

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 гидроксиэтилзамещенных мочеви́н (ГЭМ) и изучено их влияния на физико-механические свойства ПУЭ.

Обсуждение результатов Синтез гидроксиэтилзамещенных мочеви́н. Синтез ГЭМ проводили взаимодействием диизоцианатов различной природы с ди(b-гидроксиэтил)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'-ДФМД). Их структуры, названия и выхода приведены в табл.1.

Таблица 1 Свойства ГЭМ № ГЭМ Тпл, °С I ГЭМ-Г 1,6-гексаметилен-бис[N,N-ди(2-гидроксиэтил)мочевина] 85-86 II ГЭМ-О 1,8-октаметилен-бис[N,N-ди(2-гидроксиэтил)мочевина] 56-58 III ГЭМ-Д 1,10-декаметилен-бис[N,N-ди(2-гидроксиэтил)мочевина] 44-46 IV ГЭМ-Т 2,4-толуиленбис[N,N-ди(2-гидроксиэтил)мочевина] 134-136 V ГЭМ-Д 4,4'-дифенилметан-бис[N,N-ди(2-гидроксиэтил)мочевина] 130-132

Синтез полиуретановые эластомеры на основе гидроксиэтилзамещенных мочеви́н. 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-толуилендиизоцианата) и СКУ-ДФ-2 (продукт взаимодействия олигодиендиола Мм 2000 с двукратным мольным избытком 2,4-толуилендиизоцианата), 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-толуилендиизоцианатом марок Т-100 и Т-80, 4,4-ДФМД) при соотношении функциональных групп $\text{NCO}:\text{OH}=2:1$ и температурах 60-70°C в течение 3 часов по следующей схеме: 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. И использованные 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 $w(\text{NCO})$, а также рассчитаны теоретические и экспериментальные значения среднечисловой молекулярной массы (M_n). Свойства ФП приведены в табл.2.

ФП	ρ , г/см ³	η , Па·с	$w(\text{NCO})$, %	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 мольное соотношение исходных компонентов (ФП:МОСА+ГЭМ) (или реагирующих групп $(\text{NCO}:\text{NH}_2+\text{OH})=1$) 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 ($s_{100\%}$), 200 ($s_{200\%}$), и 300%-ном ($s_{300\%}$) растяжении, предел прочности при разрыве ($s_{\text{разр}}$), относительное ($e_{\text{отн}}$) удлинение и твердость по Шору (Н). 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 1ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д) Рис. 2 Зависимости относительного удлинения ПУЭ на основе СКУ-ДФ-2 от содержания ГЭМ (кривая 1ГЭМ-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-ПФЛ-100 от содержания ГЭМ (кривая 1ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д) Рис. 4 Зависимости относительного удлинения ПУЭ на основе СКУ-ПФЛ-100 от содержания ГЭМ (кривая 1ГЭМ-Г, 2-ГЭМ-О, 3-ГЭМ-Д) Анализ результатов исследований показывает, что введение добавок ГЭМ в СКУ-ПФЛ-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-ПФЛ-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 П6-БА и различных диизоцианатов, а в табл. 4 результаты исследований их физико-механических свойств. Индексы а, б и в табл. 4 указывают на природу диизоцианата, использованного при синтезе ФП: а ДФМД, б Т-80, в 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 — — — — — 1,0 — 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 толуилنديизоцианата 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. s100% s200% s300% sразр 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].