

В. А. Игнатьев, А. А. Захарова, Н. И. Кольцов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОКСИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ключевые слова: гидроксипропан-2-илзамещенные мочевины, диизоцианаты, уретановые форполимеры, полиуретановые эластомеры, синтез, физико-механические свойства.

Синтезированы полиуретановые эластомеры на основе уретановых форполимеров различной природы, 4,4'-метиленис(о-хлоранилина) и гидроксипропан-2-илзамещенных мочевины. Исследовано влияние природы гидроксипропан-2-илзамещенных мочевины на физико-механические свойства полиуретановых эластомеров.

Keywords: gidroksietilzameshchenny urea, diisocyanates, urethanees forpolimers, polyurethanes elastomers, synthesis, physicomechanical properties.

Polyurethanes elastomers on a basis urethane forpolimers of different nature, 4,4'-metilenbis(o-hloranilina) and gidroksietilzameshchenny urea are synthesized. Influence of the nature gidroksietilzameshchenny urea on physicomechanical properties of polyurethane elastomers is investigated.

Введение

Полиуретановые эластомеры (ПУЭ), относятся к синтетическим полимерным материалам, получившим широкое практическое применение. Они характеризуются высокой прочностью, износостойкостью и стойкостью к воздействию агрессивных сред. Свойства ПУЭ определяются функциональностью и соотношением олигомеров и мономеров и вкладом побочных реакций [1-4]. В тоже время ПУЭ находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, быту и к ним предъявляются новые повышенные требования [5]. Поэтому целесообразно исследование направленного регулирования свойств литьевых полиуретанов для улучшения их технологических и физико-механических свойств, повышения стабильности при хранении и практическом использовании. В настоящее время такие исследования проводятся по двум направлениям: первое - синтезируют новые исходные мономеры и олигомеры, применяемые при получении полиуретанов; второе - модифицируют литьевые полиуретаны, получаемые из распространенных в промышленности исходных компонентов. Первое направление, основанное на модификации свойств полиуретановых эластомеров путем изменения природы исходных компонентов, ограничивается узким кругом промышленных изоцианатов, олигомердиолов и отвердителей. Второе направление является менее трудоемким и экономически более выгодным. В связи с этим в рамках второго направления нами были проведены исследования по синтезу новых полифункциональных соединений - гидроксипропан-2-илзамещенных мочевины (ГЭМ) и изучено их влияние на физико-механические свойства ПУЭ.

Обсуждение результатов

Синтез гидроксипропан-2-илзамещенных мочевины. Синтез ГЭМ проводили взаимодействием диизоцианатов различной природы с ди(β-гидроксипропан-2-ил)амином [6-8]. В зависимости от природы диизоцианата были получены следующие

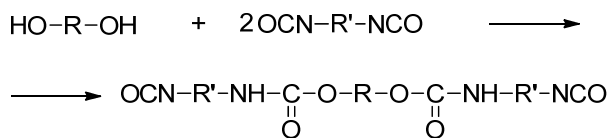
соединения: ГЭМ-Т на основе 2,4-толуилен-(2,4-ТДИ); ГЭМ-Г на основе 1,6-гексаметилен-(1,6-ГМДИ); ГЭМ-О на основе 1,8-октаметилен-(1,8-ОМДИ); ГЭМ-ДМ на основе 1,10-гексаметилен-(1,10-ДМДИ) и ГЭМ-ДФ на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (4,4'-ДФМДИ). Их структуры, названия и выхода приведены в табл.1.

