

УДК 541(64+127):542.954

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ОЛИГОМЕРОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ПОЛИУРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

© 2001 г. Э. Р. Бадамшина, В. А. Григорьева, Г. А. Горбушина,
И. В. Доронина, В. П. Подыгина, Е. В. Стовбун

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

Поступила в редакцию 17.10.2000 г.
Принята в печать 06.12.2000 г.

Исследована кинетика реакции взаимодействия α,ω -гидроксиолигобутадиенов и полиоксипропиленгликолей различной ММ с 2,4-толуилендиизоцианатом. Получены зависимости наблюдаемых констант скорости последовательных стадий реакции уретанообразования и их отношений (параметр β) от общей начальной концентрации гидроксильных групп олигомеров. Показано, что эти зависимости определяются присутствием различных форм ассоциированных гидроксильных групп в ходе реакции. Установлена корреляция между параметром β и концентрацией автоассоциатов гидроксильных групп разного типа, ответственных за изменение реакционной способности обоих классов олигомеров. Выполнено математическое моделирование процесса полиуретанообразования и получены количественные данные по изменению концентраций всех типов ассоциатов гидроксильных групп в ходе реакции и их реакционной способности, которые не могут быть определены непосредственно в ходе эксперимента. Показано, что характер равновесия между типами ассоциатов определяется протоноакцепторной способностью групп атомов цепи олигомеров, участвующих в образовании водородной связи.

Представления об определяющей роли ассоциации за счет Н-связей в жидкофазных реакциях отражены в ряде работ [1–4]. Не менее важно значение этого явления в реакциях синтеза полимеров из олигомеров, содержащих концевые реакционноспособные группы [4, 5], в том числе и в синтезе линейных полиуретанов [6]. Ранее на качественном уровне было установлено, что ассоциация концевых OH-групп олигомеров влияет на кинетику реакции уретанообразования [6]. Отсутствие прямых экспериментальных методов, позволяющих определить вклад ассоциатов различного типа в кинетику реакции, равно как и отсутствие в литературе количественных данных по их реакционной способности, делает актуальной постановку такого рода исследований.

Цель настоящей работы – получение сведений о содержании и реакционной способности различного рода ассоциатов OH-групп на всех стади-

ях уретанообразования и установление их взаимосвязи с кинетикой изучаемой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы α,ω -гидроксиолигобутадиенов (**ОБД**) переосаждали этиловым спиртом из разбавленных бензольных растворов и сушили при 333 К/13.3 Па; содержание в образцах лития, являющегося катализатором реакции уретанообразования, не превышало $[Li^+] \leq 1 \times 10^{-4}$ г-экв/л [7]. Образцы полиоксипропиленгликолей (**ПОПГ**) очищали от летучих компонентов и влаги пропусканием в тонком слое через осушительную колонку при 353 К/13.3 Па. Молекулярные параметры ОБД [8] и ПОПГ [9] определяли методом ГПХ. Характеристики исходных ОБД и ПОПГ приведены в табл. 1. 2,4-Толуилендиизоцианат (**ТДИ**) перегоняли при 323–325 К/12 Па и хранили в запаянных ампулах.

Кинетику реакции ТДИ с ОБД и ПОПГ при их эквимольном соотношении изучали микрокалориметрическим, ИК-спектральным и химическим

E-mail: badamsh@icp.ac.ru (Бадамшина Эльмира Рашатовна).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики исходных олигомеров

Олигомер	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_e^* \times 10^{-3}$	[OH] ₀ , г-экв/л
ОБД				
I	3.4	1.09	1.7	0.510
II	4.1	1.08	2.2	0.393
III	8.3	1.06	4.1	0.213
IV	11.0	1.12	5.5	0.162
ПОПГ				
I	0.5	1.06	0.3	3.0
II	1.0	1.03	0.5	1.679
III	1.7	1.06	0.9	0.869
IV	2.1	1.23	1.3	0.668
V	2.8	1.29	1.7	0.527

* Эквивалентная ММ.

Таблица 2. Наблюдаемые константы скорости последовательных стадий реакции уретанообразования для системы ОБД–ТДИ

ОБД	T, К	$k_{1\text{наб}} \times 10^3$	$k_{2\text{наб}} \times 10^3$	β^*
		л/г-экв с		
I	317	8.50	0.15	57
	337	12.50	0.28	45
II	317	7.70	0.14	56
	313	2.30	0.11	21
III	335	4.90	0.36	14
	337	4.50	0.27	16
IV				

* $\beta = k_{1\text{наб}}/k_{2\text{наб}}$.

методами в интервале 313–353 К как по расходу изоцианатных групп, так и по накоплению уретановых групп в *para*-положении ТДИ [10]. Точность определения наблюдаемых констант скорости реакции по данным параллельных опытов составляет $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые олигомеры содержат протоакцепторные группы атомов – π -электроны двойной связи диенового звена ОБД и простой эфирный кислород цепи ПОПГ, участвующие в ассоциативных взаимодействиях. Эти олигомеры склонны к образованию различного рода ассоциатов, тип и соотношение между которыми определяется лишь общей концентрацией OH-групп ([OH]₀) или связанный с ней величиной ММ олигомера [11]. В исходных олигомерах гидроксильные группы присутствуют в следующих основных состояниях: неассоциированные, автоассоциированные, [OH... π]-ассоциированные (ОБД) и [OH...O<]-связанные (ПОПГ).

