

УДК 547.239.1:547.321

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАННОГО АМИНА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

И.А. Полицимако¹, С.В. Кудашев¹, В.Ф. Желтобрюхов¹, Г.Л. Гиззатова², А.А. Шапкин¹

¹ *Волгоградский государственный технический университет
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashev-sv@yandex.ru*

² *Волгоградский государственный аграрный университет
400002 Россия, Волгоград, проспект Университетский, 26*

Аннотация. Исследовано влияние каталитической системы на основе ди-*n*-бутилдилаурата олова и фторированного тетраамина, синтезированного взаимодействием трис-(2-аминоэтил)амин и 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-ола, на процесс отверждения полиуретановой композиции. Установлено увеличение вязкости реакционной массы при измерениях в изотермических условиях и возрастание значений реокинетических констант. С применением методов квантовой химии рассмотрен возможный механизм каталитического влияния фторированного тетраамина реакции уретанообразования.

Ключевые слова: фторполимеры; полиуретановые эластомеры; фторированные амины; модификация; структурообразование; отверждение; катализ.

Введение

Каталитическим взаимодействием ди- и полиизоцианатов с полиолами получают полиуретаны, эластичные изделия из которых получили применение в качестве покрытий различного назначения [1,2]. Особенности эксплуатации данных покрытий (одновременное воздействие УФ-излучения, агрессивных сред, фотохимическая и микробиологическая деструкция, истирание поверхности) приводят к множественным процессам разрушения сшитого полимера.

Для стабилизации свойств эластичных полиуретанов особое значение имеют фторированные соединения, которые могут вводиться на стадии синтеза полимера или поверхностной обработкой монолитных спортивных и кровельных покрытий [3–8]. Продукты алкилирования трис-(2-аминоэтиламина) полифторированными спиртами $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$,

имеющие в своей структуре аминогруппы различной степени замещенности и фторированный фрагмент, позволяют совершенствовать свойства образующегося модифицированного эластомера [9–11]. В связи с чем, для совершенствования рецептур полиуретановых композиций представляет интерес изучение влияния фторированных аминов на процесс уретанообразования.

Цель работы – теоретическое и экспериментальное исследование каталитического влияния фторированного тетраамина, синтезируемого бисалкилированием трис-(2-аминоэтил)амина 1,1,3-тригидроперфторпропан-1-олом, на процесс образования модифицированного полиуретанового эластомера.

Экспериментальная часть

Приготовление эластомерной композиции. 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.

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 1** каталитическим *N*-полифторалкилированием трис-(2-аминоэтил)амина ($t_{кип} = 114$ °С (15 мм рт.ст.), $d = 0.976$ 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.).

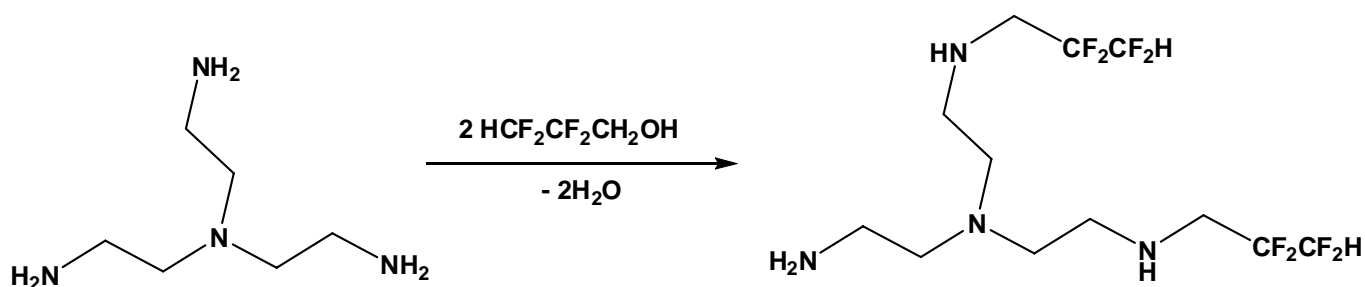


Схема 1.

