

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЛКАНОЛАМИНОВ.

2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ключевые слова: алканол амины, изоцианатсодержащие форполимеры, полиуретановые эластомеры, физико-механические свойства.

Проведено отверждение алканол аминами форполимеров на основе сложного полиэфира олигоэтиленбутиленгликольадипината П6-БА и диизоцианатов (2,4-толуилنديизоцианата и гексаметилендиизоцианата) и исследованы физико-механические свойства полученных полиуретановых эластомеров.

Keywords: alkanolamines, isocyanate containing forpolymers, polyurethane elastomers, physico-mechanical properties.

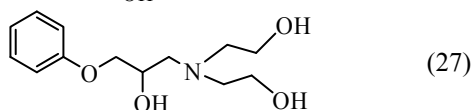
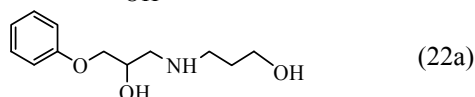
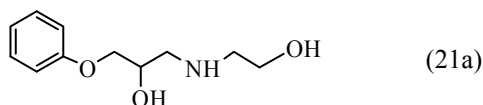
Prepolymers based on polyester oligoethylenebutyleneglycoladipate P6-BA and diisocyanates (2,4-toluene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate) cured by alkanolamines. Physical and mechanical properties of received polyurethane elastomers investigated.

Введение

Известно, что полиуретаны являются универсальными полимерами, выпускаемыми в виде разнообразных материалов и изделий: от мягких и твердых пенопластов до монолитных пластиков различной степени эластичности и жесткости [1]. Это обусловлено, главным образом, легкостью регулирования их свойств путем подбора исходных мономерной и олигомерной составляющих. Свойства полиуретановых эластомеров (ПУЭ) [2] в значительной степени определяются наличием в них химических и физических связей, количество которых зависит от соотношения исходных компонентов и условий формирования трехмерной сетки. В работе [3] нами проведены исследования по синтезу с высокими выходами полифункциональных гидрокси- и аминоксодержащих алканол аминов по методике [4], а также основные закономерности отверждения ими изоцианатсодержащих композиций. В продолжение этих исследований в данном сообщении изучено влияние природы алканол аминов, изоцианатсодержащих форполимеров (ФП) и их соотношения на свойства синтезированных ПУЭ.

Обсуждение результатов

ФП синтезировали на основе сложного полиэфира олигоэтиленбутиленгликольадипината П6-БА, 2,4-толуилنديизоцианата (ФП1) и гексаметилендиизоцианата (ФП2) при двухмольном избытке диизоцианатного компонента по методике [5]. ПУЭ получали смешением ФП и алканол аминов 21а, 22а и 27 [3], структурные формулы которых приведены ниже:



Результаты исследования свойств ПУЭ приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства ПУЭ на основе форполимеров и алканол аминов 21а, 22а и 27

№ п/п	Алканол амин	$\frac{(NH + OH)}{NCO}$	σ_p , МПа	$\epsilon_{отн}$, %	H, у.е.	α , %
1	(21a)	0,9	7,8	590	60,6	97,7
2		1,0	$\frac{17,2}{3,2}$	$\frac{820}{320}$	$\frac{61,3}{64,6}$	$\frac{98,5}{95,7}$
3		1,1	9,7	560	60,0	98,2
4	(22a)	0,9	11,3	775	59,2	97,1
5		1,0	$\frac{14,4}{11,7}$	$\frac{800}{540}$	$\frac{59,6}{62,6}$	$\frac{98,6}{97,7}$
6		1,1	12,6	680	58,5	97,9
7	(27)	0,9	9,4	465	61,6	98,7
8		1,0	$\frac{9,9}{24,1}$	$\frac{505}{800}$	$\frac{62,0}{82,6}$	$\frac{97,8}{98,2}$
9		1,1	6,1	470	61	98,6

Примечание: свойства ПУЭ для систем 2, 5 и 8 приведены в виде дроби: в числителе даны свойства ПУЭ на основе ФП1, в знаменателе - на основе ФП2. Остальные ПУЭ получены на основе ФП1. Остаточное удлинение для всех образцов не превышало 2%.

