

УДК 541 (64+183.12)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНОАКТИВНЫХ  
ПОЛИУРЕТАНОВ**

*Сухорукова С. А., Левченко Н. И., Греков А. П.,  
Храновский В. А.*

На основе форполимеров с концевыми изоцианатными группами и бифункциональных производных гидразина в присутствии диангидрида пиromеллитовой кислоты методом обращения фаз получены анионоактивные полиуретаны в виде водных дисперсий. Рассмотрены реакции исходных соединений на стадии удлинения и найдены оптимальные условия синтеза дисперсий устойчивых во времени и образующих прочные эластичные пленки. Показана зависимость свойств дисперсий и пленок от химической природы исходных составляющих.

Повышенный интерес исследователей к полиуретановым иономерам (ПУИ) обусловлен их способностью образовывать устойчивые водные дисперсии и вытекающими отсюда очевидными экономическими, технологическими и экологическими преимуществами, которые ПУИ имеют по сравнению с неиономерами. Замена на воду дорогостоящих и токсичных органических растворителей, используемых при синтезе полиуретанов, открывает также широкие возможности для практического применения этих полимеров.

Из катионо- и анионоактивных ПУИ последние наименее изучены. Согласно литературным данным, довольно полно представленным в обзора [1, 2], известно, что анионоактивные ПУИ могут быть получены реакцией форполимера с бифункциональными анионными удлинятелями цепи, такими как, например, соли диамино- и диоксидикарбоновых кислот или реакцией полиуретана с циклическими соединениями типа сультонов,  $\gamma$ -лактонов и ангидридов. При этом образуются мономеры с ионными центрами в боковой цепи.

Полиуретаномочевины с анионными центрами в основной цепи удалось получить введением ангидрида пиromеллитовой кислоты на стадии удлинения форполимера диаминами [3].

С целью получения полимерных материалов с разнообразными ценными свойствами представляло интерес изучить возможность синтеза анионоактивных иономеров на основе производных гидразина в качестве удлинятелей цепи.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию анионоактивных ПУИ на основе форполимеров и различных гидразинсодержащих соединений в присутствии ангидрида пиромеллитовой кислоты.

**Исходные вещества.** В качестве олигоэфирной составляющей применяли полиокситетраметиленгликоль с  $M=1000$  (ПФ-1000), 2000 (ПФ-2000), полиоксипропиленгликоль с  $M=2000$  (ПОПГ-2000), полиэтиленгликольдипинат с  $M=1920$  (П-6), содержащие влаги не более 0,05%.

1,6-Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), толуилендиизоцианат и 4,4'-дифенилметандиизоцианат очищали вакуумной перегонкой. Диангидрид пиromеллитовой кислоты (ДАПК) возгоняли под вакуумом ( $T_{\text{пл}}=278-280^\circ$ ).

Дигидразиды дикарбоновых кислот очищали многократной перекристаллизацией в воднометанольной смеси.

**Получение дисперсий.** Смесь 125 г (0,125 моля) сухого ПФ-1000 и 39,02 г (0,232 моля) ГМДИ нагревали при перемешивании 2 ч при  $80^\circ$ . К образовавшемуся форполимеру, охлажденному до  $60^\circ$ , при интенсивном перемешивании быстро добавляли раствор 7,25 г (0,0332 моля) диангидрида пиромеллитовой кислоты в 110 мл

сухого ацетона, перемешивали до получения однородного раствора. Затем постепенно прибавляли 12,9 г (0,0664 моля) тщательно измельченного дигидразида изофталевой кислоты. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 60°. Полученную вязкую массу разбавляли 300 мл ацетона и при энергичном перемешивании при 55–60° быстро прикалывали 133 мл 0,5 н. водного раствора KOH и 250 мл дистиллированной воды. Образующуюся дисперсию перемешивали еще в течение 30 мин и вакуумированием отгоняли ацетон.

**Свойства дисперсий и пленок.** Критерием стабильности латекса считали превращение первоначальной низковязкой системы в гелеобразную, а также появление осадка.

Размер частиц определяли методом светорассеяния на приборе ФЭК-56.

