

УДК 541.64:543.422.4

## Реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопренах, полученных радикальной полимеризацией в растворах спиртов $C_1-C_3$ , инициированной пероксидом водорода

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

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

*Методом Фурье ИК-спектроскопии изучена реакция уретанообразования между фенилизоцианатом и гидроксилсодержащими олигодиенами, полученными в растворах спиртов  $C_1-C_3$  радикальной полимеризацией под действием пероксида водорода. Обнаружено ступенчатое изменение скорости реакции в процессе ее протекания, которое объяснено структурными изменениями в матрице олигомера.*

**Ключевые слова:** олигоизопрены, пероксид водорода, гидроксильные группы, реакция уретанообразования, кинетика.

Реакционная способность гидроксильных групп в олигомерах является важнейшей характеристикой, определяющей как скорость реакции, так и свойства получаемых на их основе материалов [1]. Это справедливо и в отношении гидроксилсодержащих олигодиенов (ГОД), получаемых радикальной полимеризацией диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ПВ). Хотя существует промышленное производство олигобутадиена с гидроксильными группами (Poly-bd, Petroflex) в растворах изопропилового и этилового спиртов [2], систематическое исследование влияния спирта на кинетические параметры реакции уретанообразования (РУО) и свойства олигомеров не проводилось. Нами исследована реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопренах, полученных под действием ПВ в растворах спиртов и некоторых других растворителей [3]. Приведены результаты реакционной способности гидроксильных групп ОРД (олигомеры радикальные диеновые), полученных в растворах низших алифатических спиртов.

Сложность РУО и одновременное влияние на нее многих факторов (тип олигомера и изоцианата, концентрация функциональных групп и их соотношение, ассоциация гидроксильных групп между собой, образование комплексов с изоцианатными группами и катализатором, температура, растворитель и др.) затрудняют сравнение литературных данных. Данные по реакции в массе очень немногочисленны [4, 5].

В работе [6] с целью сокращения числа переменных, влияющих на скорость РУО, мы провели РУО с

фенилизоцианатом (ФИЦ) в массе олигомера при комнатной температуре без катализатора. В таких условиях отсутствовало гелеобразование в системе, а также образование аллофанатных групп [5]. Однако и в этом случае разная концентрация гидроксильных групп в олигодиенах влияет на скорость реакции вследствие процессов их ассоциации по водородным связям [5]. Считается, что образующиеся уретановые группы катализируют РУО, хотя мнение по этому вопросу неоднозначно [7–9]. В настоящей работе проведена оценка реакционной способности гидроксильных групп в олигоизопренах ОРД, полученных в растворах спиртов  $C_1-C_3$ , с целью выяснения особенностей этой реакции. Наряду с аналогичными данными для олигоизопренов, полученных в растворах бутиловых спиртов и некоторых других растворителей, это позволит сделать выводы о влиянии растворителя на реакционную способность гидроксильных групп олигодиенов, полученных под действием ПВ.

**Экспериментальная часть.** Олигоизопрены синтезировали полимеризацией изопрена под действием ПВ в растворах спиртов в автоклаве из нержавеющей стали при температуре 363 К в течение 10 ч. Олигомеры очищали, сушили и анализировали согласно [10]. Особое внимание обращали на удаление следов спиртов, в которых проводили синтез.

Характеристика олигомеров, использованных в работе, приведена в табл. 1.

ФИЦ производства фирмы Мерк (Германия) с содержанием основного вещества  $\geq 98\%$  использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Характеристика олигоизопренов ОРД

№	Спирт-растворитель	Содержание ОН-групп, %	Эквивалентная масса	Концентрация [ОН], экв/л
1	Метиловый	1,82	935	0,963
2	Этиловый	1,60	1060	0,847
3	Пропиловый	1,58	1080	0,836
4	Изопропиловый	1,47	1160	0,778