Как видно из табл. 1, зависимости физико-механических свойств (предел прочности при равномерном растяжении и относительное удлинение) ПУЭ от содержания отвердителя в реакционной смеси проходят через максимум, соответствующий стехиометрическому соотношению суммарного количества аминных и гидроксильных групп алканол амина к изоцианатным группам ФП. Следовательно, при стехиометрическом соотношении (NH+OH)-групп к NCO-группам образуются ПУЭ с оптимальной структурой, характеризующейся максимальными межмолекулярными взаимодействиями.

Диэлектрические же свойства ПУЭ с увеличением содержания аминокпроизводного ФГЭ - модифицированного аминокспирта (21а) повышаются, что иллюстрируют данные, приведенные на рис. 1.

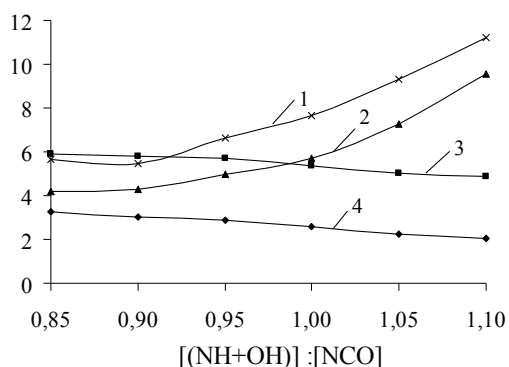


Рис. 1 - Зависимости удельных объемного $\rho_v \cdot 10^{-11}$ (1) и поверхностного $\rho_c \cdot 10^{-11}$ (2) сопротивлений, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^2$ (3) и диэлектрической проницаемости ϵ от соотношения $[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}]$ для ПУЭ, полученных на основе ФП1 (П6-БА + 2,4-ТДИ) и алканолamina-на 21а

Как известно, ПУЭ являются блоксополимерами, гибкие блоки которых образованы олигоэфирами, а жесткие – уретановыми и мочевиными звеньями. Замена ФП1 на ФП2 в ПУЭ на основе алканоламинов 21а и 22а приводит к понижению величин предела прочности при равномерном растяжении и относительного удлинения (см. табл. 1, системы 2 и 5), что объясняется наличием в ФП2 метиленовых звеньев, уменьшающих прочностные свойства, по сравнению с бензольными кольцами ФП1. Для ПУЭ на основе алканолamina 27 при переходе от 2,4-ФП1 к ФП2 наблюдается повышение величин $\sigma_{\text{раст}}$ и $\epsilon_{\text{отн}}$ (см. табл. 1, системы 2 и 8). Это обусловлено тем, что при синтезе таких ПУЭ в реакции с изоцианатными группами ФП участвуют только гидроксильные группы аминокспирта 27 и его третичная аминогруппа проявляет каталитическую активность в реакции уретанирования. Из табл. 1 также следует, что ПУЭ на основе ФП2 и алканолamina 27 обладают повышенным содержанием гель-фракции по сравнению с ПУЭ на основе ГМДИ и алканоламинов 21а и 22а. Следовательно, при использовании алканолamina 27 образуются ПУЭ с пространственно более сшитой структурой, что приводит к возрастанию их прочностных свойств. Следует также отметить, что для всех полученных ПУЭ термомеханические кривые имели вид, характерный для пространственно-структурированных полимеров. На этих кривых наблюдался небольшой «обратный ход» деформации, что является отличительным признаком эластомеров [6]. Из данных табл. 2 видно, что ПУЭ, полученные при использовании ГМДИ, имеют меньшие значения температуры стеклования, чем ПУЭ на основе 2,4-ТДИ, что

вызвано большей гибкостью углеводородной цепи ГМДИ.

Таблица 2 - Температуры стеклования (T_c) и де-струкции (T_d) ПУЭ, полученных на основе фор-полимеров и алканоламинов 21а, 22а и 27 при $[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}] = 1:1^*$

№ п/п	Алканолaмин	Диизоцианат	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	(21а)	$\frac{2,4\text{-ТДИ}}{\text{ГМДИ}}$	$\frac{-37}{-49}$	$\frac{190}{226}$	$\frac{227}{275}$
2	(22а)	$\frac{2,4\text{-ТДИ}}{\text{ГМДИ}}$	$\frac{-26}{-45}$	$\frac{177}{215}$	$\frac{203}{260}$
3	(27)	$\frac{2,4\text{-ТДИ}}{\text{ГМДИ}}$	$\frac{-39}{-42}$	$\frac{209}{198}$	$\frac{248}{240}$

Примечание: названия диизоцианатов и свойства соот-ветствующих им ПУЭ приведены в виде дроби, $[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}] = 1:1$

