

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОНО- И ДИУРЕТАНОВЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНИМИДОВ

© Д. А. Кузнецов, В. М. Светличный, А. Л. Диденко, Г. В. Ваганов,
В. Ю. Елоховский, В. В. Кудрявцев, В. Е. Юдин

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31
E-mail: kuznetcovda@hq.macro.ru

Поступила в Редакцию 30 октября 2019 г.
После доработки 10 февраля 2020 г.
Принята к публикации 6 мая 2020 г.

Изучено влияние условий синтеза макродиизоцианата (температура, продолжительность реакции, соотношение компонентов) на основе полидиэтиленгликольадипината ($M_n = 2.5 \cdot 10^3$) и 2,4-толулендиизоцианата на состав продуктов реакции. Количество моно- и диуретановых звеньев оценено с помощью спектров протонного магнитного резонанса. Установлено, что проведение синтеза при 80°C с использованием восьмикратного избытка 2,4-толулендиизоцианата приводит к получению макродиизоцианата с содержанием диуретановых звеньев менее 1 мол%. На основе выделенного макродиизоцианата получен плавкий полиуретанимид, превосходящий по эластичности немодифицированный аналог.

Ключевые слова: полиуретаны; полиуретанимиды; макромономер; 2,4-толулендиизоцианат; полидиэтиленгликольадипинат

DOI: 10.31857/S0044461820100023

Типичные представители мультиблочных блок-сополимеров – полиуретаны. Полиуретаны относятся к числу промышленно выпускаемых эластомеров и используются во многих областях техники. На их основе получают материалы со свойствами как очень мягких пен и упругих эластомеров, так и износостойких покрытий [1]. Однако практическое применение полиуретанов ограничивается их невысокой термостойкостью, термическая деструкция полиуретанов начинается уже около 200°C [2]. Перспективным методом повышения термостойкости и прочности полиуретановых эластомеров является их химическая модификация, заключающаяся во введении фрагментов гетероцепных высокотермостойких полимеров в

структуру повторяющихся звеньев. В настоящее время этому направлению модификации полиуретанов уделяется большое внимание [2–5]. В частности, в последние годы успешно исследуются мультиблочные полиуретанимиды [5–7], содержащие фрагменты ароматических имидов.

Другим подходом к повышению эксплуатационных характеристик полиуретанов является снижение степени полидисперсности гибких и жестких блоков. Более узкое молекулярно-массовое распределение блоков способствует повышению степени фазового разделения и, таким образом, приводит к улучшению деформационно-прочностных характеристик полимерного материала [5].

Существует ряд работ [8–10], посвященных синтезу термопластичных полиуретанимидов, однако в этих работах нет данных о влиянии полидисперсности блоков на деформационно-прочностные свойства полимерного материала.

Целью работы — изучение влияния условий синтеза (температура, продолжительность реакции, соотношение компонентов) на количество диуретановых звеньев, определяющее полидисперсность гибкого блока, в составе продуктов реакции полидиэтиленгликольадипината ($M_n = 2.5 \cdot 10^3$) с 2,4-толуилендиизоцианатом, а также проведение сравнительного исследования деформационно-прочностных свойств и условий перерабатываемости исходного и модифицированного полиуретанимидов, синтезированных на основе макродиизоцианата, содержащего и не содержащего диуретановые звенья.

Экспериментальная часть

2,4-Толуилендиизоцианат (95% Sigma-Aldrich, арт. T39853) перегоняли в вакууме. N-метил-2-пирролидон (99% Sigma-Aldrich, арт. M79603) выдерживали над гидридом кальция и перегоняли в вакууме; полидиэтиленгликольадипинат ($M_n = 2.5 \cdot 10^3$) (45 мг КОН/г) (Sigma-Aldrich, арт. 458392), 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)бис(фталевый ангидрид) (97% Sigma-Aldrich, арт. 478032) и 4,4'-диаминодифениловый эфир (97% Sigma-Aldrich, арт. 516805) сушили в вакууме; 4-аминодифениловый эфир (97% Sigma-Aldrich, арт. P15102), толуол (ч.д.а., Вектон) использовали без дополнительной очистки.

Исследование влияния условий синтеза макродиизоцианата на содержание моноуретановых групп. В двугорлую колбу, снабженную вводом для аргона и механической мешалкой, загружали 0.50 г (0.2 ммоль) полидиэтиленгликольадипината и 0.07 г (0.4 ммоль) 2,4-толуилендиизоцианата. Полученную смесь перемешивали в течение 4 ч при заданной температуре в интервале 20–200°C. Для анализа состава реакционной смеси проводили отбор проб по 20 мг через 10, 30, 60, 120, 240 мин от начала реакции. В отобранную пробу вводили раствор 10 мг 4-аминодифенилового эфира в 1 мл дихлорметана для прерывания реакции и перевода непрореагировавших изоцианатных групп в мочевиные. После удаления растворителя (дихлорметана) испарением на воздухе пробу полученного продукта растворяли в ДМСО-d6 и регистрировали спектр протонного магнитного резонанса.

