

УДК 547.239.1:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РОТАЦИОННОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ, ЯМР ^{119}Sn СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИ-*n*-БУТИЛДИЛАУРАТА ОЛОВА И ПОЛИФТОРИРОВАННОГО ТЕТРААМИНА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

С.В. Кудашев, И.А. Полицимако, В.Ф. Желтобрюхов

*Волгоградский государственный технический университет
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashev-sv@yandex.ru*

Аннотация: Изучено модифицирующее влияние продукта бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом – полифторированного тетраамина на процесс отверждения полиуретановых эластомеров. На основании экспериментально-определенных констант скорости нарастания вязкости реакционной массы выявлено синергетическое каталитическое влияние ди-*n*-бутилдилаурата олова и полифторированного тетраамина на реакцию уретанообразования. Методами ЯМР ^{119}Sn спектроскопии и квантово-химического анализа исследованы многоцентровые механизмы каталитического участия оловоорганического катализатора и тетраамина в формировании донорно-акцепторных комплексов.

Ключевые слова: полиуретановые эластомеры, фторполимеры, полифторированные амины, катализ, оловоорганические соединения, структурообразование, модификация, ЯМР спектроскопия, квантово-химические расчеты, координационные связи.

Введение

Эластичные полиуретаны получили широкое применение в качестве монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий [1–3]. Процесс структурообразования полиуретановых эластомеров достаточно сложен и включает множественные химические и физико-химические процессы, совокупно приводящие к формированию сшитого полимера [3]. В качестве катализаторов уретано-, биурето- и аллофанатообразования могут быть использованы соли металлов (олова, кобальта, свинца,

цинка, меди, марганца, железа, кадмия, ванадия, висмута, калия, алюминия, церия), третичные амины и гетероциклические соединения (триэтиламин, триэтилендиамин, *N,N*-диэтилциклогексиламин, *N,N,N',N'*-тетраметилбутандиамин, *N*-этилморфолин, пиридин), а также их смеси [4].

Уникальной структурной особенностью продуктов *N*-полифторалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) полифторированными спиртами $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ является наличие в молекуле аминогрупп различной степени замещенности и фторированного фрагмента [5], которые совокупно способны оказывать влияние на соотношение физических и химических узлов в сетке полиуретана и свойства конечного материала. В связи с чем, исследование процесса отверждения полиуретановых эластомеров в присутствии полифторированных тетрааминов, – требует отдельного изучения.

Цель работы – исследование влияния каталитической системы на основе ди-*n*-бутилдилаурата олова и полифторированного амина, синтезируемого бисалкилированием трис-(2-аминоэтиламина) полифторированным спиртом ($n = 4$), на процесс отверждения эластичных полиуретанов методами ротационной вискозиметрии, ЯМР ^{119}Sn спектроскопии и квантово-химического анализа (*ab initio*, DFT).

Экспериментальная часть

Приготовление эластомерной композиции.

Полимерные композиции получали при помощи лабораторного смесителя путем смешения (скорость перемешивания $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 10 мин 100 масс.ч. олигоэфирполиола, 1 масс.ч. агента разветвления цепи, 1,5 масс.ч. пластификатора, 1,5 масс.ч. поверхностно-активного вещества, 0,1 масс.ч. катализатора уретанообразования и 1 масс.ч. полифторированного тетраамина. Далее в реакционную массу добавляли 100 масс.ч. изоцианата и вновь перемешивали в течение 7 мин. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод холодного отверждения) до выхода твердости по Шор А эластомера на плато.

Олигоэфирполиол Лапрол 5003–2–Б10 (ТУ 2226–023–10488057–95, ПАО Нижнекамнефтехим) представлял собой продукт полимеризации оксида пропилена с глицерином с последующей блок-сополимеризацией с оксидом этилена со следующими характеристиками: гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0,1 %. Отверждение композиций проводилось толуилеңдиизоцианатом (содержание 2,4-изомера составляло 80.5 %) марки Desmodur T80 (Wanhua, Китай).

В качестве агента разветвления цепи использовался глицерин квалификации ч.д.а. (ГОСТ 6259–75). Катализатором уретанообразования являлся ди-*n*-бутилдилаурат олова (в виде 2,5 % раствора в уайт-спирите). В качестве пластификатора использовался диоктиладипинат DOA (ГОСТ 8728–88). Неионогенным поверхностно-активным веществом служил оксиэтилированный моноалкилфенол Неонол АФ 9–12 (ТУ 2483–077–05766801–98, ПАО Нижнекамскнефтехим).

Каталитическое *N*-полифторалкилирование трис-(2-аминоэтиламина) 1*H*,1*H*,9*H*-тригидроперфторнонан-1-олом проводили по методике [5]. Продукт бисалкилирования (полифторированный тетраамин) представлял собой желтое маслообразное вещество с т. кип. 133–136 °С (15 мм рт. ст.).

