

УДК 541.64

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АРОМАТИЧЕСКИМ ДИАМИНОМ ФОРПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОЛИГОДИОЛОВ И ДИИЗОЦИАНАТОВ

**Ж.А. Внутских, В.В. Терешатов, А.И. Слободинюк, И.А. Борисова,
В.Ю. Сеничев, Е.Н. Решетова**

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Исследована кинетика взаимодействия с метилен-бис-*o*-хлоранилином форполимеров на основе олигоэфирдиолов, полибутадиеنديола, 2,4-толуилеنديизоцианата и изофорондиизоцианата. Выявлены олигодиизоцианаты с близкой реакционной способностью по отношению к ароматическому диамину, приемлемые для синтеза триблокуретанмочевин с однородной структурой полимерных цепей.

Ключевые слова: полиуретанмочевины, форполимеры, реакционная способность, ароматический диамин, диизоцианаты.

Благодаря высокой прочности, эластичности, износостойкости, устойчивости к поглощению многих растворителей [1–3] полиуретанмочевины и полиуретаны занимают видное место среди полимерных материалов. С целью расширения диапазона регулирования свойств для синтеза этих материалов могут быть использованы смеси форполимеров (олигодиизоцианатов), а также смешанные удлинители цепи и усиливающие наполнители [4–6]. При этом важное значение имеет структура полимерных цепей. Она может быть регулярной и однородной или неоднородной, состоящей из фрагментов разного строения в зависимости от реакционной способности смеси форполимеров [7].

Для реализации однородной структуры полимерных цепей триблоксополимеров со смешанными гибкими сегментами (блоками) необходима близкая скорость реакции компонентов смеси олигодиизоцианатов с низкомолекулярным удлинителем цепи.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики взаимодействия форполимеров на основе различных олигодиолов и диизоцианатов с метилен-бис-*o*-хлоранилином (МОСА) с целью выявления смесей олигодиизоцианатов с близкой и существенно различающейся реакционной способностью по отношению к ароматическому диамину (удлинителю цепи).

Исследовали взаимодействие с МОСА форполимеров (олигодиизоцианатов): ФП-1И на основе олиготетраметиленоксиддиола, СКУ-ДФ-2И на основе олигобутадиеنديола и изофорондиизоцианата, а

также ФП-2 на основе олигопропиленоксиддиола и 2,4-толуилендиизоцианата. Все олигодиолы имели молекулярную массу $M_n \sim 2000$ г/моль. Опыты проводили в интервале температур от 60 до 90 °С. Кинетику взаимодействия форполимеров с ароматическим диамином изучали методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе Vertex 80v фирмы «Bruker» в области поглощения NCO. Реакционную смесь помещали между пленками фторопласта-4 толщиной ~ 10 мкм, в спектре которого отсутствуют полосы в анализируемой области.

В качестве внутреннего стандарта для реакционной смеси СКУ-ДФ-2И с МОСА использовали полосу при волновом числе $\nu=2377$ см⁻¹ валентных колебаний $-\text{CH}=\text{}$ в группе $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ [8]. Для системы «ФП-1 + МОСА» и «ФП-2 + МОСА» в качестве внутреннего стандарта была взята полоса деформационных колебаний CH_2 при 1456 см⁻¹ и 1453 см⁻¹ соответственно [9]. Степень превращения α при реакции форполимера с МОСА через заданный промежуток времени определялась по соотношению

$$\alpha=(A_0-A_n)/A_0,$$

где A_0 и A_n – исходное и текущее значения интегральной интенсивности полосы поглощения NCO при 2260 см⁻¹ для смеси СКУ-ДФ-2И и смеси ФП-1И с МОСА и при 2274 см⁻¹ – для смеси ФП-2 с этим ароматическим диамином. Пример изменения оптической плотности полосы NCO при взаимодействии ФП-2 с МОСА представлен на рис.1.

