

УДК 678.664:547

## СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ С АНИОННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

А. П. Греков, Н. И. Левченко, С. А. Сухорукова

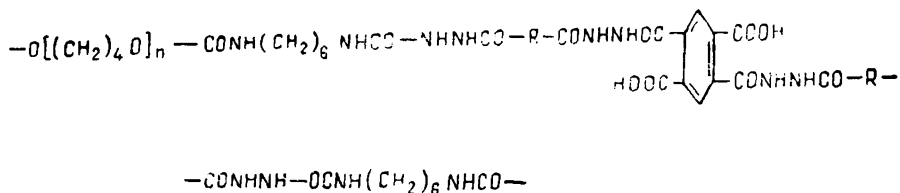
Известен способ получения анионоактивных полиуретановых иономеров (ПУИ) в результате реакции взаимодействия форполимера, содержащего концевые изоцианатные группы, с диамином в присутствии диангирида пиромеллитовой кислоты [1]. Реакцию проводят в ацетоновом растворе с последующей обработкой образовавшегося полимера разбавленной водной щелочью. После удаления ацетона образуются устойчивые водные дисперсии, способные к пленкообразованию. Однако прочностные свойства этих пленок невелики.

В данной работе синтезированы новые анионоактивные ПУИ и исследованы их химические и физико-механические показатели. Для этого диамин, являющийся удлинителем цепи, заменяли на различные бифункциональные производные гидразина. К ним относятся в первую очередь дигидразиды дикарбоновых, алкил-, тиоалкилдикарбоновых и дисульфокислот, гидразингидрат, семикарбазид и др. Неиономерные полиуретаны на основе этих соединений обладают ценным комплексом свойств и находят широкое практическое применение [2].

В качестве изоцианатной составляющей применяли 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), олигоэфирной — полиокситетраметиленгликоль (ПФ) с молекулярной массой 1000.

Иономер синтезировали следующим образом. Из ПФ и ГМДИ, взятых в определенном соотношении, при 80° готовили форполимер с концевыми NCO-группами, охлаждали до 60° и при перемешивании прибавляли к нему раствор диангирида пиромеллитовой кислоты (ДАПК) в сухом ацетоне. Затем вводили удлинитель в 2-кратном избытке из расчета на 1 моль ДАПК. Реакционную смесь грели при 60° 3 ч, затем разбавляли ацетоном и при энергичном перемешивании приливали рассчитанное количество водного 0,5 %-ного раствора KOH и дистиллированной воды. В результате обращения фаз образовывалась водноацетоновая дисперсия, которую перемешивали еще 30 мин. Отогнав под вакуумом ацетон, получали раствороподобные или молочные белые системы, содержащие 15—30 % сухого вещества, устойчивые не менее двух месяцев, с размером частиц 30—500 нм, способные к пленкообразованию.

Элементарное звено макромолекулы исследуемых ПУИ, содержащих анионные группы в основной цепи, может быть представлено схемой



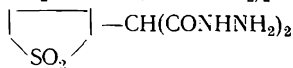
где R — углеводородный радикал гидразидной составляющей.

Строение полимера было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах ПУИ на основе дигидразида изофталевой кислоты содержатся максимумы поглощения в области

3320, 1720, 1660, 1530, 1240, 1110 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний уре-тановых и гидразидных группировок.

Некоторые свойства ПУИ в зависимости от химической природы удлинителя приведены в таблице.

**Свойства анионоактивных ПУИ, полученных на основе ПФ, ГМДИ, ДАФК и различных производных гидразина при молярном соотношении 1:1,86:0; 35:0,70 соответственно**

Номер образца	Удлинитель	Свойства дисперсий		Свойства пленок				
		Размер частиц, нм	Устойчивость, мес	$\sigma \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	$E_{100} \% \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	$E_{300} \% \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %	$\epsilon_{ост}$ , %
1	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	375	3	89	43	63	400	5,0
2	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	76	3	134	46	67	825	7,5
3	NH <sub>2</sub> NHCONHNH <sub>2</sub>	30	12	132	26	50	1050	15,0
4	(CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	41	5	160	44	64	900	7,5
5	CH <sub>2</sub> (CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30	5	150	21	31	1150	5,0
6	CH <sub>3</sub> CH(CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	45	3	128	30	55	1075	7,5
7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> CH(CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	155	3	103	69	86	450	10,0
8	CH <sub>2</sub> =CHCH(CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	119	5	179	30	61	1050	5,0
9	 —CH(CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	110	5	236	37	62	1095	7,5
10	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	69	3	108	42	54	900	10,0
11	S(CHCONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	63	3	153	33	43	1050	5,0
12	SO(CHCONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30	3	103	25	34	1000	7,5
13	SO <sub>2</sub> (CHCONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30	3	99	29	40	990	10,0
14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	250	4	158	46	66	850	2,5
15	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30	18	250	41	73	950	10,0
16	S(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	296	3	37	25	33	375	12,5
17	O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	69	3	52	21	28	1175	22,5