Взаимодействие исследуемых олигомеров с несимметричным дизоцианатом может быть описано как четырехстадийной схемой [12], так и приближенной схемой из двух последовательных стадий реакции, соответствующих взаимодействию свободного и уретанзамещенного изоцианата с OH-группами реагента [8]. Значения наблюдаемых констант скорости, полученные по обеим схемам, являются брутто-величинами. Непосредственно из эксперимента может быть определено значение наблюдаемой константы скорости, отвечающей второй стадии реакции. Величину $k_{1\text{наб}}$ можно получить расчетом с использованием приближенной схемы.

В табл. 2 и 3 приведены значения наблюдаемых констант скорости последовательных стадий реакции уретанообразования для систем ОБД–ТДИ и ПОПГ–ТДИ при различных температурах.

Как следует из этих данных, $k_{1\text{наб}}$ падает с уменьшением [OH]₀ (с ростом ММ) олигомеров (табл. 1), что обусловлено снижением содержания более реакционноспособных автоассоциированных гидроксильных групп в этих условиях [6]. На второй стадии реакции присутствует значительное количество образовавшихся уретановых групп, способных к ассоциации с гидроксильными группами, а концентрация автоассоциированных групп незначительна в силу указанных выше причин. Таким образом, в существующее на этой стадии равновесие основной вклад вносят ассоциаты гидроксильных групп с фрагментами олигомерных цепей и с уретановыми группами. Отсюда постоянство $k_{2\text{наб}}$ (табл. 2 и 3) можно объяснить близкой реакционной способностью такого типа ассоциатов в реакции с изоцианатом.

Сопоставление данных табл. 2 и 3 показало, что константы скорости взаимодействия OH-групп ПОПГ с ТДИ существенно ниже, чем OH-групп ОБД. Это связано, видимо, с типом концевой гид-

роксильной группы изучаемых олигомеров – первичной в ОБД и преимущественно вторичной в ПОПГ [13]. Аномально высокое значение $k_{2\text{наб}}$ для ПОПГ I может быть связано с присутствием и на второй стадии значительных количеств более активных автоассоциированных гидроксильных групп, что в свою очередь обусловлено высокой начальной концентрацией $[\text{ОН}]_0$ в ПОПГ I.

Для более полной характеристики исследуемых систем может быть использован параметр $\beta = k_{1\text{наб}}/k_{2\text{наб}}$, представляющий собой отношение наблюдаемых констант скорости реакции уретанообразования, отражающих как несимметричность дизоцианата (разную реакционную способность NCO-групп), так и эффект замещения первой изоцианатной группы на уретановую. В неявной форме, как будет показано ниже, параметр β содержит информацию и об изменении структуры олигомер-полимерной системы в ходе реакции.

Характер изменения β в случае ОБД (табл. 2) обусловлен уменьшением величины $k_{1\text{наб}}$ при практически постоянной $k_{2\text{наб}}$. Повышение температуры приводит, как видно из таблицы, к уменьшению параметра β . Это, возможно, связано со смещением равновесия между авто- и $[\text{ОН} \dots \pi]$ -ассоциатами в сторону последних, менее реакционноспособных.

Форма зависимости параметра β от концентрации OH-групп ($[\text{ОН}]_0$) для ПОПГ, как видно из рис. 1, имеет S-образный характер. В определенном интервале концентраций гидроксильных групп наблюдается практически полное совмещение кривых, полученных при 313 и 323 К. Незначительное изменение β при концентрациях OH-групп до 0.7 моль/л, вероятно, обусловлено преимущественным содержанием $[\text{ОН} \dots \text{O}^-]$ -ассоциатов, а в интервале концентраций 1.8–3.0 моль/л – в основном автоассоциатов. S-образный характер изменения параметра β соответствует, судя по данным работы [13], переходу от одной формы ассоциатов к другой с изменением ММ олигомера. Снижение параметра β при повышении температуры (рис. 1, кривая 3) происходит в силу тех же причин, что и в системе ОБД–ТДИ. Не исключено, что дальнейшее повышение температуры приведет к постоянству параметра β в указанных координатах, что будет указывать на преимущественное образование ассоциатов только одного типа. Следовательно, параметр β является принципиальной характеристикой исследуемых систем, отражающей их кинетические и структурные особенности.