РУО проводили в массе при температуре 295 К без катализатора при эквивалентном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп [6]. Наблюдение за ходом реакции осуществляли по уменьшению поглощения NCO-группы в области 2261 см<sup>-1</sup> на спектрометре Tensor-37 фирмы Bruker (Германия) при толщине слоя 0,1 мм. Закон Бугера-Ламберта-Бера в области поглощения соблюдается в широком диапазоне концентраций изоцианата [11]. Для расчета текущих концентраций использовали значения оптической плотности, снимаемые непосредственно с прибора. Внутренним стандартом служила полоса 2926 см<sup>-1</sup> (асимметрическое валентное колебание C–H в метиленовой группе). Текущую концентрацию изоцианатных групп находили по формуле:

$$C_t = C_0 \cdot \left( \frac{(A_{2260})_t}{(A_{2260})_0} \right),$$

где:  $(A_{2260})_0$  и  $(A_{2260})_t$  – начальная и текущая оптические плотности полосы изоцианатных групп 2260 см<sup>-1</sup>. В свою очередь текущее изменение интенсивности этой полосы находили по отношению к внутреннему стандарту с исключением фона:

$$(A_{2260})_t = \frac{A_{2260} - A_{\text{фона}}}{A_{2926} - A_{\text{фона}}}.$$

При равных концентрациях реагентов использовали уравнение второго порядка в форме [12]:

$$\frac{C_0}{C} - 1 = C_0 kt,$$

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

Эта формула удобна при использовании оптических плотностей, снимаемых непосредственно со спектрометра. Она идентична формулам, обычно используемым для расчета реакций второго порядка при равных концентрациях реагентов [13]:

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$$

или

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt,$$

где:  $a$  – начальная концентрация реагирующей группы;  $x$  – текущая концентрация.

В отдельных случаях при большом избытке гидроксилсодержащего компонента использовали уравнение псевдопервого порядка, т. е. расчет проводили по уравнению первого порядка, игнорируя изменение концентрации находящихся в избытке гидроксильных групп:

$$\ln(C_0/C) = kt.$$

В зависимости от конкретной задачи использовали ту или другую формулу.

При равных концентрациях реагентов константы скорости находили как угловые коэффициенты прямолинейных участков зависимости  $(\frac{C_0}{C} - 1) - t$ , деленные на  $C_0$ .

При избытке гидроксильных или изоцианатных групп ( $b \neq a$ ) использовали уравнение второго порядка в виде:

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

где:  $b$  и  $a$  – исходные концентрации гидроксильных и/или изоцианатных групп, экв/л;  $x$  – количество прореагировавших групп за время  $t$ ;  $k$  – константа скорости, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Это уравнение в координатах

$\ln \frac{b-x}{a-x} - t$  является линейным с угловым коэффициентом  $tg \alpha = (b-a)k$ , откуда:

$$k = \frac{tg \alpha}{b-a}.$$

Для характеристики концентрации гидроксильных групп в массе олигомера наряду с содержанием в процентах мы использовали более наглядную величину – эквивалентную массу, которая представляет массу олигомера на один моль гидроксильных групп [8]. Эти величины связаны между собой соотношением:  $M_{\text{экв}} = 1701/\%OH$ .

Соответственно эквивалентный объем равен эквивалентной массе, деленной на плотность олигомера  $d_{\text{ол}}: V_{\text{экв}} = M_{\text{экв}}/d_{\text{ол}}$ .

Концентрацию гидроксильных групп в массе олигомера, экв/л, рассчитывали по формуле:

$$[OH] = \frac{\%OH \cdot d_{\text{ол}}}{1,701} = \frac{1000d_{\text{ол}}}{M_{\text{экв}}}.$$

В реакционной системе делали поправку на разбавление олигомера изоцианатом.

