

УДК 547.495.1,661.8...372

*М.Я. Кузьменко ^а, Е.О. Спорягін ^б, О.М. Кузьменко ^а, Т.Г. Філінська ^а, К.В. Іванова ^а,
А.Я. Пузенко ^б*

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОДИУРЕТАНДИЗОЦІАНАТІВ ТА ОЛІГОТЕТРАУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ СУМІШІ (2,4÷2,6) ТОЛУІЛЕНДИЗОЦІАНАТУ

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

^б Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна

Реакцією взаємодії суміші ізомерів (2,4÷2,6) толуїлендиізоціанату з аліфатичними, індивідуальними або олігомерними діолами (типу поліоксипропіленгліколи різної молекулярної маси) в середовищі циклогексанону на першій стадії синтезовані олігодиуретандиізоціанати з різною природою та довжиною діольної складової в їх структурі. На другій стадії синтезовані олігодиуретандиізоціанати були заблоковані монофункціональними аліфатичними спиртами нормальної будови з різною довжиною жирного радикалу. Структура останніх підтверджена відсутністю в ІЧ-спектрах полос поглинання, характерних для вільних –NCO груп. Обидва ряди виділених олігодиуретандиізоціанатів та оліготетрауретанів охарактеризовані показниками рефракції та температури краплепадіння за Убеллоде, молекулярними масами, вмістом вільних –NCO груп, ІЧ-спектрами. Вони добре розчинні в естерах, етерах, хлорованих та ароматичних вуглеводнях, кетонах, апротонних розчинниках, погано розчинні – в аліфатичних вуглеводнях. Наявність в структурі таких сполук полярних уретанових груп одночасно з відносно великою молекулярною масою дозволяє сподіватись, що їх буде доцільно використовувати не тільки як пластифікатори, але і як модифікатори властивостей полімерів і композиційних матеріалів.

Ключові слова: толуїлендиізоціанат, діоли, спирти, реакція приєднання, олігоуретани.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-56-65

Вступ

Розвиток хімічної технології неможливий без синтезу нових речовин, вивчення їх властивостей з використанням різних методів дослідження, моделювання та виконання системного аналізу. Серед багатьох напрямів значна увага приділяється полімерним і композиційним матеріалам. Полімери широко використовують в багатьох галузях промисловості при виготовленні захисних покриттів, теплоізоляції (пінополіуретани), деталей ущільнюючого, зносостійкого, антифрикційного призначення; у виробництві одягу, взуття, шин, гумотехнічних виробів та в низці інших напрямів. Роботи з синтезу олігоуретанів та їх використан-

ню продовжуються і є актуальними та затребуваними у даний час [1–9].

Маючі більш високу молекулярну масу, олігоізоціанати або олігоуретани (на відміну від індивідуальних ізоціанатів, які, в основному, є леткими і токсичними речовинами), є нелеткими, більш безпечними і під час роботи з ними не потребують дотримання спеціальних умов з техніки безпеки.

Такі сполуки перед використанням часто можливо зберігати роками в тарі загального використання, не боячись втрати вихідних властивостей, наприклад, під дією вологи повітря або перемінних температур.

© М.Я. Кузьменко, Е.О. Спорягін, О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, К.В. Іванова, А.Я. Пузенко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

М.Я. Кузьменко, Е.О. Спорягін, О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, К.В. Іванова, А.Я. Пузенко

Продовжуючи роботи з синтезу та застосування олігоуретанів [10], було доцільним синтезувати і описати властивості низки блокованих олігодиуретандиізоціанатів на основі індивідуальних або олігомерних діолів різної молекулярної маси і природи –ОН груп в їх структурі, та суміші ізомерів толуїлендиізоціанатів з метою подальшого використання як пластифікаторів або модифікаторів інших класів полімерів або складових композиційних полімерів.