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.

Методы исследований. Реологические свойства исследовались при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (скорость сдвига 1 c^{-1}) на вискозиметре с термостатом ВИС-Р-БМ (Геотестер). 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 $\eta\text{--}\tau$. Для всех зависимостей $\eta\text{--}\tau$ 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 $\ln\eta\text{--}\tau$ экспериментальные зависимости имеют вид двух прямолинейных участков с различными угловыми коэффициентами и соответствующими константами скорости нарастания вязкости реакционной массы $K_{\eta 1}$ и $K_{\eta 2}$.

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 базисе STO-3G** выполняли в программных продуктах GAMESS и Gaussian 09.

Обсуждение результатов

Процесс структурообразования полиуретановых эластомеров достаточно сложен и включает множественные химические и физико-химические процессы, совокупно приводящие к формированию сшитого полимера [1,2]. Структурной особенностью применяемого модификатора является наличие реакционноспособной первичной

аминогруппы, которая в условиях проведения миграционной полимеризации диизоцианата и полиола способна взаимодействовать с NCO-группами 2,4- и 2,6-толуилеандиизоцианата с образованием дизамещенных мочеви́н (Схема 2).

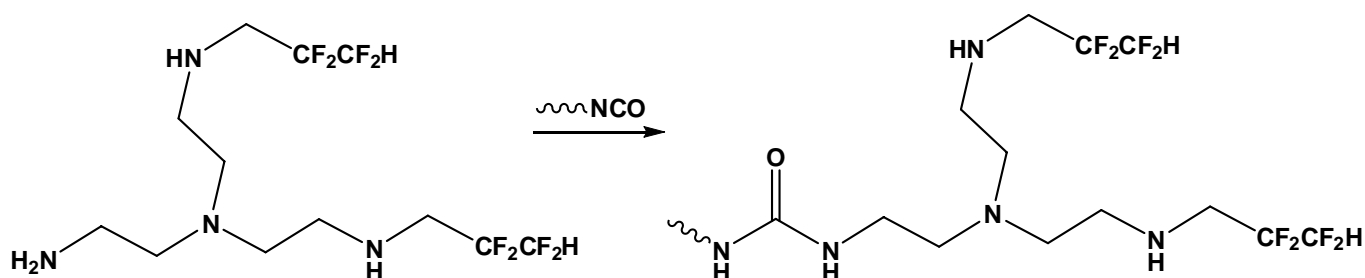


Схема 2.

Исследование кинетики отверждения полиуретановых композиций позволило выявить, что введение модификатора способствует увеличению вязкости реакционной массы при измерениях в изотермических условиях (табл. 1). Возрастание значений констант скоростей нарастания вязкости реакционной массы в случае введения полифторированного тетраамина может быть обусловлено катализом процесса уретанообразования с участием третичного атома азота.

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

Катализатор	Время гелеобразования, мин	Реокинетические константы скорости отверждения K_{η}	
		$K_{\eta 1} \cdot 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$	$K_{\eta 2} \cdot 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$
ди- <i>n</i> -бутилдилаурат олова	43	0.77	3.00
фторированный тетраамин*	66	0.53	2.21
ди- <i>n</i> -бутилдилаурат олова и фторированный тетраамин*	29	2.12	5,50

* – модификатор, выполняющий дополнительную функцию катализатора.

Дальнейшие реокинетические исследования позволили установить, что введение избытка фторированного тетраамина приводит к замедлению нарастания вязкости отверждаемых композиций (эффект разбавления композиции). Образцы, полученные при соотношении $[\text{NCO} / \Sigma\{\text{OH}+(\text{NH}_2, \text{NH})\}] < 0,75$ представляют собой гелеобразные продукты (полностью структурированного полимера не образуется). Наибольшая степень превращения

и эффективность зацеплений реализуется при соотношении реагирующих групп равном $[NCO / \Sigma\{OH+(NH_2,NH)\}] = 1$.