Синтез макродиизоцианата при варьировании соотношения исходных компонентов проводили по

аналогичной методике при 80°C в течение 60 мин при использовании 0.2 ммоль полидиэтиленгликольадипината и варьировании количества 2,4-толуилендиизоцианата от 0.4 до 1.6 ммоль.

Оптимизированный синтез макродиизоцианата. В двугорлую колбу загружали 2.50 г (1 ммоль) полидиэтиленгликольадипината ($M_n = 2.5 \cdot 10^3$) и 1.392 г (8 ммоль) 2,4-толуилендиизоцианата. Полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 1 ч. Для очистки полученного макродиизоцианата реакционную смесь растворяли в 5 мл этилацетата. Продукт из раствора осаждали добавлением при перемешивании 15 мл гептана. Перемешивание прекращали и после полного осаждения макродиизоцианата верхний слой, содержащий избыток непрореагировавшего 2,4-толуилендиизоцианата, удаляли декантацией. Данную процедуру повторяли 10 раз. Полученный продукт сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 18 ч. Выход 87%.

Синтез полиуретанимида на основе полученного макродиизоцианата. Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной вводом аргона и механической мешалкой, в которую загружали 1.42 г (0.5 ммоль) макродиизоцианата и 0.520 г (1 ммоль) 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)бис(фталевый ангидрид), полученную смесь перемешивали при 180°C 2 ч. Образовавшийся расплав охлаждали до комнатной температуры. Затем в полученный охлажденный макромономер, содержащий концевые ангидридные группы, вводили раствор 0.1 г (0.5 ммоль) 4,4'-диаминодифенилового эфира в 4.5 мл N-метил-2-пирролидона и перемешивали в течение 18 ч, что привело к образованию полиамидокислоты.

Термическую имидизацию образовавшейся полиамидокислоты осуществляли в растворе N-метил-2-пирролидона, нагревая по режиму: 160°C–30 мин, 180°C–2 ч, 190°C–1 ч — при постоянном токе аргона. Выделяющуюся воду удаляли в виде азеотропа толуол/вода при использовании насадки Дина–Старка. Из образовавшегося раствора полиуретанимида методом полива на стеклянную подложку формировали покрытия и при последующем удалении растворителя при прогреве по режиму: 100°C–18 ч, 120°C–1 ч, 140°C–1 ч, 160°C–1 ч, 180°C–2 ч — получали пленку толщиной 120 мкм.

Спектры протонного магнитного резонанса регистрировали при комнатной температуре на приборе Bruker Avance 400 в ДМСО-d6. Участок спектра от 2.1 до 2.22 м. д., в котором проявляются сигналы метильных групп производных 2,4-толуилендиизоцианата (2.11 — диуретан, 2.13 — 2-уретан-4-мочевина, 2.17 — 4-уретан-2-мочевина, 2.19 — димочевина),

обрабатывали с помощью инструментов программы Origin 2016. Экспериментальный спектр аппроксимировали суммой четырех лоренцианов, за меру содержания каждого производного в реакционной смеси принимали интеграл соответствующего лоренциана.

Кривые растяжения образцов пленок были получены с использованием универсальной испытательной системы Instron 5940 (Instron) при скорости деформации $50 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Реологические испытания расплавов синтезированных полиуретанимидов проводили на реометре MCR301 (Anton Paar) в измерительном узле конус-плоскость CP20-2 (диаметр 25 мм, угол 2° , ISO 3219) при постоянной деформации (1%) и круговой частоте ($1 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$).

Обсуждение результатов

Синтез полиуретанимидов одnoreакторным методом состоит из двух стадий (схема 1). Первая стадия представляет собой получение макромономера, содержащего концевые ангидридные группы. Образование макромономера осуществляется при взаимодействии макродиола с диизоцианатом, дальнейшее добавление диангида приводит к получению целевого продукта. Вторая стадия — это конденсация макромономера с аминами как расширителями цепи.

Следует отметить, что на первой стадии синтеза полиуретанимидов процесс формирования целевых моноуретановых групп осложнен побочной реакцией образования диуретановых звеньев, что приводит к уширению молекулярно-массового распределения гибких блоков.