Експериментальна частина

Як вихідні сполуки використовували:

– індивідуальні гліколи: а) 1,4-бутиленгліколь (БГ) за ТУ 6-09.082-78; б) діетиленгліколь (ДЕГ) за ДСТУ 10136-07; в) триетиленгліколь (ТЕГ) за ТУ 6-01.864-78; г) тетраетиленгліколь (ТетЕГ) за ТУ 6-09.3527-79;

– олігоетердіоли: а) поліоксипропіленгліколь формули $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{3,96}-\text{H}$ з молекулярною масою 260 (ПОПГ-260) за ТУ 6-05.221.826-80; б) поліоксипропіленгліколь формули $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{6,61}-\text{H}$ з молекулярною масою 410 (ПОПГ-410) за ТУ 6-05.1986-85; в) поліоксипропіленгліколь формули $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{16,65}-\text{H}$ з молекулярною масою 1000 (ПОПГ-1000) за ТУ 6-05.2121-71.

Оскільки наявність в діолах навіть невеликої кількості вологи може спровокувати побічні

напрями при проходженні реакції уретаноутворення, то всі вище зазначені діоли перед використанням сушили від адсорбованої вологи шляхом азеотропної відгонки з толуолом.

Як діізоціанатну компоненту використовували суміш (2,4÷2,6) ізомерів толуїлендиізоціанату за ТУ 113 03.1217-80 виробництва Новомосковського ВО «Азот» РФ. Як розчинник використовували циклогесанон за ТУ 6-09.05227-75 виробництва Рівненського ПРАТ «Азот», Україна.

Співвідношення суміші ізомерів толуїлендиізоціанату та діольної компоненти на першій стадії синтезу олігодиуретандиізоціанату брали згідно з рівнянням реакції за схемою 1.

Хід реакції за постійної температури $68 \pm 1^\circ\text{C}$ контролювали за зміною мас.% вільних –NCO груп у часі. Фізико-хімічні показники одержаних олігодиуретандиізоціанатів наведені у табл. 1. Після досягнення теоретично розрахованого рівня вільних –NCO груп (~3–4 год) приступали до другої стадії реакції, яку виконували згідно зі схемою 2.

В реакційну суміш, одержану на першій стадії синтезу, при температурі $68 \pm 1^\circ\text{C}$ малими порціями краплями додавали при постійному перемішуванні розраховану кількість монофункціонального аліфатичного спирту нормальної будови, згідно зі схемою 2.

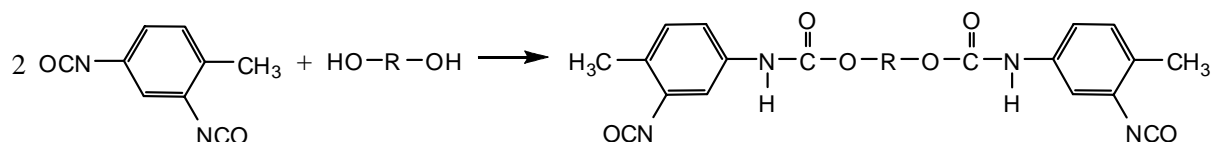
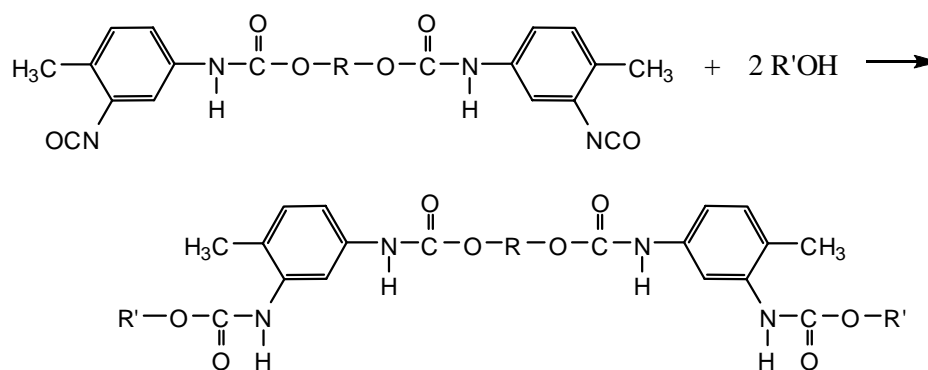


