

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



Минеева Татьяна Александровна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ УДЛИНИТЕЛЯ ЦЕПИ
2,2'-[ПРОПАН-2,2-ДИИЛБИС(N-ФЕНИЛЕНОКСИ)]ДИЭТАНОЛА**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров
и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Бакирова Индира Наилевна

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Аналитическое обозрение мирового и российского рынка полиуретановых материалов и сырья для их производства	10
1.2 Исходные соединения для синтеза полиуретанов и их влияние на свойства.....	14
1.2.1 Изоцианаты. Реакции изоцианатов.....	16
1.2.2 Олигоэфирполиолы.....	21
1.3 Удлинитель цепи.....	26
1.3.1 Аминные удлинитель цепи.....	28
1.3.2 Диольные удлинитель цепи.....	33
Заключение.....	38
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1 Характеристика исходных компонентов.....	39
2.2 Методика синтеза 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]- диэтанола.....	42
2.3 Методика исследования кинетики модельных реакций.....	43
2.3.1 Расчет количества исходных компонентов.....	43
2.3.2 Приготовление раствора гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами.....	45
2.4 Методики синтеза полиуретановых материалов с использованием 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола.....	45
2.4.1 Синтез полиуретановых термопластов.....	46

2.4.2 Синтез полиуретановых клеев.....	47
2.4.3 Синтез литевых монолитных полиуретанов.....	47
2.5 Методы исследования исходных реагентов.....	48
2.6 Методы исследования полиуретановых материалов.....	49
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	52
3.1 Обоснование выбора 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола в качестве удлинителя цепи для синтеза полиуретанов.....	52
3.2 Синтез 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола.....	54
3.3 Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи.....	57
3.4 Синтез и свойства полиуретановых материалов, полученных с использованием 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола.....	65
3.4.1 Синтез, структура и свойства полиуретановых термопластов конструкционного назначения.....	65
3.4.1.1 Влияние способа синтеза на свойства полиуретановых термопластов.....	65
3.4.1.2 Влияние природы удлинителя цепи, размера жесткого блока на физико-механические свойства полиуретановых термопластов.....	68
3.4.1.3 Влияние структуры диизоцианата и размера жесткого блока на условия синтеза и физико-механические свойства ТПУ-ДФП-2.....	78
3.4.1.4 Влияние эксплуатационных факторов на свойства полиуретановых термопластов.....	83
3.4.2 Синтез, структура и свойства термопластичного полиуретана клеевого назначения	92
3.4.3 Синтез и свойства литьевого полиуретана.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ	135

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПУ – полиуретан

ЛПУ – литьевой полиуретан

ТПУ – полиуретановый термопласт

ДФП-2 - 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол, 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-пропан, гидроксиэтилированный дифенилолпропан, ароматический диол

