

УДК 541.64:539.2

## РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ<sup>1</sup>

© 1998 г. Е. В. Стобун, Э. Р. Бадамшина, В. А. Григорьева, В. П. Лодыгина,  
А. И. Кузаев, С. М. Батурина

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 05.03.98 г.  
Принята в печать 30.03.98 г.

Исследовано влияние молекулярной организации олигомеров на кинетику реакции уретанообразования и молекулярные характеристики результирующих продуктов на примере взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с олигобутадиендиолами различной ММ. Показано, что в случае одно- и двустадийного синтезов кинетические параметры изучаемой реакции определяются изменением соотношения типов ассоциированных гидроксильных групп как в исходных олигобутадиендиолах (автоассоциированные и  $\pi$ -связанные), так и в ходе реакции (автоассоциированные,  $\pi$ -связанные и ассоциаты гидроксильных групп с уретановыми). Обсуждается причина инверсии зависимости отношений констант последовательных стадий от ММ олигомера для рассматриваемых способов синтеза с привлечением представлений о структуре раствора и составе ассоциатов.

В работах [1, 2] предложена концепция определяющей роли структурной организации реагентов в кинетике и механизме жидкофазных реакций, в том числе реакций получения модельных уретанов из низкомолекулярных спиртов и изоцианатов. Эти представления могут быть использованы также и при трактовке кинетических закономерностей реакций получения линейных ПУ.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между содержанием в системе молекулярно организованных структур олигомеров и кинетикой, а также составом образующегося полимера. Роль молекулярно организованных структур при этом играют ассоциаты олигомеров, образованные за счет водородных связей различного типа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на примере взаимодействия олигобутадиендиолов (ОБД) различной ММ с несимметричным диизоцианатом – 2,4-то-

луилендиизоцианатом (ТДИ) в отсутствие растворителя.

Образцы изучаемых ОБД отмывали и сушили при 333 К/13.3 Па; содержание Li  $\leq 1 \times 10^{-4}$  г-экв/дм<sup>3</sup>. Характеристики исходных ОБД приведены в табл. 1. ТДИ перегоняли при 323–325 К/12 Па ( $d_4^{20} = 1.2178$ ,  $n_D^{20} = 1.5669$ ) и хранили в запаянных ампулах.

Кинетику реакции ТДИ и ОБД изучали методами микрокалориметрии и ИК-спектроскопии в интервале 313–349 К [3]. Точность определения констант скорости реакции  $\pm 10\%$ . ИК-спектры снимали на спектрофотометре “Specord M-82” (“Carl Zeiss”, Jena).

Макродиизоцианат (МДЦ) синтезировали в вакууме 13.3 Па в массе в условиях, исключающих протекание побочных реакций, при [NCO] : [OH] = 2.

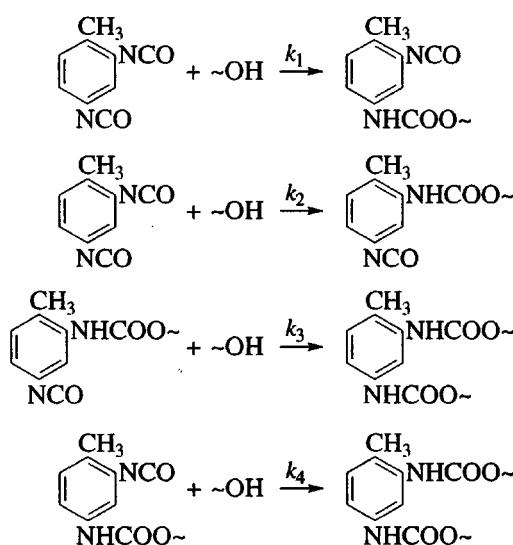
Молекулярные параметры ОБД и МДЦ определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы “Waters” [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика взаимодействия ОБД с ТДИ описывается классической схемой из четырех параллельно-последовательных реакций с индивидуальными

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 358).