Температуры же де-струкции ПУЭ, полученных с применением ФП1, оказались ниже, чем для ПУЭ на основе ФП2. Это обусловлено тем, что концевые изоцианатные группы ФП на основе ароматического диизоцианата более реакционноспособны, чем NCO-группы ФП на основе ГМДИ. Поэтому изоцианатные группы ФП1 на основе 2,4-ТДИ взаимодейст-вуют, наряду с OH-группами, с мочевиными груп-пами, получаемыми за счет реакций вторичных аминогрупп аминокспиртов 21а и 22а с NCO-группами ФП1. Образующиеся при этом биуретовые связи менее термостойкие, чем уретановые и моче-винные группы [7]. Вследствие этого наблюдается понижение температуры де-струкции для ПУЭ, по-лученных на основе ФП1 и алканоламинов 21а и 22а, по сравнению с ПУЭ на основе алканолamina 27. В соединении 27 нет вторичных аминогрупп, т.е. отсутствует возможность образования биурето-вых связей с NCO-группами ФП1 на основе 2,4-ТДИ. Поэтому для ПУЭ, полученных с использо-ванием этого алканолamina и ФП1, температура де-струкции выше, чем для ПУЭ на основе ФП2, а также больше температурный интервал эластичности ΔT , определяемый разностью температур T_d и T_c . При этом большая термостойкость ПУЭ на основе ФП1 обусловлена использованием ароматического ди-изоцианата и образованием жестких полимерных це-пей. Нами также были исследованы диэлектриче-ские свойства ПУЭ. Установлено, что с увеличени-ем содержания алканоламинов в исходной реакци-онной смеси наблюдается повышение диэлектриче-ских характеристик полученных ПУЭ (см. рис. 2). Независимо от природы используемого диизоцианата, хорошими диэлектрическими свойствами обла-дают ПУЭ, полученные отверждением ФП алканол-амином 22а (см. табл.3).

Таблица 3 - Диэлектрические свойства ПУЭ, полученных на основе форполимеров и алканолламинов 21а, 22а и 27 при (NH+OH):NCO = 1:1

№п/п	Алканолламин	Диизоцианат	ε	$\tan \delta \cdot 10^2$	$\rho_v \cdot 10^{-11}, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$\rho_s \cdot 10^{-11}, \text{Ом}$
1	(21а)	$\frac{2,4-ТДИ}{ГМДИ}$	$\frac{2,60}{2,83}$	$\frac{5,36}{6,49}$	$\frac{7,41}{0,70}$	$\frac{7,67}{0,73}$
2	(22а)	$\frac{2,4-ТДИ}{ГМДИ}$	$\frac{2,26}{2,66}$	$\frac{6,63}{9,37}$	$\frac{1,59}{0,17}$	$\frac{2,45}{0,22}$
3	(27)	$\frac{2,4-ТДИ}{ГМДИ}$	$\frac{2,57}{1,77}$	$\frac{5,84}{9,99}$	$\frac{2,73}{0,84}$	$\frac{0,79}{0,29}$

Выводы

Таким образом, нами исследовано влияние природы алканолламинов и изоцианатсодержащих

форполимеров на основе сложного полиэфира олигоэтиленбутиленгликольадипината ПБ-БА, 2,4-толуиленидиизоцианата и гексаметилендиизоцианата на упруго-эластические свойства ПУЭ. Определены оптимальные соотношения алканолламинов и форполимеров с получением ПУЭ, обладающих повышенными физико-механическими свойствами.

Литература

1. С.А. Любартович, Ю.Л. Морозов, О.Б. Третьяков. *Реакционное формование полиуретанов*. М.: Химия, 1990, 288 с.
2. Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеева. *Структура и свойства полиуретанов*. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
3. М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14, 166-169 (2012).
4. М.В. Кузьмин, В.А. Игнатьев, Н.И. Кольцов, *Вестник Чуваш. ун-та*, 3, 217-226 (2011).
5. Г.Н. Петров, А.С. Лыкин. *Высокомолек. соед.* 6А, 1203-1213 (1978).
6. Б.Я. Тейтельбаум. *Термо-механический анализ полимеров*. М.: Наука, 1979. 236 с.
7. Ю.С. Липатов. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия, 1978. 544 с.

© **М. В. Кузьмин** – канд. хим. наук, доц. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, bear@yandex.ru; **Н. И. Кольцов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, koltsovni@mail.ru.