Sinapol BA2 – торговая марка гидроксиэтилированного дифенилолпропана

ДФП - 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенол, дифенилолпропан

Бисфенол А – торговая марка ДФП

БД – 1,4-бутандиол

ТМП - 1,1,1-триметилпропан

ФИЦ – фенилизоцианат

МДИ – 4,4'-дифенилметандиизоцианат

2,4-ТДИ - 2,4-толуилендиизоцианат

ИФДИ – изофорондиизоцианат

ДБДЛО – дибутилдилаурат олова

ТЭА - триэтиламин

ОБА - олигобутиленгликольадипинат

ОЭА – олигоэтиленгликольадипинат

ТПУ-ДФП-2 – ТПУ, полученный с использованием ДФП-2

ТПУ-БД – ТПУ, полученный с использованием БД

СКУ-ДФП-2 – литьевой ПУ на основе ОЭА, 2,4-ТДИ, ТМП и ДФП-2

СКУ-6 – торговая марка литьевого ПУ на основе ОЭА, 2,4-ТДИ, ТМП и БД

СКУ-ДФП - литьевой ПУ на основе ОЭА, 2,4-ТДИ, ТМП и ДФП

СКУ- Sinopol BA2 – литьевой ПУ на основе ОЭА, 2,4-ТДИ, ТМП и Sinopol BA2

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полиуретаны (ПУ) – важнейший вид высокомолекулярных соединений, мировое производство которых достигло ~22 млн. тонн. Объем Российского рынка ПУ незначителен и на сегодня составляет ~2,5% от емкости мирового. Одной из причин такого сильного отставания является отсутствие или дефицит исходного сырья отечественного производства, его узкий ассортимент, а также недостаток технологий, позволяющий получать материалы на основе ПУ высокого качества. Важной составляющей синтеза ПУ является удлинитель цепи, который, взаимодействуя с диизоцианатом, формирует жесткий блок полимера. Структура и размер последнего во многом определяют свойства конечного продукта. Наиболее распространенными удлинителями цепи являются алифатические диолы, диамины и гидроксиламины. В качестве альтернативы указанным соединениям предлагается гидроксиэтилированный дифенилолпропан - 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2). Использование ДФП-2 дает возможность ввести в жесткий блок ПУ парные ароматические фрагменты и гибкие простые эфирные связи, что позволяет надеяться на повышение термоустойчивости полимера, снижение степени его кристаллизации и улучшение способности к упругому восстановлению вследствие уменьшения фазового разделения. В этой связи разработка технологии получения ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи предлагаемого ароматического диола является актуальной задачей, имеющей научное и практическое значение.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных данных показывает, что ароматический диол ДФП-2 применяется преимущественно для синтеза ароматических полиэфиров. Известно его использование в синтезе сложных ароматических олигоэфирдиолов, предназначенных для получения термостойких ПУ. В зарубежной литературе встречаются публикации об использовании ДФП-2 в качестве удлинителя цепи ПУ.

Однако эта информация не систематизирована и носит в основном патентный характер. В этой связи вполне оправдана постановка специального исследования по синтезу и изучению свойств ПУ, жесткий блок которых сформирован с участием предлагаемого ароматического диола.

Целью работы является синтез ПУ с использованием в качестве удлинителя цепиДФП-2 и исследование их свойств.

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

- синтез ароматического диола –ДФП-2;
- изучение кинетических закономерностей реакции уретанобразования с участием ароматического диолаДФП-2 в сопоставлении с алифатическим диолом – 1,4 – бутандиолом (БД) и бисфенолом – дифенилолпропаном (ДФП);
- синтез сложноэфирных полиуретановых термопластов (ТПУ) конструкционного и клеевого назначения, а также литьевого монолитного ПУ с использованием в качестве удлинителя цепиДФП-2;
- исследование влияния способа синтеза, структуры диизоцианата, соотношения [диизоцианат]/[ДФП-2] на физико-химические и эксплуатационные свойства ТПУ;
- сопоставление свойств различных ПУ, полученных с использованиемДФП-2, с аналогами на основе БД и ДФП.

Научная новизна работы.

Определены кинетические параметры реакции изоцианата сДФП-2. Показано, что превращениеДФП-2 протекает медленнее, чем аналогичная реакция с участием БД, но быстрее в сравнении сДФП. Установлено, что в превращенияхДФП-2 оловоорганический катализатор проявляет большую активность по сравнению с аминным.

Выявлено, что жесткий блок сложноэфирных ПУ, сформированный ароматическим диизоцианатом иДФП-2, благодаря присутствию в структуре последнего ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и гибких $Sr-O-C$ связей, уменьшает степень фазового разделения полимера. В результате нарушается упорядоченность упаковки макромолекул, что позволяет

устранить кристаллизацию полимера и его склонность к накоплению остаточных деформаций.

Показано, что введение в структуру жесткого блока дополнительного количества ароматических ядер за счетДФП-2 приводит к росту стойкости полимера к воздействию повышенных температур.

Теоретическая значимость работы. Исследование вносит дополнение в существующие представления о влиянии структуры жесткого блока ПУ на его свойства. Установленные закономерности изменения свойств сложноэфирных ПУ в зависимости от структуры жесткого блока, образованного предлагаемым ароматическим диолом, создают предпосылки для создания новых материалов подобной природы с отсутствием склонности к кристаллизации, улучшенной способностью к упругому восстановлению и повышенной термоустойчивостью.

Практическая значимость работы. Разработаны технологии получения сложноэфирных низкомолекулярных ТПУ конструкционного и клеевого назначения, литьевого монолитного ПУ, которые по эксплуатационным свойствам превосходят промышленные аналоги. Предлагаемые ПУ могут быть использованы в обувной промышленности, автомобилестроении и машиностроении для изготовления изделий конструкционного назначения, а также склеивания элементов обуви. Разработанный ТПУ испытан на АО ХИМТРАСТ, г. Нижнекамск. Предприятие выразило заинтересованность в организации производства ароматического диола – гидроксиэтилированного дифенилолпропана на площадях АО ХИМТРАСТ и разработке на его основе различных полиуретановых материалов, включая ТПУ, лаки и герметики.