Методы исследований.

Реологические свойства исследовались при 25 ± 1 °С (скорость сдвига 1 с^{-1}) на вискозиметрах Brookfield DV–II+Pro и Полимер РПЭ–1 с рабочим узлом цилиндр–цилиндр. За результат испытания принимали среднее арифметическое трех параллельных определений. Константы скорости нарастания вязкости рассчитаны для двух участков анаморфоз реокинетических кривых, полученных путем логарифмирования по оси значений динамической вязкости η (Па·с) для зависимости вязкости от времени (мин) отверждения η – t [6,7]. Для всех зависимостей η – t характерно наличие начального участка (индукционного периода), различной продолжительностью, в пределах которого величина η изменяется незначительно, а затем интенсивно возрастает по закону близкому к экспоненциальному. В координатах $\ln\eta$ – t экспериментальные зависимости имеют вид двух прямолинейных участков с различными угловыми коэффициентами и соответствующими константами скорости нарастания вязкости реакционной массы $K_{\eta 1}$ и $K_{\eta 2}$.

Спектры ЯМР ^{119}Sn (149,22 МГц) в форме первой производной сигнала поглощения регистрировали при $-5 \pm 0,2$ °С (для исключения химического взаимодействия между компонентами) на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE 400. Химические сдвиги указаны относительно $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. Для получения хорошего отношения сигнал/шум число накоплений было не менее 6144. Для проведения спектральных исследований готовились растворы в четыреххлористом углероде со следующими концентрациями: толуилендиизоцианат – 0,05 моль/л, олигоэфирполиол – 0,10 моль/л, ди-*n*-бутилдилаурат олова – 0,03 моль/л, полифторированный тетраамин – 0,04 моль/л.

Расчет активационных барьеров взаимодействий, а также электронно-геометрического строения молекул выполнялись в программных продуктах Gamess (ab initio, базис STO–3G**)

и Priroda (метод DFT с использованием неэмпирического градиентного приближения и функционала PBE в базе TZ2P).

Обсуждение результатов

Структурной особенностью применяемого модификатора является наличие реакционноспособной первичной аминогруппы, которая в условиях проведения миграционной полимеризации диизоцианата и полиола взаимодействует с NCO-группами 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата с образованием дизамещенных мочевин (схема 1). Вторичные аминогруппы у полифторированного тетраамина характеризуются меньшей реакционной способностью в связи с электроноакцепторным влиянием атомов фтора и стерическими затруднениями.

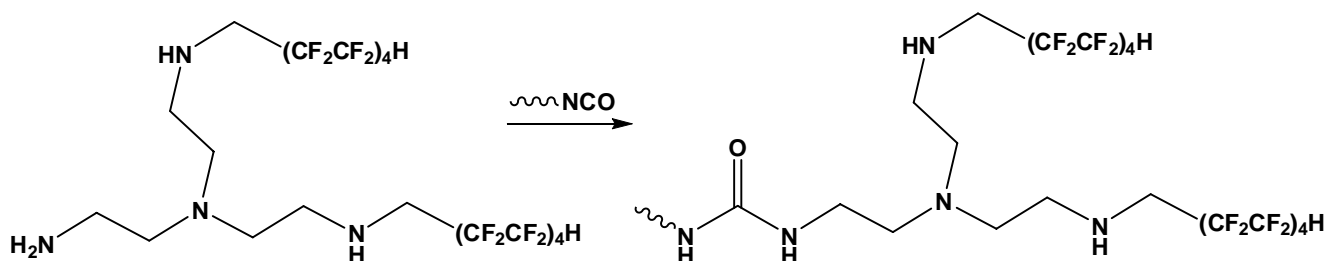


Схема 1.

Исследование кинетики отверждения полиуретановых композиций позволило выявить, что введение модификатора способствует увеличению вязкости реакционной массы при измерениях в изотермических условиях (табл.). Возрастание значений констант скоростей нарастания вязкости реакционной массы в случае введения полифторированного тетраамина обусловлено основным катализом процесса уретанообразования с участием третичного атома азота.