Схема 1

Синтез полиуретанимидов одnoreакторным методом

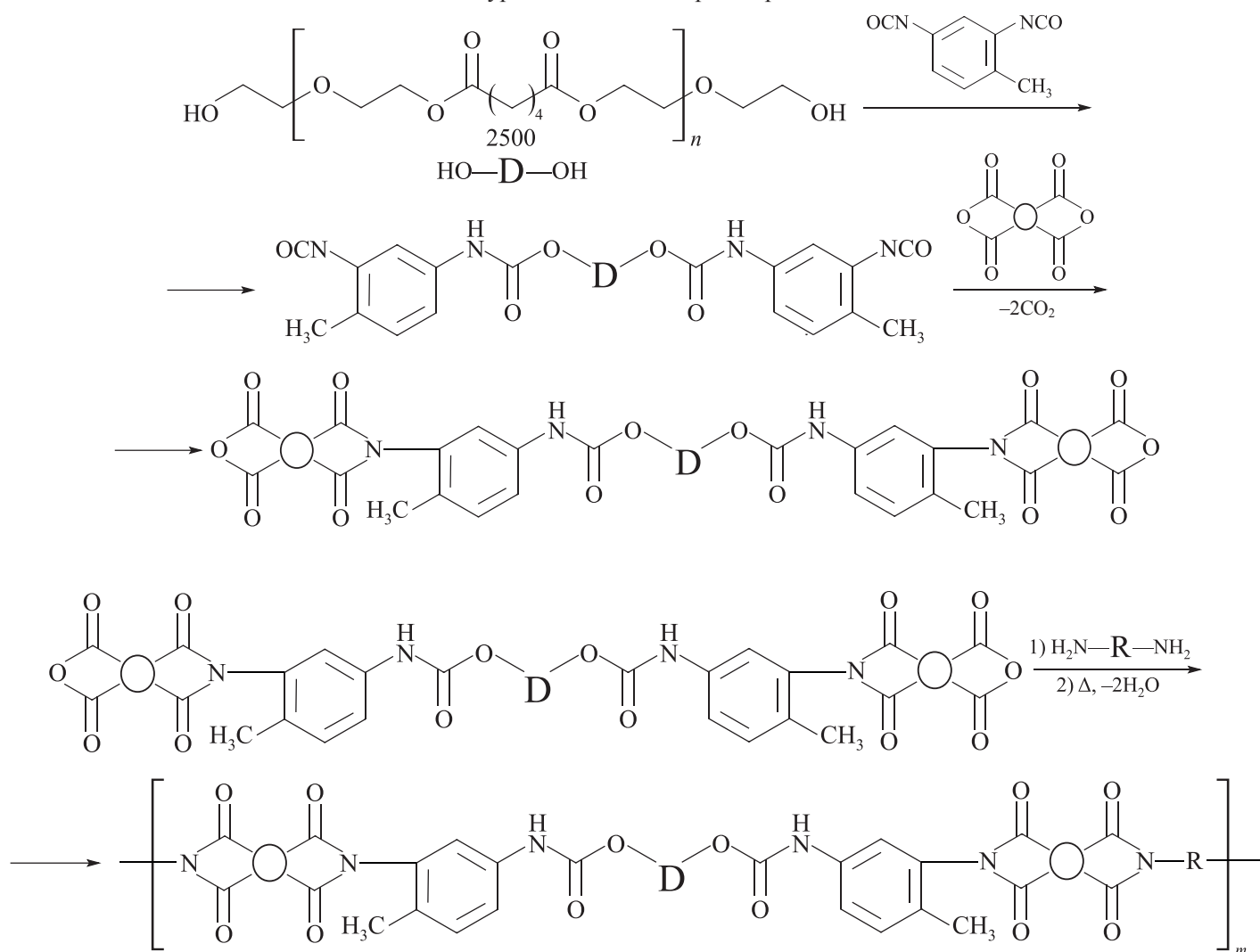
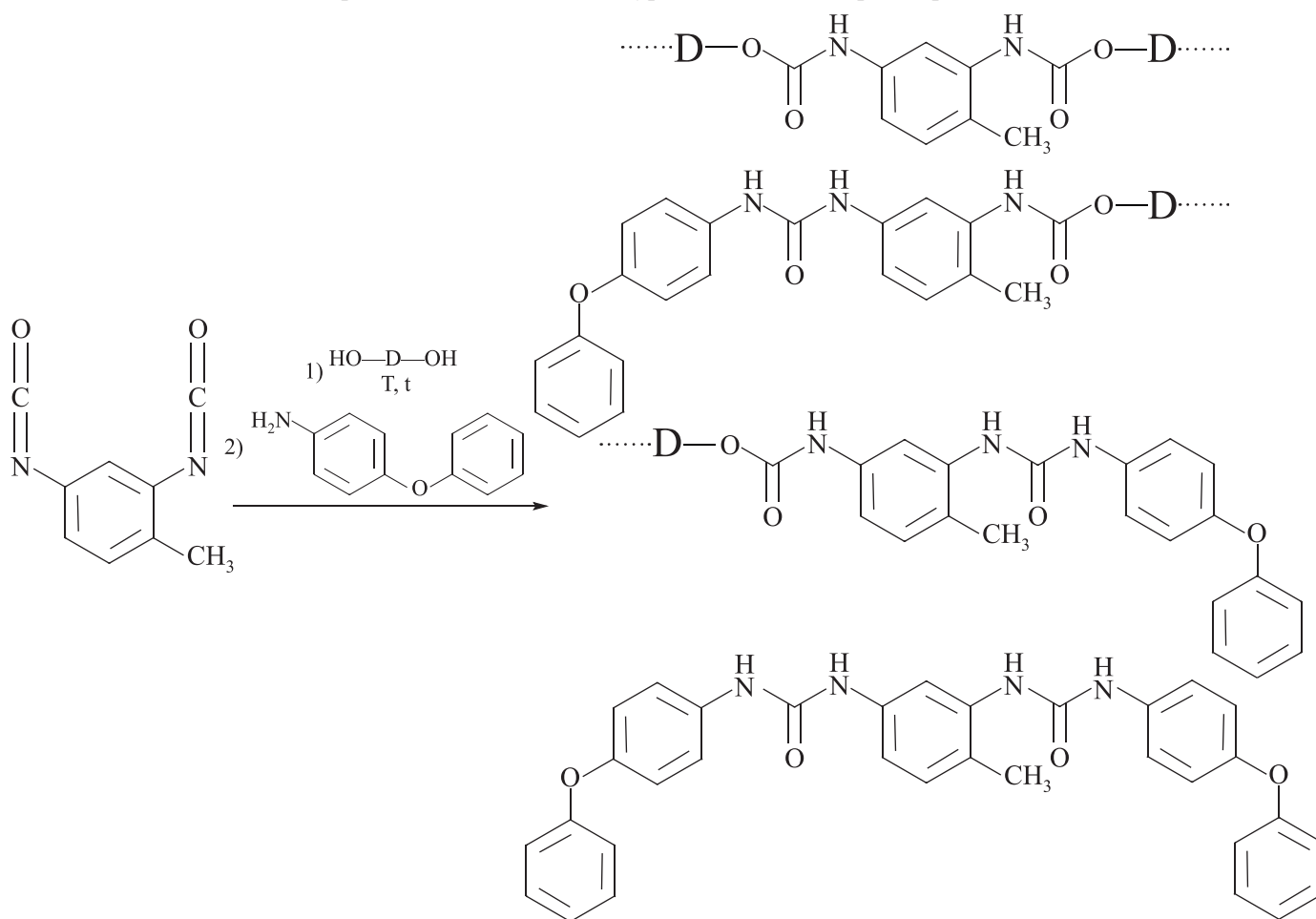


