

УДК 541.64:543.422.42

Синтез полімерів

Исследование методом Фурье ИК-спектроскопии реакционной способности гидроксильных групп в олигодиенах, полученных радикальной полимеризацией с пероксидом водорода

В.П. Бойко, С.М. Остапюк, В.К. Грищенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48

Методом Фурье ИК-спектроскопии изучена реакция уретанообразования между фенилизоцианатом и гидроксилсодержащим олигобутадиеном, полученным в изопропиловом спирте в присутствии пероксида водорода. Обнаружено ступенчатое повышение константы скорости реакции по мере протекания реакции, которое объяснено катализом продуктами реакции и структурными изменениями в области протекания реакции.

Реакция уретанообразования (РУО) является сложным процессом, включающим катализ как специально добавляемым катализатором, так и исходными реагентами и продуктами реакции, а также их совместным каталитическим действием [1] с сильным эффектом вида и концентрации растворителя. Такая сложная реакция описывается набором нескольких констант скоростей реакций, определение которых представляет сложную научную и экспериментальную задачу. Ситуация облегчается тем, что итоговые результаты, по крайней мере до определенных конверсий функциональных групп, часто можно представить прямой в координатах уравнения второго порядка [2]. Хотя найденные таким образом константы скоростей являются эффективными, они дают важную информацию о реакционной способности гидроксильных групп.

ИК-спектроскопический метод широко используется при исследовании РОУ [3–6], в т.ч. для определения констант скоростей реакций. Определение кинетических констант в процессе уретанообразования осложняется протеканием ряда параллельных и последовательных реакций, обусловленных неодинаковой реакционной способностью изоцианатных групп, изменением реакционной способности второй изоцианатной группы после вступления в реакцию первой, катализом образовавшимися уретановыми группами, сегрегацией блоков разной полярности и т.д. Поэтому для сравнения реакционной способности гидроксильных групп является желательным максимальное упрощение условий реакции. Так, вместо ди- и триизоцианатов можно использовать монофункциональный фенилизоцианат (ФИЦ). Проведение реакции в массе исключит влияние растворителя, а большой

избыток гидроксилсодержащего компонента позволит обрабатывать данные по псевдопервому порядку и ослабит влияние продуктов реакции. Исключается также добавка специального катализатора, так как реакция в массе идет достаточно быстро.

Хотя реакция гидроксилсодержащих соединений с ФИЦ исследована весьма обстоятельно [1], использование техники Фурье ИК-спектроскопии открывает новые возможности. В настоящей работе ставится задача отработки метода кинетических исследований РУО для определения констант скоростей гидроксильных групп в диеновых олигомерах. Полученные данные будут использованы при анализе реакционной способности гидроксильных групп в олигодиенах, полученных в разных условиях, в первую очередь в разных растворителях.

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре Tensor-37. Наблюдение за ходом реакции осуществляли по уменьшению интенсивности полосы валентного колебания 2267 см^{-1} ; внутренним стандартом служили полосы 2926 см^{-1} (валентное колебание метиленовой группы), 1380 см^{-1} (деформационное колебание С–Н, ножничное симметричное) и 844 см^{-1} (деформационное колебание С–Н маятниковое).

В качестве гидроксилсодержащего олигомера использовали олигоизопрен, полученный радикальной полимеризацией изопрена под действием пероксида водорода в растворе изопропилового спирта [7]. Молекулярная масса олигомера $\bar{M}_n=2325$, индекс полидисперсности 1,7, содержание гидроксильных групп 1,47 %. ФИЦ производства фирмы Мерк (Германия) использовали без дополнительной очистки.

