

УДК 547.239.1:547.321

СТРОЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ И АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ МЕХАНИЗМА СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННОГО ТЕТРААМИНА НА ПРОЦЕСС ОЗОННОГО СТАРЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

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

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

Аннотация. Исследовано модифицирующее влияние фторированного тетраамина, синтезированного взаимодействием трис-(2-аминоэтиламина) и 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-ола, на свойства модифицированного им полиуретанового эластомера. Показано стабилизирующее влияние применяемого фторсодержащего модификатора на свойства эластомера в условиях воздействия озono-воздушной смеси. Рассмотрена структура парамагнитных центров и возможный механизм связывания молекул озона.

Ключевые слова: фторполимеры; полиуретановые эластомеры; фторированные амины; модификация; стабилизация; озонное старение; парамагнитные центры.

Введение

Эксплуатация полиуретановых спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий обуславливает протекание многофакторных процессов деструкции макромолекул рассматриваемого гетероцепного полимера [1,2]. Разрушительное воздействие агрессивных сред, УФ-излучения и изменяющихся температур воздуха может быть снижено путем модификации полиуретановых материалов поли- и перфторированными соединениями [3–6].

Применение индифферентных добавок (фторпарафины, политетрафторэтилен, фторированные неорганические соединения) приводит к их частичной миграции из объема полимера в процессе эксплуатации покрытий [3]. Введение фторсодержащих реакционно-способных соединений (изоцианаты, спирты, карбоновые кислоты, амины, полифункциональные соединения) позволяет проводить химическую модификацию

полиуретанов [7,8], «встраивая» фторированные фрагменты в состав макромолекул, и исключая возможную диффузию модификатора из полимера в процессе эксплуатации покрытий.

Сочетание в структуре модификатора аминогрупп различной степени замещенности и полифторированных фрагментов, способных совокупно участвовать в обрыве свободно-радикальных процессов, протекающих в условиях воздействия озono-воздушной смеси, открывает новые перспективы для стабилизации свойств полиуретановых материалов.

Цель работы – выявление особенностей структуры парамагнитных центров, образующихся при воздействии озono-воздушной смеси на полиуретановый эластомер, модифицированный продуктом бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом.

Экспериментальная часть

Базовый полиуретановый эластомер получали при помощи лабораторного смесителя путем смешения (скорость перемешивания 250 об·мин⁻¹) в течение 10 мин 100 мас.ч. олигоэфирполиола (Лапрол 5003–2–Б10 (гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0.05 %, «Jiahua Chemical Co.», LTD), 1 мас.ч. агента разветвления цепи (глицерин ч.д.а., АО «ЭКОС-1»), 1.5 мас.ч. пластификатора (диоктиладипинат DOA, содержание основного вещества 99.7 % (мас.), ООО «ВитаХим СПб»), 1.5 мас.ч. поверхностно-активного вещества (оксиэтилированный моноалкилфенол Неонол АФ 9–12, массовая доля воды ≤ 0.5 %, ООО НПК «ПРОМХИМПЛАСТ»), 0.1 мас.ч. катализатора уретанообразования (2.5 %-ный раствор ди-*n*-бутилдилаурата олова в уайт-спирите, ООО «ПТК «Нефтепромкомплект»). Далее в реакционную массу добавляли 20 мас.ч. изоцианата (Desmodur T80, содержание 2,4-изомера 80.5 %, «Wanhua») и вновь перемешивали в течение 7 мин. Соотношение [NCO] / [ОН] в рецептуре композиции составляло 1.50 / 1,00.

Полиуретановый эластомер, модифицированный фторированным тетраамином, получали аналогично описанной выше методике, вводя указанный модификатор в количестве 5 мас.ч. в реакционную массу на стадии смешения олигоэфирполиола, глицерина, диоктиладипината, оксиэтилированного моноалкилфенола и катализатора уретанообразования.

Получение фторированного тетраамина осуществляли по схеме (I) каталитическим *N*-полифторалкилированием трис-(2-аминоэтил)амина ($t_{кип} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$ (15 мм рт.ст.), $d = 0.976\text{ г/мл}$, $n_D^{20} = 1.497$, «Keyingchem») 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом (содержание основного вещества 99.5 % (мас.), АО «ГалоПолимер») в присутствии каталитических

количеств монтмориллонита (содержание основного вещества 99 % (мас.), ТОО «В-Clay») в запаянной стеклянной ампуле при 80 °С в течение 2 ч при частоте ультразвука 40 кГц с последующим нагревом до 120 °С в течение 6 ч. Фторированный тетраамин представлял собой желтое маслообразное вещество с $t_{\text{кип}} = 131\text{--}133^\circ\text{C}$ (15 мм рт. ст.).