Содержание ионогенных групп вычисляли из мольных соотношений исходных соединений в миллиэквивалентах на 1 г полимера.

Определение NCO-групп осуществляли по известной методике в растворе в ДМСО обратным титрованием избытка диэтиламина 0,1 н. водной HCl в присутствии индикатора бромкрезолового синего.

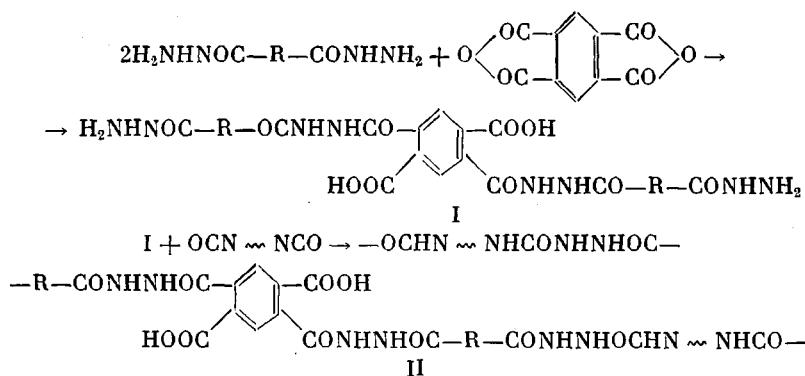
Изменение концентрации NCO-групп в полимере определяли по интенсивности полосы поглощения 2270 см<sup>-1</sup> (валентные колебания группы NCO), используя в качестве внутреннего стандарта интенсивность полосы 2860 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20. Тонкий слой полимера получали на пластинке NaCl из ацетонового раствора. Для водной дисперсии использовали пластинки CaF<sub>2</sub>.

Для получения пленки дисперсию выливали на лавсановую подложку и сушили в течение суток при комнатной температуре, а затем при 70° до постоянного веса. Физико-механические свойства пленок определяли на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин при 25°, зажимная длина 20 мм.

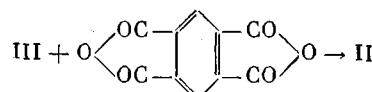
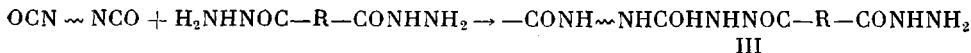
Как видно из приведенной выше методики получения дисперсии, реакция удлинения осуществляется при введении в форполимер с концевыми изоцианатными группами ацетонового раствора диангидрида и производного гидразина при мольном соотношении равном двум.

В указанной реакционной смеси могут последовательно или параллельно протекать следующие реакции.

А. Реакция гидразинсодержащего соединения с диангидридом в мольном соотношении 2 : 1 с образованием дигидразидодикарбоновой кислоты (I), которая затем реагирует с форполимером с образованием полиуретано-ацилсемикарбазида (II)

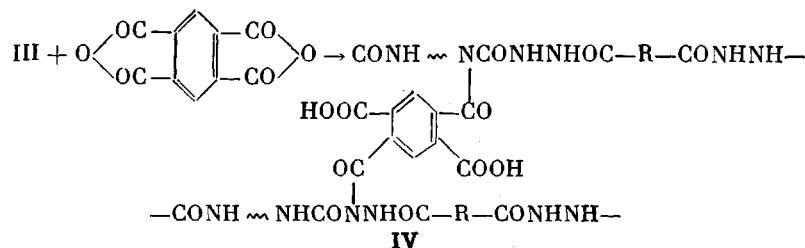


Б. Реакция гидразинсодержащего соединения с изоцианатным форполимером с образованием полиуретаноацилсемикарбазида (III), концевые гидразидные группы которого могут реагировать с диангидридом, образуя полимер II



В данном случае возможна также реакция ацилсемикарбазидных групп полимера III с ангидридом, приводящая к образованию спиртого про-

дукта IV



Однако как с мочевинными [3], так, по-видимому, и с ацилсемикарбазидными группами, ангидриды реагируют значительно медленнее, чем с первичными аминогруппами в амине или гидразиде.

