



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.198>
УДК 547.495.1; 661.725.82

С.М. КУЗЬМЕНКО,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,
ORCID: 0000-0001-8527-1608

Е.О. СПОРЯГІН,

Дніпровський національний університет імені О. Гончара», 72, пр. Гагаріна, Дніпро, 49000, Україна,
ORCID: 0000-0001-9892-7258

О.М. КУЗЬМЕНКО,

ТОВ НВП «Укрполіхімсинтез», 10, вул. Комісара Крилова, Дніпро, 49000, Україна,

А.Я. ПУЗЕНКО,

Дніпровський національний університет імені О. Гончара», 72, пр. Гагаріна, Дніпро, 49000, Україна

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОДІУРЕТАНДІОЛІВ НА ОСНОВІ СУМІШІ 2,4; 2,6-ТОЛУІЛЕНДІЗОЦІАНАТУ

Синтезовано реакцією взаємодії суміші ізомерів (2,4÷2,6)толуїлендіізоціанату з подвійним мольним надлишком аліфатичних індивідуальних або олігомерних діолів, ряд раніше невідомих олігодіуретандіолів і наведені їхні фізико-хімічні константи. Показано, що з підвищенням температури синтезу з 50 до 70 °С тривалість реакції до повного вичерпання із суміші вільних NCO-груп скорочується з 8–9 до 3–4 год. Температуру реакції 70–2 °С слід вважати оптимальною, оскільки за вищих температур можливі побічні реакції вільних NCO-груп із уже сформованими уретановими. Виділені олігодіуретандіоли являють собою як тверді, так і в'язкі за кімнатної температури сполуки, залежно від молекулярної маси діолу, використаного в реакції (тобто від концентрації сформованих уретанових груп). Це однорідні, прозорі сполуки, які добре розчинні в естерах, етерах, ароматичних і галогеністичних, апротонних розчинниках, кетонах, погано або зовсім нерозчинні – в аліфатичних насичених вуглеводнях. Структура синтезованих олігомерних продуктів підтверджена функціональним аналізом, ІЧ-спектроскопією.

Ключові слова: толуїлендіізоціанат, діол, реакція приєднання, олігодіуретандіол, властивості.

Вступ

Жорсткі полярні полімери, такі, наприклад, як полівінілхлорид, триацетатцелюлози, композиційні матеріали на основі діанових епоксидних смол та ін., при переході з в'язко-текучого стану в склоподібний характеризуються формуванням у їх складі великої частки упорядкованих надмолекулярних утворень. Цей процес продовжується іноді місяці і роки та супроводжується зростанням у матриці полімеру внутрішніх напружень, які істотно знижують

фізико-механічні характеристики виробів на його основі, скорочують гарантований термін їх роботи, особливо за екстремальних умов експлуатації [1–5].

З метою усунення такого негативного явища в полімерну композицію додатково вводять різного роду сполуки – пластифікатори, які можуть бути як низькомолекулярними, так і високомолекулярними або олігомерними.

Краще з технологічного погляду використовувати фізичну пластифікацію, а як пластифікатори – естери на основі ангідридів або самих

Цитування: Кузьменко С.М., Спорягін Е.О., Кузьменко О.М., Пузенко А.Я. Синтез і властивості олігодіуретандіолів на основі суміші (2,4–2,6)толуїлендіізоціанату. *Полімерний журнал*. 2021. № 3. С. 198–203. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.198>

дикарбонових кислот і високомолекулярних жирних спиртів.

Такі сполуки, маючи відносно високу молекулярну масу (~300–800) мало мігрують під дією зовнішніх навантажень або температури експлуатації, чи обох факторів одночасно, з полімерної матриці, чим забезпечують її постійну якість: фізико-механічні показники виробів з неї не змінюються та гарантують тривалий час роботи за екстремальних умов.

Продовжуючи роботи в області синтезу та застосування нових олігомерних сполук, які б мали у своїй структурі полярні уретанові групи, мало сенс синтезувати та описати властивості таких олігомерних сполук на базі індивідуальних або олігомерних діолів різної молекулярної маси та природи (–ОН) груп в їх структурі і суміші ізомерів (2,4–2,6)толуїлендіізоціанату (ТДІ) для подальшого їх використання як пластифікаторів або модифікаторів інших класів полімерів.