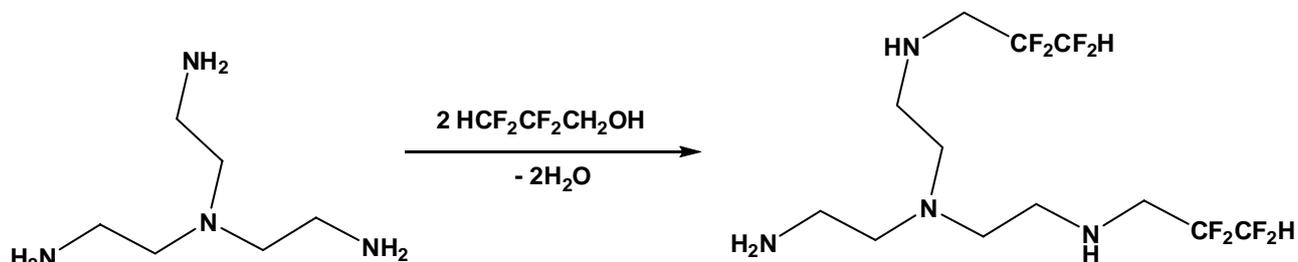


Схема (I)

Полученные композиции эталонного и модифицированного полиуретанового эластомера заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод холодного отверждения) до выхода твердости эластомера по Шору А на плато.

Озонное старение полимерных образцов осуществлялось в статических условиях в условиях непрерывной подачи озono-воздушной смеси, генерируемой озонатором Ozon-6000 (100 Вт, производительность 60 г/ч). Расстояние от озонатора до образца (полиуретановое покрытие на подложке из бетона) составляло 35 см. Условия испытаний: 8 ч (30 мин экспозиция / 60 мин отдых) – экспозиция образцов при температуре $23\pm 3^\circ\text{C}$, 16 ч – отдых. Форма и размеры образцов соответствовали типу 2 по ГОСТ 21751-76.

Определение краевого угла смачивания проводили на приборе OCA 15 EC фирмы DataPhysics со встроенным программным обеспечением SCA 20. Измерения проводили путем нанесения капль тестовой жидкости (деионизированная вода (АО ЛенРеактив) объемом 5-7 мкл на поверхность эластомера и вычисляли угол смачивания сидячей капли по методу Юнга-Лапласа. Проводили 6-8 параллельных измерений и вычисляли среднеарифметическое значение краевых углов.

Квантово-химические исследования в приближении изолированной частицы в газовой фазе с оптимизацией геометрии по всем параметрам методами DFT-PBE0/6-311g** и *ab initio* в базе STO-3G** выполняли в программных продуктах GAMESS и Gaussian 09.

Обсуждение результатов

В качестве антиозонантов в литературе описаны ароматические амины, пространственно-затрудненные фенолы, воск, диалкилдитиокарбаматы металлов переменной валентности, производные мочевины и тиомочевины, дифенилсульфида, бензофурана [1, 2,

9-12]. Как правило, при небольшом содержании антиозонанта, не превышающем 2-3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, уже наблюдается нежелательное окрашивание эластомера.

Процесс миграционной полимеризации изоцианата и полиола в присутствии фторированного тетраамина, приводящий к образованию модифицированного полиуретана, сопровождается по схеме (II) вовлечением аминогрупп модификатора в реакцию с диизоцианатом. По совокупным данным [13] ЯМР ^1H и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в отвердевшем модифицированном полиуретановом эластомере доля групп, включающих незамещенный азот $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CF}_2$, составляет не более 24–26 % масс. от теоретически возможного, и зависит от количества единиц $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ в составе $-\text{NH}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$. Остальные группы претерпевают взаимодействие с 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатами с образованием дизамещенных мочевинов по схеме (II) в процессе структурообразования сшитого полимера.