Маловероятной также кажется и реакция COOH групп с NCO, в силу меньшей реакционной способности карбоновых кислот по сравнению с гидразидами [4].

Чтобы выяснить, какая из двух реакций имеет место (А или Б), титрованием определяли содержание в ацетоновом растворе COOH и NCO-групп после введения ДАПК и дигидразида изофталевой кислоты (ДГФК). Расчитанная концентрация COOH-групп для обеих реакций одинакова и практически совпадает с экспериментальной (табл. 1). Через 2 ч после начала реакции удлинения найденная концентрация NCO-групп близка к теоретически рассчитанной для варианта А, однако довольно занижена. Это не позволяет однозначно утверждать, что для производных гидразина, например для диаминов [3], удлинение протекает только через образование аддукта I. В данном случае, по-видимому, нельзя исключать возможность протекания реакции Б, особенно, если учесть, что ранее на модельных соединениях было установлено, что гидразидные группы более активны в реакциях с изоцианатами, чем с ангидридами [4]. Из приведенных уравнений видно, что в итоге в обоих случаях образуется полимер одинакового строения, представляющий собой линейный полиуретаноацилсемикарбазид II с карбоксильными группами в основной цепи. ИК-спектр конечного полимера (рис. 1) содержит полосы поглощения, характерные для колебаний уретановых и гидразидных группировок (3320, 1720, 1660, 1530, 1240, 1110 см<sup>-1</sup>).

С целью получения иономерной водной дисперсии COOH-группы нейтрализовали введением водного KOH в ацетоновый раствор полимера II. При последующем добавлении воды наблюдается обращение фаз и образуется устойчивая водная дисперсия, после вакуумной отгонки ацетона содержащая 20–25% сухого вещества.

Конечная структура ПУИ зависит от соотношения исходных веществ. С помощью ИК-спектроскопии были исследованы различные этапы синтеза ПУИ на основе дигидразида изофталевой кислоты. Если количество дизоцианата эквимолекулярно концентрации групп с подвижным атомом водорода (олигоэфир и дигидразид), то изоцианатные группы расходуются

Таблица 1  
Сравнение экспериментальных и вычислительных значений концентрации изоцианатных и карбоксильных групп  
(Соотношение олигоэфир : ГМДИ : ДАПК : ДГФК = 1 : 1,86 : 0,35 : 0,70)

Условия	NCO, моли	COOH, моли
Перед удлинением	1,716	—
Найдено после введения удлинителя через		
1 ч	1,320	—
2 ч	0,976	0,680
3 ч	0,820	0,720
24 ч	0,744	0,720
Рассчитано для схемы реакций А	1,016	0,700
Рассчитано для схемы реакций Б	0,316	0,700