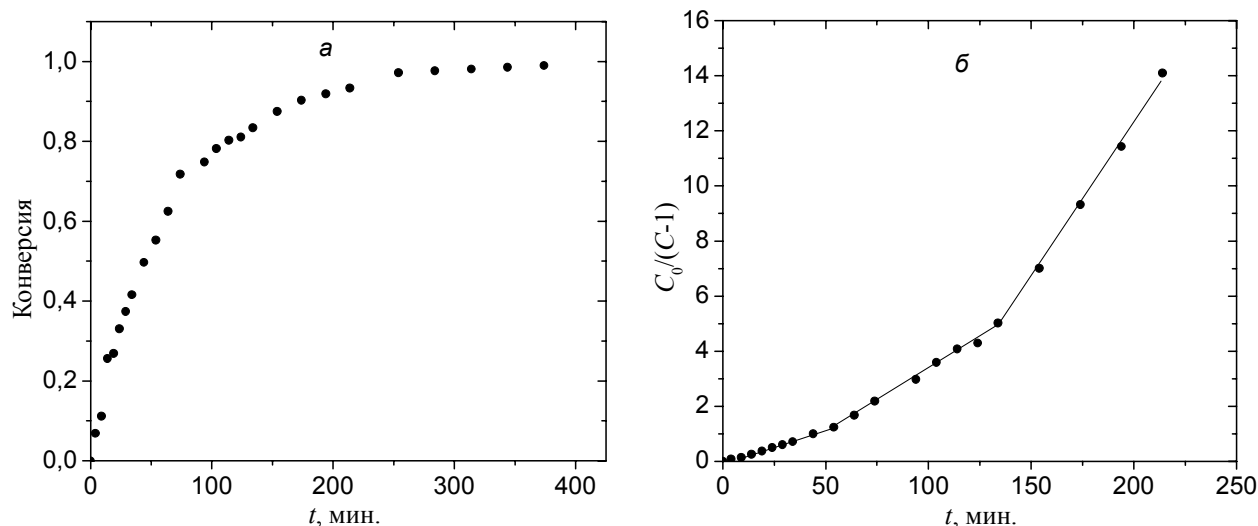


Рис. 1. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе метилового спирта.  $[NCO] = 0,873$  экв/л

Таблица 2. Характеристика прямолинейных участков на зависимости в координатах уравнения второго порядка (рис. 1б)

времени, мин.	Диапазон		Угловой коэффициент $\text{tg}\alpha \cdot 10^4$	Константа скорости $k_0 \cdot 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Начальная скорость $V_0$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	конверсий $\alpha$	$[OH]$ , экв/л			
0–54	0–0,552	0,873–0,390	3,83	4,385	3,34
54–134	0,552–0,834	0,390–0,145	7,73	19,800	3,01
134–214	0,834–0,934	0,145–0,058	18,8	130,000	2,73

### Результаты исследования и их обсуждение.

*Растворитель – метиловый спирт.* На рис. 1 приведены зависимость конверсии изоцианатных (гидроксильных) групп и кривая второго порядка для олигоизопрена, полученного в растворе метилового спирта (образец 1).

На кривой конверсии (рис. 1а) нет выраженной немонотонности, но рис. 1б показывает, что на зависимости второго порядка можно четко выделить три прямолинейных участка с разным наклоном (табл. 2).

Как видно из табл. 2, по мере протекания реакции константы скорости изменяются ступенчато и очень значительно возрастают. Но скорость реакции при этом падает вследствие исчерпания реагирующих групп.

*Растворитель – этиловый спирт.* В образце 2, полученном в этиловом спирте (рис. 2), также есть прямолинейные участки с различным наклоном – всего четыре участка. Как и в предыдущем образце, наклон участков последовательно возрастает.