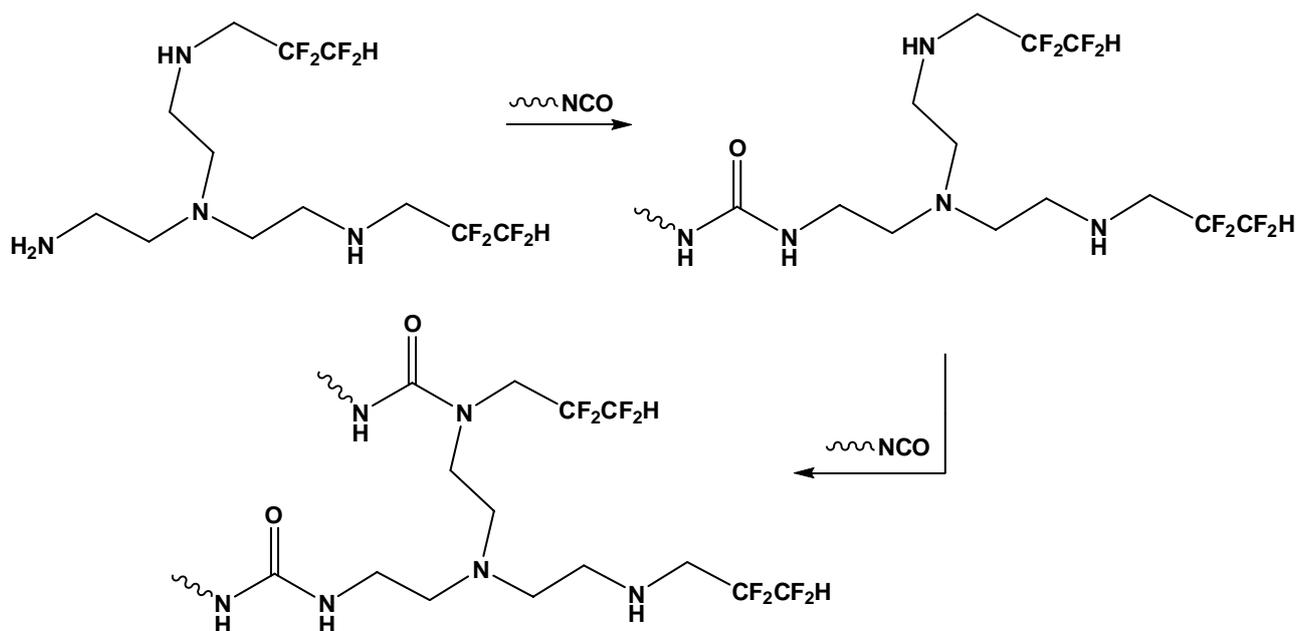


Схема (II)

Вторичные аминогруппы в составе $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CF}_2$ характеризуются меньшей реакционной способностью в связи с электроноакцепторным влиянием фтора и стерическими затруднениями для протекания реакций с их участием. Структурный фрагмент $>\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ в составе образовавшегося модифицированного полимера способен к внутри- и межмолекулярным нековалентным взаимодействиям в макромолекулярной системе ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}<$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$), изменяя сегментальную подвижность цепей, долю физических связей и формируя более плотноупакованную сетку. Другой особенностью является возможность генерирования по схеме (III) парамагнитных центров различного

химического строения при взаимодействии молекул озона с фторированными и аминогруппами, входящими в состав с полиуретанмочевинных макромолекул.

На первом этапе происходит взаимная ориентация реагирующих молекул и их диполь-дипольные взаимодействия (угол между связями в молекуле O_3 составляет 116.8°). По данным метода DFT-PBE0/6-311g** высокая электронная плотность на атоме кислорода молекулы O_3 и положительный заряд на атомах водорода групп $CF_2H^{+0.080}$ и $N^{-0.112}-H^{+0.247}$ (**1a**) благоприятствуют дальнейшему образованию ионной пары (**1b**). При этом наблюдается удлинение связи O-O с 1.278 \AA до 1.406 \AA , приводящее затем к образованию одинарной связи N-O, и характеризующейся длиной 1.431 \AA . Активационный барьер перехода (**1a**) \rightarrow (**1b**) составляет 41 ккал/моль. Наблюдается возрастание величины дипольного момента с $5,30 \text{ D}$ (**1a**) до $8,10 \text{ D}$ (**1b**).