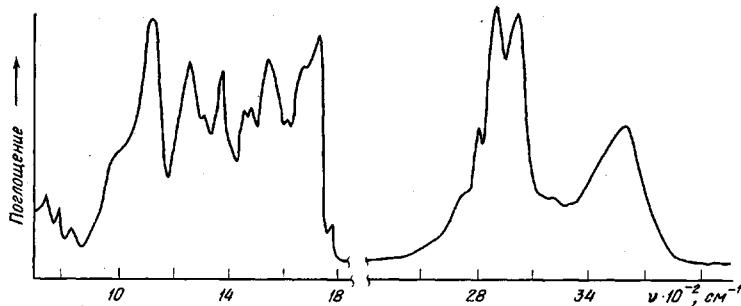


Рис. 1

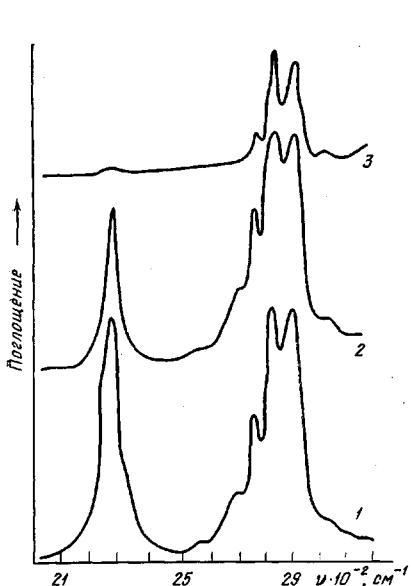


Рис. 2

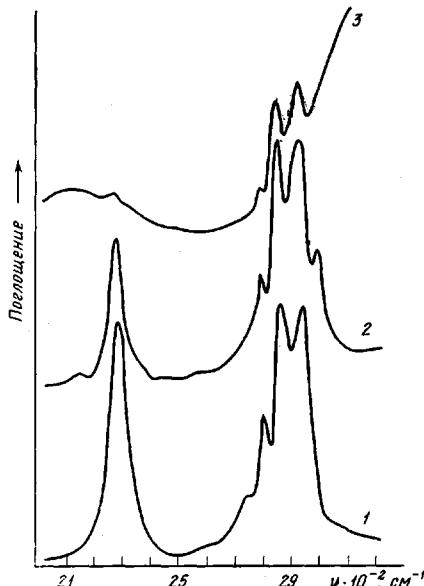


Рис. 3

Рис. 1. ИК-спектр ПУИ на основе ПФ-1000, ГМДИ, ДАПК и ДГФК при мольном соотношении 1:1,86:0,35:0,70 соответственно

Рис. 2. Изменение интенсивности полосы поглощения  $2270 \text{ см}^{-1}$  (NCO) в процессе получения ПУИ (при мольном соотношении ПФ-1000 : ГМДИ : ДАПК : ДГФК = 1 : 1,86 : 0,35 : 1,16): 1 — ИК-спектр исходного фурполимера; 2 — через 3 ч после введения ДАПК и ДГФК в количестве 0,35 и 0,70 молей соответственно; 3 — через 1,5 ч после введения оставшегося количества ДГФК (0,46 моля)

Рис. 3. Изменение интенсивности полосы поглощения  $2270 \text{ см}^{-1}$  (NCO) в процессе получения ПУИ (мольное соотношение ПФ-1000 : ГМДИ : ДАПК : ДГФК = 1 : 1,86 : 0,35 : 0,70): 1 — ИК-спектр исходного фурполимера; 2 — через 3 ч после введения ДАПК и ДГФК; 3 — через 15 мин после добавления водного раствора KOH

в основном только на образование уретановых и ацилсемикарбазидных групп. Сравнение интенсивности полосы  $2270 \text{ см}^{-1}$  в начале и в конце стадии удлинения (рис. 2) показало, что через 4,5 ч  $\sim 95\%$  динизоцианата вступило в реакцию с удлинителем. Через 3 мин после введения в реакционную среду водного раствора основания наблюдается полное исчезновение NCO-групп, которые, по-видимому, также реагируют с дигидразидом, но с большей скоростью, так как последний намного лучше растворим в воде, чем в ацетоне.

На рис. 3 приведены ИК-спектры, характеризующие процесс получения ПУИ при избыточной концентрации изоцианатов. Через 3 ч после введения удлинителя содержание NCO-групп уменьшается практически до рассчитанной величины (40%), т. е. за это время реакция фурполимера с удлинителем закончилась. На стадии диспергирования избыточные NCO-группы реагируют с водой и через 15 мин после прибавления вод-

Таблица 2

## Зависимость свойств ПУИ от соотношения исходных соединений \*

Опыт, №	Количество исходных соединений, моли			Свойства дисперсий		Свойства пленок				
	ГМДИ	ДАПК	ДГФК	концентрация COO <sup>-</sup> -групп, мэкв/г полимера	устойчивость, месяцы	$\sigma \cdot 10^{-5}$ , H/m <sup>2</sup>	$E_{100} \cdot 10^{-5}$ , H/m <sup>2</sup>	$E_{300} \cdot 10^{-5}$ , H/m <sup>2</sup>	$\epsilon, \%$	$\varepsilon_{ост.}, \%$
1	2,0	0,35	0,70	0,43	9	162	37	45	1000	10
2	2,5	0,35	0,70	0,42	9	125	24	32	840	10
3	3,7	0,35	0,70	0,38	Гель	—	—	—	—	—
4	2,0	0,70	1,40	0,79	5	73	31	58	400	15
5	2,5	1,00	2,00	0,99	9	145	96	122	480	15
6	3,7	1,31	2,62	1,08	7	83	41	50	650	15
7	1,86	0,85	1,70	0,93	12	338	167	234	763	6
8	1,86	0,75	1,50	0,85	12	285	112	169	830	10
9	1,86	0,53	1,06	0,65	12	311	80	160	1140	7
10	1,86	0,35	0,70	0,46	12	421	65	130	1220	9
11	1,86	0,27	0,54	0,36	12	337	47	73	1094	12
12	1,86	0,27	1,10	0,34	12	237	66	120	850	10
13	1,86	0,35	1,16	0,83	12	200	58	99	840	15

