

Квантово-химическое исследование побочных процессов образования уретанов

Самуилов А.Я., Зенитова Л.А.

аспирант

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

samiil@mi.ru

Полиуретаны, получаемые взаимодействием гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами, относятся к важнейшим гетероцепным полимерным материалам, производство и сфера применения которых имеет тенденцию к возрастанию из года в год. Полиуретаны являются универсальным материалом: на основе ПУ изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы [1]. Производство полиуретанов (ПУ) является интенсивно развивающейся отраслью и на протяжении многих лет составляет примерно 5% мирового рынка пластмасс. В России рост производства полиуретанов в 2005 г. по сравнению с 2004 г. составил 25%. ПУ перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой. Несмотря на то, что реакция уретанообразования известна давно, не существует единого мнения ни о механизме образования уретанов, ни о термодинамике процесса. Между тем знание механизма взаимодействия изоцианатов со спиртами важно, так как он открывает подходы к целенаправленному управлению структурой полиуретанов, которая в настоящее время регулируется эмпирическими зависимостями.

Процесс уретанообразования сопровождается побочными процессами: образованием аллофанатов, биуретов, уретидионов, изоциауратов, термодинамические параметры которых так же полностью недоступны. Знание термодинамических закономерностей любого химического взаимодействия являются важнейшими для его понимания и практического осуществления. Термодинамические параметры позволяют предсказать условия осуществления процесса, найти температурные области стабильности получаемых продуктов реакции, они оказывают неоценимую помощь для понимания механизма процесса и определения факторов, определяющих реакционную способность. Экспериментальное определение термодинамических параметров очень сложно, поэтому единственным доступным в настоящее время методом определения термодинамических параметров подобных реакций является их квантово-химический расчет.

С целью количественной характеристики термодинамических характеристик описанных выше реакций мы провели квантово-химический расчет методом B3LYP модельных превращений – взаимодействия фенилизоцианата с метанолом, приводящего к образованию уретана; взаимодействия фенилизоцианата с образовавшимся уретаном, приводящего к образованию аллофаната; димеризации и тримеризации фенилизоцианата, приводящее к образованию уретидиона и изоциаурата; взаимодействия фенилизоцианата с анилином, приводящего к образованию соответствующей мочевины и взаимодействия полученной мочевины, приводящее к образованию биурета. Эти реакции мы рассматривали как модельные взаимодействия, которые реализуются в ходе промышленного получения полиуретанов.

С целью определения наиболее стабильного конформера предварительно определялись барьеры внутреннего вращения.

Литература

1. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов – М: Химия, 1968. - 470 с.