константами скорости  $k_1, k_2, k_3, k_4$  соответственно [3]



Константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  характеризуют взаимодействие "свободного" изоцианата, а  $k_3$  и  $k_4$  – уретанзамещенного соответственно с гидроксилсодержащим компонентом. Эти константы не могут быть определены по данным эксперимента. Теоретический расчет (решение прямой и обратной кинетических задач) позволил получить численные значения индивидуальных констант скорости.

Реакция уретанообразования может быть описана и приближенной схемой из двух последовательных реакций с наблюдаемыми константами скорости  $k_1^{\text{н}}$  и  $k_2^{\text{н}}$ . Они характеризуют взаимодействие "свободного" и уретанзамещенного изоцианата с гидроксильными группами ОБД. При этом  $k_1^{\text{н}}$  есть сумма констант  $k_1$  и  $k_2$ , а  $k_2^{\text{н}}$  является линейной комбинацией констант  $k_3$  и  $k_4$  и близка по значению к последней.

Линейные полиуретаны могут быть получены двумя способами – одно- и двустадийным. Не ис-

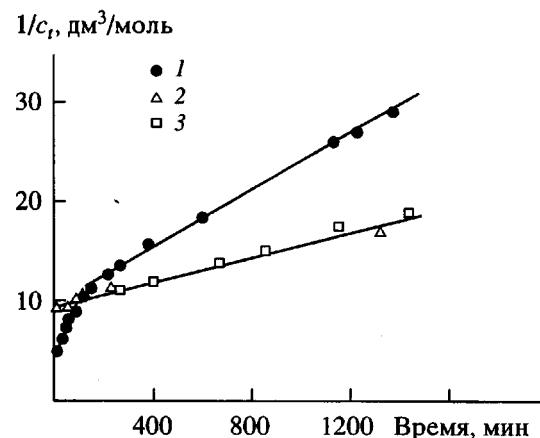


Рис. 1. Типичные анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка реакции образования линейных ПУ на основе ОБД-V (1,3) и ОБД-IV (2) с ТДИ, полученных одностадийным (1) и двустадийным (2,3) способами.  $T = 313$  К.

ключено, что их реализация приводит к появлению различных типов ассоциатов в исследуемых системах и, как следствие, к возникновению отличий в кинетике, механизме реакции и молекулярно-массовых параметрах результирующих продуктов. Необходимо проанализировать с этой точки зрения оба способа синтеза линейных ПУ.

Одностадийный способ синтеза заключается в смешивании реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Наличие в молекуле ТДИ изоцианатных групп разной реакционной способности определяет сложный характер анаморфозы кинетической кривой реакции уретанообразования в координатах уравнения второго порядка (рис. 1). По прямолинейным участкам анаморфозы обычно оценивают значения наблюдаемых констант скорости  $k_1^{\text{н}}$  и  $k_2^{\text{н}}$ , характеризующих

Таблица 1. Характеристики исходных олигобутадиендиолов

ОБД	$M_{\text{экв}}^* \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	[OH], %
I	1.3	2.2	1.12	1.31
II	1.7	3.2	1.09	0.98
III	2.2	4.1	1.08	0.79
IV	3.2	6.3	1.19	0.51
V	3.5	6.8	1.09	0.49
VI	4.1	8.3	1.06	0.41
VII	5.5	11.4	1.12	0.31

\* Эквивалентная молекулярная масса.

Таблица 2. Зависимость констант скорости реакций уретанообразования от молекулярной массы ОБД при различных соотношениях функциональных групп ( $T = 313$  К)

ОБД	[OH], г-экв/дм <sup>3</sup>	[NCO] [OH]	$k^h \times 10^3$ , дм <sup>3</sup> /г-экв с		$k \times 10^3$ , дм <sup>3</sup> /г-экв с			
			$k_1^h$	$k_2^h$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
II	0.501	1.0 : 1.0	5.7	~0.1	4.6	1.1	0.5	0.1
		2.0 : 1.0	5.5	0.5*	—	—	—	—
III	0.406	1.0 : 1.0	5.5	~0.1	4.4	1.1	0.5	0.1
		2.0 : 1.0	2.5	0.1*	—	—	—	—
VI	0.210	1.0 : 1.0	3.0	~0.1	2.5	0.5	0.4	0.1
		2.0 : 1.0	2.3	0.06*	—	—	—	—
VII	0.160	1.0 : 1.0	2.5	~0.1	2.5	—	0.7	0.1

\* Значения получены расчетным путем.