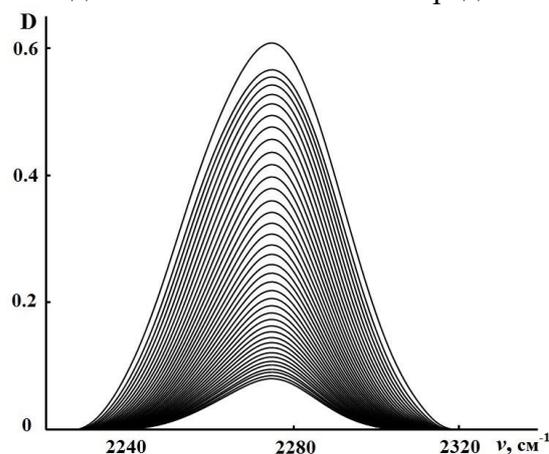


Рис.1. Изменение оптической плотности полосы NCO в процессе взаимодействия ФП-2 с МОСА при температуре 60 °С

На рис. 2а приведены типичные кинетические кривые взаимодействия форполимеров с МОСА при 60, 70, 80 и 90 °С на примере системы «СКУ-ДФ-2И + МОСА» (соотношение NCO:OH=1:1). Анаморфозы кинетических кривых имеют линейный характер в координатах уравнения второго порядка $1/C_n-t$, где C_n – текущее

содержание NCO-групп в системе до степени превращения $\alpha \sim 0.6$ (рис. 2б).

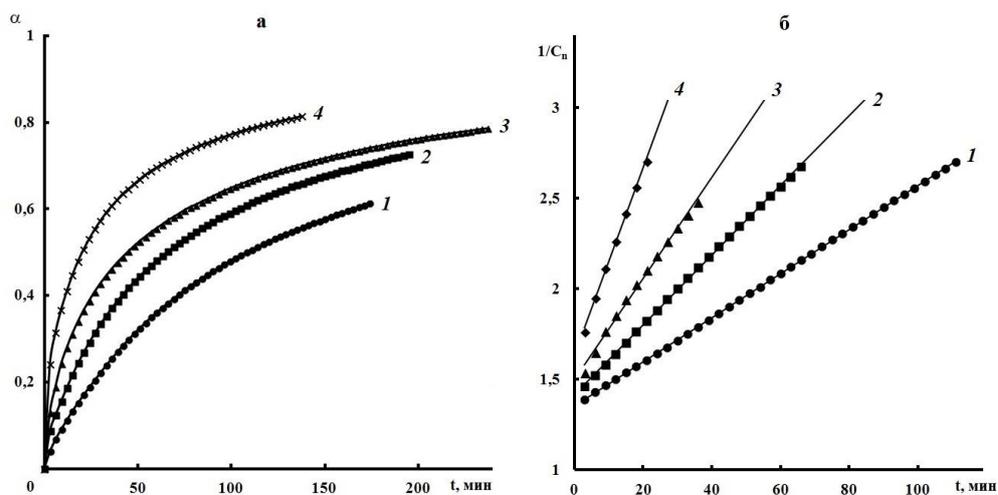


Рис. 2. Зависимость степени превращения α от времени (а) и анаморфозы кинетических кривых (б) в координатах уравнения второго порядка для смеси СКУ-ДФ-2И с МОСА при температурах: 60 (1), 70 (2), 80 (3) и 90 °С (4)

Значения константы скорости k , энтальпии ΔH , энтропии ΔS и энергии E_a активации, приведены в таблице.

Зависимость кинетических параметров процесса взаимодействия форполимеров с МОСА от температуры

Форполимер	T, °C	$k \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж·моль ⁻¹	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
	60	2,03		44,46	-191,60
	70	3,22			
	80	4,67			
	90	8,65			
	80	1,03		53,11	-180,45
	90	1,78			
	100	2,87			
ФП-2	70	3,30	-	-	-

Обнаружено сильное различие в интенсивности взаимодействия МОСА с СКУ-ДФ-2И на основе неполярного олигодиендиола и ФП-1И на основе олиготетраметиленоксиддиола (рис. 3). При близкой энергии активации, константы скорости взаимодействия для этих полимеров различаются в ~ 5 раз.

Противоположная картина наблюдается при сравнении кинетических кривых для СКУ-ДФ-2И и ФП-2 на основе олигопропиленоксиддиола, полученного с использованием 2,4-толуиленидиизоцианата. Значения константы скорости

взаимодействия этих форполимеров с МОСА при температуре 70 °С и α до 0.6 практически совпадают (таблица). Кинетические кривые мало различаются и при $\alpha \approx 0.8$ (рис. 4).