Таблица 1 - Свойства ГЭМ

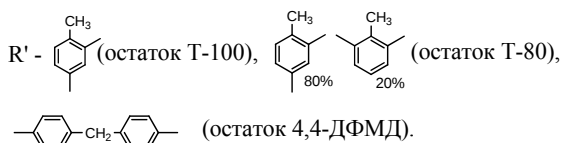
№	ГЭМ	T _{пл} , °C
I	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \\ \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \end{array}$ ГЭМ-Г 1,6-гексаметилен-бис[N,N-ди(2-гидроксипропан-2-ил)мочевина]	85-86
II	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \\ \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \end{array}$ ГЭМ-О 1,8-октаметилен-бис[N,N-ди(2-гидроксипропан-2-ил)мочевина]	56-58
III	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \\ \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \end{array}$ ГЭМ-Д 1,10-декаметилен-бис[N,N-ди(2-гидроксипропан-2-ил)мочевина]	44-46
IV	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \\ \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \end{array}$ ГЭМ-Т 2,4-толуиленбис[N,N-ди(2-гидроксипропан-2-ил)мочевина]	134-136
V	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$ ГЭМ-Д 4,4'-дифенилметан-бис[N,N-ди(2-гидроксипропан-2-ил)мочевина]	130-132

Синтез полиуретановых эластомеров на основе гидроксипропан-2-илзамещенных мочевины. Для синтеза ПУЭ применялись уретановые форполимеры (ФП) различной природы: промышленные форполимеры марок СКУ-ПФЛ-100 (продукт взаимодействия полифурта Мм 1000 с двукратным мольным избытком 2,4-толуиленидиизоцианата) и СКУ-ДФ-2 (продукт взаимодействия олигодифенилола Мм 2000 с двукратным мольным избытком 2,4-

толуилنديизоцианата), а также ФП синтезированные на основе сложного олигоэфира П6-БА и различных диизоцианатов. ФП на основе олигоэфира П6-БА получали его взаимодействием с соответствующими диизоцианатами (2,4-толуилنديизоцианатом марок Т-100 и Т-80, 4,4-ДФМД) при соотношении функциональных групп $\text{NCO:OH}=2:1$ и температурах 60-70°C в течение 3 часов по следующей схеме:



где, R - остаток олигоэфира П6-БА;



Названия ФП: на основе П6-БА+Т100 – СКУ-П-100; на основе П6-БА+Т80 – СКУ-П-80; на основе П6-БА+4,4-ДФМД – СКУ-П-Д. Исползованные и синтезированные ФП представляют собой: ФП СКУ-ПФЛ-100 и СКУ-ДФ-2 - прозрачные низковязкие жидкости светло-желтого цвета; ФП СКУ-П-100 и СКУ-П-80 – вязкие медообразные жидкости светло-желтого цвета; СКУ-П-Д – вязкая медообразная жидкость янтарного цвета. Для синтезированных ФП были определены: плотность (ρ), вязкость по Стоксу (η), содержание изоцианатных групп $\omega(\text{NCO})$, а также рассчитаны теоретические и экспериментальные значения среднечисловой молекулярной массы (M_n). Свойства ФП приведены в табл.2.

Таблица 2 - Свойства уретановых ФП

ФП	ρ , г/см ³	η , Па·с	$\omega(\text{NCO})$, %	M_n , теор.	M_n , эксп.
СКУ-ПФЛ-100	1,21	11	5,81	-	-
СКУ-ДФ-2	1,18	75	3,52	-	-
СКУ-П-Д	1,23	15	3,76	2500	2234
СКУ-П-80	1,14	10	4,12	2348	2039
СКУ-П-100	1,13	10	4,05	2348	2074

Непосредственный синтез ПУЭ - отверждение ФП - осуществляли путем растворения в них навесок смеси ароматического диамина - 4,4'-метиленис(о-хлоранилина) (МОСА) и ГЭМ при 100°C. При этом молярное соотношение исходных компонентов (ФП:МОСА+ТГМ) (или реагирующих групп $(\text{NCO:NH}_2+\text{OH})=1$) во всех случаях оставалось стехиометрическим. Полученную реакционную смесь перемешивали в вакууме при той же температуре в течение 1-2 минут. Затем

смесь выливали в заранее приготовленные формы, нагретые до 100°C. Отверждение систем осуществляли в течение 12 часов. Перед испытанием полученные образцы ПУЭ выдерживали на воздухе в течение 14 суток. Были проведены исследования по изучению влияния строения и содержания ГЭМ в реакционной массе на физико-механические свойства ПУЭ.