Методология и методы исследования. Научную основу методологии исследования составляет системный подход, предусматривающий поэтапное изучение: кинетики реакции уретанообразования, влияния технологических и рецептурных факторов на структуру и эксплуатационные свойства ПУ, полученных с использованием ароматического диола, и их сравнение с промышленными аналогами. Для подтверждения химической структуры ароматического диола использовались ИК-Фурье спектрометр (Nicolet iS10) и методы химического

анализа. Структурный анализ ПУ проводился с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser при широких углах рассеяния. Деформационно-прочностные свойства ПУ определялись в соответствии с ГОСТ на разрывной машине Testometric AT/CT. Термоустойчивость ПУ оценивалась методами термомеханического анализа (термомеханический анализатор NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion), термогравиметрического анализа (синхронный термоанализатор «STA 6000»/Perkin-Elmer), а также динамического механического анализа (термоанализатор DMA 242C/NETZSCH).

На защиту выносятся научно-обоснованный и экспериментально подтвержденный способ получения ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола – ДФП-2, внедрение которого в производство позволит получать ПУ с повышенной термоустойчивостью, низкой степенью кристаллизации и отсутствием пластической деформации.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждается воспроизводимостью экспериментов, выполненных в одних и тех же условиях, использованием взаимодополняющих современных методов физико-химического и физического анализов, отсутствием противоречий накопленным в науке знаниям. Достоверность результатов работы также подтверждается их обсуждением на конференциях и публикациями в рецензируемых журналах.

Апробация работы. Основные результаты научных исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: X Всероссийской конференции: «Каучук и резина – 2021: традиции и новации» (Москва, 2021); XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021); Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в науке и образовании: новый взгляд» (Нефтекамск, 2022); Международной научно-практической конференции «Научная территория: технологии и инновации» (Тюмень, 2022); Международной научно-практической конференции «Тенденции и инновации современной науки» (Астана, 2023); Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых

ученых с международным участием «XXX Юбилейные Каргинские чтения: Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024); IX Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Москва, 2024); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ на изобретение и 8 тезисов докладов.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» при финансовой поддержке государственной программы академического лидерства «Приоритет 2030».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 135 страницах, содержит 23 таблицы, 36 рисунков и состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованной литературы, включающего 205 источников и 1 приложения.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.06.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 2 и 6 области исследования.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач исследования, поиске научно-технической литературы и написании аналитического обзора, проведении кинетических исследований, синтезе ПУ и определении их свойств, обсуждении результатов эксперимента, подготовке публикаций.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры ТСК за своевременную помощь и полезные советы при выполнении работы.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Аналитическое обозрение мирового и российского рынка полиуретановых материалов и сырья для их производства [1, 2]

Полиуретан (ПУ) – гетероцепной полимер, который образуется в результате реакции олигоэфирполиолов с диизоцианатами или полимерными изоцианатами, в присутствии удлинителей цепи, катализаторов и добавок [3].

Рынок ПУ сегментирован по типу ПУ материалов, по отраслям применения и по географическому расположению регионов. По типу ПУ материалов рынок подразделяется на газонаполненные [4], монолитные, включая литьевые и термопластичные [5-7], лакокрасочные [8, 9] и клеевые композиции [10, 11], герметики [10, 12, 13] и др. По отраслям применения рынок ПУ классифицирован на мебельную, строительную, автомобильную, обувную, упаковочную промышленности, производителей электроники и бытовой техники и др. По географическому положению - на Азиатско-Тихоокеанский регион (АТР), Латинскую Америку и регионы NAFTA (США, Канада, Мексика), а также Европу, Ближний Восток и Африку (ЕМЕА).

В 2021 г. рынок ПУ был поделен следующим образом: 35% приходилось на эластичные пены, 30% – на жесткие пены, меньшую долю рынка занимали эластомеры (10%), покрытия (9%), термопластичный ПУ (8%), клеи (5%) и герметики (3%) [14]. Как видно, из всех типов ПУ материалов, на рынке лидируют газонаполненные ПУ. В 2023 году объем рынка ПУ составлял в стоимостном выражении 78 млрд долл. [15, 16], что в натуральном выражении составляет ~21,7 млн. т (пересчет согласно средней экспортной цене на ПУ, которая составляла в 2020 г. 3643 долл) [17].