Експериментальна частина

Як вихідні сполуки використовували:

– індивідуальні діоли:

- 1,4-бутилендіол, за ТУ 6-09-082.78;
- діетиленгліколь, за ДСТУ 10136.07;
- триетиленгліколь, за ТУ 6-01-864.78;
- тетраетиленгліколь, за ТУ 6-09-3527.79;

– олігоетердіоли:

а) поліоксипропіленгліколь молекулярної маси 260; формули: $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_{3,96}\text{H}$; за ТУ 6-05-221-826-80;

б) поліоксипропіленгліколь молекулярної маси 400; формули: $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_{6,61}\text{H}$; за ТУ 6-05-1986-85;

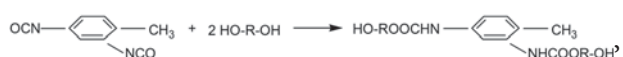
в) поліоксипропіленгліколь молекулярної маси 1000; формули: $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_{16,65}\text{H}$; за ТУ 6-05-2121-71.

Оскільки в діолах наявність навіть невеликої кількості вологи може спровокувати побічні явища при проведенні реакції уретанотворення, то всі вищевказані діоли перед використанням сушили від адсорбованої вологи шляхом азеотропної відгонки з толуолом.

Як діізоціанатну компоненту застосовували суміш ізомерів толуїлендіізоціанатів (2,4 – 60 % мас.; 2,6 – 40 % мас.), за ТУ 113-03.1217-88, виробництва Новомосковського ПО «Азот» Російської федерації.

Як розчинник використовували циклогексанон, за ТУ 6-09.05227-75, виробництва Рівненського ПРАТ «Азот», Україна.

Співвідношення суміші ізомерів толуїлендіізоціанату та діольної компоненти в усіх випадках брали згідно з рівнянням реакції за схемою:



де: R – залишок аліфатичного індивідуального або олігомерного діолу.

Оскільки кінцеві продукти являють собою, навіть за температури синтезу (68–70 °С), в'язкі рідини, виникають труднощі як при гомогенізації реакційної маси в процесі синтезу, так і при вивантаженні готового продукту з реакційної установки, тому в усіх випадках синтез проводили в розчині за наявності 50 % мас. циклогексанону від маси кінцевого продукту.

Контролювали реакцію за зміною з часом вмісту вільних NCO-груп [6]. Реакцію вважали закінченою, коли вміст вільних NCO-груп у реакційній суміші протягом не менше однієї години двічі показував нульове значення.

Для аналізу цільового продукту відбирали частку його розчину, вакуумували від розчинника за температури 100 °С статисту 1–3 мм. рт. ст. до припинення зміни маси зразка (~3 год.). Показник рефракції вимірювали за допомогою рефрактометра IRF-22. ІЧ-спектри знімали з використанням спектрометра Specord-80, ідентифікацію спектрів проводили згідно з джерелами [7, 8]. Молекулярну масу зразків вимірювали в бензолі з використанням прецизійного ебуліометра ЕП-68. Фізико-хімічні показники отриманих олігодіуретандіолів наведені в таблиці.

Методика синтезу олігодіуретандіолу на основі суміші ізомерів толуїлендіізоціанату та триетиленгліколю (сполука 3, таблиця.).

В чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, зворотним охолоджувачем, термометром, трубкою для підведення азоту та крапельницею, завантажували 300,12 г (2 моля) триетиленгліколю і 300,12 г. циклогексанону. Реактор продували азотом і при постійному перемішуванні суміш нагрівали до $T = 68$ °С. Потім через крапельницю прикапували розчин 174,09 г. (1 моль) ізомерів толуїлендіізоціанату в 174,09 г. циклогексанону. Після

Таблиця. Фізико-хімічні константи отриманих олігодіуретандіолів загальної формули: HOR'/OOCNHRNHCOOR'/OH

№ п/п	Структурна формула	Вихід, % мас.	n_D^{20}	$T_{пл.}, ^\circ C$	Вміст вільних –NCO-груп, % мас.		Мол. маса (ебуліометр.) одиниці		Вміст уретан. груп, % мас. (обч.)	Вміст ОН-груп, % мас. (обч.)
					обч.	знайд.	обч.	знайд.		
1		99,40	-	89,0	0,0	0,0	354,17	352,00	33,35	9,60
2		99,45	1,5413	-	0,0	0,0	386,17	382,00	30,56	8,80
3		99,40	1,5307	-	0,0	0,0	474,21	470,00	24,89	7,17
4		99,50	1,5170	-	0,0	0,0	564,25	558,00	20,92	6,03
5		99,55	1,4891	-	0,0	0,0	694,09	686,00	17,00	4,90
6		99,65	1,4852	-	0,0	0,0	999,09	985,00	11,87	3,42
7		99,75	1,4666	-	0,0	0,0	2174,09	2160,00	5,42	1,56