Для синтезированных ПУЭ, представляющих собой твердые с глянцевым блеском полимеры светло-желтого цвета, изучались: прочности при 100 ($\sigma_{100\%}$), 200 ($\sigma_{200\%}$), и 300%-ном ($\sigma_{300\%}$) растяжении, предел прочности при разрыве ($\sigma_{\text{разр}}$), относительное ($\epsilon_{\text{отн}}$) удлинение и твердость по Шору (H). Результаты исследований влияния ГЭМ на физико-механические свойства ПУЭ на основе промышленных уретановых ФП СКУ-ДФ-2 и СКУ-ПФЛ-100 приведены на рис. 1-4.

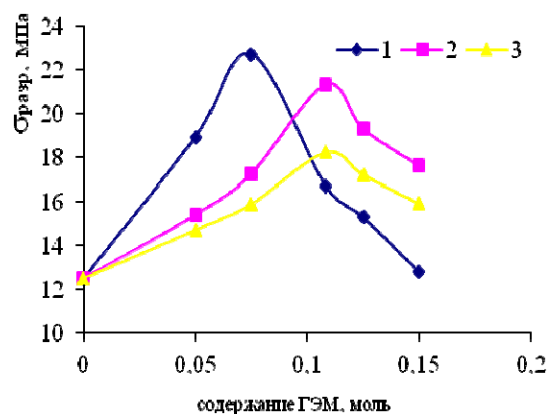


Рис. 1 - Зависимости предела прочности при разрыве ПУЭ на основе СКУ-ДФ-2 от содержания ГЭМ (кривая 1- ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д)

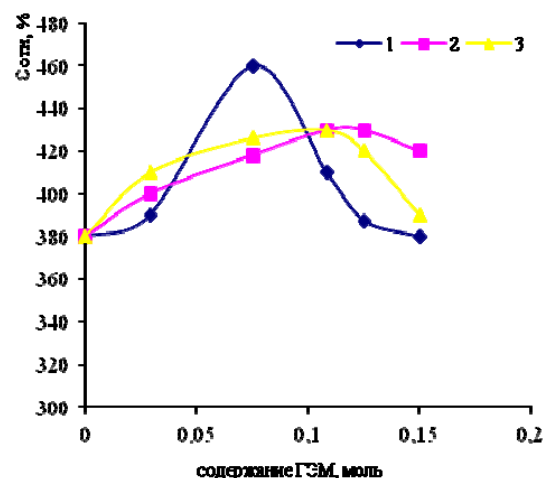


Рис. 2 - Зависимости относительного удлинения ПУЭ на основе СКУ-ДФ-2 от содержания ГЭМ (кривая 1- ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д)

Как видно, введение небольших количеств ГЭМ в СКУ-ДФ-2 до определенной величины увеличивает предел прочности при разрыве и относительное удлинение (см. рис. 1 и 2). При дальнейшем увеличении количества ГЭМ наблюдается ухудшение прочностных показателей. Очевидно, максимальные прочностные свойства ПУЭ наблюдаются при оптимальном содержании мочевиновых и уретановых групп в эластомере.

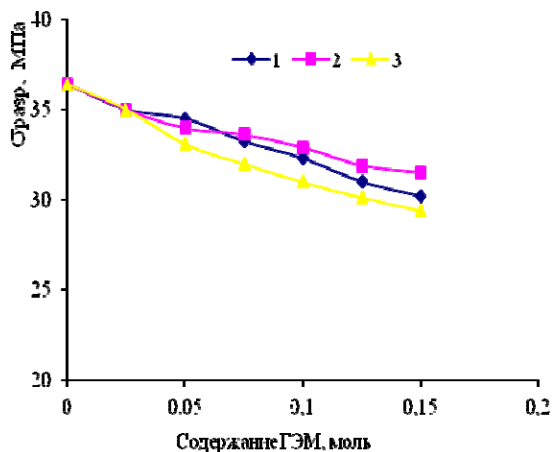


Рис. 3 - Зависимости предела прочности при разрыве ПУЭ на основе СКУ-ДФЛ-100 от содержания ГЭМ (кривая 1- ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д)