Таблица 3. Наблюдаемые константы скорости последовательных стадий реакции уретанообразования для системы ПОПГ–ТДИ

ПОПГ	$T, \text{ К}$	$k_{1\text{наб}} \times 10^5$	$k_{2\text{наб}} \times 10^5$
		л/г-экв с	
I	323	24.0	1.2
	333	38.2	2.0
	353	76.7	5.3
II	313	10.0	0.4
	323	19.0	0.8
	333	32.1	1.4
	353	61.7	4.0
III	313	7.0	0.4
	323	12.0	0.7
	333	22.0	1.3
	353	58.3	4.6
	313	5.3	0.4
	323	8.3	0.7
IV	333	19.4	1.3
	353	55.0	3.8
	313	5.0	0.4
	323	14.0	0.7
V	333	20.4	1.3
	353	52.0	3.3

Приведенные выше зависимости кинетических параметров от строения, ММ олигомеров и температуры (табл. 2 и 3) могут быть объяснены с учетом протекания реакций с участием всех типов ассоциатов функциональных групп и изменения равновесий между ними в ходе уретанообразования. Как уже отмечалось, константы скорости, полученные как с использованием приближенной схемы (табл. 2 и 3), так и схемы из четырех последовательно-параллельных реакций [8], являются эффективными величинами. Они представляют собой комбинацию соответствующих констант скорости взаимодействия всех форм гидроксильных групп с изоцианатом и констант равновесия образования

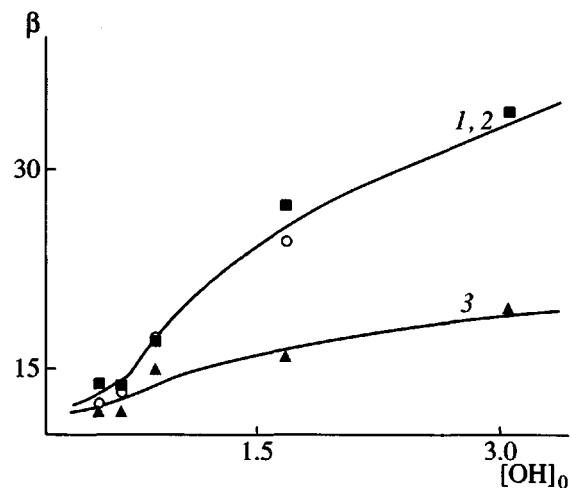
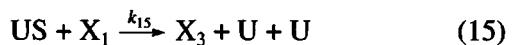
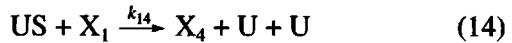
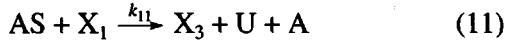
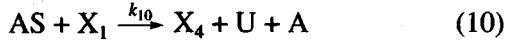
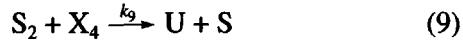
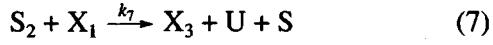


Рис. 1. Зависимость параметра β от общей начальной концентрации гидроксильных групп для ПОПГ при 313 (1), 323 (2) и 333 К (3).

ассоциатов. Получение количественных данных по таким взаимодействиям возможно путем применения комплексного подхода, включающего как математическое моделирование реакции уретанообразования по предложенной ниже наиболее общей схеме, так и детальное экспериментальное изучение этой реакции. Критерием достоверности расчетных данных является минимальное отклонение между расчетными и экспериментальными аноморфозами кинетических кривых реакции уретанообразования.



Здесь приняты следующие обозначения: S – неассоциированная OH-группа; S_2 – автоассоциаты OH-групп; A – протоноакцепторные группы олигомерных цепей, а именно π -электроны двойной связи цепи ОБД или эфирный кислород цепи ПОПГ; AS – OH-группы, ассоциированные с протоноакцепторами олигомерных цепей; U – неассоциированная уретановая группа; US – OH-группа, ассоциированная с уретановой группой; X_1 – свободный диизоцианат, X_3 – уретанзамещенный в *пара*-положении диизоцианат, X_4 – уретанзамещенный в *ортого*-положении диизоцианат; $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_{-3}$ – константы скорости образования и распада соответствующих ассоциатов; $k_4–k_{17}$ – индивидуальные константы скорости реакции уретанообразования.

Первые пять уравнений описывают превращения, в которых участвует свободная гидроксильная группа, т.е. равновесные реакции образования и распада всех типов ассоциатов – автоассоциатов, ассоциатов с протоноакцепторами цепи олигомеров и с уретановой группой, взаимодействие неассоциированной OH-группы со свободным изоцианатом.

Следующий блок реакций описывает кинетику взаимодействия автоассоциатов гидроксильных групп со свободным (уравнения (6), (7)) и уретанзамещенным (уравнения (8), (9)) изоцианатом, приводящих к получению уретанзамещенного изоцианата, уретана и неассоциированной гидроксильной группы.

Уравнения (10)–(17) описывают те же взаимодействия, только партнерами изоцианата в этих случаях выступают ассоциаты OH-групп с протоноакцепторами цепи олигомеров и ассоциированные с уретановыми гидроксильными группами.