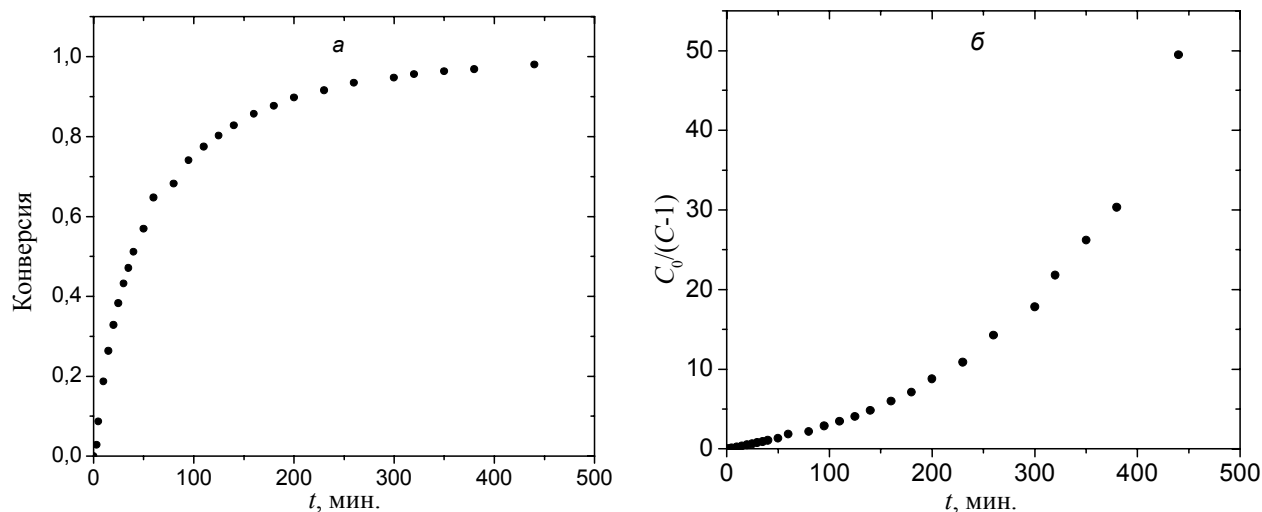


Рис. 2. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе этилового спирта.  $[NCO] = 0,770$  экв/л

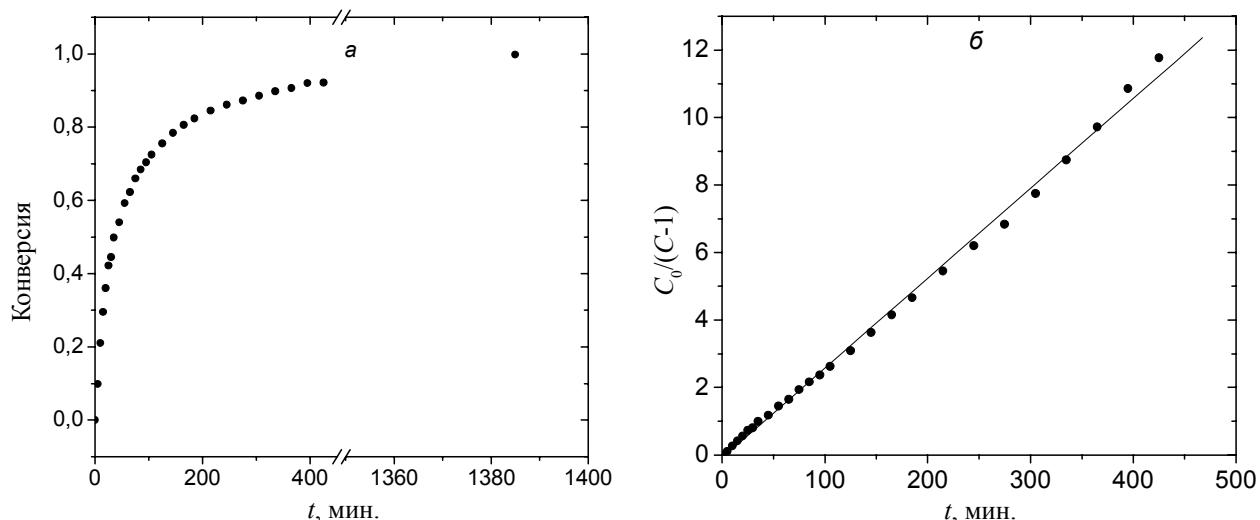


Рис. 3. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе пропилового спирта (образец 3).  $[NCO] = 0,778$  экв/л