Некатализируемую РУО осуществляли в массе при соотношении NCO:ОН, равном 1:1. Навески

олигомера и ФИЦ (для данного олигомера массовое соотношение ФИЦ:олигомер составляло 1,0:6,5) быстро смешивали, наносили между стеклами NaCl и помещали в прибор. Исходную концентрацию изоцианатных групп (равную концентрации гидроксильных групп) в экв/л рассчитывали из суммарного объема смеси компонентов (считая его аддитивным) по формуле:

$$C_0 = [\text{NCO}]_{\text{ФИЦ}} \cdot \frac{V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ФИЦ}}}{V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ФИЦ}} + V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ОЛ}}} = \frac{1}{V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ФИЦ}} + V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ОЛ}}},$$

где $[\text{NCO}]_{\text{ФИЦ}} = \frac{1000d}{M_{\text{ФИЦ}}} = 9,1924$ экв/л – концентрация

изоцианатных групп в ФИЦ;

$V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ФИЦ}}$ – эквивалентный объем изоцианата (в л), равный для ФИЦ:

$$V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ФИЦ}} = \frac{M_{\text{ФИЦ}}}{1000d_{\text{ФИЦ}}} = \frac{119,12}{1000 \cdot 1,095} = 0,1088;$$

$V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ОЛ}}$ – эквивалентный объем олигомера, рассчитываемый по формуле:

$$V_{\text{ЭКВ}}^{\text{ОЛ}} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}^{\text{ОЛ}}}{1000 \cdot d_{\text{ОЛ}}} = \frac{1,701}{\% \text{ОН} \cdot d_{\text{ОЛ}}}$$

При расчетах кинетических данных использовали уравнение второго порядка для равных концентраций реагентов в форме, которая позволяет сразу использовать отношение интенсивностей полос во

времени, полученных непосредственно с прибора:

$$\frac{C_0}{C} - 1 = C_0 k t,$$

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

В величинах интенсивностей полос исключали фон при 2000 см⁻¹. Константы находили как угловые коэффициенты прямолинейных участков зависимос-

ти $\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$, деленные на 60 C_0 (для перевода данных из минут в секунды).

Первая задача заключалась в выборе полос для измерения и стандартов для слежения за превращением изоцианатных групп, так как было установлено, что при высоких конверсиях интенсивность полосы 2926 см⁻¹ слегка менялась. Для этой цели сравнивали полосы 2926, 1380 и 846 см⁻¹ (таблица). По отношению интенсивностей этих полос и рабочей полосы 2267 см⁻¹ были рассчитаны значения $(C_0/C) - 1$ и конверсия изоцианатных (гидроксильных) групп α и построены графики зависимости этих величин от времени (рис. 1 и 2).

Из рисунков видно, что кривые на обоих графиках практически совпадают для всех трех полос сравнения. Это свидетельствует о высокой надежности метода Фурье ИК-спектроскопии. При увеличении масштаба рис. 1 (рис. 3) хорошо видно, что кривая состоит из ряда участков, которые аппроксимируются прямолинейными зависимостями с высокими

Таблица. Константы скорости РУО и конверсии изоцианатных групп, рассчитанные с использованием трех внутренних стандартов. Начальная концентрация изоцианатных групп 1,206 экв/л

Диапазон времени, мин.	Диапазон конверсий	Угловой коэффициент	Константы, $k \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Пересечение отрезков, мин.	Конверсия в точке пересечения
840 см ⁻¹					
5–20	0,101–0,404	0,03664	5,06	23	0,476
30–60	0,589–0,796	0,09056	12,50	62	0,830
70–100	0,864–0,931	0,2472	34,15	106	0,942
110–200	0,946–0,989	0,76879	106,20	–	–
V_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	–	0,02002	4,02	–	–
1380 см ⁻¹					
5–20	0,095–0,400	0,03626	5,01	23	0,469
30–60	0,583–0,791	0,0897	12,30	63	0,826
70–100	0,859–0,930	0,24686	34,20	106	0,942
110–200	0,946–0,988	0,74016	102,30	–	–
V_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	–	0,01988	4,00	–	–
2926 см ⁻¹					
5–20	0,087–0,416	0,04128	5,70	28	0,547
35–50	0,627–0,760	0,09526	13,20	67	0,841
70–90	0,850–0,917	0,26787	37,00	107	0,942
110–200	0,944–0,988	0,69868	96,50	–	–
V_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	–	0,02258	4,54	–	–