Схема 1



де R – залишок аліфатичного або олігомерного діолу з молекулярною масою від 90 до 1000 од.;

R' – залишок аліфатичного спирту нормальної будови ряду C_4-C_{16}

Схема 2

Таблиця 1
Фізико-хімічні константи вихідних олігодиуретандізоціанатів

| № п/п | Формула | Вихід, мас. % | D _p [*] на 50% масою розчин | Молекулярна маса, (по –NCO), одиниць (на 100% продукт) | | –NCO, мас. % (на 100% продукт) | | Вміст уретанових груп, мас. % |
|-------|---------|---------------|---|--|-----------|--------------------------------|-----------|-------------------------------|
| | | | | знайдено | обчислено | знайдено | обчислено | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | | 98,10 | 1,5049 | 443,00 | 438,22 | 19,32 | 19,17 | 26,93 |
| 2 | | 99,20 | 1,5258 | 457,00 | 454,22 | 18,54 | 18,50 | 25,98 |
| 3 | | 99,00 | 1,4935 | 502,00 | 495,24 | 16,76 | 16,83 | 23,64 |
| 4 | | 99,40 | 1,4925 | 548,00 | 544,26 | 15,38 | 15,44 | 21,68 |

Продовження таблиці 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|-------|--------|---------|---------|-------|-------|-------|
| 5 | | 99,30 | 1,5110 | 615,00 | 608,18 | 13,75 | 13,81 | 19,40 |
| 6 | | 99,50 | 1,4853 | 764,00 | 758,18 | 11,00 | 11,08 | 15,57 |
| 7 | | 99,65 | 1,4810 | 1360,00 | 1348,18 | 6,16 | 6,23 | 8,75 |

Примітка: * – Наведені показники рефракції для синтезованих олігодіуретандіізоціанатів для 50% по масі розчину в циклогексанові.

Контроль реакції, як на першій, так і на другій стадії здійснювали за зміною вільних $-NCO$ груп у часі. Реакцію закінчували, коли вміст $-NCO$ груп в реакційній масі на другій стадії складав 0 мас.% і протягом години не змінювався.

Оскільки низькомолекулярні кінцеві продукти являють собою дуже в'язкі рідини, і навіть деякі з них кристалізуються при кімнатних умовах, то їх синтезували у вигляді 50% за масою розчину в циклогексаноні. Обидві стадії реакції виконували в атмосфері азоту, при температурі $68 \pm 1^\circ C$, яка виключає перебіг побічних реакцій, утворених ще на першій стадії, уретанових груп з вільними ізоціанатними групами олігоуретандіізоціанатів.

Для аналізу цільового продукту за показниками в таблиці, відібрану частку його 50% за масою розчину, вакуумували від розчинника при температурі $100^\circ C$ та тиску 1–3 мм рт. ст. до припинення зміни маси зразка (~ 3 години). Показник рефракції вимірювали за допомогою приладу ИРФ-22; молекулярні маси – за допомогою прецизійного ебуліометра ЭП-68 в бензолі; ІЧ-спектри реєстрували з використанням спектрометра Spesord 80, а ідентифікацію смуг поглинання виконували з використанням джерела [11].

Фізико-хімічні показники одержаних цільових продуктів наведені в табл. 2. Вони також являють собою, як і олігоуретандіізоціанати, в'язкі, прозорі, ледь забарвлені в світло-коричневий відтінок кольору однорідні продукти, частина з яких, особливо на коротко ланцюгових діолах і жирних спиртах, стає склоподібною при нормальних умовах.

Як приклад, наведемо методику синтезу оліготетрауретану на основі суміші ізомерів толуїлдиізоціанату та диетилгліколю з блокуванням на другій стадії вільних $-NCO$ груп октиловим спиртом (сполука № 2, табл. 2).