По данным ЯМР ^{119}Sn [12] образование донорно-акцепторных комплексов происходит за счет вакантных $5d$ -орбиталей Sn^{IV} ди-*n*-бутилдилаурата олова и неподеленных электронных пар кислорода и азота изоцианатных групп и фторированного тетраамина, что совокупно способствует наиболее эффективному удлинению OH -связи полиола (обозначен как R-OH на Схеме 3) и облегчению образования уретана.

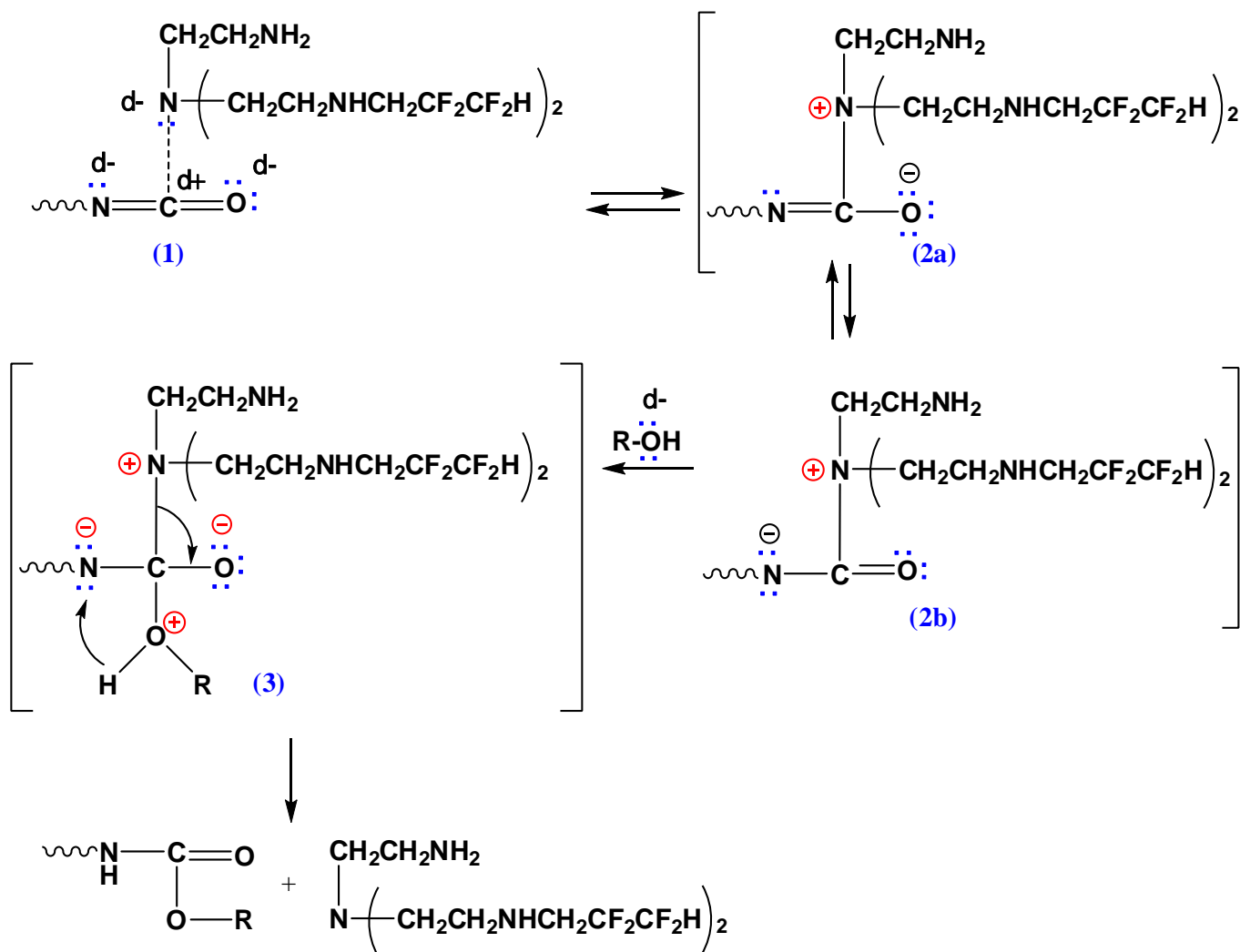


Схема 3.

