

Стольников В.И.,

Магистр, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Химическая технология органических веществ, кафедра химической технологии полимеров

КИНЕТИКА И СТЕРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ «ВТОРИЧНЫЙ АМИН – АРОМАТИЧЕСКИЙ ИЗОЦИАНАТ»: ОТ СЕКУНД К ЧАСАМ

Аннотация: В работе рассмотрены причины высокой реакционной способности первичных аминов по отношению к изоцианатам и способ её контролируемого замедления с использованием полиаспарагиновых эфиров. Показано, что стерическое окружение и внутримолекулярные водородные связи снижают доступность аминной группы, увеличивая технологическое время жизни композиции без потери механических свойств покрытия. Обсуждается влияние структуры аспарагинового эфира на кинетику отверждения, тепловыделение и последующие процессы перестройки полимерной сетки. Отмечена возможность регулирования скорости реакции под конкретные условия нанесения.

Ключевые слова: полимочевина, аспарагиновые эфиры, изоцианаты, время жизни, стерическое затруднение, кинетика отверждения, аза-Михаэль-присоединение, мочевиновые связи, гидантоиновые циклы, защитные покрытия.

Abstract: The paper discusses the reasons for the high reactivity of primary amines toward isocyanates and the approach to its controlled retardation using polyaspartic esters. It is shown that steric hindrance and intramolecular hydrogen bonding reduce the availability of the amine group, thereby extending the pot life of the composition without compromising the final mechanical properties of the coating. The influence of the aspartic ester structure on curing kinetics, heat release,

and subsequent rearrangement of the polymer network is examined. The possibility of tuning the reaction rate for specific application conditions is highlighted.

Keywords: *polyurea, polyaspartic esters, isocyanates, pot life, steric hindrance, curing kinetics, aza-Michael addition, urea bonds, hydantoin cycles, protective coatings.*

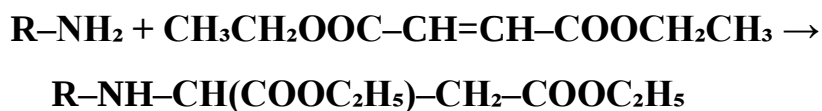
Введение

Высокая скорость реакции изоцианатов с первичными аминами является одновременно одним из главных преимуществ и ограничений полимочевинных материалов. Первичные амины обладают высокой реакционной способностью по отношению к изоцианатным группам, поэтому формирование мочевиновых связей происходит практически сразу после смешения компонентов. Для защитных покрытий это позволяет быстро получать механически прочный полимерный слой, однако существенно сокращает технологическое время жизни композиции. Именно высокая реакционная способность первичных аминов рассматривается как одна из основных причин ограниченного применения некоторых аминных отвердителей в изоцианатных покрытиях [1].

Для увеличения времени жизни композиции были разработаны модифицированные вторичные амины, в том числе полиаспарагиновые эфиры. Их принципиальное отличие заключается в том, что реакционноспособная аминогруппа оказывается в окружении сложноэфирного фрагмента. В результате её взаимодействие с изоцианатом замедляется, что позволяет перейти от практически мгновенного отверждения к контролируемому процессу продолжительностью от десятков минут до нескольких часов [1, 2].

Основная часть

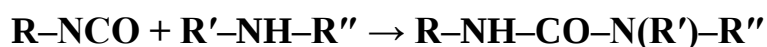
Полиаспарагиновые эфиры получают реакцией первичного амина с диалкиловым малеатом по механизму аза-Михаэля-присоединения. В упрощённом виде реакцию можно представить следующим образом:



В результате первичный амин превращается во вторичный. При использовании диаминов получают бис-аспарагиновые соединения, способные далее реагировать с полиизоцианатами с образованием пространственно сшитой полимочевинной структуры.

Снижение реакционной способности аспарагиновых эфиров связано прежде всего со стерическим окружением аминной группы и внутримолекулярными водородными взаимодействиями. Эти факторы уменьшают доступность атома азота для атаки на изоцианатную группу. Wicks и Yeske ещё в 1997 г. показали, что именно стерическое затруднение и внутримолекулярное водородное связывание могут использоваться для управления реакционной способностью аминных со-реагентов в изоцианатных покрытиях [1].

Реакция образования мочевиновой связи при этом сохраняется:



То есть изменение структуры аминного компонента не исключает образование полимочевины, а позволяет изменить **скорость**, с которой формируется полимерная сетка.

Интересно, что сама структура аспарагинового эфира действительно оказывает заметное влияние на кинетику процесса. В современной работе Natour и соавторов были исследованы три различных аспарагиновых эфира, которые сшивались полиизоцианатом при комнатной температуре. Авторы показали, что изменение химической структуры ASPE приводит к различиям в процессе отверждения, формировании твёрдости и конечных механических свойствах покрытия [2].

Таким образом, время жизни композиции нельзя рассматривать исключительно как технологический параметр. Оно связано с процессом формирования пространственной сетки. Слишком высокая скорость реакции приводит к быстрому росту вязкости и раннему гелеобразованию, тогда как

контролируемое замедление позволяет дольше сохранять текучесть смеси и равномернее распределять материал по поверхности.

