, константи швидкості, олігодієни, фенілізоціанат, гідроксильні групи.

The investigation of the kinetics of the urethane formation of oligoisoprenes of radical polymerization, initiated with hydrogen peroxide in the solution of butyl alcohols

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

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

The urethane formation between phenylisocyanate and hydroxyl-containing oligoisoprenes ORD obtained by radical polymerization in the butyl alcohol solutions under the action of hydrogen peroxide has been studied by Fourier transformation IR-spectroscopy. The rate constants were determined and the possible causes of various reactivity of hydroxyl groups have been discussed.

Key words: urethane formation, rate constants, oligodienes, phenylisocyanate, hydroxyl groups.