В чотиригорлий реактор, оснащений мішалкою, зворотним холодильником, термометром, трубою для подачі азоту та крапельною лійкою, завантажували 174 г (1 моль) суміші ізомерів толуїлдиізоціанату і 174 г циклогексанону. Реактор продували азотом і при постійному перемішуванні нагрівали суміш до температури $68 \pm 1^\circ C$. Потім через крапельну лійку краплями додавали суміш 53,04 г (0,5 моль) диетилгліколю в 53,04 г циклогексанону. Швидкість прикрапування регулювали таким чином, щоб температура реакційної суміші не перевищувала $70^\circ C$. Після закінчення прикрапування суміш витримували за цієї температури ще 3–4 години, кожену годину пере-

віряючи суміш в реакторі на наявність вільних $-NCO$ груп, до досягнення їх кількості приблизно на рівні теоретично розрахованого значення (для першої стадії реакції). За окремим синтезом відбирали пробу, вакуумували при $100^\circ C$ і тиску 1–3 мм рт. ст. до постійної маси та аналізували за показниками, наведеними в табл. 1.

Для виконання другої стадії реакції після виконання першої в одержану реакційну суміш, додатково краплями вносили суміш 130,09 г (1 моль) октилового спирту в 130,09 г циклогексанону і нагрівали при температурі не вище $70^\circ C$ ще 4–5 годин, періодично (щогодини) перевіряючи реакційну масу на присутність в ній вільних $-NCO$ груп. За їх відсутності суміш ще нагрівали протягом 1 години, знову перевіряли на вміст вільних $-NCO$ груп і в гарячому стані зливали в підготовлену тару. В кубі отримували 713,68 г (99,64 мас.% від теоретично розрахованої кількості) прозорої, однорідної, ледь забарвленої у світло-коричневий відтінок кольору, в'язкої 50% за масою суміші цільового продукту (оліготетрауретану) з циклогексаномом. Для визначення показників, які наведені в табл. 2, окрему пробу додатково вакуумували при $100^\circ C$ і тиску 1–3 мм рт. ст. до припинення зміни маси зразка, а потім аналізували. Решту оліготетрауретанів одержували за аналогічною методикою.

Результати експериментів і їх обговорення

Одержані розчини 50% за масою концентрації оліготетрауретанів в циклогексаноні являють собою прозорі, однорідні, ледь забарвлені у світло-коричневий відтінок кольору, в'язкі рідини; деякі з них (низькомолекулярні) при знаходженні в кімнатних умовах переходять у твердий стан. Вони добре розчинні в ароматичних та хлорованих вуглеводнях, етерах, естерах, кетонах, апротонних розчинниках; не розчинні в неполярних вуглеводнях (гексан, гептан тощо).

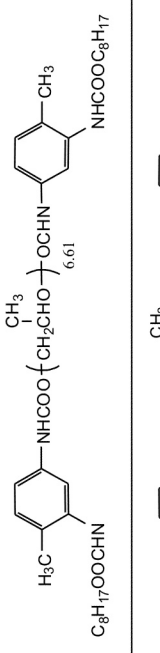
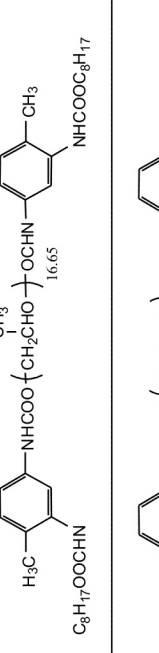
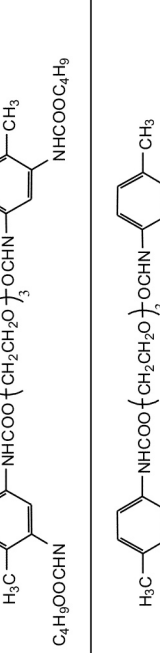
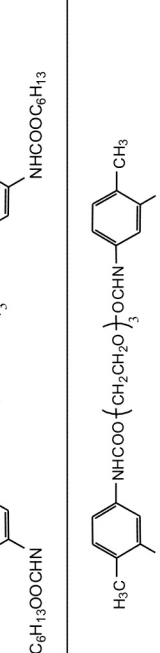
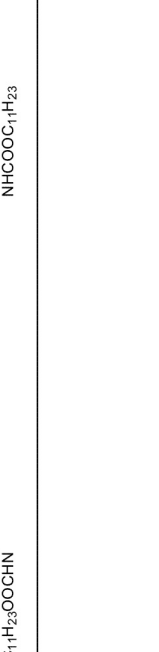
В ІЧ-спектрах кожного з синтезованих олігоуретанів відсутні смуги поглинання з максимумом в інтервалі 2270 см^{-1} , що підтверджує повну завершеність реакції уретаноутворення за схемою 2. Одночасно, фіксуються смуги поглинання з максимумом при 3450, 1720, 1540 см^{-1} , які характерні при наявності в структурі цільових продуктів уретанових груп. Зі зростанням молекулярної маси цільового продукту їх інтенсивність зменшується з сильної до середньої. Це пов'язано зі зменшенням концентрації полярних уретанових груп в структурі олігомерної сполуки. Одночасно, синхронно зменшується і показник рефракції, що свідчить про зменшення когезійних взаємодій між молекулами.