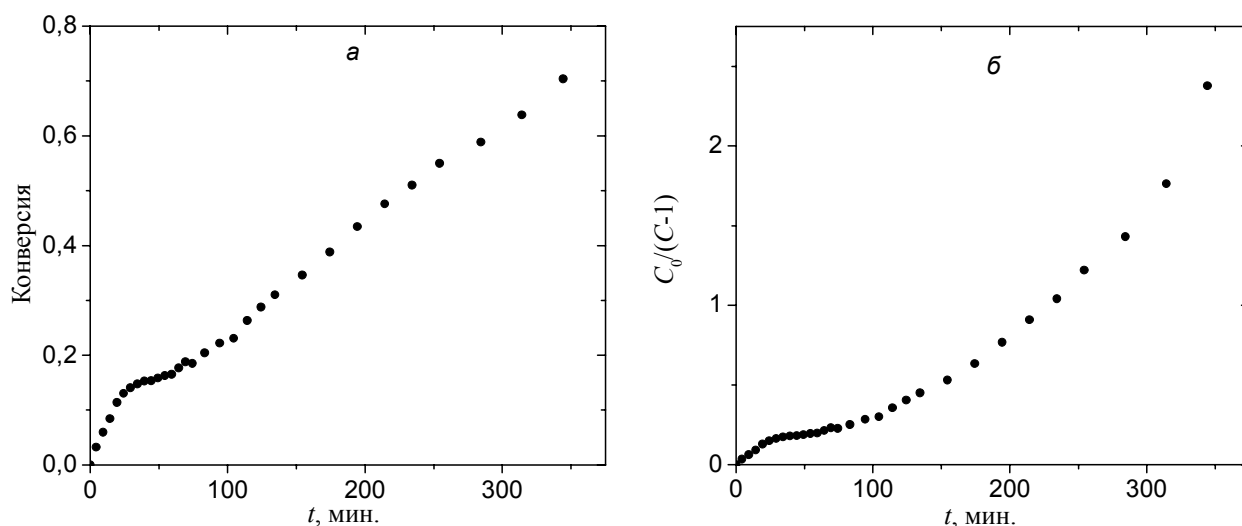


Рис. 4. Конверсия изоцианатных групп (а) и кривая второго порядка (б) для олигоизопрена, полученного в растворе изопропилового спирта (образец 4).  $[NCO] = 0,717$  экв/л

*Растворитель – пропиловый спирт.* Результаты для олигоизопрена, полученного в растворе пропилового спирта, представлены на рис. 3.

Из рис. 3б видно, что данные в координатах уравнения второго порядка хорошо укладываются на прямую почти во всем диапазоне времени, однако разброс точек является не случайным: они отклоняются от прямой на отдельных участках в ту или другую сторону. Расширение оси абсцисс позволяет разграничить эти участки. Таких участков можно выделить три: 0–25 мин. (конверсия 0–0,422), 30–275 мин. (конверсия 0,445–0,872) и 275–425 мин. (конверсия 0,872–0,922). Отклонения после  $\alpha=0,922$  во внимание не принимали вследствие большой погрешности в расчетах при низких концентрациях изоцианатных групп.

С целью выяснения воспроизводимости и надежности результатов измерения образца, полученного в пропиловом спирте, были проведены с использованием в

качестве полос сравнения, наряду с полосой  $2926\text{ см}^{-1}$ , полосы  $1380\text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание С–Н, ножничное симметричное) и  $844\text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание С–Н маятниковое). Рассчитанные величины константы скорости второго порядка  $k \cdot 10^4$  и начальные скорости РУО  $V_0 \cdot 10^{-4}$  имеют значения 6,25; 5,86; 6,17 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>; 3,69; 3,47 и 3,65 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> соответственно. Эти результаты показывают хорошую для кинетических измерений сходимость, что позволяет отвергнуть сомнения в искусственности наших построений на основе кинетических данных. Отдельные прямолинейные участки реально существуют и воспроизводятся, что свидетельствует в пользу реальных явлений, имеющих место в матрице жидкого каучука при протекании РУО.

*Растворитель – изопропиловый спирт.* Кинетика РУО при эквивалентных концентрациях гидроксильных и изоцианатных групп представлена на рис. 4.