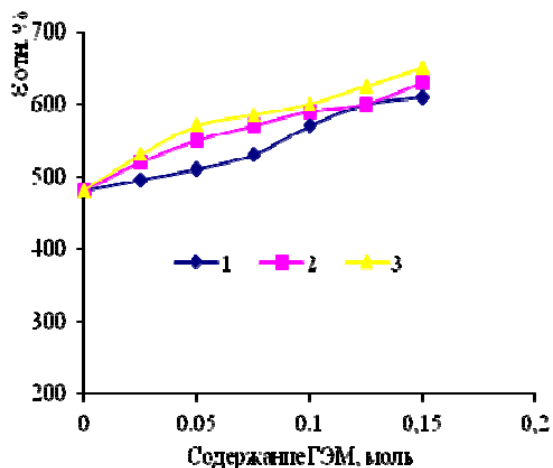


Рис. 4 - Зависимости относительного удлинения ПУЭ на основе СКУ-ДФЛ-100 от содержания ГЭМ (кривая 1- ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д)

Анализ результатов исследований показывает, что введение добавок ГЭМ в СКУ-ДФЛ-100 увеличивает значения относительного удлинения ПУЭ, но несколько понижает прочность полиуретанов (см. рис.3 и 4). Из результатов исследований физико-механических свойств следует, что введение ГЭМ совместно с МОСА вызывает понижение твердости ПУЭ в случае СКУ-ДФЛ-100. При использовании ФП СКУ-ДФ-2

наблюдается обратная картина, твердость ПУЭ линейно возрастает при увеличении содержания ГЭМ.

В табл. 3 приведены составы ПУЭ, синтезированных на основе сложного олигоэфира Пб-БА и различных диизоцианатов, а в табл. 4 - результаты исследований их физико-механических свойств. Индексы *a*, *b* и *c* табл. 4 указывают на природу диизоцианата, использованного при синтезе ФП: *a* - ДФМД, *b* - Т-80, *c* - Т-100. Номера 1-11 табл. 4 соответствуют номерам табл. 3 и указывают на природу и содержание ГЭМ, использованных совместно с МОСА для отверждения ФП.

Таблица 3 - Состав ПУЭ

МОСА, моль	ГЭМ-Т, моль	ГЭМ-Г, моль	ГЭМ-О, моль	ГЭМ-ДМ, моль	ГЭМ-ДФ, моль
1,0	—	—	—	—	—
0,5	0,5	—	—	—	—
—	1,0	—	—	—	—
0,5	—	0,5	—	—	—
—	—	1,0	—	—	—
0,5	—	—	0,5	—	—
—	—	—	1,0	—	—
0,5	—	—	—	0,5	—
—	—	—	—	1,0	—
0,5	—	—	—	—	0,5
1,0	—	—	—	—	1,0

Из данных табл. 3 и 4 следует, что природа диизоцианата в ФП существенно влияет на физико-механические свойства ПУЭ. Так, максимальными прочностными показателями обладают ПУЭ на основе 4,4-ДФМД, далее следуют ПУЭ на основе толуилendiзоцианата марки Т-80 и наименьшей прочностью обладают полимеры на основе Т-100. Аналогично изменяются значения твердости: максимальные значения Н имеют ПУЭ на основе 4,4-ДФМД, далее ПУЭ на основе Т-80 и наименьшие значения Н характерны для ПУЭ на основе Т-100.

В ходе исследований также установлено, что малые добавки ГЭМ существенно влияют на свойства ПУЭ. Введение больших количеств производных мочевины несколько снижает предел прочности при разрыве и твердость ПУЭ, но их относительное удлинение при этом увеличивается. Из этого следует, что введение добавок ГЭМ в ФП позволяет направленно регулировать эластические свойства ПУЭ.