Таблиця 2

Фізико-хімічні константи оліготетрауретанів

| № п/п | Формула | Вихід, мас. % | n ^D ₂₀ на 50% за масою розчин | T _{кап.} (по Убелодє), °C (на 50% за масою розчин) | Вміст –NCO, мас. % (на 100% продукт) | | Молекулярна маса (на 100% продукт) | | Вміст уретанових груп, мас. % (на 100% продукт) |
|-------|---------|---------------|---|---|--------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|---|
| | | | | | обчислено | знайдено | обчислено | знайдено | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | | 99,50 | – | 83,00 | 0,03 | 0,00 | 698,38 | 690,00 | 33,80 |
| 2 | | 99,60 | – | 74,00 | 0,00 | 0,00 | 714,40 | 706,00 | 33,04 |
| 3 | | 99,67 | 1,5193 | 52,00 | 0,00 | 0,00 | 758,40 | 755,00 | 31,12 |
| 4 | | 99,70 | 1,5142 | – | 0,00 | 0,01 | 802,40 | 790,00 | 29,38 |
| 5 | | 99,77 | 1,5068 | – | 0,00 | 0,00 | 868,34 | 860,00 | 27,18 |

Продовження таблиці 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---|-------|--------|---|------|-------|---------|---------|-------|
| 6 |  <p>$C_8H_{17}OOCNH$</p> | 99,80 | 1,4906 | – | 0,00 | 0,00 | 1018,34 | 1008,00 | 23,18 |
| 7 |  <p>$C_8H_{17}OOCNH$</p> | 99,75 | 1,4790 | – | 0,00 | 0,014 | 1608,34 | 1590,00 | 14,68 |
| 8 |  <p>C_4H_9OOCNH</p> | 99,72 | 1,4904 | – | 0,00 | 0,00 | 648,26 | 640,00 | 36,41 |
| 9 |  <p>$C_6H_{13}OOCNH$</p> | 99,80 | 1,4870 | – | 0,00 | 0,00 | 702,36 | 695,00 | 33,60 |
| 10 |  <p>$C_{11}H_{23}OOCNH$</p> | 99,84 | 1,4815 | – | 0,00 | 0,00 | 842,46 | 834,00 | 28,01 |

Відсутність в цільових продуктах широкої смуги поглинання на ділянці $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, характерної для гідроксильної групи, яка б не вступила в реакцію уретаноутворення, як по закінченні першої стадії так і другої стадії реакції також свідчить на користь завершення реакції уретаноутворення.

В ІЧ-спектрах як олігодиуретандіізоціанатів так і оліготетрауретанів присутні сильні смуги поглинання з максимумом в інтервалі $2936, 1386\text{ см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань $\text{—CH}_2\text{—}$ груп діольної або спиртової компоненти. Зі зростанням молекулярної маси використовуваних в реакції уретаноутворення діолів або монофункціональних спиртів, інтенсивність їх зростає.

