

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНОАКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

**Сухорукова С. А., Чумак Л. А., Греков А. П., Травинская Т. В.**

Из форполимеров на основе сульфированных ароматических дизоцианатов с концевыми изоцианатными группами методом обращения фаз получены аниноактивные водные полиуретановые латексы. Исследовано влияние химической природы и соотношения мягких и жестких блоков в макромолекуле полимера на коллоидно-химические свойства латексов и физико-механические характеристики пленок из них. Найдены оптимальные условия синтеза агрегативно устойчивых систем с высокими прочностными показателями конечного полиуретана.

Ранее было показано, что аниноактивные полиуретаны могут быть получены на основе форполимеров с концевыми изоцианатными группами и бифункциональных производных гидразина в присутствии диангирида пиromеллитовой кислоты [1]. Эти полиуретаны, содержащие в ароматическом кольце карбоксильные группы в солевой форме, образуют устойчивые водные латексы, способные к пленкообразованию и могут быть использованы в качестве различных пропитывающих составов, связующих и т. д. В связи с этим представляло интерес синтезировать и исследовать аниноактивные полиуретановые латексы, содержащие в ароматическом кольце соли сульфокислот. Подобные полимеры могут быть получены на основе сульфированных полизоцианатов. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию коллоидно-химических свойств полиуретановых латексов и физико-механических показателей пленок на их основе в зависимости от концентрации анионных центров в сульфированных полизоцианатах и от природы гибких и жестких блоков, составляющих полиуретановые макромолекулы.

В качестве олигоэфирной составляющей применяли полиокситетраметиленгликоль с  $M=1000$  (ПОТГ), полиоксипропиленгликоль с  $M=1052$  (ПОПГ-1),  $M=2002$  (ПОПГ-2),  $M=503$  (ПОПГ-3) и диэтиленгликоль (ДЭГ), содержащие влаги не более 0,05 %. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ) и толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров, 65 : 35) (ТДИ) очищали вакуумной перегонкой.

Дигидразиды дикарбоновых кислот очищали многократной перекристаллизацией в водно-этанольной смеси и использовали их в качестве удлинителей.

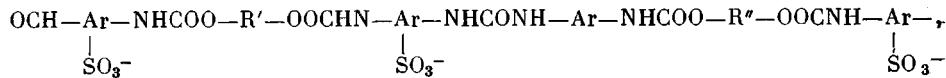
Форполимер с концевыми изоцианатными группами синтезировали из гидроксилсодержащих соединений и дизоцианатов, взятых в необходимых соотношениях. Реакционную смесь нагревали в течение 3–3,5 ч при 348–353 К. В образовавшемся форполимере содержание свободных групп NCO колебалось от 8,4 до 4,8 %. На второй стадии осуществляли реакцию сульфирования, добавляя в форполимер рассчитанное количество концентрированной серной кислоты при перемешивании и нагревании до 343 К в течение 50–70 мин. Сульфирированный форполимер охлаждали до комнатной температуры, растворяли в сухом ацетоне и нейтрализовали образовавшиеся сульфогруппы триэтиламином. Затем в реакционную массу при интенсивном перемешивании приливали дистиллированную воду. На этой стадии одновременно протекают два процесса – диспергирование форполимера и удлинение макропептидов в результате взаимодействия свободных групп NCO с водой или удлинителем, который можно вводить вместе с водой.

Полученные латексы представляют собой молочно-белые жидкости с содержанием сухого вещества 20–30 %. Критерием стабильности считали превращение первоначальной подвижной системы в гелеобразную, а также выпадение плотного осадка, неспособного редиспергироваться.

Размер частиц определяли методом светорассеяния на универсальном фотометре, pH – на универсальном иономере ЭВ-74.

Для получения пленки латекс выливали на стеклянную подложку и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре, а затем при 343 К до постоянного веса. Физико-механические свойства пленок определяли на разрывной машине ZM-40 при 298 К.