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

№ образца	Концентрация [ОН], экв·л <sup>-1</sup>	Константа скорости $k_0 \cdot 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\beta = k_0 \cdot 10^4 / [\text{ОН}]$	Начальная скорость $V_0 \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$t_{90}$ , мин.
1	0,873	4,385	5,02	3,340	44
2	0,770	5,570	7,23	3,990	205
3	0,768	6,400	8,33	3,785	35
4	0,717	1,500	2,10	0,772	860

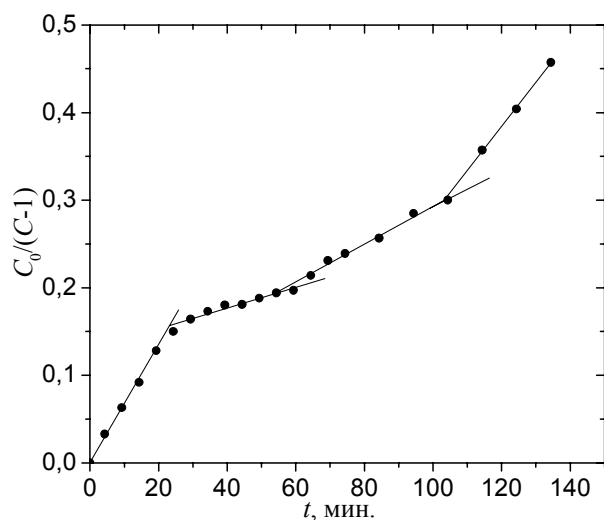


Рис. 5. Расширенный участок зависимости 0–140 мин. из рис. 4б

Расширенный участок зависимости 0–140 мин. из рис. 4б показан на рис. 5.

Из рис. 4б и 5 можно видеть, что кривая второго порядка для олигомера, полученного в изопропиловом спирте, имеет своеобразный характер. Быстрый рост кривой на протяжении первых 20–25 мин. ( $\alpha=0,15$ ) сменяется резким замедлением. В диапазоне 20–100 мин. также можно выделить два участка. Через 100 мин. ордината снова возрастает. Этот ход в общих чертах повторяет кривая конверсии (рис. 4а), но здесь кривая при больших временах реакции изменяется линейно.

Кинетические параметры РУО приведены в табл. 3.

Полученные нами результаты свидетельствуют о значительном влиянии растворителя, в котором получен олигомер, на кинетические параметры РУО. Прежде всего, нужно отметить, что линейность в координатах уравнения второго порядка соблюдается в этих олигомерах до ограниченных конверсий: в метиловом – до 0,55, в этиловом – до 0,68, в пропиловом – до 0,91, в изопропиловом – до 0,15. Обычно прямолинейные зависимости в координатах второго порядка соблюдаются до конверсий 40–60 % [5, 14], а далее кривая загибается кверху (чаще) или книзу, хотя иногда зависимость остается прямолинейной до полной конверсии.

Отличительной особенностью графиков, получен-

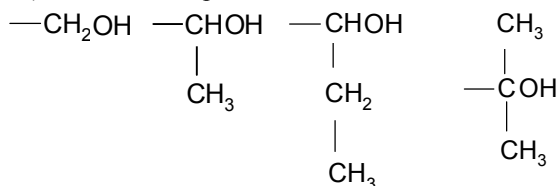
ных нами, является наличие прямолинейных участков и после отклонения зависимости от прямой, начинающейся из начала координат. Подобный ход зависимости можно найти на рисунках работ [5, 12, 14], причем, отклонения наблюдаются как выше первоначальной прямой, так и ниже ее.

Отклонения экспериментальных зависимостей от кривой второго порядка в реакциях РУО объясняют [1] двумя причинами: катализом РУО образующимся уретаном и ассоциацией гидроксильных групп в массе олигомера (или обоими). Относительно первого фактора имеются противоположные мнения: уретан катализирует РУО [7] или совсем не катализирует ее [8]. По-видимому [9], влияние уретана определяется его строением – наличием или отсутствием в его составе атома водорода. Увеличение констант скорости с повышением конверсии функциональных групп можно рассматривать как свидетельство в пользу катализа уретаном. Однако, наличие нескольких прямолинейных участков в широких интервалах времен и конверсий, для каждого из которых остается верным второй порядок, вероятнее всего, указывает на протекание реакции в ассоциатах гидроксильных групп разного типа. В массе гидроксилсодержащих олигодиенов существуют ассоциаты (кластеры) гидроксильных групп, аналогичные мицеллам [15] – межмолекулярные, внутримолекулярные и с двойными связями в цепи. Можно представить распределение гидроксильных групп в ассоциатах различного типа. При разбавлении олигомера растворителем или изменении температуры ассоциаты разрушаются и перестраиваются.