протекание быстрой и медленной стадий реакций.

Как следует из выполненных ранее исследований [5], величина наблюдаемой константы  $k_1^h$  падает с ростом молекулярной массы ОБД за счет уменьшения общей концентрации гидроксильных групп. Объяснение такой зависимости получено с привлечением представлений о влиянии молекулярной организации олигомера на кинетику исследуемой реакции. Было показано, что ОБД содержит два типа ассоциатов концевых гидроксильных групп – автоассоциированные и ас-

социированные с  $\pi$ -электронами двойной связи бутадиенового звена, так называемые [OH… $\pi$ ]-ассоциированные концевые группы. Доля этих ассоциатов определяется общей концентрацией групп OH или связанный с ней величиной эквивалентной молекулярной массы ОБД, при этом количество более реакционноспособных ассоциированных [OH…OH] групп монотонно уменьшается с повышением  $M_{\text{экв}}$  ОБД.

Используя данные работы [6], можно оценить константы скорости взаимодействия ассоциатов указанных типов с ТДИ. Для автоассоциированных и [OH… $\pi$ ]-ассоциированных гидроксильных групп данные величины составляют соответственно  $10.3 \times 10^{-3}$  и  $2.1 \times 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/г-экв с, т.е. и в случае использования диизоцианата автоассоциированная форма гидроксильных групп является более реакционноспособной.

Таблица 2 иллюстрирует изменение значений констант скорости реакции уретанообразования от величины  $M_{\text{экв}}$  при различных исходных соотношениях функциональных групп. Значения  $k_1$  изменяются аналогично значениям наблюдаемой константы скорости  $k_1^h$  при изменении  $M_{\text{экв}}$  и в силу тех же причин. Можно предположить, что изменение концентрации ассоциатов разного типа с участием концевых гидроксильных групп ОБД может происходить не только при изменении его ММ, но и в ходе самой реакции уретанообразования.

На рис. 2 приведены ИК-спектры реакционных смесей, снятые в периоде протекания быстрой стадии реакции уретанообразования. Спектры 1 и 2 относятся к реакционным смесям ОБД различных ММ с ТДИ при низких конверсиях с

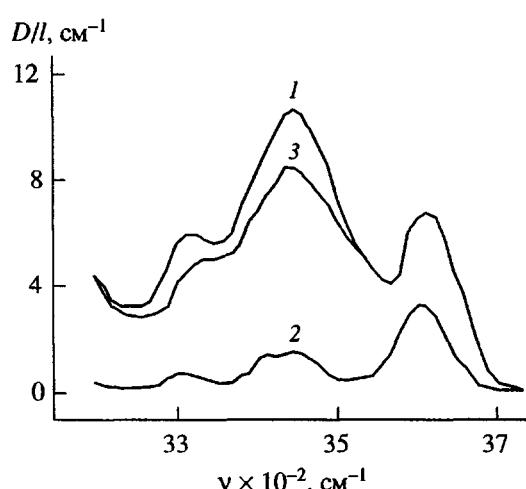


Рис. 2. ИК-спектры реакционной смеси ОБД различных ММ с ТДИ: 1 – ОБД-III,  $[NH] = 0.08$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $\eta_{OH} = 0.20$ ; 2 – ОБД-VII,  $[NH] = 0.06$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $\eta_{OH} = 0.31$ ; 3 – результирующий спектр. D – оптическая плотность, l – толщина кюветы (см).

сопоставимой общей концентрацией уретановых групп. При этом для исследования выбраны олигомеры такой ММ, при которой гидроксильные группы находятся в основном в виде  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -ассоциатов (спектр 1) и ассоциатов обоих типов (спектр 2). Полосы поглощения уретановой группы спектра 1 можно отнести к  $\text{NH}\cdots\pi$ -связанной форме ( $\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$ ) и свободной ( $\nu = 3440 \text{ см}^{-1}$ ) форме этих групп. Известно [7], что характеристические полосы поглощения автоассоциированных OH-групп и указанных NH-групп находятся в одном частотном интервале. Результирующий спектр 3, полученный формальным вычитанием из полос поглощения спектра 2 полос поглощения, соответствующих ассоциатам уретановых групп (это вполне корректно при условии равенства их концентраций), делает возможным представить тип ассоциации гидроксильных групп на данной стадии реакции. По-видимому, это димеры, *n*-меры и ассоциаты гидроксильных групп с уретановыми группами.

