

УДК 541.64.547.58

ПОЛИУРЕТАН С АНТИСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАЛКИЛСУЛЬФАМАТОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИИЗОЦИАНАТОВ

© 2000 г. А. А. Спиридовон*, С. Б. Малушко**

*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

**Научно-исследовательский институт полимерных материалов
614057 Пермь, ул. Чистопольская, 16

Поступила в редакцию 15.06.99 г.
Принята в печать 19.10.99 г.

Взаимодействием гидроксиалкилсульфаматов с ароматическими диизоцианатами получены полиуретаны с сульфаматными фрагментами, обладающие антистатическими свойствами. Показано, что фрагмент сульфамата переходного металла в полиуретане понижает удельное объемное электрическое сопротивление на 3–6 порядков, а фрагмент сульфамата щелочного металла в большей степени понижает удельное поверхностное электрическое сопротивление на 4–5 порядков.

Получение высокомолекулярных соединений с химически связанным ионом металла позволяет создавать материалы не только с улучшенными эксплуатационными (термическая стойкость, механическая прочность), но и специфическими свойствами, такими как биологическая и катализическая активность, электропроводность, селективная сорбция. К числу известных исходных соединений для получения металлокомплексных полимеров относятся комплексные соединения ароматических диизоцианатов [1–4]. Так, металлокомплексные ПУ по методу [1] получают взаимодействием диизоцианатов с галогенидами переходных металлов в растворителе с последующим использованием возникающих интермедиатов в процессах уретанообразования. Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V таких ПУ составляет 10^4 – 10^6 Ом м и удельное поверхностное электрическое сопротивление $\rho_S = 10^7$ – 10^9 Ом [1].

Другим способом получения металлокомплексных ПУ является использование в реакции уретанообразования аминосодержащих β -дикетонатов переходных металлов [5].

Очевидно, что указанные методы не позволяют получить ПУ с ионно-связанными атомами щелочных металлов. Последние синтезируют на основе полиолов, 4,4'-дифенилметандиизоциана-

та и фталевого, тримеллитового и пиromеллитового ангидридов с последующей нейтрализацией кислотных групп катионами лития и натрия [6,7]. Об электрических характеристиках ПУ не сообщается. Способ, предусматривающий использование бариевой и свинцовой солей дигидроксibenзойной кислоты в реакции уретанообразования [5], также может быть рассмотрен для получения ПУ с ионно-связанными атомами щелочных металлов.

ПУ с аммониевыми солевыми группами получают сульфированием концентрированной серной кислотой олигомерных изоцианатов с последующей нейтрализацией сульфогрупп аминами [8]. Концентрированная серная кислота при этом осуществляет частичное прямое сульфирование ароматических ядер изоцианата, взаимодействует с концевыми изоцианатными группами с образованием сульфаминовой кислоты, сульфогруппа которой в результате внутримолекулярной перегруппировки мигрирует в ароматическое ядро. Кроме того, серная кислота катализирует гидролиз концевых изоцианатных групп до аминных и образует с ними солевые группы. В результате получают водную полиуретановую дисперсию, которая применяется в качестве пленкообразующих покрытий, пропитывающих составов.

Электрические характеристики ПУ

Гидроксиалкилсульфамат	Изоцианат	Содержание иона металла, мас. %	ρ_v , Ом м	ρ_s , Ом
1а	Форполимер	2.0	1×10^7	-
1а	Форполимер*	1.8	1.3×10^9	1.2×10^{12}
1а	Форполимер**	0.8	4.5×10^9	5.6×10^{11}
1а	Полиизоцианат	6.5	1.2×10^9	4.2×10^{10}
1б	Форполимер	1.5	5.4×10^{10}	3.7×10^9
-	Форполимер	-	$10^{12}-10^{13}$	$10^{13}-10^{14}$

* $M = 1500$, в остальных опытах 1400.

** Мольное соотношение форполимер : 1а : 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан = 4.9 : 1.0 : 2.9.

Представлялось интересным ввести в ПУ ионно-связанный металл с гидроксилсодержащим компонентом и оценить изменение электрических свойств полученных полимеров.

В настоящей работе металлоксодержащие ПУ синтезировали на основе гидроксиалкилсульфаматов формулы $(R^1R^2NSO_3)_nMt$, где $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_2CHONCH_2OH$, $Mt = Cu$, $n = 2$ (1а); $R^1 = CH_2CH_2OH$, $R^2 = CH_2CHONCH_2OH$, $Mt = K$, $n = 1$ (1б).