То же самое можно предположить и при протекании РУО. По-видимому, сначала образование уретановых групп происходит в ассоциатах какого-то определенного типа. По мере протекания реакции эти ассоциаты либо исчерпываются, либо перестраиваются в ассоциаты другой структуры, в которых реакция идет с более высокой или низкой скоростью, чем в исходном ассоциате. В эти же ассоциаты внедряются более полярные, чем матрица, образующиеся уретановые группы. Поэтому константы скорости растут с конверсией, хотя абсолютная скорость может падать вследствие расходования реагирующих групп.

Следует отметить, что после первоначального быстрого расходования изоцианатных (гидроксильных)

групп константы скорости могут как падать, так и повышаться. В метиловом спирте по мере протекания РУО константы скорости на каждом из участков растут (табл. 2), в пропиловом – изменяются незначительно, а в изопропиловом – резко падают. Это, возможно, обуславливается особенностями строения ассоциатов гидроксильных групп в олигомерах, полученных в различных спиртах. Часть концевых звеньев олигомеров содержат спиртовые фрагменты [16] разного строения. В простейшем случае ( $\alpha$ -радикалы) они имеют строение:



метиловый    этиловый    пропиловый    изопропиловый,

хотя во всех спиртах, кроме метилового, возможно образование и других радикалов ( $\beta$  и  $\gamma$ ). Видно, что гидроксильные группы в фрагментах спиртов в зависимости от спирта содержат первичные, вторичные или третичные гидроксильные группы. Они экранированы алифатическими радикалами различной длины. В первом приближении естественно предположить, что в ассоциатах они будут вести себя по-разному – наиболее благоприятное строение для вхождения в ассоциат имеют гидроксильные группы олигомеров, полученных в метиловом спирте, затем в этиловом, пропиловом и изопропиловом. В метиловом спирте гидроксильные группы – первичные, способные к активным взаимодействиям, в этиловом и пропиловом – вторичные, а в изопропиловом – малоактивные третичные.

Сравнение констант скорости РУО в олигомерах, полученных в различных спиртах (табл. 3), показывает, что самая высокая константа наблюдается у олигомера, полученного в растворе пропилового спирта, затем этилового, метилового и, наконец, изопропилового. Поскольку константы скорости зависят от концентрации гидроксильных групп, необходимо отнести их к единице концентрации. Хотя концентрации гидроксильных групп в исследованных олигомерах достаточно близки, для надежной характеристики реакционной способности гидроксильных групп в исследованных олигомерах мы отнесли константы скорости к единице концентрации (величина  $\beta$  в

табл. 3), разделив их на соответствующие концентрации. Наши данные говорят только о том, что скорость РУО в разных олигомерах значительно отличается. Это значит, что олигомеры, полученные в различных спиртах, являются индивидуальными классами, несмотря на одинаковое строение их углеводородной цепочки. Основное влияние на реакционную способность гидроксильных групп оказывает их способность к ассоциации, на которую, в свою очередь, существенно влияет структура гидроксилсодержащего звена, вводимого тем или иным образом в олигомер спиртом, использованным в качестве растворителя.

В связи с неподчинением кинетической кривой второму порядку до полной конверсии о завершении реакции можно судить только из экспериментальных данных. Так как полная конверсия не всегда достижима и находится с большой погрешностью, для характеристики завершения РУО мы использовали время  $t_{90}$ , при котором реакция завершается на 90 %. Эти времена сильно различаются между собой (табл. 3). Если в метиловом и пропиловом спиртах реакция завершается на 90 % за 44 и 35 мин. соответственно, то для достижения этой конверсии в олигомере, полученном в изопропиловом спирте, требуется 860 мин. Такое большое расхождение свидетельствует, в первую очередь, о различных типах гидроксильных групп в составе каждого олигомера. По этой причине начальная скорость никоим образом не характеризует грунто-скорость РУО, а лишь ее начальную стадию.