По прогнозам аналитиков, к 2025 г. сегмент ППУ прибавит 6,5%, сегмент жестких пен вырастет на 6% [14]. Ожидается, что в 2024 году объем рынка ПУ достигнет 83,54 млрд. долл. [15], что в натуральном выражении составит ~22,9 млн. т [17].

По отраслям применения лидирующие позиции занимают строительная промышленность, производство мебели и автомобилей. Ожидается, что спрос на ПУ в указанных областях в течение прогнозируемого периода 2024-2029 гг. значительно вырастет [15].

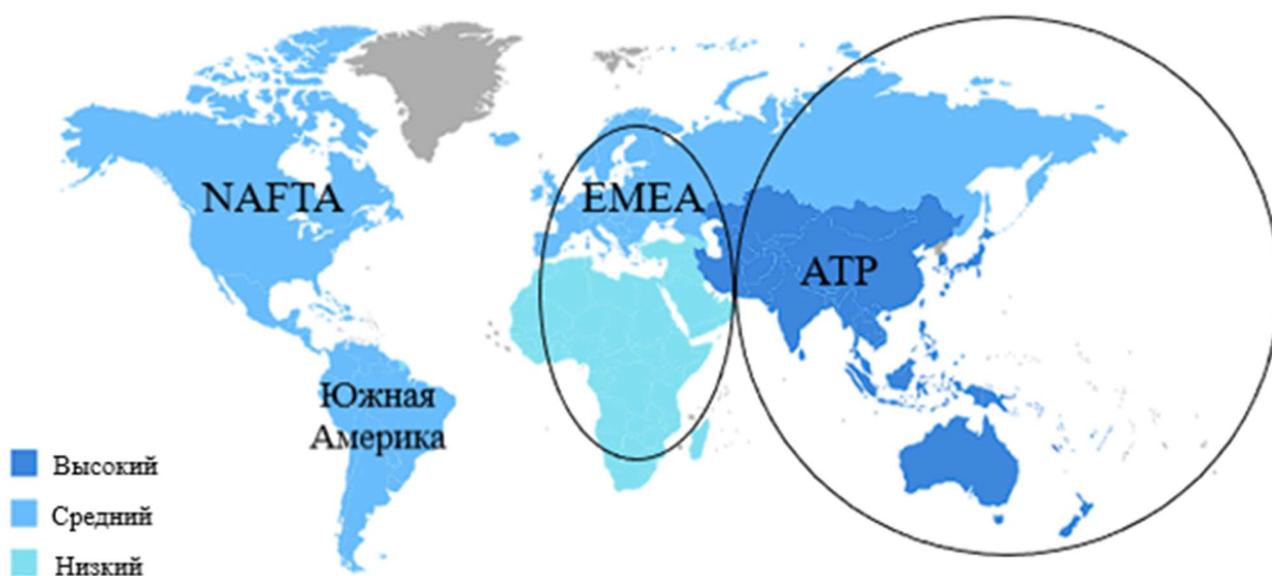


Рисунок 1.1 – Рынок ПУ. Темпы роста в зависимости от географического расположения регионов [15]

В 2023 году наибольшая доля рынка ПУ (43%) приходилась на Азиатско-Тихоокеанский регион (рисунок 1.1) Вторыми и третьими по величине были Страны ЕМЕА, занявшие чуть более трети рынка ПУ и страны NAFTA и Латинской Америки, занявшие около $\approx 20\%$ рынка ПУ [15, 18]. Это связано с ростом строительной деятельности и быстрой урбанизацией в Китае и Индии, а также с развитием в Азиатско-Тихоокеанском регионе таких отраслей конечного использования, как автомобилестроение, электроника и бытовая техника, упаковка, мебель и интерьер.

Отрасль ПУ консолидирована, но на ней наблюдается острая конкуренция между ведущими игроками, такими как Dow, BASF, Evermore Chemical Industry Co, Ltd, Akzo Nobel N.V., Kimteks, Foam Supplies, Inc. Specialty Products Inc. Era Polymers, Notedome Limited, Accella Roofing Solutions. Covestro AG, Huntsman International LLC, Wanhua [16].