Сравнительный анализ этих свойств показал, что в подавляющем большинстве случаев использование в качестве удлинителей производных гидразина более эффективно, чем этилендиамина. Так, гидразин-гидрат, карбогидразид и дигидразиды щавелевой, малоновой и адипиновой кислот (образцы 2—5) приводят к увеличению прочности на разрыв пленок в 1,5—2 раза и относительного удлинения в 2—2,5 раза. Прослеживается также зависимость механических свойств от химического строения производных гидразина. Наиболее оптимальные физико-механические характеристики получены для ПУИ на основе дигидразида изофталесвой кислоты. Эти дисперсии (образец 15) устойчивы свыше полутора лет и образуют пленки, обладающие более высокой (~ в 3 раза) разрывной прочностью по сравнению с этилендиаминном и сохраняющие при этом высокое относительное удлинение.

В ряду дигидразидов малоновых кислот с различными боковыми заместителями (образцы 5—9) наблюдается заметное увеличение прочности и эластичности в иономерах на основе удлинителей с сильнополярными радикалами, такими, как сульфолановые циклы. Полимеры на основе дигидразидов тио-, тионил- и сульфондиуксусных кислот обладают более низкими значениями модулей эластичности по сравнению с дигидразидом янтарной кислоты (образцы 10—13), что, по-видимому, объясняется пластифицирующим действием серосодержащих группировок. И только ПУИ 16 и 17 имеют самые низкие показатели, вероятно, потому, что дигидразиды сульфокислот, как менее реакционноспособные в реакциях с изоцианатами [3], при заданных условиях образуют полимер с малой молекулярной массой.

Нами были изучены некоторые свойства ПУИ на основе дигидразида изофталевой кислоты (ДФК) в зависимости от соотношения исходных составляющих. Для этого получали полимеры при постоянном молярном соотношении полиэфира и гексаметилендиизоцианата, равном 1 : 1,86, и в нескольких вариантах концентраций ДАПК и ДГФК, в результате чего варьировали содержание  $\text{COO}^-$ - и  $\text{NCO}$ -групп. Модули упругости  $E$  при растяжении в зависимости от концентрации этих групп представлены на рис. 1 и 2. В обоих случаях наблюдается линейная зависимость. С повышением концентрации ионных центров соответствующие модули при 100 и 300 %-ном удлинении возрастают (рис. 1). Увеличение же свободных  $\text{NCO}$ -групп приводит к их снижению (рис. 2). Это обстоятельство, вероятно, можно объяснить различной структурой исследуемых ПУИ. Согласно литературным данным [4], расширение спектра физических связей в жестких блоках приводит к ухудшению физико-механиче-

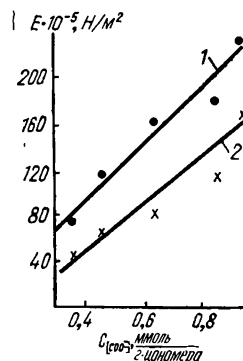


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при растяжении от концентрации  $\text{COO}^-$ -групп в реакционной смеси ПУИ: 1 —  $E_{300\%}$ ; 2 —  $E_{100\%}$ .

ских характеристик ПУИ вследствие развития конкуренции между уретановыми и мочевинными группировками за реализацию водородных связей. В рассматриваемом случае, когда избыток  $\text{NCO}$ -групп минимален, удлинителем форполимеров является в основном дигидразид изофталевой кислоты, и в макромолекуле присутствуют наряду с уретановыми группами только ацилсемикарбазидные. При наличии в полимере свободных  $\text{NCO}$ -групп на стадии диспергирования становится возможной их реакция с водой с образованием мочевинных группировок.

Растворимость исследуемых иономеров также зависит от концентрации  $\text{NCO}$ -групп. При постоянном молярном соотношении диангидрида и дигидразида, равном 2, ПУИ, растворимые в апротонных растворителях, можно получить при концентрации первого 0,27—0,85 моля, а второго 0,93—1,70 моля. Снижение содержания дигидразида до 0,73—0,53 моля делает конечный полимер нерастворимым. Объясняется это, вероятно, тем, что с уменьшением концентрации удлинителя увеличивается количество избыточных  $\text{NCO}$ -групп в реакционной среде, способных образовывать поперечные связи. Полуколичественно о влиянии этих сшивок можно судить, определив модули упругости для набухших образцов (рис. 2, кривые 3, 4), поскольку, согласно Лоренцу [5], вследствие набухания полимера в воде наступает сольватация ионной пары и водородных связей. Отсюда модуль упругости набухшей пленки практически не зависит от концентрации  $\text{COO}^-$ -групп и может быть приписан химической сшивке, образующейся в результате реакции избыточных  $\text{NCO}$ -групп с семикарбазидными или мочевинными группами. В связи с различной растворимостью не для всех исследуемых ПУИ можно определить их вязкость. Для образцов, растворимых в диметилформамиде,  $\eta_{\text{лог}}$  находится в пределах 0,5—0,7 м<sup>3</sup>/кг.