Величина  $k_4$  практически постоянна для олигомеров исследованных ММ. Постоянство указанной величины, характеризующей взаимодействие уретанзамещенного изоцианата с OH-группами ОБД, можно было бы объяснить присутствием в реакционной системе после достижения 50%-ной конверсии в основном ассоциатов одного типа. Это означает, что более активные автоассоциированные группы OH уже прореагировали в соответствии со своей константой скорости, и на данной стадии реакции равновесие между двумя типами ассоциатов смещено в сторону  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -комплексов. На рис. 3 представлены два спектра: спектр ОБД такой ММ, при которой гидроксильные группы связаны преимущественно с  $\pi$ -электронами диеновой цепи олигомера, а также спектр реакционной смеси ОБД с ТДИ (конверсия 64%), при которой общая концентрация групп OH этой смеси практически равна таковой для приведенного выше ОБД. Их сравнение выявило значительный дефицит  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -связанных групп в реакционной смеси. Появление полос поглощения в области  $3400\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании комплексов гидроксильных групп с возникающими уретановыми группами, т.е. в ходе реакции на стадии образования достаточных концентраций уретана (конверсия более 50%) имеет место альтернативная реакция комплексообразования. На модельных соединениях [7] показано, что уретановые группы находятся в трех основных формах – автоассоциированной ( $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ), ассоциированной с  $\pi$ -электронами двойной связи диеновой цепи олигомера ( $\text{NH}\cdots\pi$ ) и свободной. Таким образом, карбонил уретановой группы остается незатронутым как в случае комплекса уретана с  $\pi$ -электронами двойной связи, так и в случае неассоциированной формы уретановой групп-

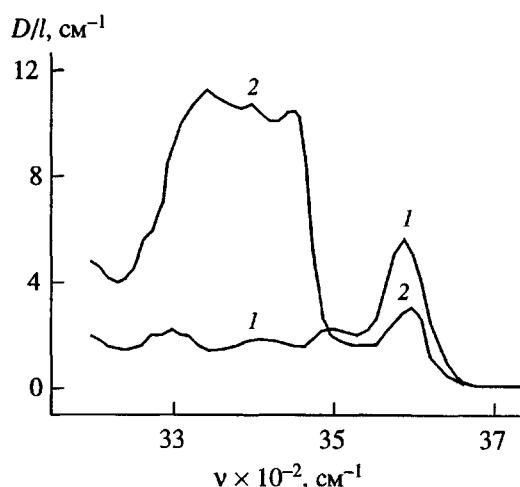


Рис. 3. ИК-спектры исходного ОБД-VII,  $[\text{OH}] = 0.16 \text{ г-екв}/\text{дм}^3$  (1) и реакционной смеси ОБД-III с ТДИ при  $\eta_{\text{OH}} = 0.64$ ,  $[\text{OH}] = 0.16 \text{ г-екв}/\text{дм}^3$  (2).

пь. Доля этих групп составляет ~80%. Именно они образуют комплексы с OH-группами ОБД. Можно предположить, что образующийся комплекс сопоставим по активности с ассоциатами типа  $[\text{OH}\cdots\pi]$ , что находит отражение в постоянстве величины индивидуальной константы скорости  $k_4$ .