\* В качестве олигоэфирной составляющей использовали ПФ-1000 в количестве 1 моля.

ного раствора основания концентрация COO<sup>-</sup>-групп понижается до 16%, а спустя один час они уже в системе не обнаруживаются. Таким образом, в данном случае в макромолекуле ПУИ наряду с ацилсемикарбазидными группировками содержатся и мочевинные.

Далее нами были изучены свойства дисперсий ПУИ и пленок на их основе в зависимости от природы и соотношения исходных компонентов. Как видно из табл. 2, наряду с концентрацией ионных групп определяющим фактором для образования устойчивых полиуретановых дисперсий является концентрация диизоцианата в реакционной смеси. В образцах 3 и 11 содержится практически одинаковое количество COO<sup>-</sup>-групп, однако в первом случае, отличающемся большим избытком диизоцианата по сравнению с олигоэфиром, дисперсия вообще не образуется. И только увеличив содержание COO<sup>-</sup>-групп более чем в 2 раза, удается получить дисперсию, устойчивую до 5 месяцев (образец 4), которая образует пленки с низкими прочностными свойствами. Наиболее устойчивые дисперсии образуются при соотношении диизоцианата и олигоэфира <2, концентрация ионных групп может быть при этом понижена до 0,34 мэкв/г полимера (образец 12). На образцах 7–11 (табл. 2) хорошо прослеживается прямая зависимость модулей эластичности пленок при 100 и 300%-ном удлинении от концентрации ионных групп, с увеличением которых модули значительно возрастают, а относительное удлинение соответственно уменьшается. В примере 10 приведено оптимальное соотношение исходных составляющих, при котором получаются наиболее устойчивые дисперсии, образующие пленки с максимальной прочностью на разрыв.

Наряду с ГМДИ для синтеза ПУИ были использованы 4,4'-дифенилметандиизоцианат и толуилендиизоцианат. На основе двух последних водных дисперсий получить не удалось, так как на стадии диспергирования полимер высаждался из раствора. Это объясняется, вероятно, повышенной жесткостью макромолекул, в состав которых входят сегменты из ароматических колец диизоцианата, ангидрида и дигидразида, в результате чего они не способны образовывать латексные частицы, несмотря на наличие гидрофильных анионных центров.

Природа олигоэфирной составляющей также влияет на стабильность дисперсий и на свойства пленок из них (табл. 3). Наиболее устойчивые дисперсии (свыше полутора лет) образуются на основе простых олигоэфиров. При этом прочностные свойства, как и для неиономеров [4], выше на основе сложного полизэфира (образцы 1–4).