При расчете были сделаны следующие допущения: реакционная способность гидроксильной группы не зависит от длины цепи олигомера, к которой она присоединена; автоассоциированные OH-группы присутствуют лишь в виде линейных димеров; гидроксильная группа образует только одну форму ассоциатов с уретановой группой [14]; лимитирующей стадией является взаимодействие гидроксильных групп с изоцианатом, поскольку равновесные процессы образования всех типов ассоциатов (уравнения (1)–(3)) протекают достаточно быст-

ро; сольватация реагентов полимер-олигомерной средой остается неизменной в ходе реакции.

Приведенные выше уравнения включают большое число параметров, необходимых для выполнения расчета. Они получены ранее при исследовании теплот смешения низкомолекулярных аналогов [15] и взяты из литературы [3, 5]. Использование этих данных правомочно в силу принятого выше допущения о независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи.

Расчет состоял из двух этапов. Целью первого этапа было получение соотношения активностей всех типов ассоциатов гидроксильных групп в реакции с изоцианатами. Для этого был проанализирован характер изменения тех кинетических параметров ($k_{2\text{наб}}$ и β), которые контролируются в ходе эксперимента, от произвольно выбранной концентрации гидроксильных групп, т.е. произвольно выбранной ММ. При этом были заданы следующие варианты соотношения активностей всех типов ассоциатов гидроксильных групп в реакции с изоцианатами: вариант 1 – равная активность всех форм ассоциированных OH-групп; вариант 2 – автоассоциированные OH-группы более реакционноспособны, чем связанные с протоакцепторными атомами или группами олигомерной цепи и уретановой группой, причем активности последних сопоставимы; вариант 3 – все формы ассоциатов имеют разную реакционную способность, убывающую в ряду автоассоциаты, ассоциаты с протоакцепторами олигомерной цепи и с уретановой группой. Концентрация свободных гидроксильных групп мала, по данным ИК-спектроскопии она не превышает 10%.

Получено, что в случае равной реакционной способности всех форм ассоциированных OH-групп (вариант 1) изменение $[\text{OH}]_0$ не приводит к изменению расчетных значений констант скорости $k_{2\text{наб}}$ (рис. 2а, кривая 1) и величины β (рис. 2б, кривая 1). Расчет, выполненный по условиям второго варианта, показывает, что изменение $[\text{OH}]_0$ в этом случае не вызывает изменения $k_{2\text{наб}}$ (рис. 2а, кривые 2, 2'), но меняет величину β , причем тем больше, чем больше различие в реакционной способности автоассоциатов и ассоциатов с протоакцепторами олигомерных цепей (рис. 2б, кривые 2 и 2'). Расчет, выполненный по условиям третьего варианта, показывает, что в этом случае при изменении общей концентрации OH-групп меняются как значения $k_{2\text{наб}}$ (рис. 2а, кривые 3 и 3'), так и соотношения наблюдаемых констант скорости последовательных стадий реакции (рис. 2б, кривые 3 и 3'). Следует отметить, что дву- и пятикратное изменение реакционной способности между гидроксиль-

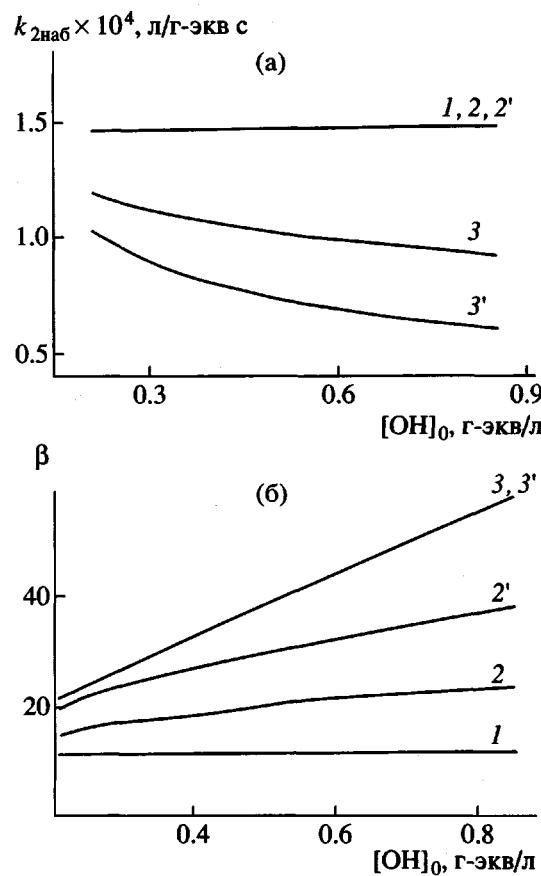


Рис. 2. Зависимость расчетных величин $k_{2\text{наб}}$ (а) и параметра β (б) от общей начальной концентрации гидроксильных групп при трех вариантах соотношений активности ассоциатов гидроксильных групп (здесь и далее обозначения приняты в терминах схемы): 1 – равная активность S_2 , SA , SU ; 2 – активность S_2 в 5 раз выше активности SA и SU ; 2' – активность S_2 в 10 раз выше активности SA и SU ; 3 – активность S_2 в 5 раз выше активности SA и в 10 раз выше активности SU ; 3' – активность S_2 в 5 раз выше активности SA и в 25 раз выше активности SU .