Анализ отношений индивидуальных констант скорости реакции показывает, что величина  $k_1/k_3$  уменьшается с ростом молекулярной массы ОБД и температурой проведения реакции. Это отношение характеризует реакционную способность изоцианатных групп в *пара*-положении в "свободном" и уретанзамещенном изоцианате с гидроксильными группами ОБД. Наблюдаемое нивелирование реакционной способности групп NCO связано, по-видимому, с перераспределением типов водородных связей в системе. Сравнение величины  $k_1$ , относящейся к ОБД с  $M_n = 8.2 \times 10^3$  и составляющей  $2.5 \times 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{г-екв} \text{ с}$ , с приведенной выше константой скорости взаимодействия  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -ассоциатов, равной  $2.1 \times 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{г-екв} \text{ с}$ , подтверждает факт преимущественного содержания этих групп в олигомере с  $M > 8 \times 10^3$ .

Аналогично меняется и отношение индивидуальных констант скорости, характеризующих отношение скоростей двух последовательных стадий реакции. Поскольку и повышение температуры реакции, и уменьшение общей концентрации гидроксильных групп сдвигают равновесие между авто- и  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -ассоциатами в сторону образования последних, следовательно, ответственной за изменение реакционной способности системы является именно автоассоциированная форма гидроксильных групп.

Таблица 3. Относительные концентрации олигомерных молекул с различными концевыми группами при  $k_1^H/k_2^H = 15$ 

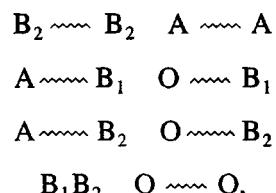
ОБД	$\frac{[NCO]_0}{[OH]_0}$	$\frac{[B_2 \sim B_2]}{[OH]_0}$	$\frac{[O \sim B_1]}{[OH]_0}$	$\frac{[O \sim B_2]}{[OH]_0}$	$\frac{[O \sim O]}{[OH]_0}$
I	1.990	0.2905	0.0035	0.1644	0.0043
II	1.994	0.3359	0.0016	0.0730	0.0008

Примечание.  $B_1$  – *пара*-NCO,  $B_2$  – *ортто*-NCO.

Двустадийный способ синтеза заключается в получении на первой стадии при двукратном избытке дизоцианата макродиизоцианата (МДЦ), далее на второй стадии эквимольно реагирующее-

го с ОБД. Зависимости  $k_1^H$  и  $k_2^H$  от молекулярной массы ОБД приведены в табл. 2, причем значения  $k_2^H$  получены расчетным путем, поскольку они не могут быть определены непосредственно из эксперимента.

Образующийся МДЦ обладает неоднородностью как по ММ, так и по типам функциональности, т.е. в результате реакции образуется набор олигомерных молекул с различными функциональными концевыми группами:



где  $B_1$ ,  $B_2$  – группы NCO молекулы ТДИ в *пара*- и *ортто*-положениях соответственно; А – концевая гидроксильная группа ОБД; О – нереакционно-способная группа, принадлежащая монофункциональной молекуле ОБД;  $O \sim O$  – две монофункциональные молекулы, соединенные посредством ТДИ;  $B_1 B_2$  – исходный дизоцианат.

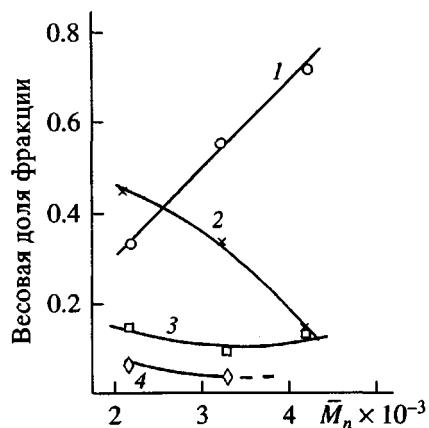


Рис. 4. Изменение состава МДЦ, полученного из ОБД различной ММ при 313 К. 1 – МДЦ, 2 – димер, 3 – тример, 4 – тетрамер.