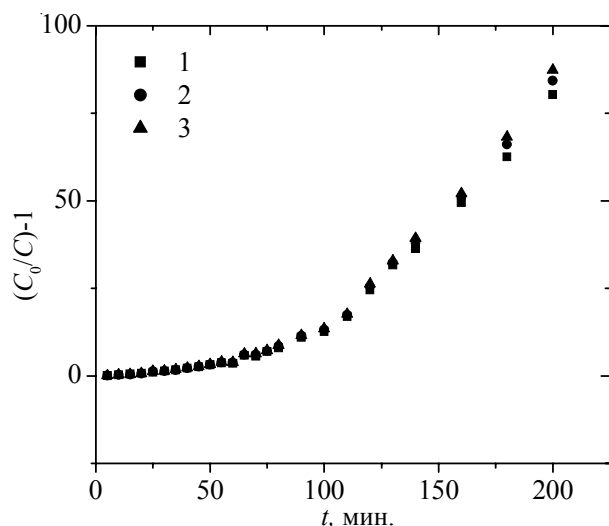


Рис. 1. Кинетическая кривая взаимодействия гидроксильных групп олигоизопрена с изоцианатными группами фенилизотиоурата в координатах уравнения второго порядка. Волновое число полосы сравнения: 2929 (1), 1380 (2) и 846 см^{-1} (3)

коэффициентами регрессии. Общую кривую не удастся аппроксимировать с высокой точностью какой-либо функцией. Это говорит в пользу того, что реакция протекает ступенчато, хотя этот факт нуждается в дальнейшем подтверждении. Возможные причины такого поведения данной реакционной системы будут обсуждены ниже.

Растяжение оси абсцисс в интервалах времени 5–60, 35–100 и 70–200 мин. позволяет выделить 4 прямолинейных участка, для которых по угловым коэффициентам можно рассчитать константы скорости второго порядка. Также были рассчитаны начальные скорости реакции из начального прямолинейного участка зависимости конверсия–время:

$$V_0 = C_0 \frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$$

По результатам кинетических измерений были найдены точки пересечения прямолинейных участков,

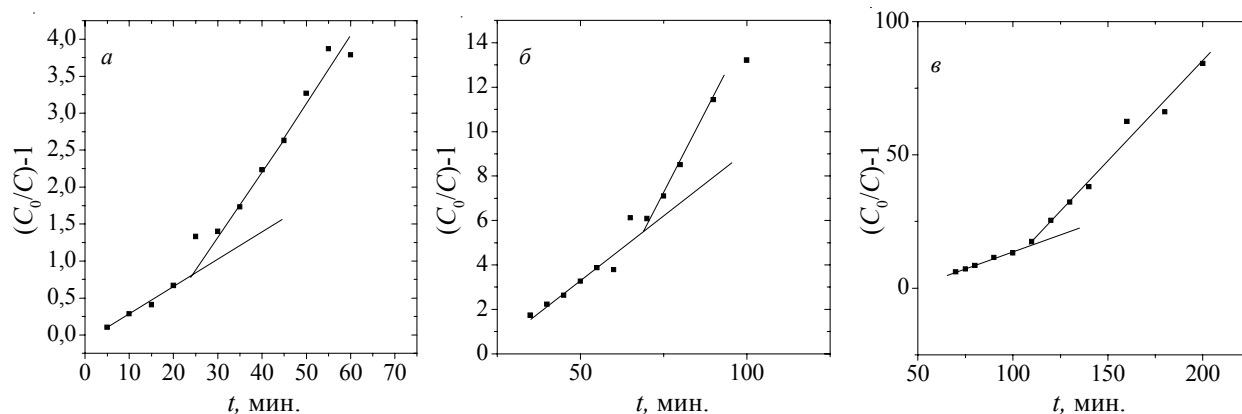


Рис. 3. Расширенные участки кинетической кривой. Диапазоны времени: 5–60 (а); 35–100 (б) и 70–200 (в)