ными группами, связанными с уретановыми, и гидроксильными группами, ассоциированными с протоакцепторами цепи олигомера, не влияет на характер изменения параметра β .

Таким образом, в ходе выполнения первого этапа расчета получена оценка соотношения активности всех типов гидроксильных групп в реакции уретанообразования. Как показано выше, данные эксперимента иллюстрируют постоянство значений $k_{2\text{наб}}$ для обеих исследованных систем во всем диапазоне изменения $[\text{OH}]_0$ (табл. 2, 3). Параметр β растет симбатно увеличению общей концентрации гидроксильных групп (рис. 1, табл. 2). Аналогичный характер изменения $k_{2\text{наб}}$ и β получен при расчете по второму варианту (рис. 2).

Следовательно, в условиях низких температур реализуется именно этот вариант для обеих олигомерных систем. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных аноморфоз кинетических кривых наблюдается при различии в 10 раз в реакционной способности гидроксильных групп, автоассоциированных и ассоциированных с протоноакцепторами олигомерных цепей. Первый вариант может реализоваться при повышенных температурах, о чем свидетельствует, в частности, незначительное изменение параметра β в этих условиях (рис. 1, табл. 2). Третий вариант расчета для обеих изученных систем носит чисто гипотетический характер и вряд ли реализуется на практике.

Второй этап расчета заключался в получении количественных данных по активности и содержанию всех форм ассоциатов гидроксильных групп в ходе реакции уретанообразования с участием исследуемых олигомерных систем – ОБД и ПОПГ. Ограничению набора этих расчетных данных способствуют как полученные соотношения реакционной способности всех форм ассоциатов гидроксильных групп (первый этап расчета), так и введение дополнительного допущения. Оно заключается в равенстве отношений реакционной способности изоцианатных групп в *пара*- и *ортоположениях* свободного и уретанзамещенного диизоцианатов [16]. В обозначениях предложенной схемы это допущение для автоассоциатов OH-групп можно выразить следующим образом: $k_6/k_7 = k_8/k_9 = \text{const}$; $k_6/k_8 = k_7/k_9 = \text{const}$, причем оно справедливо для остальных ассоциатов гидроксильных групп.

В реакциях с низкомолекулярными спиртами принято считать, что NCO-группа в *пара*-положении на порядок более активна, чем в *ортоположении* [3, 17]. Однако использование этих значений, как и значений, взятых из работы [16], не позволило удовлетворительно описать экспериментальные кинетические кривые взаимодействия ТДИ как с ОБД, так и с ПОПГ. В связи с этим нами было определено соотношение реакционной способности изоцианатных групп для обеих исследуемых систем. Были выбраны реакции олигомеров такой ММ, при расчете которых были бы минимальны погрешности, обусловленные наличием различных типов ассоциатов гидроксильных групп.

В случае ОБД таким олигомером является ОБД III, в котором наряду с преимущественным содержанием гидроксильных групп в виде [OH...π]-ассоциатов имеется незначительное количество автоассоциатов [6]. Для оценки их вклада был проведен модельный расчет соответствующих экспериментальных кинетических кривых. Установлено, что даже при изменении реакционной способности ука-

занных ассоциатов более чем на порядок аноморфозы кинетических кривых практически идентичны. Следовательно, можно считать, что ОБД III содержит единственную форму гидроксильных групп в виде [OH...π]-ассоциатов, вносящую вклад в реакцию уретанообразования. В результате расчета по приведенной выше схеме были получены следующие соотношения реакционной способности изоцианатных групп в *пара*- и *ортоположениях* свободного и уретанзамещенного диизоцианатов с автоассоциатами гидроксильных групп: $k_6/k_7 = k_8/k_9 = 6$; $k_6/k_8 = k_7/k_9 = 3.8$. Эти соотношения справедливы и для остальных типов ассоциатов.

Для системы ПОПГ-ТДИ расчет отношений констант, характеризующих реакционную способность NCO-групп в *пара*- и *ортоположениях* свободного и уретанзамещенного диизоцианатов был выполнен по аналогии с проведенным для системы ОБД-ТДИ с учетом преимущественного содержания в ПОПГ вторичных гидроксильных групп. Получены следующие соотношения для автоассоциатов гидроксильных групп: $k_6/k_7 = k_8/k_9 = 4$; $k_6/k_8 = k_7/k_9 = 3.8$, справедливые и для остальных типов ассоциатов.

Таблица 4 иллюстрирует зависимость расчетной концентрации всех типов гидроксильных групп для исходных олигомерных систем от [OH]₀ и температуры. Видно, что для обоих классов исследованных олигомеров наблюдается сдвиг равновесия между автоассоциированной и иными формами гидроксильных групп в сторону последних при уменьшении [OH]₀. Однако при сопоставимых значениях [OH]₀ (~0.5 г-экв/л) концентрация автоассоцированных групп значительно выше в случае ОБД. Следствием этого является пониженное содержание в нем гидроксильных групп, связанных с фрагментами олигомерных цепей по сравнению с ПОПГ.