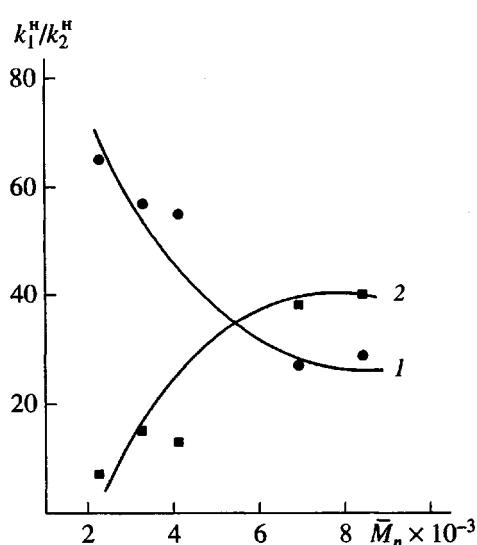


Рис. 5. Зависимость отношений констант скорости последовательных стадий от ММ исходного ОБД в условиях одно- (1) и двустадийного (2) синтезов.

При помощи теоретического расчета были получены [4] численные значения концентраций указанного набора олигомерных молекул, приведенные в табл. 3. Видно, что при одинаковом соотношении констант последовательных стадий симбатно повышению ММ исходного ОБД увеличивается относительная концентрация собственно МДЦ и заметно уменьшаются доли моно- и бесфункциональных молекул. Можно сделать вывод, что РТФ полученного МДЦ определяется ММ исходного ОБД, т.е. соотношением типов ассоциатов концевых групп OH.

Теоретический расчет был подтвержден экспериментальными данными. Применение метода “графического разделения” хроматограмм позволяет получить информацию о составе МДЦ, т.е. о содержании ди-, три-, тетрамерной фракций и исходного ОБД в макродиизоцианате, выраженным в мас. долях [8]. Рис. 4 иллюстрирует изменение долей соответствующих фрагментов МДЦ в зависимости от ММ исходного ОБД. Видно, что

максимальное содержание МДЦ достигается для исходного ОБД более высокой ММ. Можно сделать вывод, что преимущественное содержание  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -связанных гидроксильных групп приводит к уменьшению вероятности образования ди-, три-, *n*-меров, т.е. роста цепи. Таким образом, на стадии получения макродизоцианата можно говорить о существовании зависимости между молекулярно организованными структурами, имеющимися в системе, кинетикой этой реакции и молекулярными характеристиками результирующего продукта.

Данные рис. 4 позволяют также оценить отношение констант последовательных стадий реакции получения макродизоцианата  $\beta$ , которое является принципиальной характеристикой исследуемой системы. Учитывая, что  $k_1^h$  характеризует реакцию получения результирующего продукта – МДЦ, а  $k_2^h$  – реакцию роста цепи, можно сделать вывод, что их отношение увеличивается с ростом молекулярной массы ОБД. Сочетание теоретического расчета с данными ГПХ-анализа молекулярно-массовых параметров МДЦ делает возможным получение численного значения величины  $\beta$  [9]. Зная величину этого соотношения и значения  $k_1^h$ , можно вычислить  $k_2^h$  (табл. 2). Видно, что значения обеих наблюдаемых констант скорости уменьшаются симбатно росту ММ олигомера, причем  $k_2^h$  уменьшается более интенсивно.

На рис. 5 представлена зависимость  $\beta$  ( $k_1^h/k_2^h$ ) от молекулярной массы ОБД при различных начальных соотношениях функциональных групп. Характер изменения  $\beta$  при стехиометрическом соотношении функциональных групп (одностадийный процесс, кривая 1) вполне объясним, поскольку  $k_1^h$  падает с ростом ММ, а  $k_2^h$  постоянна во всем диапазоне молекулярных масс ОБД (табл. 2). Наблюдаемая инверсия величины  $\beta$  от ММ в случае избытка изоцианата (первая стадия двустадийного процесса, кривая 2) может быть вызвана различной структурной организацией реагентов в случае исследуемых способов получения линейных полиуретанов.