Согласно приведенной методике получены коллоидные системы, в которых жидкой фазой является водно-ацетоновая смесь, а твердой — анионоактивный ПУ, содержащий ионные центры в ароматическом кольце изоцианатной составляющей. В общем виде элементарное звено полимера может быть представлено формулой



где Ar — ароматический радикал дизоцианатов, R' — углеводородный радикал ПОПГ-1 или ПОТГ, R'' — углеводородный радикал ПОПГ-1, ПОТГ, ПОПГ-2, ПОПГ-3 или ДЭГ.

Свойства исследуемых ПУ, полученных на основе различных дизоцианатов и олигоэфиров, представлены в табл. 1. Экспериментально установлено, что нижний предел содержания групп  $\text{SO}_3$  в макроцепи полимера, при котором образуется латекс, соответствует 0,8%, т. е. количество концентрированной серной кислоты, используемой при сульфировании, должно быть не менее 1%. Как видно из табл. 1, при равном количестве анионных групп агрегативно устойчивые системы удалось получить не для всех исследованных составляющих. От химической природы мягких и жестких блоков в равной мере зависят свойства как латексов, так и коночного полимера. Наиболее устойчивые системы с максимальными прочностными свойствами у пленок получены на основе ДФМДИ и ПОТГ, в то время как замены последнего на ПОПГ-1 или на смесь его с ДЭГ приводит к понижению устойчивости латексов и существенному уменьшению прочностных показателей пленок (образцы 1–3), т. е. в иономерах, как и в ПУ, полученных традиционным способом в органических растворителях, немаловажное значение имеет возможность максимальной реализации водородных связей, которой не обладает несимметричный ПОПГ-1. Аналогичное ухудшение качества пленок наблюдается и при замене ДФМДИ на ТДИ (образец 4). Учитывая большую доступность и низкую стоимость ТДИ и ПОПГ, практически важно получить на основе этих соединений полимеры с оптимальными свойствами, варьируя со-

Таблица 1

**Зависимость свойств полиуретановых латексов и пленок на их основе от природы олигоэфирной и дизоцианатной составляющих  
(Концентрация  $\text{SO}_3^-$ -групп 0,8%)**

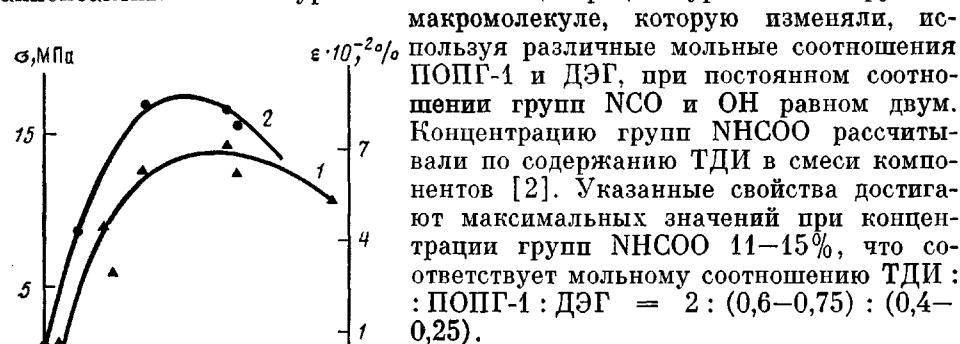
№ эксп., моляр.	Дизоцианат, моляр.	Олигоэфир, моляр.	Соединение с ОН-группой, моляр.	Свойства латексов			Свойства пленок	
				агрегатив- ная устойчи- вость *	pH	размер частиц, нм	$\sigma_{\text{раст}}^{\text{в}}$ , МПа	$\varepsilon_{\text{раст}}^{\text{в}}$ , %
1	ДФМДИ (2)	ПОТГ (1)	—	+	3,8	680	10,7	450
2		ПОПГ-1 (1)	—	—	4,1	640	4,6	700
3		ПОПГ-1 (0,77)	ДЭГ (0,93)	—	3,6	645	Пленка не образуется	
4	ТДИ (2)	ПОТГ (1)	—	+	4,0	700	2,1	1100
5		ПОПГ-1 (0,76)	ДЭГ (0,33)	+	4,8	710	9,8	500
6		ПОПГ-1 (0,77)	ПОПГ-3 (0,33)	—	3,8	720	Пленка не образуется	
7		ПОПГ-1 (0,50)	ДЭГ (0,45), ПОПГ-3 (0,05)	+	4,1	700	6,9	500
8		ПОПГ-2 (1)	—	+	3,9		Пленка не образуется	
9		ПОПГ-2 (0,77)	ДЭГ (0,33)	+	3,8	410	4,1	400

\* + устойчив, — неустойчив.