На первом этапе происходит взаимная ориентация реагирующих молекул (1) и их диполь-дипольные взаимодействия. По данным метода $\text{DFT-PBE0/6-311g}^{**}$ наблюдается возрастание частичного заряда на атоме углерода группы с $\text{NC}^{+0.306}\text{O}$ до $\text{NC}^{+0.419}\text{O}$ и уменьшение частичного заряда на третичном атоме азота фторированного тетраамина с $\equiv\text{N}^{-0.268}$ до $\equiv\text{N}^{-0.378}$. Энергетические барьеры образования ионных пар (2a) и (2b) близки и составляют 47 ккал/моль и 48 ккал/моль соответственно (по данным метода *ab initio* 46 и 47

ккал/моль), а дипольные моменты 4.8 D и 4.6 D. Длина связи C–N в структурах (2a) и (2b) сопоставима и составляет 1.383 Å и 1.381 Å соответственно (по данным метода *ab initio* 1.381 Å и 1.380 Å).

Присоединение нуклеофила R–OH (расчет проведен на примере молекулы глицерина) приводит к образованию структуры (3), имеющей дипольный момент 7,8 D, в которой одновременно присутствуют две ионные пары $N^+ \cdots N^-$ и $O^+ \cdots O^-$ (полная энергия составляет $E_0 = -10\,463$ ккал/моль). В этом случае наблюдается не только увеличение длины связи C–N до 3,980 Å (по данным метода *ab initio* 3,988 Å), но и длины связи ^+O-H до 3,924 Å (в исходном R–OH длина связи O–H составляет 0,961 Å), свидетельствующие об их разрыве, с образованием конечных продуктов.

Таким образом, совместное применение ди-*n*-бутилдилаурат олова и фторированный тетраамина способствует сокращению времени гелеобразования и возрастанию реокинетических констант отверждения, что связано с каталитическим влиянием фторированного тетраамина реакции уретанообразования.

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. 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>.
10. Полицимако И.А., Кудашев С.В., Желтобрюхов В.Ф., Кумбрасьева С.В. Строение парамагнитных центров и анализ элементарных стадий механизма стабилизирующего влияния фторированного тетрамина на процесс озонного старения модифицированного полиуретанового эластомера // Fluorine Notes: online journal. **2026**. № 1 (164).
DOI: 10.17677/fn20714807.2026.01.02.
URL: http://ru.notes.fluorine1.ru/public/2026/1_2026/article_2.html.
11. [11] Полицимако И.А., Кудашев С.В., Климов В.В., Желтобрюхов В.Ф. Строение свободных радикалов, образующихся в процессе фотохимического и теплового старения фторсодержащего полиуретана // Fluorine notes: online journal. **2025**. № 3 (160).
DOI: 10.17677/fn20714807.2025.03.02.
URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2025/3_2025/article_2.html.
12. Кудашев С.В., Полицимако И.А., Желтобрюхов В.Ф. Исследование методами ротационной вискозиметрии, ЯМР ^{119}Sn спектроскопии и квантовой химии влияния каталитической системы на основе ди-*n*-бутилдилаурата олова и полифторированного тетрамина на процесс отверждения эластичных полиуретанов // Fluorine notes: online journal. **2024**. № 4 (155). DOI 10.17677/fn20714807.2024.04.01.
URL: http://ru.notes.fluorine1.ru/public/2024/4_2024/article_1.html.