Для описания начальной стадии реакции может использоваться классическое кинетическое выражение:

$$v = k \cdot [\text{NCO}] \cdot [\text{NH}]$$

где k — эффективная константа скорости реакции, а $[\text{NCO}]$ и $[\text{NH}]$ — концентрации изоцианатных и аминных групп.

Температура дополнительно влияет на скорость реакции согласно зависимости Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Особенно важно учитывать, что реакция изоцианатных и аминных групп сопровождается выделением тепла. Поэтому после начала реакции температура смеси может повышаться, что дополнительно ускоряет превращение:



В результате возникает обратная связь: реакция повышает температуру, а повышение температуры ускоряет реакцию. Для быстро реагирующих систем это может приводить к очень быстрому переходу от жидкой композиции к гелеобразному состоянию. Использование аспарагиновых эфиров позволяет снизить скорость этого процесса и увеличить технологическое окно нанесения.

При этом замедление реакции не означает обязательного ухудшения конечных свойств покрытия. После завершения отверждения структура материала определяется не только скоростью первоначального взаимодействия, но и функциональностью исходных компонентов, соотношением NCO/NH и последующими процессами перестройки полимерной сетки. В исследовании Natour и соавторов было показано, что в аспарагиновых полимочевинах после первичного образования мочевиновых связей могут происходить дальнейшие химические превращения с

образованием гидантоиновых циклов. Эти процессы продолжаются уже после основного NCO-отверждения и способны влиять на механические свойства материала при последующем старении [2].

Таким образом, процесс нельзя условно разделить на «быструю реакцию» и сразу готовое покрытие. После первоначального формирования мочевиновых связей структура продолжает изменяться. Это особенно важно при оценке времени сушки: исчезновение липкости поверхности не обязательно означает завершение всех химических процессов в объеме покрытия.

Отдельно следует отметить влияние структуры сложного эфира на реакционную способность. В работе Bláha и соавторов исследовалась модельная реакция циклогексиламина с диэтилмалеатом. Авторы показали, что процесс аза-Михаэля-присоединения имеет сложную кинетику и сопровождается конкурирующими превращениями малеатного компонента [3]. Это подтверждает, что химическая структура исходного соединения непосредственно влияет на скорость образования аспарагинового эфира и, следовательно, на свойства последующей полимочевинной системы.

Следовательно, изменение заместителей в структуре аспарагинового эфира можно рассматривать как инструмент регулирования технологических характеристик покрытия. При этом нельзя утверждать, что существует универсальная зависимость вида «чем длиннее алкильный заместитель, тем больше жизнеспособность»: конкретная величина времени жизни определяется всей структурой молекулы, типом изоцианата, температурой и стехиометрией системы [1–3].

Практическая ценность такого подхода заключается в возможности подобрать скорость отверждения под конкретную технологию нанесения. Для высокоскоростного распыления предпочтительны более быстро реагирующие системы, тогда как при нанесении покрытия на большие металлические поверхности может потребоваться более продолжительное технологическое окно. Современные аспарагиновые системы позволяют регулировать этот

параметр без отказа от самого механизма образования полимочевинной сетки [1, 2].

Вывод

Таким образом, применение аспарагиновых эфиров позволяет целенаправленно управлять кинетикой реакции вторичного амина с изоцианатом. Основными факторами замедления являются стерическое окружение аминной группы и внутримолекулярные взаимодействия, препятствующие её быстрому взаимодействию с NCO-группами [1].

Экспериментальные исследования подтверждают, что изменение химической структуры ASPE влияет на процесс отверждения и свойства получаемой полимочевины [2, 3]. При этом увеличение жизнеспособность не следует рассматривать как простое снижение реакционной способности: оно создаёт более широкое технологическое окно для нанесения покрытия и позволяет контролировать процесс формирования полимерной сетки.

В результате стерическое управление реакционной способностью вторичных аминов является одним из ключевых инструментов создания технологичных полимочевинных покрытий на основе аспарагиновых эфиров.

Источники:

1. Wicks D.A., Yeske P.E. Amine chemistries for isocyanate-based coatings // *Progress in Organic Coatings*. – Amsterdam : Elsevier, 1997. – Vol. 30, No. 4. – P. 265–270. – DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00002-7.
2. Natour S., Gajdošová V., Morávková Z. et al. Aspartate-based polyurea coatings: Ambient cure process and inevitable transformation of urea groups into hydantoin cycles in polyurea networks and their impact on film properties // *Progress in Organic Coatings*. – Amsterdam : Elsevier, 2024. – Vol. 192. – Art. no. 108449. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108449.
3. Bláha M., Trhlíková O., Podešva J. et al. Solvent-free, catalyst-free aza-Michael addition of cyclohexylamine to diethyl maleate: Reaction mechanism and

kinetics // Tetrahedron. – Oxford : Pergamon Press, 2018. – Vol. 74, No. 1. – P. 58–67. – DOI: 10.1016/j.tet.2017.11.033.

4. Williams C.T., Wicks D.A., Jarrett W.L. Hydrogen Bonding Effects on Aspartate Ester Reactions // Journal of Coatings Technology and Research. – New York : Springer, 2009. – Vol. 6, No. 1. – P. 37–45. – DOI: 10.1007/s11998-008-9139-z.