Для проверки этого предположения были выполнены спектральные исследования реакции синтеза МДЦ при различных степенях превращения по гидроксильным группам. Исходный олигомер ОБД-IV содержит, как видно из рис. 6 (спектр 1), автоассоциированные и  $[\text{OH}\cdots\pi]$ -связанные гидроксильные группы. В отличие от одностадийного синтеза в исследуемой реакции группы OH в виде автоассоциированной формы исчерпываются уже при ранних степенях превращения, что

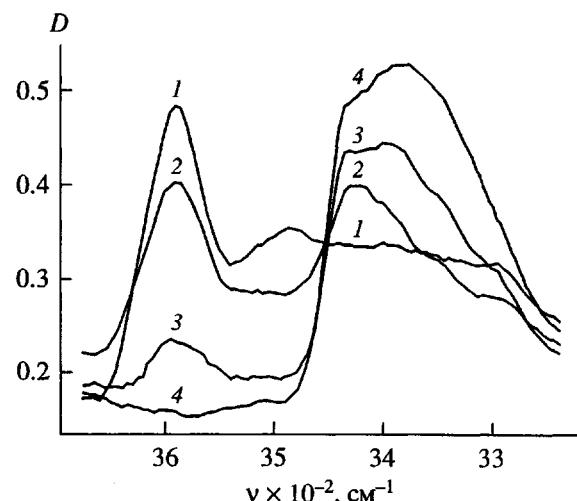


Рис. 6. ИК-спектры исходного ОБД-VI (1), реакционной смеси ОБД-VI с ТДИ при  $\eta_{\text{ОН}} = 0.2$  (2), 0.7 (3) и  $\sim 1$  (4).

видно по спектру 2 (рис. 6). Одновременно отмечено появление комплексов гидроксильных групп с карбонилом уретановой группы в области частот 3350–3450 см $^{-1}$ , в результате чего описываемый спектр аналогичен спектру, соответствующему глубоким конверсиям (более 60%) одностадийного синтеза (рис. 3). Это свидетельствует о неидентичности условий протекания реакции при одно- и двустадийном способе синтеза ПУ. Результатом являются как отличающиеся численные значения наблюдаемых констант скорости, так и зависимости их отношений от ММ олигомера. Интенсивность изменения  $k_2^h$  может быть обусловлена различным вкладом значений промежуточных индивидуальных констант скорости  $k_2$  и  $k_3$ . Анализ спектров, отвечающих двум способам синтеза, приводит еще к одному нетривиальному выводу: кинетические параметры в ходе реакции определяются общей концентрацией гидроксильных групп в системе и, следовательно, преимущественными типами ассоциатов, соответствующих данной концентрации.

Факт зависимости значений констант скорости только от концентрации гидроксильных групп подтвержден экспериментально при изучении реакции уретанообразования в условиях различного соотношения функциональных групп. Значения наблюдаемых констант скорости претерпевают заметные изменения при переходе от эквимольного соотношения функциональных групп ( $k_1^h = 4.5 \times 10^{-3}$  дм $^3/\text{г-экв с}$ ) к двойному избытку дизоцианата ( $k_1^h = 1.4 \times 10^{-3}$  дм $^3/\text{г-экв с}$ ), дальнейшее

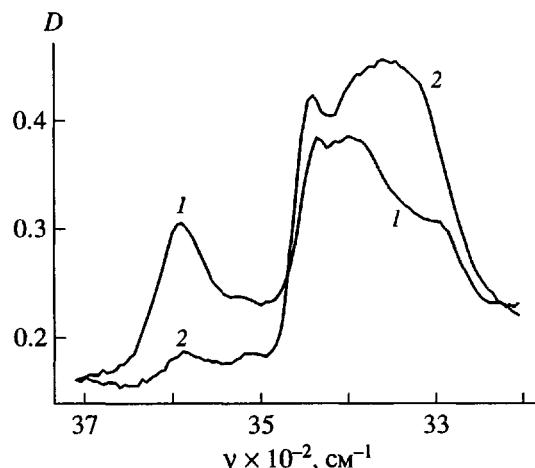


Рис. 7. ИК-спектры реакционной смеси макродиизоцианата с ОБД-VI,  $[NCO] : [OH] = 1.0$ ,  $\eta_{OH} = 0.5$  (1) и  $\sim 1$  (2).

же увеличение его концентрации не изменяет величину  $k_1^h$ .