Схема 2

Модель первой стадии синтеза полиуретанимидов одnoreакторным методом



Для того, чтобы минимизировать содержание диуретановых групп при синтезе полиуретанимидов на основе полидиэтиленгликолядипината ($M_n = 2.5 \cdot 10^3$), 2,4-толуилендиизоцианата, 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилового эфира, был проведен ряд модельных синтезов макродиизоцианата при варьировании температуры, продолжительности реакции и соотношения исходных компонентов диизоцианат/макродиол ($[NCO]/[OH]$) (схема 2). Для мониторинга изменения состава реакционной смеси по ходу синтеза проводили отбор проб, реакцию прерывали добавлением избытка ароматического монофункционального амина, реагировавшего с оставшимися изоцианатными группами с образованием мочевины. На спектре протонного магнитного резонанса сигналы 2.17 и 2.13 м. д. (рис. 1) относятся к целевым моноуретановым группам, 2.19 м. д. — димочевинное производное, образованное из непрореагировавшего диизоцианата, 2.11 м. д. — диуретановые звенья, образование которых свидетельствует о нежелательном росте цепи.

Основным продуктом реакции является уретан, образованный при взаимодействии спиртовой группы макродиола с изоцианатом в положении 4 (рис. 2), содержание продукта с уретановой группой в положении 2 примерно в 10 раз меньше. Более высокая реакционная способность изоцианатной группы, находящейся в *para*-положении по отношению к метильной группе, связана с ее большей стерической доступностью по сравнению с *ortho*-изоцианатной группой. Анализ изменения состава реакционной смеси в зависимости от продолжительности реакции (рис. 2) показывает, что процесс образования моноуретановых групп завершается через 60 мин после начала синтеза. В дальнейшем за счет равновесного характера образования уретанов происходит частичный переход этих групп в диуретановые с выделением исходного диизоцианата [11].

Важным условием синтеза полиуретанимидов является выбор температурного режима получения макродиизоцианата. При повышении температуры от 20 до 80°C максимальное содержание целевых

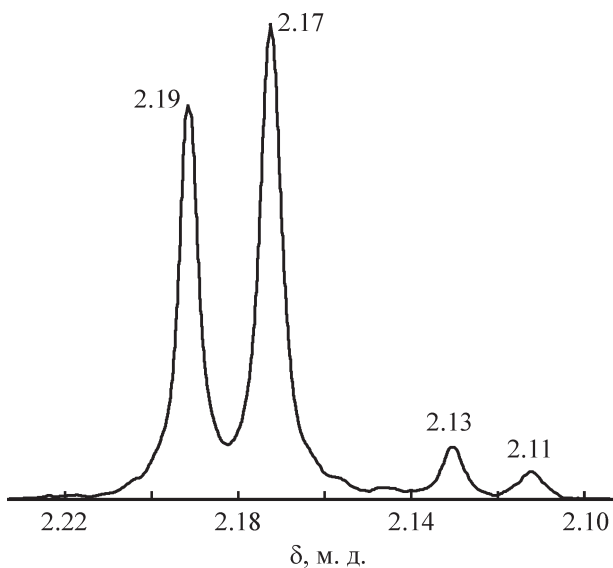


Рис. 1. Фрагмент спектра протонного магнитного резонанса в области сигналов CH_3 -групп реакционной смеси диизоцианат/макродиол при отношении $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 2$ через 30 мин после начала синтеза при 60°C .

групп и скорость реакции их образования постепенно возрастают (рис. 3, а). Проведение реакции при температуре более 100°C приводит к постепенной деструкции быстро образовавшихся моноуретановых групп. Проведение синтеза при температуре менее 100°C не позволяет достичь максимального содержания целевых групп за 60 мин (рис. 3, б), а после дальнейшего нагревания, как отмечается в [11], начинают проявляться процессы термической деструкции.

При проведении первой стадии синтеза полиуретанимидов с использованием избытка диизоциана-

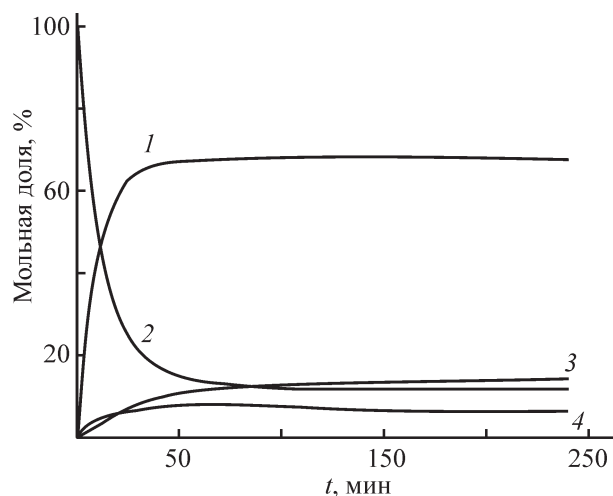


Рис. 2. Зависимость мольной доли компонентов реакционной смеси от продолжительности реакции при отношении $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 2$, 80°C .

1 — 4-уретан-2-мочевина, 2 — димочевина, 3 — диуретан, 4 — 2-уретан-4-мочевина.

та наблюдается значительное снижение интенсивности сигнала диуретановых звеньев при 2.12 м. д. (рис. 4), тогда как интенсивность сигналов, отвечающих моноуретановым группам (2.17, 2.14 м. д.), возрастает. Использование четырехкратного избытка диизоцианата дает возможность значительно увеличить долю целевых групп (рис. 5). Проведение реакции с восьмикратным избытком диизоцианата позволяет получить продукт с содержанием диуретановых звеньев менее 1 мол%, при этом, однако, требуется удаление непрореагировавшего исходного диизоцианата.