Повышение температуры меняет характер равновесия между типами гидроксильных групп в исследуемых системах. Так, в случае ОБД оно способствует распаду автоассоциатов и образованию π-связанных и неассоциированных OH-групп. Содержание автоассоциатов для каждого из изучаемых ПОПГ, как видно из таблицы, остается постоянным при повышении температуры. Следовательно, характер равновесия в этом случае определяется изменением соотношения концентраций только между связанными с уретановой группой и неассоциированными гидроксильными группами. Тот факт, что вклад автоассоциатов в равновесные процессы незначителен, возможно, обусловлен низким начальным содержанием таких групп в исходных ПОПГ. Действительно, и в случае ОБД

Таблица 4. Расчетное содержание (мольная доля) разных типов гидроксильных групп в исходных олигомерах

Олигомер	$[\text{OH}]_0$, г-экв/л	T, K	$[S_2] \times 10^2$	$[\text{OH...A}] \times 10^2$	$[S] \times 10^2$
ОБД I	0.510	313	37.92	53.92	8.16
		333	18.11	68.21	13.68
ОБД III	0.213	313	8.54	79.95	11.97
		333	7.90	76.80	15.21
ПОПГ I	3.0	313	14.58	73.23	12.19
		353	14.04	67.03	18.90
ПОПГ II	1.679	313	6.15	83.26	10.59
		353	6.88	77.07	16.75
ПОПГ III	0.869	313	2.65	87.69	9.66
ПОПГ IV	0.668	313	1.98	88.52	9.50
ПОПГ V	0.527	313	1.48	89.26	9.26
		353	1.56	83.77	14.95

изменение концентрации автоассоциатов при повышении температуры значительно только при их высокой начальной концентрации.

Поскольку при сопоставимых значениях $[\text{OH}]_0$ (~ 0.5 г-экв/л) содержание автоассоциатов существенно ниже для ПОПГ, их доля определяется как общей начальной концентрацией OH-групп, так и протоноакцепторной способностью групп атомов олигомерных цепей, участвующих в образовании водородных связей, более сильных в случае ПОПГ.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволило установить корреляцию между такими параметрами, характеризующими исследуемые системы, как доля автоассоциатов гидроксильных групп α и соотношение наблюдаемых констант скорости β . Как видно из рис. 3, полученная корреляционная зависимость имеет линейный характер и едина для обеих систем. Из этого следует, что, независимо от природы протоноакцептора, отношение наблюдаемых констант скорости последовательных стадий реакции уретанообразования определяется лишь содержанием автоассоциированных гидроксильных групп, т.е. параметр β является универсальной и важнейшей характеристикой реакции уретанообразования.

Рисунок 4 дает представление об изменении концентрации всех типов ассоциатов гидроксильных

групп ОБД различной ММ в ходе реакции уретанообразования. По мере уменьшения содержания гидроксильных и возникновения уретановых групп происходит изменение равновесия между всеми типами ассоциатов. Интенсивность изменения долей всех форм ассоциатов определяется величиной $[\text{OH}]_0$. Доля неассоциированной формы OH-групп незначительно меняется в ходе реакции уретанообразования.

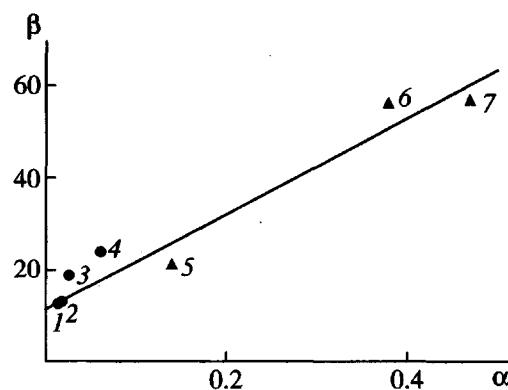


Рис. 3. Корреляционная зависимость между содержанием автоассоциатов гидроксильных групп α и соотношением наблюдаемых констант скорости реакции уретанообразования β для олигомеров ПОПГ V (1), ПОПГ IV (2), ПОПГ III (3), ПОПГ II (4), ОБД III (5), ОБД II (6), ОБД I (7).

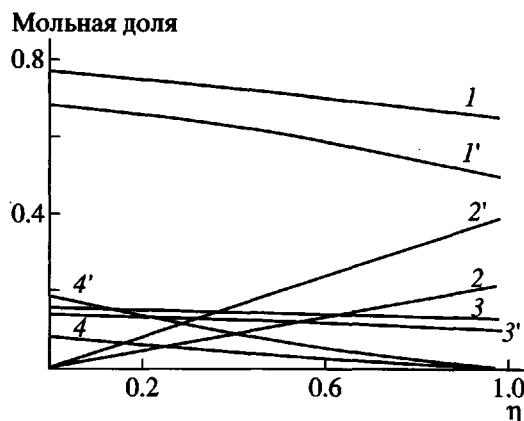


Рис. 4. Изменение расчетных концентраций всех типов гидроксильных групп в ходе реакции уретанообразования для ОБД III (1–4) и ОБД I (1'–4'): 1, 1' – мольная доля SA; 2, 2' – мольная доля SU; 3, 3' – мольная доля S; 4, 4' – мольная доля S₂. Здесь и на рис. 5 η – степень превращения.