Вторая стадия двустадийного синтеза линейных ПУ заключается в смешивании полученного на первой стадии МДЦ с таким количеством ОБД, которое позволяет реализовать эквимольное соотношение функциональных групп. Следует отметить, что добавляемый ОБД может совпадать по ММ с олигомером, используемым для синтеза МДЦ, и отличаться от него. По линейному участку аноморфозы кинетической кривой определено значение  $k_2^h$ , характеризующее взаимодействие изоцианатных групп МДЦ с OH-группами ОБД. На рис. 1 приведены аноморфозы кинетических кривых реакции получения линейного ПУ в условиях различных способов синтеза в координатах уравнения второго порядка. Значения  $k_2^h$  в  $\sim 2$  раза меньше аналогичной величины  $k_2^h$ , полученной в условиях одностадийного синтеза, т.е.  $1.2 \times 10^{-4}$  и  $2.3 \times 10^{-4}$  дм<sup>3</sup>/г-экв с соответственно. Следовательно, и на стадии форми-

Таблица 4. Характеристики линейных ПУ, полученных одно- и двустадийным способами ( $\bar{M}_n$  ОБД =  $6.3 \times 10^3$ )

Способ синтеза	$c_{NCO}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$
Одностадийный	0.267	86.4	2.81	13
Двустадийный	0.130	109	3.42	17

рования линейного ПУ наблюдается зависимость кинетических параметров от наличия различных типов ассоциатов в растворе.

Интересно отметить, что при проведении реакции МДЦ с ОБД различной ММ ((2–8)  $\times 10^3$ ), была установлена независимость константы скорости  $k_2^h$  от молекулярной массы ОБД, т.е. от типа ассоциации концевых OH-групп. ИК-спектры, характеризующие вторую стадию реакции уретанообразования, представлены на рис. 7. Видно, что наличие достаточной концентрации уретановых групп в этом случае сдвигает равновесие между ассоциатами, имеющимися в добавляемом ОБД ([OH…π]- и автоассоциаты) таким образом, что в растворе существуют преимущественно π-связанные и уретанассоциированные гидроксильные группы. Следует подчеркнуть, что наблюдается качественное совпадение рассматриваемых спектров со спектрами реакционной смеси, отвечающими медленной стадии одностадийного синтеза (рис. 3). Очевидно, что постоянство значений наблюдаемой константы скорости  $k_2^h$  может быть обусловлено приведенными выше причинами.

Необходимо отметить, что отличаются не только кинетические параметры одно- и двустадийного процесса, но и молекулярно-массовые характеристики результирующего продукта. Из табл. 4 следует, что в случае двустадийного способа получения ПУ степень полимеризации существенно выше, т.е. существует явная связь между структурой раствора и молекулярными параметрами образующегося полимера. Изучение этой взаимосвязи является предметом дальнейших исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин А.А., Левина М.А., Чирков Ю.И., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 640.
- Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. С. 395.
- Лодыгина В.П., Стобун Е.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 921.
- Стобун Е.В., Лодыгина В.П., Кузав А.И., Романов А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1449.
- Стобун Е.В., Лодыгина В.П., Андрианова З.С., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2500.
- Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
- Атовмян Е.Г., Андрианова З.С., Батурина С.М., Меграбова И.Н., Федотова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1479.

8. Стобун Е.В., Лодыгина В.П., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1244.
9. Стобун Е.В., Лодыгина В.П., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1104.

## The Role of the Molecular Organization of Oligomers in the Reactions of Linear Polyurethane Formation

E. V. Stovbun, E. R. Badamshina, V. A. Greigor'eva, V. P. Lodygina,  
A. I. Kuzaev, and **S. M. Baturin**

*Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Effect of the molecular organization of oligomers on the kinetics of urethane formation and the molecular characteristics of products was studied for the interaction of 2,4-toluylene diisocyanate with oligobutadienediols of various molecular masses. It is shown that the kinetic parameters of reactions in the case of single- and two-stage synthesis are determined by changes in the ratio of the types of associated hydroxyl groups both in the initial oligobutadienediols (autoassociated and  $\pi$ -bound) and in the course of reaction (autoassociated and  $\pi$ -bound groups, or associates of the hydroxyl and urethane groups). Possible reasons for inversion of the dependence of the ratio of constants for the sequential process stages on the molecular mass of the oligomer are considered on the basis of notions of the structure of solution and associates.