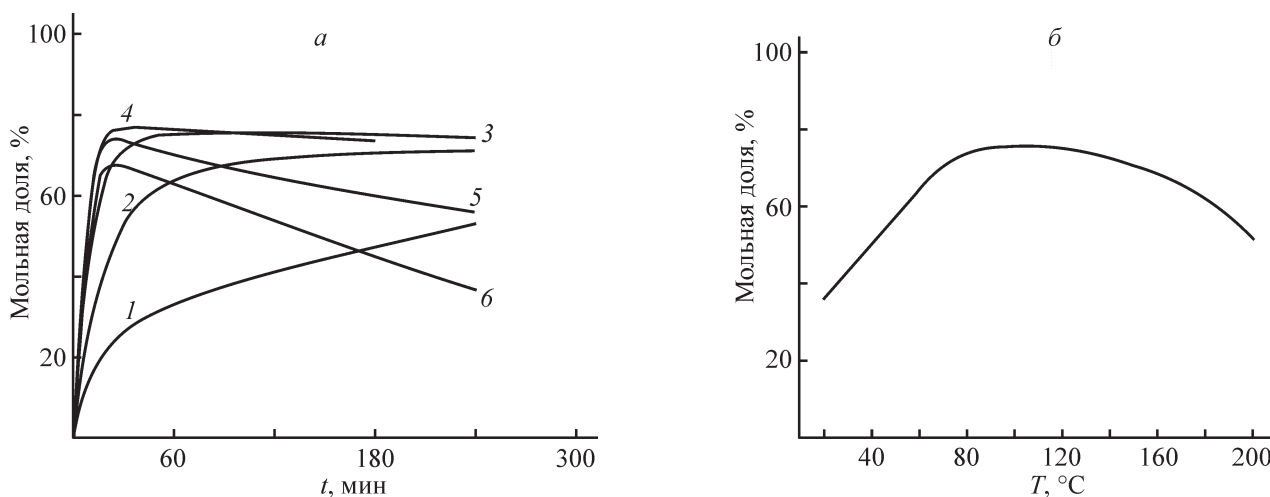


Рис. 3. Зависимость содержания моноуретановых групп при синтезе макродиизоцианата от продолжительности реакции при различной температуре (а) и от температуры через 60 мин после начала синтеза (б).

T ($^\circ\text{C}$): 1 — 20, 2 — 60, 3 — 80, 4 — 120, 5 — 160, 6 — 180.

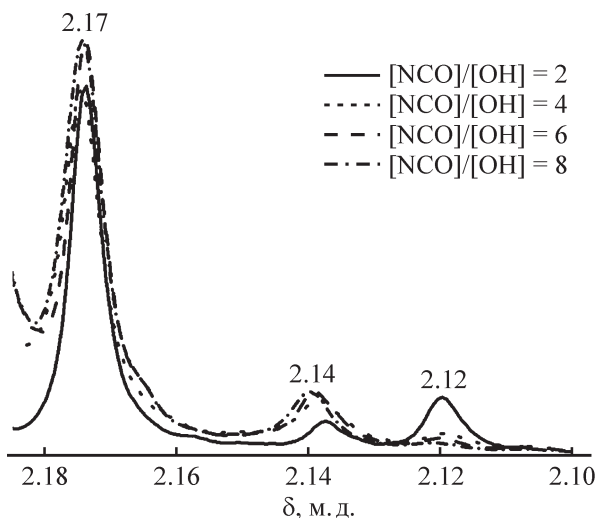


Рис. 4. Область сигналов CH_3 -групп в спектрах протонного магнитного резонанса реакционных смесей при проведении синтеза с различным соотношением изоцианатных (NCO) и спиртовых (OH) групп.

2.17 м. д. — 4-уретан-2-мочевина, 2.14 м. д. — 2-уретан-4-мочевина, 2.12 м. д. — диуретан.

Одним из способов удаления избытка непрореагировавшего диизоцианата является экстракция [12]. В качестве экстрагента была использована смесь гептан/этилацетат с содержанием этилацетата 25 об%, такая система позволила получить макродиизоцианат, полностью удалив низкомолекулярный диизоцианат. Уже после 4 экстракций количество диизоцианата сокращается более чем на 95% (рис. 6), проведение 10 экстракций позволяет полностью избавиться от остатков непрореагировавшего низкомолекулярного исходного диизоцианата.

С использованием выделенного, не содержащего диуретановые звенья макродиизоцианата, 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилового эфира был получен полимер для изучения деформационно-проч-

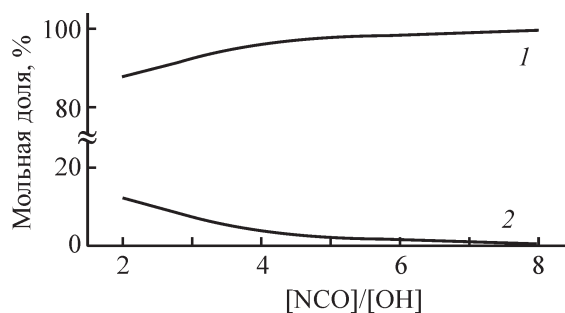


Рис. 5. Зависимость содержания моно- (1) и диуретановых (2) групп в реакционных смесях от отношения исходных компонентов ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$).