Мають місце сильні смуги поглинання з максимумом на ділянці $2964, 2830, 1357\text{ см}^{-1}$, які характерні для —CH_3 групи (в ароматичному радикалі залишку ізомерів толуїлендіізоціанату — сполуки 1–10 в табл. 2 та залишку поліоксипропіленглікольного ланцюга) і які фіксуються в ІЧ-спектрах для всіх сполук. Причому якщо в сполуках 1–4 їх інтенсивність зі зростанням молекулярної маси вихідного діолу дещо зменшується, то з переходом до сполук 5–7 з використанням в синтезі поліоксипропіленгліколів ПОПГ-260, ПОПГ-410, ПОПГ-1000 та збільшенням їх молекулярної маси зростає й інтенсивність цієї смуги поглинання (оскільки —CH_3 група присутня в кожній їх ланці).

В ІЧ-спектрах сполуки 1 (табл. 2) відсутня смуга поглинання в діапазоні $1254\text{--}1233\text{ см}^{-1}$, яка характерна для коливань етерного зв'язку —C—O—C— . Навпаки, в низці сполук 2–7 (табл. 2) ця смуга поглинання присутня і поступово посилюється.

В ІЧ-спектрах всіх сполук спостерігається інтенсивна смуга поглинання на ділянці з максимумом 2332 см^{-1} , яка характерна для CO_2 .

Також в ІЧ-спектрах всіх сполук має місце смуга поглинання середньої інтенсивності в діапазоні 1496 см^{-1} , яка характерна для коливань —C=C— бензольного ядра залишків толуїлендіізоціанату в структурі оліготетрауретанів. Зі зростанням молекулярної маси оліготетрауретанів її інтенсивність (синхронно зі зменшенням концентрації таких залишків бензольних ядер) слабшає.

Спільною закономірністю являється ще й те, що зі зростанням молекулярної маси синтезованого оліготетрауретану (а синхронно зі зменшенням концентрації полярних уретанових груп, які в структурі кожної сполуки проявляють найбільшу повну енергію когезійних взаємодій на рівні $36,6\text{ кДж/моль}$) показник рефракції зни-

жується. Це свідчить про зменшення сил когезійної взаємодії між молекулами і супроводжується розпушуванням упорядкованих угруповань молекул.

Висновки

Таким чином, з використанням відомої реакції уретаноутворення:

- синтезована та описана низка раніше невідомих олігомерних тетрауретанвмісних сполук з різною молекулярною масою і довжиною ланцюга між уретановими групами;
- за допомогою визначення молекулярних мас, функціонального аналізу та ІЧ-спектрів підтверджена структура виділених сполук;
- виявлена здатність таких сполук до розчинності в розчинниках різної природи, що вказує на пріоритетні напрямки використання їх, серед іншого, як модифікаторів або пластифікаторів полімерів і полімерних композиційних матеріалів, які формують з розчинних композицій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Das A., Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* – 2020. – Vol.3. – No. 3. – P.93-101.
2. Лукашевич С.А. Розробка методу синтезу поліуретанів з ізоціануратними вузлами розгалуження. Дослідження їх структури та властивостей // *Вісн. ОНЦ Хім.* – 2016. – Т.21. – № 4(60). – С.48-56.
3. Останин С.А., Зуев В.В., Мокеев М.В. Исследование внутреннего строения полиуретанов-полимочевин методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса // *Научн.-техн. вестн. инф. технол. мех. опт.* – 2018. – Т.18. – № 1. – С.65-71.
4. Разработка подхода и принципов формирования нового типа уретансодержащих мультиблок-сополимеров с регулируемой структурой полимерных цепей / Макарова М.А., Терешапов В.В., Семичев В.Ю. и др. // *Вестн. Пермского фед. исслед. центра.* – 2019. – № 3. – С.70-77.
5. Новые представления о взаимосвязи структуры, предельных физико-механических свойствах и деформационного поведения наноструктуры полимерных систем на основе олигодиизоцианатов / Терешапов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И. и др. // *Вестн. Пермского фед. исслед. центра.* – 2017. – № 1. – С.81-86.
6. Fuensanta M., Vallino-Moyano M.A., Martin-Martinez J.M. Balanced viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives made with thermoplastic polyurethanes blends // *Polymers.* – 2019. – Vol.11. – No. 10. – Art. No. 1608.
7. Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide / Sukhyu K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyu M.K., Huang Y., Kochergin Yu., Hryhorenko T. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 4. – P.118-125.