Таблица 4 - Физико-механические свойства ПУЭ на основе ДФМД

№	σ, МПа				ε _{отн} %	Н, у.е.
	σ _{100%}	σ _{200%}	σ _{300%}	σ _{разр}		
1а	3,0	4,2	5,1	8,0	450	87
2а	2,8	4,1	5,0	8,3	480	89
3а	2,7	4,7	5,2	8,0	450	84
4а	3,0	4,0	4,8	8,8	470	84
5а	2,3	3,9	4,7	8,3	460	85
6а	1,6	2,0	4,4	8,2	530	85
7а	1,8	2,5	4,8	7,5	440	87
8а	1,7	2,1	5,5	8,8	460	86
9а	1,5	2,8	4,2	7,4	480	82
10а	1,8	2,6	6,5	10,5	500	84
11а	1,8	2,5	5,3	8,4	480	82
1б	1,9	3,2	4,1	7,1	500	85
2б	1,8	4,1	5,0	7,3	490	73
3б	2,1	3,7	5,2	7,0	460	78
4б	2,0	3,0	4,8	6,8	540	70
5б	1,9	3,9	4,7	6,3	550	78
6б	1,6	2,0	3,4	7,2	470	74
7б	1,3	3,5	4,8	6,5	450	79
8б	1,7	2,1	3,5	6,8	490	74
9б	1,5	3,8	4,2	6,1	450	70
10б	1,3	3,6	5,5	6,0	540	78
11б	1,8	2,5	5,3	5,4	510	71
1в	2,0	2,9	4,0	5,6	550	85
2в	1,6	2,2	2,7	5,2	700	67
3в	2,1	2,9	3,5	4,8	690	62
4в	1,3	1,9	2,3	5,8	790	72
5в	1,0	1,5	1,9	4,9	680	65
6в	0,8	1,2	1,5	5,6	680	74
7в	0,7	1,1	1,6	4,8	570	67
8в	1,2	2,0	2,3	5,6	530	71
9в	1,2	2,0	2,7	5,0	510	67
10в	0,4	0,8	1,3	5,5	500	68
11в	0,7	1,3	2,3	5,0	590	60

Выводы

Таким образом, нами синтезированы ПУЭ на основе уретановых промышленных ФП и форполимеров, полученных взаимодействием сложного олигоэфира Пб-БА с диизоцианатами различной природы. Исследовано влияние ГЭМ на физико-механические свойства литьевых уретановых эластомеров. Результаты исследований расширяют ассортимент ПУЭ, выпуск которых может быть освоен на базе имеющихся производств и промышленно доступного сырья. Данные проведенных исследований показывают, что введение небольших количеств модифицирующих добавок ГЭМ совместно с МОСА в промышленные форполимеры СКУ-ПФЛ-100 и СКУ-ДФ-2 позволяет направленно регулировать эластические и прочностные показатели ПУЭ. Из результатов исследований также следует, что наличие полярных групп в системах, способных образовывать сильные межмолекулярные взаимодействия, оказывают влияние на структуру и свойства полимеров. В исследованных системах большой вклад в формировании всего комплекса физико-механических свойств ПУЭ играют мочевиные группы [9].

Литература

1. В.А.Ефимов, В.А.Игнатьев, Ф.В.Багров, Н.И.Кольцов, *Каучук и резина*, 1, 23-24 (1998).
2. В.А.Игнатьев, А.В.Лукин, Н.И.Кольцов, *Каучук и резина*, 3, 10-12 (2002).
3. В.А.Игнатьев, В.А.Кочанова, М.Н.Акаеewa, Н.И.Кольцов, *Каучук и резина*, 2, 16-19 (2012).
4. И.В.Ковалевская, Т.Р.Сафиуллина, Л.А.Зенитова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 20, 140-143 (2012).
5. Н.П.Николаева., М.В.Кузьмин, Н.И.Кольцов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 1, 136-138 (2013).
6. В.П.Архиреев, В.Г.Костромина, Е.В.Кузнецов, *ЖОрХ*, Т.6, Вып.10, 2033-2035 (1970).
7. В.А.Ефимов, В.А.Игнатьев, А.В.Ильясов, Ф.В.Багров, Н.И.Кольцов, *Вестник Чув. ун-та*, 2, 127-133 (1997).
8. М.В.Кузьмин, В.А.Игнатьев, Н.И.Кольцов, *Вестник Чуваш. ун-та*, 3, 217-226 (2011).
9. В.А.Игнатьев, Т.А. Киселева, Н.И. Кольцов, *Вестник Чуваш. ун-та*, 3, 46-50 (2012).