Сведения по изменению концентраций всех типов ассоциатов OH-групп в ходе реакции уретанообразования ПОПГ с ТДИ приведены в табл. 5. Характер этих зависимостей аналогичен полученным для системы ОБД–ТДИ (рис. 4).

Изменение содержания автоассоциированных форм гидроксильных групп в зависимости от конверсии для ПОПГ иллюстрирует рис. 5. Видно, что в случае олигомера с более высоким начальным содержанием OH-групп автоассоциаты при-

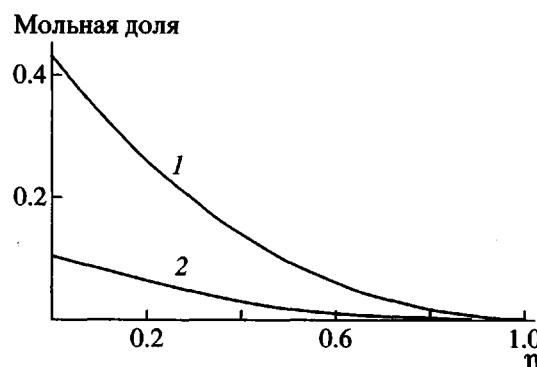


Рис. 5. Изменение расчетных концентраций автоассоциатов гидроксильных групп S₂ в ходе реакции уретанообразования для ПОПГ I (1) и ПОПГ II (2).

существуют и после достижения 50%-ной конверсии в значительных количествах, что приводит к аномально высоким значениям $k_{2\text{наб}}$ (табл. 3), подтверждая высказанное выше предположение.

Расчет по предложенной схеме позволил получить не только изменение концентраций всех типов гидроксильных групп в ходе реакции (рис. 4, табл. 5), но и количественные данные по их реакционной способности (табл. 6 и 7). В этих таблицах приведены расчетные значения индивидуальных констант скорости реакции всех типов гидроксильных групп ОБД и ПОПГ с изоцианатными группами свободного и уретанзамещенного ТДИ.

Из табл. 6 видно, что для ОБД I с высокой исходной концентрацией гидроксильных групп автоассоциированная форма гидроксильной группы в 15 раз активнее [OH...A]-связанной (и равной ей по активности уретансвязанной) и в 150 раз активнее неассоциированной гидроксильной группы ($k_6 = 15k_{10} = 15k_{14} = 150k_4$). Для ОБД III, где начальная концентрация гидроксильных групп существенно ниже, полученное соотношение реакционной способности при той же температуре приобретает вид $k_6 = 10k_{10} = 10k_{14} = 100k_4$. Наблюдаемое изменение реакционной способности автоассоциатов OH-групп ОБД в зависимости от ММ олигомера обусловлено скорее всего наличием в ОБД I автоассоциатов различных форм кратности, большей двух, вклад которых по данным ИК-спектроскопии [6], в условиях низких ММ и температур становится значительным.

Повышение температуры приводит к выравниванию активности автоассоциатов OH-групп ОБД различной ММ, т.е. $k_6 = 10k_{10}$, и для ОБД I и для ОБД III. В этих условиях концентрация автоассоциатов ОБД I уменьшается (табл. 4), в том числе и за счет снижения содержания автоассоциатов

Таблица 5. Расчетное содержание (мольная доля) разных типов гидроксильных групп в ходе реакции ТДИ с ПОПГ V ($T = 333$ К)

η^*	$[S_2] \times 10^2$	$[OH...A] \times 10^2$	$[OH...U] \times 10^2$	$[S] \times 10^2$
0	1.52	86.50	–	11.97
0.05	1.44	86.48	0.14	11.94
0.10	1.35	86.44	0.27	11.91
0.20	1.21	86.33	0.54	11.88
0.35	0.96	86.26	0.93	11.82
0.50	0.76	86.15	1.37	11.76
0.65	0.49	86.04	0.93	11.71
0.80	0.28	85.95	0.54	11.57
0.90	0.19	85.76	0.27	11.57

* Степень превращения.

Таблица 6. Расчетные значения индивидуальных констант скорости ($k \times 10^4$, л/г-экв с) взаимодействия ОБД различной ММ с дизоцианатом

ОБД	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	$k_{10} = k_{14}$	$k_{11} = k_{15}$	$k_{12} = k_{16}$	$k_{13} = k_{17}$
I	2.0/4.7	0.3/0.8	308/468	51.3/78	81/144	13.5/24	20.5/46.8	3.4/7.8	5.4/14.4	0.9/2.4
III	2.0/4.7	0.3/0.8	205/468	34.2/78	54/144	9/24	20.5/46.8	3.4/7.8	5.4/14.4	0.9/2.4

Примечание. В числителе – при 313 К, в знаменателе – при 333 К.