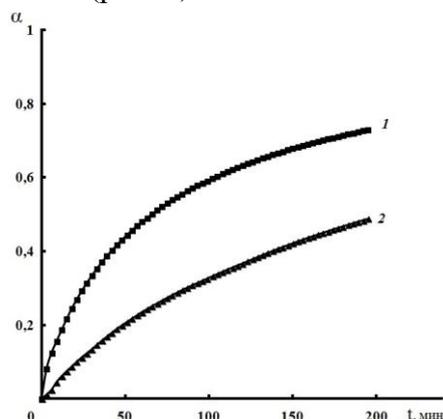


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия SKU-ДФ-2И (1) и ФП-1И (2) с МОСА при 80 °С

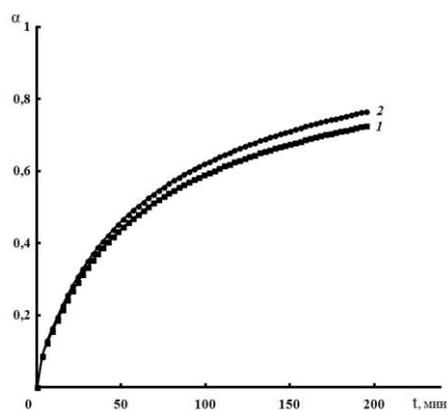


Рис. 4. Кинетические кривые взаимодействия SKU-ДФ-2И (1) и ФП-2 (2) с МОСА при 70 °С

Таким образом, результаты проведенных исследований демонстрируют возможность получения смесей форполимеров с близкой реакционной способностью по отношению к ароматическому диамину, что важно для получения триблокполиуретанмочевин с однородной структурой полимерных цепей. При сильном различии в скоростях взаимодействия форполимеров с диамином можно ожидать формирования материала с фрагментарной упорядоченностью полимерных цепей. В этом случае возможны полимерные цепи, состоящие из протяженных фрагментов типа диблоксополимеров с чередующимися гибкими и жесткими блоками, например, при использовании смесей форполимера на основе олигобутандиендиола и изофорондиизоцианата и олигоэфирдиола и 2,4-толуилендиизоцианата.

Исследования поведения материалов с такой структурой цепей представляют существенный интерес и будут предметом дальнейшего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект № 16-43-590647р_а).

Список литературы

1. Krol P. // Progress in Materials Science. 2007. V. 52. P. 915.
2. Prisacari C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. New-York, 2011.
3. Randall D., Lee S. The polyurethanes book. New York: Wiley, 2003.
4. Zhao C.T., de Pinho M.N. // Polymer. 1999. V. 40, № 22. P. 6089.
5. Handbook of Solvents. V. 1. Properties / G. Wypych, Ed. 2nd ed. Canada, Toronto: ChemTec Publishing, 2014.
6. Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1246.
7. Tereshatov V., Vnutskikh Zh., Slobodinyuk A., Makarova M., Senichev V. // Journal of Elastomers & Plastics. 2016. V. 48, № 4. P. 289.
8. Терешатов В.В., Терешатова Э. Н., Волкова Е.Р. Два типа физической сетки в сшитых сегментированных полиуретанах //Высокомолек. соед. Сер. А. 1995.Т. 37, № 11. С. 1881–1887.
9. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР- и Фурье-ИК-спектры полимеров: [справочник] М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 582 с.

KINETICS OF INTERACTION BETWEEN AROMATIC DIAMINES AND PREPOLYMERS ON THE BASE OF VARIOUS OLIGODIOLS AND DIISOCYANATES

Zh.A. Vnutskikh, V.V. Tereshatov, A.I. Slobodinyuk, I.A. Borisova, V.Yu. Senichev, E.N. Reshetova

Russian Academy of Sciences, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Perm

Kinetics of interaction of prepolymers on the base oligoetherdiols, oligobutadienediol, 2,4-toluenediisocyanate, isophorone diisocyanates with methylene-ortho-bis-chloroaniline was investigated. Oligodiisocyanates with close reactivity with respect to the aromatic diamine were estimated for synthesis of triblock-polyurethane ureas with uniform structure of polymer chains.

Keywords: polyurethane ureas, prepolymers, reactivity, aromatic diamine, diisocyanates.

Об авторах:

ВНУТСКИХ Жанна Анатольевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: vnutskich@mail.ru

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: tvvz@mail.ru

СЛОБОДИНЮК Алексей Игоревич – кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: lewaizpermi@yandex.ru

БОРИСОВА Ирина Алексеевна – инженер I категории, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: yaborisova-62@yandex.ru

СЕНИЧЕВ Валерий Юльевич – старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: senichev85@yandex.ru

РЕШЕТОВА Елена Николаевна – кандидат химических наук научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: lenire@yandex.ru