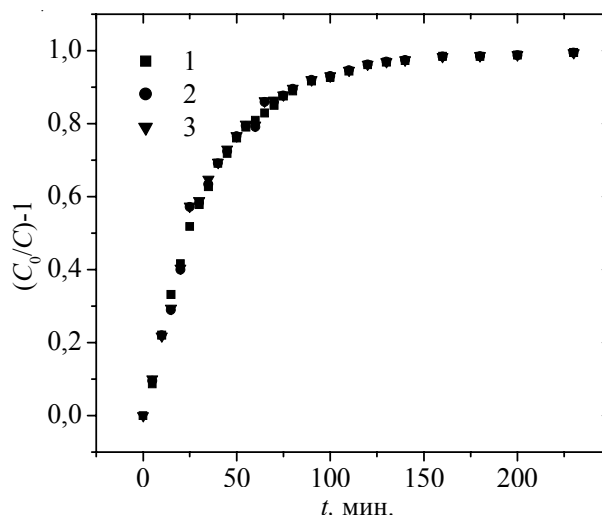


Рис. 2. Конверсия гидроксильных групп в реакции олигоизопрена с ФИЦ. Волновое число полосы сравнения: 2929 (1), 1380 (2) и 846 см^{-1} (3)

конверсии изоцианатных групп и времена, отвечающие этим точкам, для всех трех полос сравнения (таблица).

Анализ результатов таблицы показывает, что они практически совпадают для полос сравнения 1380 и 846 см^{-1} и несколько отличаются для полосы 2926 см^{-1} , особенно в величине начальной скорости V_0 . Действительно, было отмечено некоторое снижение интенсивности последней полосы в ходе реакции, причина которого остается невыясненной. В дальнейшем при расчетах выбирали в качестве внутреннего стандарта полосу 1380 см^{-1} .

Результаты расчетов указывают на то, что РОУ протекает поэтапно и каждый последующий этап проходит быстрее, чем предыдущий: константа скорости на четвертом этапе в 20 раз выше, чем на первом. Определенное ускорение может вызываться контракцией системы при протекании РОУ, т.е. увеличением эффективной концентрации взаимодействующих групп. Контракция в реакции ФИЦ с первичным и вторичным бутанолом составляет 19 и 17 $\text{см}^3/\text{моль}$

соответственно [8], что в приведенной реакционной смеси с концентрацией 1,206 экв/л составит максимум 2,3 % от объема исходной реакционной смеси. Однако фактическая усадка, рассчитанная по плотностям компонентов, значительно выше. Плотность исходного олигомера равна 0,9 г/см³, начальная плотность реакционной смеси, рассчитанная аддитивно по плотностям компонентов, равна 0,922, а плотность диенового полиуретана – 1,030 г/см³ [9]. Таким образом, при полной конверсии функциональных групп усадка реакционной смеси составит примерно 10 %. Она вызвана, по-видимому, уплотнением упаковки макромолекул за счет реализации водородных связей в полиуретане. Однако и эта величина не объясняет тех изменений в скорости реакции, которые найдены экспериментально.

Хотя реакция ФИЦ со спиртами исследована весьма широко [1], данные для некатализируемой реакции олигодиенов в массе при комнатной температуре нами не обнаружены. Тем не менее нет оснований считать, что закономерности в нашем случае будут существенно отличаться от описанных в литературе для других гидроксилсодержащих олигомеров. Известно, что РУО может протекать автокаталитически под влиянием образующихся уретановых групп. При реакции ФИЦ с метанолом в растворе ди-*n*-бутилового эфира при 25 °С константа катализируемой уретаном реакции составляет 0,7 от константы некатализируемой реакции [10]. Если считать ускорение на втором прямолинейном участке кинетической кривой вызванным катализом уретаном, соответствующая величина в нашем случае составит 2,5.

Дальнейшее повышение констант скорости, вплоть до 20-кратного увеличения, вызвано другими причинами.