8. *Properties* of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification / Sukhyy K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyy M.K., Kryshen V.P., Huang Y., Kocherhin Yu., Hryhorenko T. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2021. – No. 3. – P.128-136.

9. *Azabrendanes*. I. Synthesis, structure and spectral parameters of N-(arylsulfonyl)-exo-2-hydroxy-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonanes / Kasyan L.I., Sereda S.V., Potekhin K.A., Kasyan A.O. // *Heteroat. Chem.* – 1997. – Vol.8. – No. 2. – P.177-184.

10. Синтез та властивості олігодіуретандіолів на основі суміші (2,4÷2,6) толуїлендізоціанату / Кузьменко М.Я., Спорягін Е.О., Кузьменко О.М., Пузенко А.Я. // *Полім. журн.* – 2021. – Т.43. – № 3. – С.198-203.

11. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определенные строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний. – 2006. – 440 с.

Надійшла до редакції 28.03.2022

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОДИУРЕТАНДИЗОЦІАНАТІВ ТА ОЛІГОТЕТРАУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ СУМІШІ (2,4÷2,6) ТОЛУІЛЕНДИЗОЦІАНАТУ

*М.Я. Кузьменко, Е.О. Спорягін, О.М. Кузьменко,
Т.Г. Філінська, К.В. Іванова, А.Я. Пузенко*

Реакцією взаємодії суміші ізомерів (2,4÷2,6) толуїлендізоціанату з аліфатичними, індивідуальними або олігомерними діолами (типу по-люксіпропіленгліколі різної молекулярної маси) в середовищі циклогексанону на першій стадії синтезовані олігодіуретандізоціанати з різною природою та довжиною діольної складової в їх структурі. На другій стадії синтезовані олігодіуретандізоціанати були заблоковані монофункціональними аліфатичними спиртами нормальної будови з різною довжиною жирного радикала. Структура останніх підтверджена відсутністю в ІЧ-спектрах полос поглинання, характерних для вільних –NCO груп. Обидві низки виділених олігодіуретандізоціанатів та оліготетрауретанів охарактеризовані показниками рефракції та температури краплепадіння по Убеллоде, молекулярними масами, вмістом вільних –NCO груп, ІЧ-спектрами. Вони добре розчинні в естерах, етерах, хлорованих та ароматичних вуглеводнях, кетонах, апротонних розчинниках, погано розчинні – в аліфатичних вуглеводнях. Наявність в структурі таких сполук полярних уретанових груп одночасно з відносно великою молекулярною масою дозволяє сподіватись, що їх буде доцільно використовувати не тільки як пластифікатори, але і як модифікатори властивостей полімерів і композиційних матеріалів.

Ключові слова: толуїлендізоціанат, діоли, спирти, реакція приєднання, олігоуретани.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OLIGODIURETANE DIISOCYANATES AND OLIGOTETRAURETHANES BASED ON A MIXTURE (2,4÷2,6) OF TOLUENE DIISOCYANATE

*M.Ya. Kuzmenko^a, E.O. Sporyagin^b, O.M. Kuzmenko^a,
T.G. Filinska^{a,*}, K.V. Ivanova^a, A.Ya. Puzenko^b*

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine
*e-mail: filinska@ukr.net

By the reaction of a mixture of isomers (2,4÷2,6) of toluene diisocyanate with aliphatic, individual or oligomeric diols (such as polyoxypropylene glycols of different molecular weight) in cyclohexanone, oligodiurethane diisocyanates with the diol component of different nature and length in their structure are synthesized in the first stage. In the second stage, the synthesized oligodiurethane diisocyanates were blocked by monofunctional aliphatic alcohols of normal structure with different lengths of fatty radical. The structure of the latter is confirmed by the absence of absorption bands characteristic of free –NCO groups in the IR spectra. Both series of isolated oligodiurethane diisocyanates and oligotetraurethanes are characterized by refractive index and Ubellode drop temperature, molecular weights, content of free –NCO groups, and IR spectra. They are well soluble in esters, ethers, chlorinated and aromatic hydrocarbons, ketones, and aprotic solvents; they are poorly soluble in aliphatic hydrocarbons. The presence in the structure of such compounds of polar urethane groups simultaneously with relatively high molecular weight suggests that they will be useful not only as plasticizers, but also as modifiers of the properties of polymers and composite materials.