Таблица 1. Значения констант скоростей нарастания вязкости реакционной массы при образовании полиуретановых эластомеров

Каталитическая система	Константа скорости K_{η} (25 °C)	
	$K_{\eta 1} \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	$K_{\eta 2} \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹
ди- <i>n</i> -бутилдилаурат олова	0,80	3,10
полифторированный тетрамин	0,43	1,95
ди- <i>n</i> -бутилдилаурат олова – полифторированный тетрамин	1,80	5,30

Методами квантово-химического анализа и молекулярного моделирования были исследованы возможные механизмы каталитического участия ди-*n*-бутилдилаурата олова и полифторированного тетрамина (по отдельности, совместно) в реакции диизоцианата и полиола, ведущей к образованию уретана. Анализ проведен в условиях, когда координата реакции фиксировалась по связи O–H олигоэфирполиола. По данным метода функционала плотности DFT образование ассоциатов, а также координационной связи $C=O \rightarrow Sn^{IV}$ и $O \rightarrow Sn^{IV}$ в системе «оловоорганический катализатор – толуилендиизоцианат – полиол» способствует выигрышу энергии 310,5 кДж/моль. Для системы «полифторированный амин – толуилендиизоцианат – полиол» (с учетом взаимодействий $N \rightarrow Sn^{IV}$, $HN \rightarrow Sn^{IV}$ и $H_2N \rightarrow Sn^{IV}$) эта величина существенно ниже и составляет 157,2 кДж/моль, что согласуется с данными по определению констант скоростей K_{η} , согласно которым полифторированный тетрамин уступает по каталитической активности ди-*n*-бутилдилаурату олова.

Применение каталитической системы на основе оловоорганического катализатора и полифторированного тетрамина обеспечивает максимальный выигрыш энергии 394,7 кДж/моль. Образование донорно-акцепторных комплексов за счет вакантных *5d*-орбиталей Sn^{IV} ди-*n*-бутилдилаурата олова и неподеленных электронных пар кислорода и азота изоцианатных групп и полифторированного тетрамина совокупно будут способствовать наиболее эффективному удлинению («активации») OH-связи полиола (обозначен как R–OH) и облегчению образования уретана (схема 2).

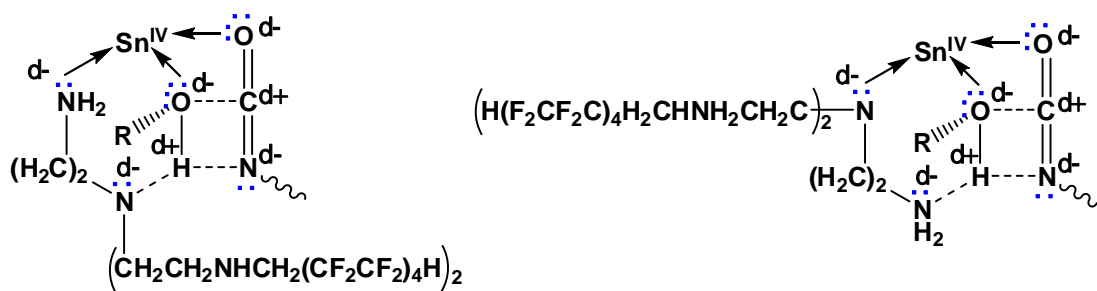


Схема 2.

Согласно результатам расчетов, проведенных методом *ab initio*, наблюдается изменение дипольного момента взаимодействующих частиц с 5,18 D (в отсутствие полифторированного тетраамина) до 7,60 D для системы, включающей одновременно ди-*n*-бутилдилаурат олова и полифторированный тетраамин, а также уменьшение заряда на атоме азота NCO-группы диизоцианата с $-0,269$ до $-0,377$. При этом положительный заряд на атоме кислорода OH-группы полиола увеличивается с 0,233 до 0,279. Кроме того, происходит удлинение связи Н–О (длина связи Н–О олигоэфирполиола увеличивается с 0,956 Å в присутствии оловоорганического катализатора до 2,218 Å с участием бикомпонентной каталитической системы). Такое увеличение расстояния между атомами свидетельствует о разрыве связи и переходе протона к атому азота с образованием уретановой группы. Энергетический барьер реакции уретанообразования с участием ди-*n*-бутилдилаурат олова составляет 208,5 кДж/моль, а с дополнительным введением полифторированного тетраамина уже 153,1 кДж/моль.

Методами экспериментальной спектроскопии ЯМР ^{119}Sn было исследовано влияние на положение, ширину и форму резонансных линий спектра ди-*n*-бутилдилаурата олова при добавлении соответствующих компонентов полиуретановой рецептуры (рис.). Спектр исходного ди-*n*-бутилдилаурата олова представлен широкой линией с экстремумом при $\nu \sim 8512$ Гс и химическим сдвигом в области $\delta_1 = -590,2 - 665,2$ м.д., а также узкой центральной линией с $\delta_2 = -653,5$ м.д. Разложение данной резонансной линии на компоненты свидетельствует о том, что эти линии близки к гауссовой форме, но имеют разную амплитуду (относительная интенсивность узкой линии в 1,3 раза превышает интенсивность широкой линии). Асимметричное уширение резонансной линии обусловлено внутримолекулярными полядерными взаимодействиями ($\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}$, $\text{O} \rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}$), а узкая линия соответствует преимущественно вкладу межмолекулярных полядерных взаимодействий («периферийное» влияние).