**Выводы.** Исследована кинетика реакции уретанообразования между гидроксильными группами олигоизопренов ОРД, полученных в растворах спиртов  $C_1$ - $C_3$  под действием пероксида водорода, и фенилизоцианатом. Найдено, что во всех спиртах кривая второго порядка соблюдается до ограниченных конверсий. Далее происходят отклонения в большую или меньшую сторону от первоначальной кривой, но с сохранением прямолинейных зависимостей. Константы скорости возрастают на заключительных участках реакции, но скорость может падать вследствие истощения реагирующих групп. Предполагается, что в реакции проявляется, в первую очередь, ассоциация гидроксильных групп в различного рода ассоциаты (кластеры, мицеллы), в которых гидроксильные группы имеют разную реакционную способность. Отличия в значениях констант скорости различных олигомеров определяются не только исходной концентрацией гидроксильных групп в них, но и строением концевых групп олигомеров, вводимых спиртами.

## Литература

1. *Saunders J.H., Frisch K.C.* Polyurethanes. Chemistry and Technology. Part I. Chemistry. – John Wiley & Sons; Interscience Publishers. 1962. – Chapter IV. Kinetics and catalysis of the isocyanate reactions. – P. 129-217.
2. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* // Хім. пром. України. – 2011. - № 3. – С. 65-79.
3. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А.* // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 171-177.
4. *Descheres I., Pham Q.T.* // Makromol. Chem. – 1986. – **187**, No. 8. - P. 1963-1976.
5. *Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батулин С.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 4. – С. 858-863.
6. *Бойко В.П., Остапюк С.М., Грищенко В.К.* // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 1. – С. 71-75.
7. *Reegen S.L., Frisch K.C.* // J. Polym. Sci. Part A-1. – 1966. – **4**, No. 9. – P. 2321-2322.
8. *Григорьева В.А., Комратова В.В., Бехли Л.С., Батулин С.М., Тигер Р.П., Энтелус С.Г.* // Кинетика и катализ. – 1972. – **13**, № 3. – С. 653-659.
9. *Caraculacu A.A., Agherghinei I., Baron P., Timpu D.* // Rev. Roumaine Chim. – 1996. – **41**, No. 9-10. – P. 725-731.
10. *Грищенко В.К., Спиринов Ю.Л.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1969. – **11**, № 5. – С. 980-988.
11. *Burel F., Feldman A., Bunel C.* // Polymer. – 2005. – **46**, No. 1. – P. 15-25.
12. *Takahashi M.F.K., Diniz M.F., Polito W.L.* Polymerization Kinetics of Polyurethane by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. – 1998. – Abstracts, VIII Intern. Macromol. Coll. - Sept. 7<sup>th</sup>-10<sup>th</sup>. - 1998. – P. 75-76.
13. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
14. *Mashlyakovskiy L., Zaiviy V., Simeone G., Tonelli C.* // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. – 1999. – **37**, No. 5. – P. 557-570.
15. *Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Лодыгина В.П.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 2. – С. 131-134.
16. *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.

## Реакційна здатність гідроксильних груп в олигоізопренах, отриманих радикальною полімеризацією в розчинах спиртів C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ініційованою пероксидом водню

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

*Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії вивчена реакція уретаноутворення між фенілізоціанатом і гідроксильними олігодієнами, отриманими в розчинах спиртів C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> радикальною полімеризацією під дією пероксиду водню. Виявлена ступінчаста зміна швидкості реакції в процесі її перебігу, яка пояснена структурними змінами в матриці олігомеру.*

**Ключові слова:** олигоізопрени, пероксид водню, гідроксильні групи, реакція уретаноутворення, кінетика.

## The reactivity of hydroxyl groups in oligoisoprenes obtained by radical polymerization in the C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcohol solutions initiated with hydrogen peroxide

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

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

*The urethane formation reaction between phenylisocyanate and hydroxyl-containing oligoisoprenes obtained by radical polymerization in the C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcohol solutions initiated with hydrogen peroxide has been studied by Fourier transformation IR-spectroscopy. A stepwise change of the reaction rate was discovered during its course, which was explained by structural changing in the oligomer matrix.*

**Key words:** oligoisoprenes, hydrogen peroxide, hydroxyl groups, urethane formation, kinetics.