В качестве удлинятелей были исследованы гидразингидрат, карбогид-

Таблица 3

## Зависимость свойств ПУИ от химической природы исходных соединений \*

Опыт №	Исходные соединения			Свойства дисперсий		Физико-механические свойства пленок				
	олигоэфир	удлинитель	основание	размер частиц, нм	устойчивость, месяцы	$\sigma \cdot 10^{-5}$ , $\text{H/m}^2$	$E_{100\%} \cdot 10^{-5}$ , $\text{H/m}^2$	$E_{300\%} \cdot 10^{-5}$ , $\text{H/m}^2$	$\varepsilon, \%$	$\varepsilon_{ост.}, \%$
1	ПОПГ-1000	ДГФК	KOH	—	15	233	38	—	1100	10,0
2	ПОПГ-2000	ДГФК	KOH	—	15	100	14	—	1000	10,5
3	ПФ-1060	ДГФК	KOH	—	3	400	68	—	740	35,0
4	ПФ-2000	ДГФК	KOH	—	18	200	15	—	1000	10,0
5	ПФ-1000	$(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	KOH	352	10	89	43	63	400	5,0
6	ПФ-1000	$\text{NH}_2\text{NH}_2$	KOH	76	10	134	47	67	825	7,5
7	ПФ-1000	$\text{CO}(\text{NNHNH}_2)_2$	KOH	30	12	132	26	50	1050	15,0
8	ПФ-1000	$(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	30	10	225	45	87	725	5,0
9	ПФ-1000	$\text{CH}(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	30	12	130	21	31	1150	5,0
10	ПФ-1000	$\text{CH}=\text{CH}(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	59	12	181	57	82	750	2,5
11	ПФ-1000	$(\text{CH}_2)_2(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	69	3	108	42	54	900	10,0
12	ПФ-1000	$(\text{CH}_2)_4(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	92	12	152	25	41	1075	7,5
13	ПФ-1000	$(\text{CH}_2)_8(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	251	12	158	46	66	850	2,5
14	ПФ-1000	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHNH}_2)_2$	KOH	30	18	305	51	83	1100	5,0
15	ПФ-1000	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHNH}_2)_2$	NaOH	—	8	250	51	92	1200	20,0
16	ПФ-1000	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHNH}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	—	7	139	28	37	1500	25,0
17	ПФ-1000	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHNH}_2)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	6	120	25	37	1300	20,0
18	ПФ-1000	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHNH}_2)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	—	8	71	24	24	1400	40,0
19	ПФ-1000	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHNH}_2)_2$	$\text{NH}_4\text{OH}$	—	5				Пленка очень липкая	

\* Мольное соотношение олигоэфир : ГМДИ : ДАПК : удлинитель = 1 : 1,86 : 0,35 : 0,70.

разид и дигидразиды щавелевой, малоновой, фумаровой, янтарной, адипиновой, себациновой и изофталевой кислот (образцы 6–14), а также этилендиамин для сравнения (образец 5). В приведенном ряду все производные гидразина способны образовывать устойчивые дисперсии. Пленки на их основе отличаются более высокой прочностью и эластичностью по сравнению с полимером на основе этилендиамина. Наличие в молекуле удлинителя бензольного кольца способствует получению иономера с оптимальными свойствами (образец 14). Среди алифатических производных гидразина лучшими показателями обладает образец 8 на основе дигидразида щавелевой кислоты.

Способность ПУИ диспергироваться или растворяться в воде достигается при нейтрализации карбоксильных групп гидроокисями щелочных металлов, аммиаком или органическими основаниями. Экспериментальные данные (табл. 3, образцы 14–19) показали, что природа нейтрализующего агента также влияет на свойства конечного полимера. Повышение основности этих соединений приводит к получению более устойчивых дисперсий и улучшению свойств пленок.

Исследованные анионоактивные полиуретаны могут быть использованы в качестве лаков, покрытий, пропиточных составов для обработки кожи, текстиля, бумаги и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dieterich D., Reif H. Angew. Makromolek. Chem., 1972, B. 26, № 85, S. 85.
2. Ярошенко В. В., Яковенко А. Г., Греков А. П. В кн.: Новые методы получения и исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
3. Lorenz O., Rose G. Angew. Makromolek. Chemie, 1975, B. 45, № 656, S. 85.
4. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. Киев: Наукова думка, 1976, с. 215.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1982

#### SYNTHESIS AND STUDY OF ANION-ACTIVE POLYURETHANES

Sukhorukova S. A., Levchenko N. I., Grekov A. P.,  
Khranovskii V. A.

#### Summary

Anion-active polyurethanes in the form of aqueous dispersions have been prepared from prepolymers with end isocyanate groups and bifunctional derivatives of hydrazine in the presence of pyromellitic dianhydride by the phase inversion method. The mechanism of interaction of initial compounds is discussed and optimal conditions of synthesis of dispersions being stable in time and forming strong elastic films are found. The dependence of properties of dispersions and films on chemical nature of initial components is shown.