ПУ с химически связанным ионом металла были получены взаимодействием соединений 1а и 1б с дизоцианатом при стехиометрическом соотношении компонентов, а также с изоцианатным форполимером и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном при мольном соотношении форполимер : соединение 1а: 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан = 4.9 : 1.0 : 2.9. Исходные компоненты перемешивали при $80^\circ C$ и давлении $(8-10) \times 10^3$ Па в течение 10–15 мин, затем выливали в форму и отверждали при $100^\circ C$ в течение 12 ч. При использовании 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана на первой стадии проводили реакцию изоцианатного форполимера с гидроксиалкилсульфаматом 1а и затем вводили 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (условия аналогичны приведенным выше). В качестве дизоцианатов использовали полиизоцианат с массовой долей дифенилметандизоцианата 56% и массовой долей изоцианатных групп 30.2% и форполимер, полученный на основе 2,4-толуилендиизоцианата и полиокситетраметиленгликоля с $M = 1000$ при мольном соотношении 2 : 1. Электрические характеристики получен-

ных образцов определяли на тераомметре Е 6-13А в соответствии с ГОСТ 6433.2-71 "Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении". Для измерений использовали трехэлектродную сборку, состоящую из электрода напряжения, измерительного и охранного электродов.

Полученные ПУ (таблица) в зависимости от содержания сульфаматной группы и природы металла имеют удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v = 10^7-10^9$ Ом м и удельное поверхностное электрическое сопротивление $\rho_s = 10^9-10^{12}$ Ом, т.е. являются антистатическими. ПУ с сульфаматным фрагментом переходного металла обладают удельным объемным электрическим сопротивлением, меньшим на 3–6 порядков, и удельным поверхностным электрическим сопротивлением на 1–4 порядка меньше, чем не содержащие ион металла. ПУ с сульфаматным фрагментом щелочного металла имеют ρ_v на 2–3 порядка меньше и ρ_s на 4–5 порядков меньше, чем без иона металла. Иными словами, сульфаматный фрагмент переходного металла в большей степени снижает удельное объемное электрическое сопротивление, по-видимому, за счет образования координационных связей, а сульфаматный фрагмент щелочного металла в большей степени понижает удельное поверхностное электрическое сопротивление.

Авторы выражают благодарность А.С. Ермакову (ИОХ РАН, Москва) за предоставленные образцы N-2,3-дигидроксипропил-N-метилсульфамата меди (II) и N-2-гидроксиэтил-N-2',3'-дигидроксипропилсульфамата калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давлетбаева И.М., Дорожкин В.П., Глебов А.Н., Кочкина Л.В., Сокольский С.И., Целикова Е.П., Полукрова З.Т. А. с. 1071627 СССР // Б. И. 1984. № 5.
2. Давлетбаева И.М., Храмов А.С., Фролова Е.Н., Кузав А.И., Целикова Е.П., Дело М. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 254.
3. Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А., Ато-ва Р.А., Кулешов В.П., Зверев А.В. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 258.
4. Давлетбаева И.М., Рахматуллина А.П. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 4. С. 618.
5. Косянчук Л.Ф., Низельских Ю.Н., Липатов Ю.С. // Тез. докл. V Конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1994. С. 141.
6. Шилов В.В., Шевченко В.В., Гомза Ю.П., Несин С.Д., Клименко Н.С., Скиба С.И. // Тез. докл. VI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Казань, 1997. Т. 1. С. 45.
7. Шилов В.В., Шевченко В.В., Гомза Ю.П., Родовицкий В.Ф., Клименко Н.С., Несин С.Д., Липатов Ю.С. // Тез. докл. VI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Казань, 1997. Т. 1. С. 50.
8. Чумак Л.А., Греков А.П., Сухоруков С.А., Храновский В.А. // Тез. докл. V Конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1994. С. 196.

Antistatic Poly(urethane) Based on Hydroxyalkylsulfamates and Aromatic Diisocyanates

A. A. Spiridonov* and S. B. Malushko**

**Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia*

***Research Institute of Polymeric Materials,
ul. Chistopol'skaya 16, Perm, 614057 Russia*

Abstract—The interaction of hydroxyalkylsulfamates with aromatic diisocyanates leads to poly(urethanes) with sulfamate fragments, possessing antistatic properties. It is shown that the presence of transition metal sulfamate fragments in PU decreases the bulk electric resistance by 3–6 orders of magnitude. The fragments of alkali metal sulfamates produce a more pronounced effect on the surface electric resistance of PU, decreasing this parameter by 4–5 orders of magnitude.