введення ізомерів толуїлендіізоціанату реакційну суміш при перемішуванні прогрівали за цієї ж температури ще 4–5 год., періодично вимірюючи вміст вільних NCO-груп.

Після повного зникнення NCO-груп масу грили ще годину і зливали в підготовлену суху тару. В реакторі отримували 942,7 г. (99,4 % мас. від теоретично розрахованої кількості) прозорої, однорідної, ледь зафарбованої у світло-коричневий колір, в'язкої, 50 % за масою суміші цільового продукту в циклогексаноні речовини, яка за показниками (на 100 % продукт) відповідає сполуці 3 (таблиця). Такий розчин при охолодженні до кімнатної температури і нижче повільно перетворюється у тверду, склоподібну масу. Для визначення фізико-хімічних показників на 100 % за масою продуктів відбирали пробу кожного і вакуумували за $T = 100 ^\circ C$ в вакуум-шафі за тиску 1–3 мм. рт. ст. протягом 3,0–3,5 год. у тонкому шарі до припинення зміни маси зразка.

Решту сполук – цільових продуктів (50 %-вої концентрації в циклогексаноні за масою) синтезували за аналогічною методикою.

Структура отриманих олігодіуретандіолів підтверджена функціональним аналізом на відсутність вільних NCO-груп, молекулярними масами, ІЧ-спектроскопією.

Якщо синтез проводили за $T = 50 ^\circ C$, то реакція закінчувалася не через 5, а через 9–10 год.

Результати експериментів та їх обговорення

Отримані розчини олігодіуретандіолів у циклогексаноні являють собою прозорі, ледь зафарбовані у світло-коричневий колір в'язкі рідини, що кристалізуються. Вони добре розчинні в ароматичних і хлорованих вуглеводнях, естерах, кетонах, апротонних розчинниках; погано або зовсім нерозчинні в неполярних вуглеводнях (гексан, гептан і ін.).

В ІЧ-спектрах кожного синтезованого олігодіуретандіолу відсутні смуги поглинання в області 2270 cm^{-1} , що підтверджує повну завершеність реакції уретаноутворення за наведеною схемою. Також фіксуються смуги поглинання в області $3450, 1720$ і 1540 cm^{-1} , які характерні для продуктів за наявності в їх структурі уретанових груп.

При зростанні в цільовому продукті довжини ланцюга діольної складової –R– (що спричиняє зростання молекулярної маси) інтенсивність цих смуг поглинання послаблюється, що пов'язано зі зменшенням у структурі

отриманих олігодіуретандіолів кількості сформованих уретанових груп. Одночасно зменшується і показник рефракції.

У синтезованих сполуках фіксується широка смуга поглинання в області 3600–3300 cm^{-1} , що характерна для гідроксильної групи, яка зв'язана внутрішньомолекулярними водневими зв'язками, і частково перекриває смугу поглинання в області 3450 cm^{-1} , характерну для уретанової групи. Для їх ідентифікації ІЧ-спектри знімали у вигляді 1 %-вого розчину цільового продукту в CCl_4 . Як і в попередньому випадку, інтенсивність цієї широкої смуги поглинання послаблюється зі зростанням молекулярної маси сполуки.

В ІЧ-спектрах олігодіуретандіолів наявні сильні смуги поглинання з максимумом в області 2936 і 1386 cm^{-1} , характерні для коливань ($-\text{CH}_2-$) групи в радикалі ($-\text{R}-$), і з максимумом в області 2964, 2830, 1357 cm^{-1} , характерні для коливань ($-\text{CH}_3$) групи у структурі як ізомерів вихідного толуїлендіізоціанату, так і поліоксипропіленглікольного залишку. Тому в сполуках 1–4 (таблиця) інтенсивність смуг поглинання, характерних для ($-\text{CH}_3$) групи, спочатку послаблюється зі збільшенням молекулярної маси, а починаючи зі сполуки 5 і до 7 включно, посилюється за рахунок збільшення кількості таких ($-\text{CH}_3$) груп у поліоксипропіленглікольному залишку зі зростанням його молекулярної маси.