Элиминирование синглетного кислорода (через стадию генерирования ионной пары (**1c**) $\oplus N-O^\ominus$) способствует образованию конечного продукта – гидросиламинов (**1d**). Образование $>N-OH$ может протекать через стадию генерирования аминильных радикалов $>N^\bullet$ (**2b**), последующее взаимодействие которых с алкоксильными радикалами приведет к нитроксильным эфирам $>N-OR$, а с гидропероксидным радикалом – продукта (**2c**). Переход (**1b**) \rightarrow (**2a**) характеризуется энергетическим барьером 10 ккал/моль. Дальнейшее отщепление протона от катион-радикала (**2a**) способствует образованию аминильного радикала. На стабилизацию структуры (**2a**) оказывает влияние нековалентные взаимодействия между озонид-анионом и протоном HCF_2 -группы.

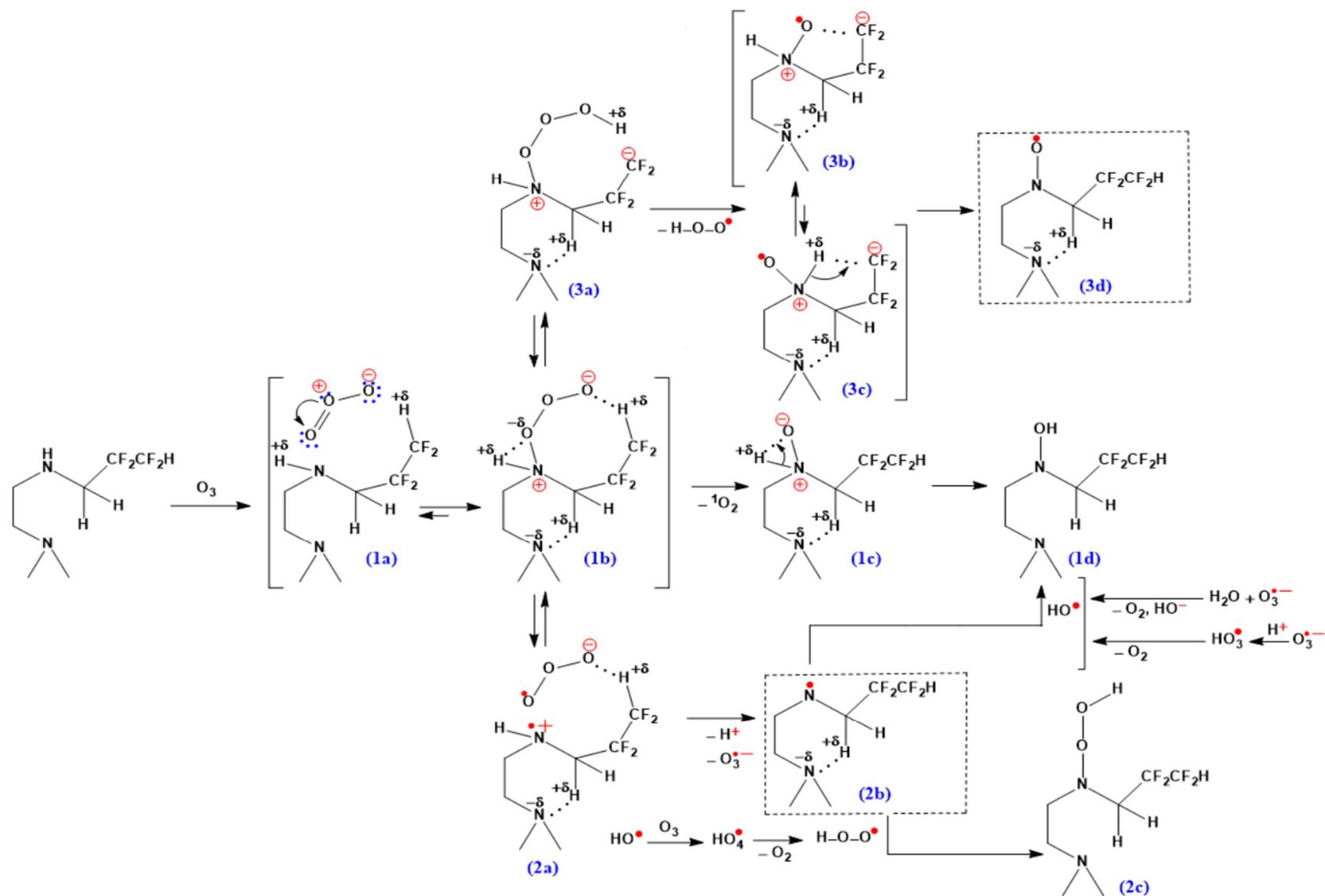
Активационный барьер перехода (**1b**) \rightarrow (**3a**) составляет 9.5 ккал/моль и сопоставим с барьером образования катион-радикала (**1b**) \rightarrow (**2a**). Элиминирование гидропероксидного радикала от ионной пары (**3a**) сопровождается образованием нитроксильного радикала (**3d**). По данным метода *ab initio* (STO-3G**), примерное соотношение ионных пар (**3b**) и (**3c**) составляет 3:1. Дипольные моменты равны 7.15 D (**3b**) и $4,00 \text{ D}$ (**3c**), а активационный барьер перехода (**3b**) \rightarrow (**3c**) имеет значительную величину, равную 83 ккал/моль. Длина связи $\oplus N-O^\bullet \dots \ominus CF_2$ составляет 0.960 \AA , в то время как $\oplus N-H^{+\delta} \dots \ominus CF_2$ равна 2.112 \AA .