Объем Российского рынка ПУ незначителен, по причине отсутствия собственного производства изоцианатов. Пятый пакет санкций запретил поставки в Россию многих химических реагентов. Замену удалось найти в странах Азиатско-Тихоокеанского региона. Производство продукции было восстановлено, однако зависимость от импорта остается ключевой проблемой сегмента. Сейчас российский рынок ПУ старается адаптироваться к изменениям конъюнктуры. Вслед за перестройкой производственных цепочек, логистики, требуется проведение работ по восстановлению выпуска продукции, поиска новых партнерств, технологий и рынков сбыта [19].

Отрасль МДИ представляет собой олигополию с общей мировой производственной мощностью МДИ около 10,4 млн тонн/год. Пятью крупнейшими производителями являются Wanhua Chemical (2,65 млн тонн), BASF (1,81 млн тонн), Covestro (1,77 млн тонн), Dow Chemical (1,36 млн тонн) и Huntsman (1,35 млн тонн) с высокой промышленной концентрацией. [20-22].

На российском рынке по реализации пилотного проекта по разработке технологии производства дифенилметандиизоцианата (МДИ) работает ПАО «СИБУР Холдинг» в партнёрстве с "Синтез ОКА" [23-26].

Вторым компонентом, используемым при синтезе ПУ являются различные олигоэфирполиолы (ОЭП). Их ассортимент главным образом, сводится к простым и сложным ОЭП. Наибольшее применение нашли простые ОЭП, на долю которых приходится 79% выпускаемых в мире [3].

По данным компании EXACTITUDE CONSULTANCY, в 2020 г. Мировой рынок ОЭП был оценен в 25.8 млрд. долл. [28]. Среди мировых производителей ОЭП известны такие компании как Huntsman International LLC, Repsol, Biesterfeld AG, DIC CORPORATION, Tosoh Corporation, Arkema, BASF SE, Dow, Cargill, Incorporated,

LANXESS, Shell plc, Mitsubishi Chemical Corporation, Vertellus, Wanhua, Stepan Company, Gulshan Polyols Ltd, Perstorp Holding AB (дочерняя компания PETRONAS Chemicals Group), Emery Oleochemicals LLC, Covestro AG, Coim Group и Shakun Industries и другие. [27-29]. В России простые ОЭП производят на ПАО «СИБУР Холдинг» (ПАО «НКНХ») (90% всего российского производства), «Синтез ОКА» (Дзержинск), «Химпром» (Кемерово). Производством сложных ОЭП занимаются следующие компании: ООО НВП «ВЛАДИПУР», ООО «Эко-термикс», ЗАО «Блокформ» и АО Химтраст. ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» для производства ОЭП использует ДМС-технологии [30-32]. При этом российских производственных мощностей для закрытия потребностей промышленности в ОЭП недостаточно. Дефицит покрывается за счет импорта.

Третьей составляющей синтеза ПУ являются удлинители цепи: короткоцепные диолы и диамины.

В России производство БД в настоящий момент отсутствует. Объем рынка БД в России в 2020 г. составил 1,32 млн. т. Основными производителями БД являются: XINJIANG GUOTAI XINHUA CHEMICAL CO LTD (Китай), INEOS SOLVENTS MARL GMBH (Германия), MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (Япония), INTERNATIONAL DIOL COMPANY (SIPCHEM) (Саудовская Аравия), LYONDELL CHEMIE NEDERLAND B.V. (Нидерланды) Наибольший объем импортируется в Россию из Китая. В 2022 г. его доля составила 74 % от натурального объема [33].

На рынке производителей аминных удлинителей цепи, в частности 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан торговой марки МОСА, Китай также доминирует, благодаря своей огромной производственной базе (Zhang Jia Gang Yaru Chemical Co., Suzhou Xiangyuan Special Fine Chemical Co., LTD и др.) [34]. Помимо ключевых игроков из Китая также присутствуют производители из других стран: Evonik Industries AG, BASF SE (Германия), Huntsman International LLC (США), KUMHO P&V CHEMICALS, INC (Корея), Acorrphen Coating Private Limited (Индия) [34]. В России производством аминных удлинителей цепи занимается НПО СУРЭЛ, ООО «НПК «СТЭП», Завод химических компонентов ЭКОТЕК и др [35-37].