У сполуках 2–7 (таблиця) наявна смуга поглинання в області 1254–1233 cm^{-1} , характерна для коливань етерного зв'язку ($\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$). Зі зростанням молекулярної маси діольної складової (одночасно зі зростанням кількості таких зв'язків у цільовому продукті) інтенсивність поглинання цієї смуги посилюється.

В ІЧ-спектрах усіх сполук наявна інтенсивна смуга поглинання з максимумом в області 2332 cm^{-1} , характерна для $\text{O}=\text{C}'-\text{O}$ -груп.

Зі зростанням молекулярної маси синтезованих олігоуретандіолів (одночасно зі змен-

шенням кількості в них полярних уретанових груп) показник рефракції знижується. Цей факт однозначно свідчить про послаблення сил когезійної взаємодії між макромолекулами, що супроводжується розрідженням надмолекулярних угруповань.

Наприклад, якщо олігоуретандіол (сполука 1, таблиця) на основі 1,4-бутандіолу та суміші ізомерів ТДІ за кімнатної температури має $T_{\text{пл}} = 89$ $^{\circ}\text{C}$, то введення в ланцюг діолу етерного зв'язку (сполука 2, таблиця) приводить до зменшення когезійних взаємодій і ця сполука за кімнатних умов стає в'язкою рідиною з $n_D^{20} = 1,5413$. Подальше введення у структуру діолу двох або трьох етерних зв'язків ще більшою мірою розріджує надмолекулярні угруповання і n_D^{20} цих продуктів знижується до 1,5307 (сполука 3) та 1,5170 (сполука 4).

Аналогічна закономірність прослідковується і для властивостей сполук 5–7 (таблиця), в яких як діольні компоненти використані олігомерні поліоксипропіленгліколі молекулярної маси від 260 до 1000 од.

Висновки

Отже, в результаті проведеної роботи:

- синтезовано новий ряд олігоуретандіолів із різною довжиною ланцюга (від уретанової до гідроксильної групи) та описано їхні властивості;

- структура таких сполук підтверджена функціональним аналізом, вимірюванням молекулярних мас, показниками рефракції та ІЧ-спектроскопією;

- вивчена здатність отриманих сполук розчинятися в розчинниках різної природи, що надає можливість подальшого їх використання у лакофарбовій промисловості.

Синтезований ряд олігодіуретандіолів може бути використаний для синтезу на його основі інших класів олігомерів з одночасною наявністю у їх структурі уретанових груп.

REFERENCES

1. Lyubartovich S.A., Morozov Yu.L., Tretyakov O.B. Reaktsionnoe formirovanie poliuretanov. M.: Himiya, 1990: 288.
2. Karabanova L.V., Gomza Yu. P., Nesin S. D., Bondaruk O. N., Geraschenko I.I. i dr. Nanostrukturirovannyye polimernyye materialy i nanokompozity na osnove vzaimopronikayuschih polimernykh setok dlya biomeditsinskogo primeneniya. Razdel: Nanorazmernyye sistemy i nanorazmernyye materialy. Pod redaktsiye Naumovtsa. Kiev: Akademiya, 2014: 236.
3. Makarova M.A., Tereshapov V.V., Semichev V.Yu. i dr. Razrabotka podhoda i printsipov formirovaniya novogo tipa uretansoderzhaschih multibloksopolimerov s reguliruemoy strukturoy polimernykh tsepey. Vestnik Permskogo fed-