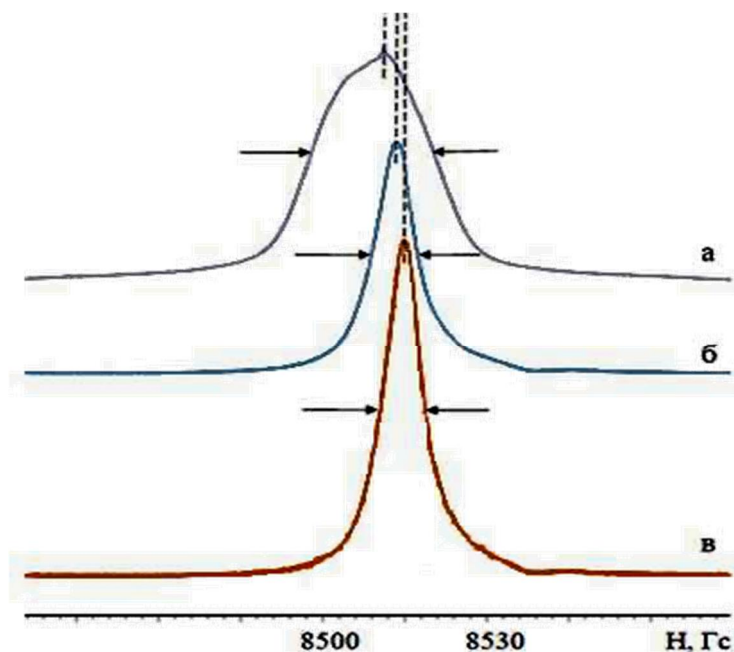


Рисунок 1. Экспериментальные спектры ЯМР ^{119}Sn : а – ди-*n*-бутилдилаурат олова; б – ди-*n*-бутилдилаурат олова + толуилендиизоцианат + олигоэфирполиол; в – ди-*n*-бутилдилаурат олова + полифторированный тетраамин + толуилендиизоцианат + олигоэфирполиол. *H* – магнитное поле.

Введение толуилендиизоцианата, олигоэфирполиола и, наконец, полифторированного тетраамина приводит к трансформации формы, ширины и положения наблюдаемой линии. Наряду со сдвигом максимума, наблюдается сохранение в спектре ЯМР ^{119}Sn только одной доминирующей узкой резонансной линии с тенденцией к ее сужению и сохранению асимметрии. Такие изменения связаны с реорганизацией координационного окружения Sn^{IV} путем вовлечения различных структурных фрагментов (аминогрупп различной степени замещенности тетраамина и NCO-групп, имеющих линейное строение) в многоцентровые донорно-акцепторные взаимодействия, приводящие в итоге к единственному сигналу с максимальной относительной интенсивностью. Наличие слабо выраженного плеча в области $H \sim 8539$ Гс соответствует вкладу продуктов, образующихся при частичном поглощении водяных паров толуилендиизоцианатом, в образование иного типа координации с Sn^{IV} .

Таким образом, исследовано влияние каталитической системы на основе ди-*n*-бутилдилаурата олова и полифторированного тетраамина на процесс отверждения эластичных полиуретанов и показано, что наблюдается синергетический эффект ускорения реакции уретанообразования, связанный с формированием многоцентровых полиассоциативных взаимодействий, возникающих между оловоорганическим катализатором, тетраамином, толуилендиизоцианатом и олигоэфирполиолом, которые совокупно способствуют облегчению образования уретана.

Список литературы

1. Thomas S., Datta J., Haponiuk J. et al, Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2017**, 634 p.
2. Galimberti M., Rubber-Clay Nanocomposites. Science, Technology, and Applications, John Wiley & Sons Limited, **2011**, 627 p.
3. Clemitson I. R., Castable Polyurethane Elastomers, CRC Press (Taylor & Francis Group), **2015**, 272 p.
4. Энтелис С. Г., Нестеров О. В., Кинетика и механизм реакций изоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород, Успехи химии, **1966**, 35 (12), 2178-2203.
5. Kudashev S. V., Sidelnikov V. S., Politsimako I. A., Zheltobryukhov V. F. Synthesis and NMR study of the *N*-polyfluoroalkylation product of tris(2-aminoethyl)amine with 1H,1H,9H-trihydroperfluoronan-1-ol, Fluorine notes, **2024**, 2 (153), 3-4.
6. Нистратов, А. В., Физико-химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олиготиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками: Дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.06, Волгоград, **2014**, 448 с.
7. Кудашев С. В., Модификация ряда гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита: Дис. ... доктора химических наук: 02.00.06, Волгоград, **2020**, 283 с.