При реакции олигоокситетраметилгликоля с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом было найдено, что сегрегирование полярных жестких и неполярных гибких блоков приводит к замедлению РУО, протекающей в жестких блоках, с увеличением конверсии [6]. В нашем случае сегрегация должна быть еще более интенсивной вследствие большей разницы в полярностях микрофаз. Ускорение здесь также может быть связано с разделением фаз, но по мере разделения создаются более благоприятные условия для ускорения РУО, так как в неполярной фазе эта реакция идет медленно вследствие низкой концентрации в ней полярных гидроксильных групп. Ассоциация гидроксильных групп с изоцианатными в массе жидкого полибутадиенового каучука, ускоряющая РУО, отмечена в работах [11, 12]. Ускорение РУО вследствие образования мицелл спирта в неполярной реакционной смеси постулировали в работе [13]. Ступенчатый ход реакции, по-видимому, объясняется дискретными структурными перестройками полярных доменов, в состав которых, помимо ФИЦ, внедряются гидроксильные группы неполярного олигодиена. По мере укрупнения полярных блоков возможность внедрения в них гидроксильных групп возрастает. Это положение можно проверить при проведении РУО между ФИЦ и олигодиенами со статистически расположенными вдоль цепи гидроксильными группами. Синтез таких сополимеров и кинетика РУО в них будут представлены в последующих сообщениях.

Литература

1. Saunders J.H., Frish K.C. Polyurethane Chemistry and Technology; Part I. Chemistry. – John Wiley & Sons: 1962; Chapter 3 and 4.
2. Mashlyakovskiy L., Zaiviy V., Simeone G., Tonelli C. Fluoropolyethers // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. – 1999. – **37**, No. 5. – P. 557–570.
3. Xu Lifeng, Li Chi, Simon Ng K.Y. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**, No. 17. – P. 3952–3957.
4. Takahashi M.F.K., Diniz M.F., Polito W.L. // Polimeros: Cient. Tecnol. – 1996. – Out/Dez. – P. 45–52.
5. Takahashi M.F.K., Diniz M.F., Polito W.L. // Abstracts, VIII Intern. Macromol. Coll. – Sept. 7th–10th, 1998. – P. 75–76.
6. Мальшева Т.Л., Матюшов В.Ф., Менжерес Г.Я., Синельников С.И. // Укр. Хим. Журн. – 1992. – **58**, № 10. – С. 919–923.
7. Бойко В.П., Дьякова А.Н. // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 4. – С. 260–266.
8. Спирин Ю.Л., Яцимирская Т.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1973. – **15**, № 11. – С. 2595–2598.
9. Spirkova M., Matejka L., Hvalata D. et. al. // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 77. – P. 381–389.
10. Sato M. // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – **82**, No. 15. – P. 3893–3897.
11. Cunliffe A.V., Davis A., Farey M., Wright J. // Polymer. – 1985. – **26**, No. 2. – P. 301–306.
12. El Ghafari M., Pham Q. T. // Makromol. Chem. – 1983. – Vol. 184 – P. 1669–1683.
13. Тугер Р.П., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. – 1965. – **6**, № 3. – С. 544–546.

Поступила в редакцию 19 октября 2007 г.

Вивчення методом Фур'є ІЧ-спектроскопії реакційної здатності гідроксильних груп в олігодієнах, отриманих радикальною полімеризацією з пероксидом водню

В.П. Бойко, С.М. Остапюк, В.К. Грищенко

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

Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії вивчена реакція уретаноутворення між фенілізоціанатом і гідроксилвмісним олігобутадієном, отриманим радикальною полімеризацією в розчині ізопропілового спирту за присутності пероксиду водню. Встановлено ступінчасте підвищення константи швидкості реакції в міру перебігу реакції, яке пояснено каталізом продуктами реакції та структурними змінами в області перебігу реакції.

Investigation of an hydroxyl group reactivity in oligodienes, prepared by radical polymerization with hydrogen peroxide by the FTIR-spectroscopy

V.P. Boiko, S.M. Ostapyyuk, V.K. Grishchenko

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

An urethane formation reaction between phenylisocyanate and hydroxyl-containing oligodiene prepared by radical polymerization in isopropyl alcohol solution in the presence of hydrogen peroxide has been studied by FTIR spectroscopy. The graded increase in the reaction rate constant during a reaction course has been stated. It was accounted for by the reaction product catalysis and the structural changes in the area of a reaction course.