отношение гидроксилсодержащих соединений с разной ММ (образцы 5–9).

Наиболее устойчивые латексы с высокими прочностными свойствами пленок образуются при использовании наряду с олигоэфирам низкомолекулярных диолов (образец 5). Для этого образца характерно оптимальное сочетание гибких (олигоэфирных) блоков и жестких (уретановых).

На рисунке приведена зависимость физико-механических свойств анионоактивных полиуретанов от концентрации уретановых групп в макромолекуле, которую изменяли, используя различные мольные соотношения ПОПГ-1 и ДЭГ, при постоянном соотношении групп NCO и OH равном двум.



Зависимость  $\sigma_{\text{разр}}$  (1) и  $\varepsilon_{\text{отн}}$  (2) анионоактивных полиуретановых пленок от концентрации уретановых групп

анионоактивных центров. В примерах 1–3 и 19–24 латексы неустойчивы даже при максимальных концентрациях  $H_2SO_4$ . Обусловлено это, по-видимому, нестехиометрическим соотношением изоцианатных и гидроксиль-

В табл. 2 представлены свойства латексов и пленок на их основе в зависимости от концентрации сульфирующего агента и от соотношения гидроксилсодержащих и изоцианатных составляющих. Видно, что агрегативная устойчивость латексов зависит не только от содержания

Таблица 2

Свойства анионоактивных полиуретанов в зависимости от концентрации ионных центров и от соотношения реакционноспособных групп в форполимере

Опыт, №	Количество $H_2SO_4$ , %	Мольное соотношение NCO : OH	Соотношение ПОПГ-1 : ДЭГ	Свойства латексов			Свойства пленок	
				агрегативная устойчивость	размер частиц, нм	pH	$\sigma_{\text{разр}}$ , МПа	$\varepsilon_{\text{отн.}} \%$
1	1,0	2,2	1 : 1	–	680	4,1	6,4	730
2	1,5	2,2	1 : 1	–	700	3,9	6,9	1040
3	2,0	2,2	1 : 1	–	690	4,1	8,2	980
4	1,0	2,2	2 : 1	–	740	4,0	3,8	1070
5	1,5	2,2	2 : 1	–	700	4,1	18,8	410
6	2,0	2,2	2 : 1	–	Полимер выпал в осадок			
7	1,0	2,0	1 : 1	+	780	4,8	6,9	500
8	1,5	2,0	1 : 1	+	730	4,3	8,5	610
9	2,0	2,0	1 : 1	+	730	3,9	9,4	620
10	1,0	2,0	2 : 1	+	680	4,2	14,5	780
11	1,5	2,0	2 : 1	+	750	4,0	11,7	570
12	2,0	2,0	2 : 1	–	Полимер выпал в осадок			
13	1,0	1,8	1 : 1	+	790	4,0	10,8	460
14	1,5	1,8	1 : 1	+	750	4,2	13,0	470
15	2,0	1,8	1 : 1	+	720	4,1	10,5	410
16	1,0	1,8	2 : 1	+	810	4,1	10,7	680
17	1,5	1,8	2 : 1	–	800	4,3	11,4	540
18	2,0	1,8	2 : 1	–	Полимер выпал в осадок			
19	1,0	1,5	1 : 1	+	670	4,6	8,4	690
20	1,5	1,5	1 : 1	+	650	4,7	9,2	500
21	2,0	1,5	1 : 1	–	710	3,8	8,6	400
22	1,1	1,5	2 : 1	–	810	4,7	5,2	810
23	1,5	1,5	2 : 1	+	710	4,7	10,8	430
24	2,0	1,5	2 : 1	–	700	3,6	6,1	550

Таблица 3

Свойства анионоактивных ПУ-латексов и пленок, полученных на основе различных удлинителей  
([SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=0,8; ТДИ:ПОПГ-1:ДЭГ=2:0,67:0,33)