Исследование свойств поверхности полиуретановых эластомеров позволило установить, что введение фторированного тетрамина способствует гидрофобизации модифицированного полиуретана (таблица 1). Наиболее существенное изменение величины краевого угла смачивания поверхности, после проведения озонного старения, характерно для исходного полиуретана, обусловленное образованием продуктов окисления. Для модифицированного полиуретанового эластомера, содержащего стойкие к воздействию озона группы $-CF_2-CF_2-$, изменения величины краевого угла не столь значительные.

Таблица 1. Краевой угол смачивания поверхности полиуретановых эластомеров

Образец	Краевой угол смачивания, °	
	до озонного старения	после озонного старения
Исходный полиуретановый эластомер	89±2	73±2
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий фторированный тетраамин	106±1	98±2

Таким образом, повышению устойчивости полиуретановых эластомеров, модифицированных продуктом бисалкилирования трис-(2-аминоэтил)амин 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом, в условиях воздействия озono-воздушной смеси способствует совокупное участие NCF_2CF_2 -групп, нитроксильных и аминильных свободных радикалов в связывании парамагнитных центров, образующихся при распаде макромолекулярных цепей.



Cxema (III)

Список литературы

1. Thomas S., Datta J., Haponiuk J. Polyurethane polymers: Composites and nanocomposites. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2017**. 632 p.
2. Clemitson I. R. Castable Polyurethane Elastomers. – CRC Press (Taylor & Francis Group), **2015**. 272 p.
3. Ebnesajjad S., Morgan R. A. Fluoropolymer Additives. Elsevier, William Andrew, **2019**. P. 57–66.
4. Smirnova O., Glazkov A., Yarosh A., Sakharov A. Fluorinated Polyurethanes, Synthesis and Properties // *Molecules*. **2016**. V. 21. N 7. P. 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules21070904>
5. Wu Z., Tang L., Dai J., Qu J. Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties // *J. Coat. Technol. Res.* **2019**. V. 16. P.1233–1241. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-019-00195-5>
6. Li N., Yang R., Tian Y., Lu P., Huang N., Li H., Chen X. Synthesis of durable hydrophobic fluorinated polyurethanes with exceptional cavitation erosion resistance // *Tribol. Int.* **2023**. V. 177. ID. 107973. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107973>
7. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. – М.: Наука, **1973**. 304 с.
8. Маличенко Б. Ф. Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны. – Киев: Наукова думка. **1977**. 231с.
9. Neiman M. B. V. Aging and Stabilization of Polymers (1965th Edition). Springer, **2012**. 376 p.
10. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, **1974**. 322 с.
11. Zaikov G., Rakovsky S. Ozonation of Organic and Polymer Compounds. – Smithers Rapra, Shawbury, **2009**. 416 p.
12. Kudashev S.V., Medvedev V.P., Tuzhikov O.O. Study of Ozone Aging of Fluorine-Containing Polydiurethane Elastomers // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. **2019**. Vol. 55, No. 2. P. 359-362. <https://doi.org/10.1134/S2070205119020138>.
13. Кудашев С.В., Шуленина А.В., Петерс Г.С., Полицимако И.А., Климов В.В., Желтобрюхов В.Ф. Фотохимическая деструкция и агрессивностойкость фторсодержащих модифицированных полиуретановых эластомеров // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2025**. Т. 61, № 4. С. 432-441. <https://doi.org/10.31857/S0044185625040119>.