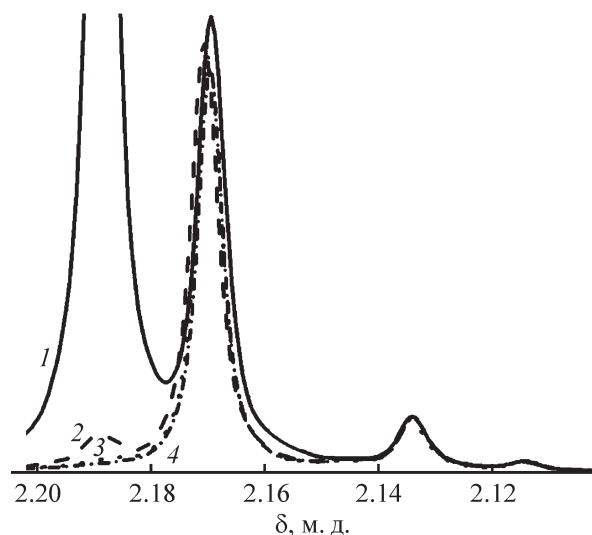


Рис. 6. Область сигналов CH_3 -групп в спектрах протонного магнитного резонанса реакционной смеси в процессе очистки экстракцией смесью гептан-этилацетат. Количество экстракций: 1 — 0, 2 — 4, 3 — 7, 4 — 10.

ностных свойств модифицированного полиуретанимида. Модифицированный полимер характеризуется более высоким значением относительного удлинения при разрыве (см. таблицу). По-видимому, это можно объяснить повышением подвижности гибких блоков за счет удаления жестких диуретановых звеньев.

Проведенная оценка динамической вязкости (150°C) показала более низкую ($524 \text{ Па}\cdot\text{с}$) вязкость расплава модифицированного полиуретанимида по сравнению с немодифицированным аналогом ($4720 \text{ Па}\cdot\text{с}$) (рис. 7). При температуре выше 130°C

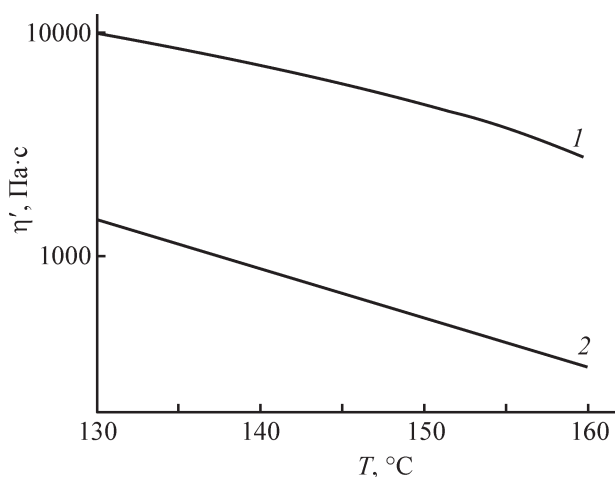


Рис. 7. Температурная зависимость динамической вязкости исходного (1) и модифицированного (2) полиуретанимидов.

Деформационно-прочностные свойства пленок исходного и модифицированного полиуретанимидов

Полиуретанимид	Модуль упругости, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Исходный [8]	5.9 ± 0.4	22.9 ± 3.7	829 ± 61
Модифицированный	4.4 ± 1.0	8.5 ± 1.3	1044 ± 62

синтезированные полимеры переходят в вязкотекучее состояние, что обуславливает возможность переработки обоих полимеров литьевыми методами. Модифицированный полиуретанимид характеризуется на порядок более низкой вязкостью расплава и, следовательно, может быть переработан в более мягких условиях. Для получения литьевых изделий из исходного полиуретанимида необходимо использование значительно более высоких температур, что может приводить к частичной деструкции полимера.