- eralnogo issledovatel'skogo tsentra Rossiyskoy Federatsii. 2019, no. 3: 70–77.
4. *Ostanin S.A., Zuev V.V., Mokeev M.V.* Issledovanie vnutrennego stroeniya poliuretanov-polimochevin metodom spektroskopii yadernogo magnitnogo rezonansa. Nauchno-tehnicheskiy vestnik informatsionnykh tekhnologiy mehaniki i optiki. 2018, **18**, no. 1: 65–71. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2018-18-1-65-71>.
 5. *Tereshapov V.V., Makarova M.A. i dr.* Novyye predstavleniya o vzaimosvyazi strukturyi predelnykh fiziko-mekhanicheskikh svoystv i deformatsionnogo povedeniya nanostrukturirovannykh polimernykh sistem na osnove oligodiizotsianatov. Vestnik Permskogo federalnogo issledovatel'skogo tsentra Rossiyskoy Federatsii. 2017, **1**: 81–86.
 6. *Sorokin M.F., Lyalyushko K.A.* Praktikum po khimii i tekhnologii p'Yonkoobrazuyuschih veshchestv . M.: Himiya, 1971: 288.
 7. *Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B.* Primenenie IK-, UF-, YaMR spektroskopii v organicheskoy khimii. M.: Vysshaya shkola, 1971: 264.
 8. *Dekhant I., Dants K., Kimmer V., Shmolone R.* Infkrasnaya spektroskopiya polimerov. Perevod s nem. M.: Himiya, 1976: 472.

Received 12.07.2021

S.M. Kuzmenko,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, ave. Gagarin, Dnipro, 49005, Ukraine

E.O. Sporyagin,

Dniprovskyy Natsional'nyy universytet im. O. Honchara, 72, ave. Gagarin, Dnipro, 49000, Ukraine

O.M. Kuzmenko,

LLC „Research and development enterprise „UKRPOLIKHIMSYNTEZ”, 10, Komisar Krylov str., Dnipro, 49000, Ukraine

A.Ya. Puzenko,

Dniprovskyy Natsional'nyy universytet im. O. Honchara, 72, ave. Gagarin, Dnipro, 49000, Ukraine

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OLIGODIURETANEDIOLS BASED ON A MIXTURE OF (2,4÷2,6) TOLUILENDIISOCYANATE

The paper describes the synthesis, the reaction of a mixture of isomers (2,4–2,6) of toluilendiisocyanate with a double molar excess of aliphatic individual or oligomeric diols, a number of previously unknown oligodiuretanediols and their physicochemical constants. It is shown that with an increase in the synthesis temperature from 50 to 70 °C, the reaction time to complete depletion in the mixture of free NCO-groups decreases from 8–9 hours to 3–4 hours. The reaction temperature of 70–2 °C should be considered optimal, because at higher temperatures side reactions of free NCO-groups with already formed urethane ones are possible.

Because the presence of even a small amount of moisture in the diols can provoke side effects during the urethane formation reaction, all of the above diols were dried from the adsorbed moisture by azeotropic distillation with toluene before use in the reaction.

Since the final products are even at the synthesis temperature (68–70 °C) viscous liquids, and there are difficulties with the homogenization of the reaction mass during synthesis, and when unloading the finished product from the reaction plant, in all cases, the synthesis was performed in solution cyclohexanone by 50 % by weight of the final product.

Control of the reaction was performed by changing the % wt. free NCO-groups in time. The reaction was considered complete if the measured % wt. free NCO-groups in the reaction mixture for at least one hour twice showed zero.

The isolated oligodiuretanediols range from solid at room temperature to very viscous products, which significantly depends on the molecular weight of the diol used in the reaction (ie the concentration of urethane groups formed). They are homogeneous, transparent compounds that are readily soluble in esters, ethers, aromatic and halide-containing, aprotic solvents, ketones, poorly or completely insoluble in aliphatic saturated hydrocarbons.

The structure of the synthesized oligomeric products is confirmed by functional analysis, IR-spectra.

In the IR-spectra of each of the synthesized oligodiuretanediols there are no absorption bands in the region of 2270 cm⁻¹, which confirms the complete completion of the reaction of urethane formation according to the scheme. At the same time, the absorption bands in the region of 3450 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1540 cm⁻¹ are fixed, which are characteristic of the presence of urethane groups in the structure of the target products.

As the chain length of the diol component –R– increases in the target product (which synchronously leads to an increase in molecular weight), the intensity of these absorption bands decreases, which is associated with a decrease in the concentration of formed urethane groups in the structure of oligodiuretanediols. The refractive index also decreases synchronously.

Synthesized series of oligodiuretanediols can be used for synthesis on its basis of other classes of oligomers with the simultaneous presence in the structure of urethane groups.

The ability of such compounds to be soluble in solvents of different nature has been studied, which provides information for the directions of their further use (varnishes, enamels, primers).

Keywords: toluilendiisocyanate, diol, reaction of joining, oligodiuretandiol, properties.