Наличие в макроцепи ПУИ анионных групп придает им повышенную гидрофильность, что в ряде случаев снижает практическую ценность материалов на основе этих полимеров. Поэтому нами была исследована способность к водопоглощению образцов разного химического состава. С этой целью пленки помещали в дистиллированную воду при комнатной температуре, а затем определяли их привес. Увеличение водопоглощения с ростом  $\text{COO}^-$ -групп в макроцепи наблюдалось как в образцах с одинаковым количеством диангидрида пиромеллитовой кислоты, но с разной степенью нейтрализации, так и с переменным его содержанием, но стопроцентной нейтрализацией (рис. 3, а). Способность к водопоглощению исследуемых иономеров может быть снижена

на порядок в результате частичного их сшивания имеющимися в реакционной системе свободными NCO-группами или добавлением на стадии диспергирования раствора формалина (рис. 3, б).

Исследование поверхностного натяжения  $\sigma$  водных дисперсий анионоактивных ПУИ показало, что они проявляют заметную поверхностную активность, которая увеличивается с ростом карбоксильных групп в иономере (при этом  $\sigma$  снижается от 48 до 42 Н/м) и существенно зависит от природы олигоэфиров. Замена полиокситетраметилэгликоля

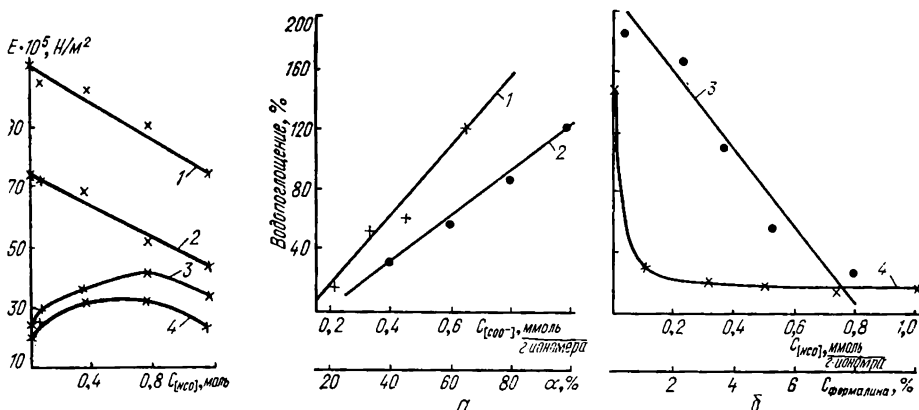


Рис. 2. Зависимость модуля упругости при растяжении от концентрации свободных NCO-групп в реакционной смеси ПУИ: 1, 2 — соответственно  $E_{30\%}$ ,  $E_{100\%}$  (сухие образцы); 3, 4 —  $E_{300\%}$ ,  $E_{100\%}$  (набухшие в воде).

Рис. 3. Зависимость водопоглощения ПУИ от концентрации  $(\text{COO}^-)$ -групп (1) и степени нейтрализации  $\alpha$   $(\text{COO}^-)$ -групп (2), от концентрации свободных NCO-групп (3) и формалина в реакционной смеси (4).

на полиоксипропиленгликоль снижает поверхностное натяжение 20 %-ной водной дисперсии ПУИ с 46 до 36 Н/м, что, по-видимому, объясняется увеличением гидрофобности макромолекул, содержащих метильные группы в боковой цепи.

Поверхностная активность — ценное свойство данных полиуретановых дисперсий, так как определяет их способность смачивать твердые поверхности (подложки, наполнители, пигменты) при получении пленочных и лакокрасочных материалов.

1. Lorenz O., Rose G. Anionische Polyamidharnstoffurethan — Ionomer. — Angew. makromol. Chem., 1975, Bd 45, S. 85—104.
2. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. — Киев: Наук. думка, 1976.—215 с.
3. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. — Киев: Наук. думка, 1979.—264 с.
4. Исследование влияния ионогенных групп на процессы сегрегации в блок-сополиуретанах / В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов и др. — Докл. АН СССР, 1982, 263, № 6, с. 1390—1394.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР, Киев

Поступила  
6.09.82