Выводы

В ходе проведенного исследования разработан метод синтеза, выделения и очистки макродиизоцианата, полученного из полидиэтиленгликольадипината и 2,4-толуилдиизоцианата с содержанием диуретановых звеньев менее 1 мол%. На основе выделенного макродиизоцианата получен полиуретанимид, имеющий более высокое значение относительного удлинения при разрыве (1044%) по сравнению с немодифицированным аналогом, для которого это значение составляет 829%. Синтезированные полимеры являются перспективными материалами для переработки из расплава и получения эластичных литьевых изделий. Проведенная модификация позволяет понизить температуру переработки полиуретанимидов, что значительно повышает технологичность и энергоэффективность процесса.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А. В. Добродумову за регистрацию спектров протонного магнитного резонанса.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кузнецов Данила Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9868-134X>

Светличный Валентин Михайлович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>
Диденко Андрей Леонидович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4285-7734>
Ваганов Глеб Вячеславович, к.т.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0210-7456>
Елоховский Владимир Юрьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9123-4926>
Кудрявцев Владислав Владимирович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>
Юдин Владимир Евгеньевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-4767>

Список литературы

- [1] Gerkin R. M., Hilker B. L. Block copolymer: Segmented // Encyclopedia of materials: Science and technology / Eds K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysière. Elsevier Ltd, Oxford, 2001. P. 730–732.
- [2] Chattopadhyay D. K., Webster D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. N 10. P. 1068–1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>
- [3] Lee D.-J., Kong J.-S., Kim H.-D. Synthesis of thermotropic polyurethanes containing imide units and their mesophase behavior // J. Fiber. Polym. 2000. V. 1. N 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.1007/BF02874871>
- [4] Mallakpour S., Rafiemanzelat F. Synthesis, characterization and properties of a series of copoly-(amide-imide-ether-urethane)s with a new hard segment constituent: Study of the effect of hard segment content // High Perform. Polym. 2008. V. 20. N 2. P. 146–165. <https://doi.org/10.1177/0954008307082626>
- [5] Gaymans R. J. Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. N 6. P. 713–748. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.012>
- [6] Sokolova M. P., Bugrov A. N., Smirnov M. A., Smirnov A. V., Lahderanta E., Svetlichnyi V. M., Toikka A. M. Effect of domain structure of segmented poly(urethane-imide)s membranes with polycaprolactone soft blocks on dehydration of n-propanol via pervaporation // Polymers. 2018. V. 10. N 11. P. 1222. <https://doi.org/10.3390/polym10111222>

- [7] Kobuykhno I., Tolochko O., Vasilyeva E., Didenko A., Kuznetsov D., Vaganov G., Ivanov A., Kudryavtsev V. Effect of meta- and para-substitution of the aromatic diamines on the properties of poly(amidoimidourethane) // *Key Eng. Mater.* 2017. V. 721. P. 23–27. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.721.23>
- [8] Кузнецов Д. А., Диденко А. Л., Светличный В. М., Смирнова В. Е., Попова Е. Н., Ваганов Г. В., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В. Влияние структуры жесткого сегмента на термомеханические свойства полиуретанимидов // *Высокомолекуляр. соединения.* 2019. Т. 61А. № 2. С. 118–124. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1902007X> [Kuznetsov D. A., Didenko A. L., Svetlichnyi V. M., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Yudin V. E., Kudryavtsev V. V. Effect of hard segment structure on the thermomechanical properties of polyurethaneimides // *Polym. Sci. Ser. A.* 2019. V. 61. N 2. P. 142–148. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1902007X>].
- [9] Sokolova M. P., Bugrov A. N., Smirnov M. A., Smirnov A. V., Lahderanta E., Svetlichnyi V. M., Toikka A. M. Effect of domain structure of segmented poly(urethane-imide) membranes with polycaprolactone soft blocks on dehydration of n-propanol via pervaporation // *Polymers.* 2018. V. 10. N 11. ID 1222. <https://doi.org/10.3390/polym10111222>
- [10] Диденко А. Л., Смирнова В. Е., Попова Е. Н., Ваганов Г. В., Кузнецов Д. А., Светличный В. М., Толочко О. В., Васильева Е. С., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В. Динамические механические свойства, термо- и теплостойкость пленок мультиблочных сополи(уретан-имид)ов с графеном и дисульфидом вольфрама // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 8. С. 1603–1612 [Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetsov D. A., Svetlichnyi V. M., Kudryavtsev V. V. Dynamic mechanical properties, thermal and heat resistance of multiblock co-poly(urethane-imide) films with graphene and tungsten disulfide // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 8. P. 1603–1612. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2599-8>].
- [11] Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane // *Chem. Rev.* 2012. V. 113. N 1. P. 80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>
- [12] Król P., Pilch-Pitera B. Urethane oligomers as raw materials and intermediates for polyurethane elastomers. Methods for synthesis, structural studies and analysis of chemical composition // *Polymer.* 2013. V. 44. N 18. P. 5075–5101. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00431-2](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00431-2)
-