Удлинитель	Свойства латексов			Свойства пленок	
	агрегативная устойчивость	размер частиц, нм	pH	$\sigma_{\text{разр}}^*$ , МПа	$\varepsilon_{\text{отн.}} \%$
Вода	+	650	3,80	10,2	550
H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	+	680	3,80	11,5	525
H <sub>2</sub> NHNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	+	700	3,85	10,5	700
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> CONHNH <sub>2</sub>	+	705	3,79	10,5	500
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> CONHNH <sub>2</sub>	+	702	4,05	28,8	450
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (CONHNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>					

ных групп в форполимере. В случае избытка групп NCO латексы рас- слаиваются через несколько часов после синтеза, т. е. по мере заверше- ния реакции с образованием частично сшитого ПУ. При уменьшении количества изоцианата в реакционной смеси латексы неустойчивы, веро- ятно, из-за недостаточно высокой молекулярной массы конечного поли- мера.

Следует отметить, однако, что процесс сульфирования в расплаве в отличие от сульфирования в растворе в толуоле [3] предпочтительно осуществлять при концентрациях сульфирующего агента не более 1–1,5 %. Это связано со значительным возрастанием вязкости реакционной массы, что затрудняет ее перемешивание. Так как сульфирование существенно не влияет на молекулярную массу ПУ, повышение вязкости реакционной смеси, как и в случае процесса кватернирования катионактивных форполимеров [4], обусловлено межцепной ассоциацией. Практически во всех примерах одинакового химического состава прослеживается закономерное увеличение прочностных свойств пленок с ростом содержа-ния сульфогрупп в макромолекуле, что связано с увеличением физиче-ских связей. Наиболее оптимальными свойствами обладает образец 10, содержащий 0,8 % групп SO<sub>3</sub>, эквимольное соотношение групп NCO и OH, и в котором гидроксилсодержащая составляющая представляет со-бой смесь ПОПГ-1 и ДЭГ.

Во всех рассмотренных выше примерах на стадии диспергирования сульфированного форполимера одновременно протекает реакция удлине-ния цепи. Свободные изоцианатные группы (их в форполимере до 5 %) реагируют с водой с образованием более высокомолекулярной полиуре-танмочевины. Кроме того, мы использовали в качестве удлинителей бифункциональные производные гидразина как более реакционноспособ-ные соединения в реакциях с изоцианатными группами [5]. Как видно из табл. 3, на основе указанных соединений получены латексы, практи-чески не отличающиеся по своим свойствам от образцов без удлинителей. Физико-механические свойства пленок для алифатических удлинителей также сравнимы со свойствами ПУ, удлиниенных водой, тогда как исполь-зование ароматических производных увеличивает прочность почти в 2,5 раза. Таким образом, введение в макрополимер жестких блоков сущес-твенно влияет на свойства конечного полимера.

Исследованные анионоактивные ПУ, благодаря своим высоким проч-ностным показателям в сочетании с доступностью исходного сырья, мо-гут значительно расширить область применения полиуретановых ла-тексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сухорукова С. А., Левченко Н. И., Греков А. П., Храновский В. А. // Высокомолек.-соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 932.
- Саундерс Дж., Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М. 1968. С. 470.
- Карлсон Р. Пат. 3993614 США // РЖХим. 1977. № 14. 14C262.

4. Dieterich D. // Progr. Organ. Cont. 1981. V. 9. № 3. P. 281.  
5. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. Киев, 1976.  
С. 215.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
23.XII.1986

## SYNTHESIS AND STUDY OF ANION-ACTIVE POLYURETHANE LATEXES

Sukhorukova S. A., Chumak L. A., Grekov A. P., Travinskaya T. V.

### Summary

Anion-active aqueous polyurethane latexes have been prepared from prepolymers on the basis of sulfurated aromatic diisocyanates having the end isocyanate groups by the phase inversion method. Influence of the chemical nature and ratio of soft and rigid blocks in the polymer molecule on colloidal-chemical properties of latexes and on physico-mechanical characteristics of films obtained from them were studied. The optimal conditions of synthesis of aggregatively stable systems having the high strength properties of final polyurethane were found.