Keywords: toluene diisocyanate; diols; alcohols; addition reaction; oligourethanes.

REFERENCES

1. Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Adv Ind Eng Polym Res.* 2020; 3: 93-101. doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
2. Lukashevich SA. Rozrobka metodu syntezy poliuretaniv z izotsianuratnymi vuzlamy rozghaluzhennia. Doslidzhennia yikh struktury ta vlastyvoستي [Development of method for the synthesis of polyurethanes branched structure containing isocyanurate fragments in macrochains. Study of their structure and properties]. *Odesa Nat Univ Herald Chem.* 2016; 4(60): 48-56. (in Ukrainian).
3. Ostanin SA, Zuev VV, Mokeev MV. Issledovanie vnutrennego stroeniya poliuretanov-polimochevin metodom spektroskopii yadernogo magnitnogo rezonansa [Internal structure study of polyurethane-polyurea by nuclear magnetic resonance method]. *Sci Techn J Inf Technol Mechan Opt.* 2018; (1): 65-71. (in Russian).
4. Makarova MA, Tereshatov VV, Senichev VYu. Razrabotka podkhoda i printsipov formirovaniya novogo tipa uretansoderzhashchikh mul'tiblok-sopolimerov s reguliruemoi strukturoi polimernykh tsepei [Development of an approach and principles for forming a new type of urethane-containing multiblock copolymers with controllable structure of polymer chains]. *J Perm Fed Res Cent.* 2019; (3): 70-77. (in Russian).
5. Tereshatov VV, Makarova MA, Slobodinyuk AI. Novye predstavleniya o vzaimosvyazi struktury, predel'nykh fiziko-mekhanicheskikh svoystvakh i deformatsionnogo povedeniya nanostruktury polimernykh sistem na osnove oligodizotsianatov

[New vision of the relationship of the structure, finite physical-mechanical properties and strain behavior of nano-structured polymer systems based on oligodiisocyanates]. *J Perm Fed Res Cent*. 2017; (1): 81-86. (in Russian).

6. Fuensanta M, Vallino-Moyano MA, Martin-Martinez JM. Balanced viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives made with thermoplastic polyurethanes blends. *Polymers*. 2019; 11(10): 1608. doi: 10.3390/polym11101608.

7. Sukhyy KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyy MK, Huang Y, Kochergin Yu, et al. Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (4): 118-125. doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-118-125.

8. Sukhyy KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyy MK, Kryshen VP, Huang Y, et al. Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (3): 128-136. doi: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136.

9. Kasyan LI, Sereda SV, Potekhin KA, Kasyan AO. Azabrendanes. I. Synthesis, structure and spectral parameters of N-(arylsulfonyl)-exo-2-hydroxy-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonanes. *Heteroat Chem*. 1997; 8: 177-184. doi: 10.1002/(SICI)1098-1071(1997)8:2<177::AID-HC10>3.0.CO;2-O.

10. Kuzmenko MYa, Sporiahin EO, Kuzmenko OM, Puzenko AYa. Syntez ta vlastyvoli olihodyuretandioliv na osnovi sumishi (2,4÷2,6) toluilendyizotsianatu [Synthesis and properties of oligourethanediols based on a mixture of (2.4÷2.6) toluene diisocyanate]. *Polym J*. 2021; 3: 198-203. (in Ukrainian).

11. Pretsch E. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Structure determination of organic compounds: tables of spectral data]. Moscow: Mir, Binom; 2006. 440 p. (in Russian).