

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 гидроксии аминоксодержащих алканолламинов по методике [4], а также основные закономерности отверждения ими изоцианатсодержащих композиций. В продолжение этих исследований в данном сообщении изучено влияние природы алканолламинов, изоцианатсодержащих форполимеров (ФП) и их соотношения на свойства синтезированных ПУЭ. Обсуждение результатов ФП синтезировали на основе сложного полиэфира олигоэтиленбутиленгликольадипината П6-БА, 2,4-толуилндиизоцианата (ФП1) и гексаметилендиизоцианата (ФП2) при двухмольном избытке диизоцианатного компонента по методике [5]. ПУЭ получали смешением ФП и алканолламинов 21а, 22а и 27 [3], структурные формулы которых приведены ниже: (21а) (22а) (27) Результаты исследования свойств ПУЭ приведены в табл. 1 и на рис. 1. Таблица 1 Физико-механические свойства ПУЭ на основе форполимеров и алканолламинов 21а, 22а и 27 № п/п Алканолламин sp, МПа еотн, % Н, у.е. а, % 1 (21а) 0,9 7,8 590 60,6 97,7 2 1,0 3 1,1 9,7 560 60,0 98,2 4 (22а) 0,9 11,3 775 59,2 97,1 5 1,0 6 1,1 12,6 680 58,5 97,9 7 (27) 0,9 9,4 465 61,6 98,7 8 1,0 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 алканолламина 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 аминопроизводного ФГЭ модифицированного аминокспирта (21а) повышаются, что иллюстрируют данные, приведенные на рис. 1. Рис. 1 Зависимости удельных объемного  $\gamma_v \times 10^{-11}$  (1) и поверхностного  $\gamma_s \times 10^{-11}$  (2) сопротивлений, тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta \times 10^2$  (3) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от соотношения

$[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}]$  для ПУЭ, полученных на основе ФП1 (П6-БА + 2,4-ТДИ) и алканоламина 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 алканолamines 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 алканоламина 27 при переходе от 2,4-ФП1 к ФП2 наблюдается повышение величин  $\sigma_{\text{рст}}$  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 аминспирта 27 и его третичная аминогруппа проявляет каталитическую активность в реакции уретанирования. Из табл. 1 также следует, что ПУЭ на основе ФП2 и алканоламина 27 обладают повышенным содержанием гель-фракции по сравнению с ПУЭ на основе ГМДИ и алканолamines 21а и 22а. Следовательно, при использовании алканоламина 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 деструкции ( $T_d$ ) ПУЭ, полученных на основе форполимеров и алканолamines 21а, 22а и 27 при  $[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}] = 1:1$  № п/п Алканоламин Диизоцианат  $T_c, ^\circ\text{C}$   $T_d, ^\circ\text{C}$   $\Delta T, ^\circ\text{C}$

| № п/п | Алканоламин | Диизоцианат | $T_c, ^\circ\text{C}$ | $T_d, ^\circ\text{C}$ | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ |
|-------|-------------|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| 1     | 21а         | 2,4-ФП1     |                       |                       |                            |
| 2     | 22а         | 2,4-ФП1     |                       |                       |                            |
| 3     | 27          | 2,4-ФП1     |                       |                       |                            |
| 4     | 21а         | ФП2         |                       |                       |                            |
| 5     | 22а         | ФП2         |                       |                       |                            |
| 6     | 27          | ФП2         |                       |                       |                            |
| 7     | 21а         | ГМДИ        |                       |                       |                            |
| 8     | 22а         | ГМДИ        |                       |                       |                            |
| 9     | 27          | ГМДИ        |                       |                       |                            |

Примечание: названия диизоцианатов и свойства соответствующих им ПУЭ приведены в виде дроби,  $[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}] = 1:1$  Температуры же деструкции 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 взаимодействуют, наряду с OH-группами, с мочевиными группами, получаемыми за счет реакций вторичных аминогрупп аминспиртов 21а и 22а с NCO-группами ФП1. Образующиеся при этом биуретовые связи менее термостойкие, чем уретановые и мочевиные группы [7]. Вследствие этого наблюдается понижение температуры деструкции для ПУЭ, полученных на основе ФП1 и алканолamines 21а и 22а, по сравнению с ПУЭ на основе алканоламина 27. В соединении 27 нет вторичных аминогрупп, т.е. отсутствует возможность образования биуретовых связей с NCO-группами ФП1 на основе 2,4-

ТДИ. Поэтому для ПУЭ, полученных с использованием этого алканолamina и ФП1, температура деструкции выше, чем для ПУЭ на основе ФП2, а также больше температурный интервал эластичности  $\Delta T$ , определяемый разностью температур  $T_d$  и  $T_s$ . При этом большая термостойкость ПУЭ на основе ФП1 обусловлена использованием ароматического диизоцианата и образованием жестких полимерных цепей. Нами также были исследованы диэлектрические свойства ПУЭ. Установлено, что с увеличением содержания алканоламинов в исходной реакционной смеси наблюдается повышение диэлектрических характеристик полученных ПУЭ (см. рис. 2). Независимо от природы используемого диизоцианата, хорошими диэлектрическими свойствами обладают ПУЭ, полученные отверждением ФП алканолamiном 22a (см. табл.3).

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

| №п/п | Алканоламин | Диизоцианат | $\epsilon$ | $tg\delta \times 10^2$ | $r_v \times 10^{-11}$ , Ом $\times$ см | $r_s \times 10^{-11}$ , Ом |
|------|-------------|-------------|------------|------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| 1    | (21a)       | 2           | (22a)      | 3                      | (27)                                   |                            |

Выводы Таким образом, нами исследовано влияние природы алканоламинов и изоцианатсодержащих форполимеров на основе сложного полиэфира олигоэтиленбутиленгликольадипината Пб-БА, 2,4-толуилендиизоцианата и гексаметилендиизоцианата на упруго-эластические свойства ПУЭ. Определены оптимальные соотношения алканоламинов и форполимеров с получением ПУЭ, обладающих повышенными физико-механическими свойствами.