Таблица 7. Расчетные значения индивидуальных констант скорости ($k \times 10^4$, л/г-экв с) реакции взаимодействия ПОПГ II с дизоцианатом

T, K	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	$k_{10} = k_{14}$	$k_{11} = k_{15}$	$k_{12} = k_{16}$	$k_{13} = k_{17}$
313	0.05	0.01	9.18	2.30	2.42	0.61	0.51	0.13	0.14	0.03
323	0.11	0.03	19.08	4.77	5.03	1.26	1.06	0.26	0.28	0.07
353	0.30	0.08	32.0	8.0	8.41	2.12	3.21	0.83	0.81	0.21

кратности, большей двух. При этом концентрация последних становится пренебрежимо малой, что и приводит к независимости реакционной способности автоассоциатов от молекулярной массы ОБД в условиях повышенных температур.

Ранее показано, что равновесие между автоассоциированными и $[\text{ОН} \dots \pi]$ -связанными гидроксильными группами сдвигается в сторону последних симбатно росту молекулярной массы ОБД; при $M_n \geq 7 \times 10^3$ ОН-группы существуют преимущественно в виде $[\text{ОН} \dots \pi]$ -ассоциатов [11]. Следовательно, в интервале $M = 1 - 7 \times 10^3$ соблюдается первый ряд активности $k_6 = 15k_{10} = 15k_{14} = 150k_4$, для олигомеров с $M_n \geq 7 \times 10^3$ – второй: $k_6 = 10k_{10} = 10k_{14} = 100k_4$.

В ряду олигомеров ПОПГ (табл. 7) качественно сохраняется то же соотношение между активностями всех типов гидроксильных групп в их реакции с ТДИ, как и для ОБД. Однако количественные характеристики этих взаимодействий, определяемые природой протоноакцепторов, различаются: автоассоциаты в 180 раз активнее неассоциированной гидроксильной группы и в 18 раз активнее других типов ассоциатов. При высокой температуре это соотношение несколько уменьшается и становится равным $k_6 = 10k_{10} = 10k_{14} = 100k_4$. Понятно, характер изменения реакционной способности автоассоциатов обусловлен теми же причинами, что и в случае ОБД.

Следует подчеркнуть, что полученные количественные данные по реакционной способности всех типов гидроксильных групп в реакции уретано-

образования для исследованных классов олигомеров в температурном диапазоне 313–353 К свидетельствуют о равной активности гидроксильных групп, ассоциированных с протоноакцепторами олигомерной цепи и с уретановой группой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Энтилес С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973.
- Олейник Н.М., Литвиненко Л.М., Садовский Ю.С., Пискунова Ж.П., Попов А.Ф. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. № 7. С. 1469.
- Тигер Р.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
- Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 12. С. 2216.
- Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1473.
- Стовбун Е.В., Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузаев А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1291.
- Бадамшина Э.Р., Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Кузаев А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 602.
- Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Андрианова З.С., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2500.
- Комратова В.В., Григорьева В.А., Ольхов Ю.А., Горбушина Г.А., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1169.

10. Лодыгина В.П., Стобун Е.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 921.
11. 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. 859.
12. Саундерс Дж.Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
13. Кузнецов В.И., Лесневская Л.В., Петрова В.А., Коган В.Б., Вилесова М.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 213.
14. Атовмян Е.Г., Андрианова З.С., Батурина С.М., Миграбова И.Н., Федотова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1479.
15. Григорьева В.А., Батурина С.М., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 6. С. 1404.
16. Martin R.A., Hoy K.L., Peterson R.H. // Industr. Eng. Chem. Prod. Res. Developm. 1967. V. 6. № 4. P. 218.
17. Brock F.H. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. № 12. P. 1802.

The Effect of Association of Hydroxyl Groups of Oligomers on the Reaction Kinetics of Polyurethane Formation

**E. R. Badamshina, V. A. Grigor'eva, G. A. Gorbushina, I. V. Doronina,
V. P. Lodygina, and E. V. Stovbun**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The kinetics of the tolylene 2,4-diisocyanate reaction with α,ω -hydroxyoligobutadienes and polyoxypolyene glycols of different molecular masses were studied. Dependences of the apparent reaction rate constants for consecutive steps of the urethane formation and their ratios (parameter β) on the total initial concentration of hydroxyl groups of oligomers were obtained. These dependences were shown to be determined by the presence of different forms of associated hydroxyl groups during the reaction. The parameter β was correlated with the concentrations of self-associates of hydroxyl groups of different types responsible for a change in the reactivity of both classes of oligomers. The urethane formation process was mathematically simulated and quantitative data on changes in the concentration of all hydroxyl-group associate types in the course of the reactions and their reactivity, which could not be directly measured experimentally, were obtained. The character of equilibrium between the associate types was shown to be determined by the proton-acceptor ability of oligomer-chain atomic groups involved in hydrogen bonding.