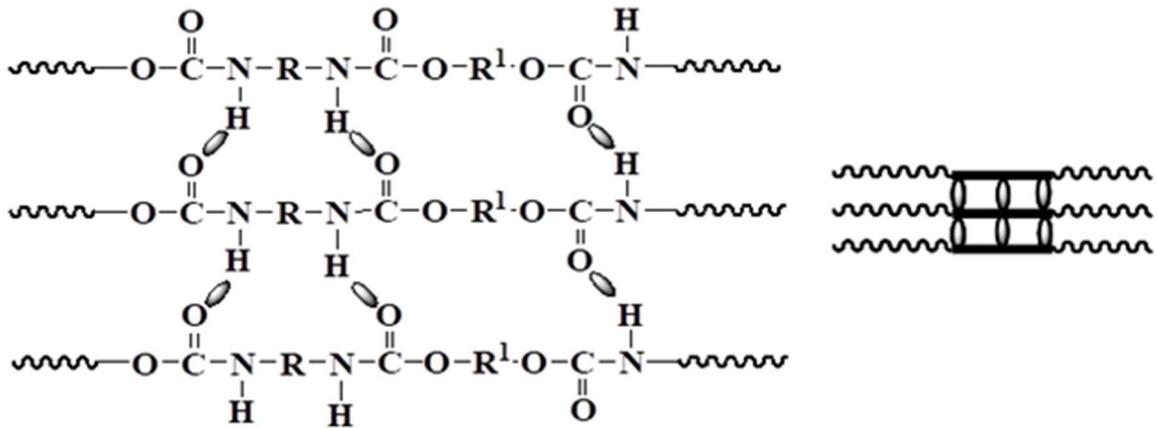
Таким образом, отсутствие в России производства изоцианатов, а также недостаточные объемы выпуска ОЭП и удлинителей цепи являются основной причиной отставания отечественного рынка ПУ.

1.2 Исходные соединения для синтеза полиуретанов и их влияние на свойства

ПУ - класс полимерных материалов, содержащих уретановую группу $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, образованную путем взаимодействия соединений, содержащих изоцианатные группы с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными [38].

Свойства ПУ материалов главным образом обуславливаются их полиблочным строением, возникающим в результате несовместимости легкоплавких и неполярных сегментов гибкого блока с высокоплавкими сегментами жесткого блока.

В основе гибких блоков лежат полиольные цепи ОЭП. Жесткий блок формируется при взаимодействии изоцианата с удлинителем цепи, что обеспечивает прочную водородную связь между уретановыми группами, которые образуют физически сшитые сети. Содержание и структура жесткого блока ПУ оказывает сильное влияние на прочность водородных связей, которые образуются между жесткими блоками (уретан-уретановая водородная связь) или между жестким и гибким блоками (уретан-эфирная водородная связь). В свою очередь, доля карбониллов уретановых групп, связанных водородом, участвующих в образовании водородной связи твердого сегмента, может быть использована в качестве меры разделения фаз [38-40].



Где  - гибкий блок
 - жесткий блок
 R - радикал МДИ
 R₁ - радикал удлинителя цепи
 - водородная связь

Рисунок 1.2 – Ассоциаты жестких и гибких блоков, связанные водородными связями

Области жестких блоков, связанные между собой водородными связями, выступают в роли узлов сшивания гибких блоков (рисунок 1.2). Как правило, сегменты жесткого блока являются неподвижными, в отличие от сегментов гибкого блока, которые могут свободно перемещаться.

Известно, что основные физико-механические и термические свойства ПУ зависят не только от химической природы гибкого и жесткого блоков, но и обусловлены характером взаимодействия гибких и жестких блоков. В частности, ковалентная связь между жестким и гибким блоками приводит к подавлению пластического течения внутри полимерных цепей, тем самым обеспечивая эластомерную упругость. Также на подвижность цепей ПУ сильно влияет степень межфазового разделения. Чем она меньше, тем выше взаимопроникновение фаз гибкого и жесткого блоков. В этом случае, жесткие блоки ограничивают подвижность гибких блоков, в свою очередь, гибкие блоки нарушают структурную упорядоченность областей жестких блоков. Данная особенность обеспечивает ПУ материалам высокую прочность на растяжение и сопротивление разрыву [38-40].

Ниже рассмотрено влияние природы жесткого блока, образованного изоцианатом и удлинителем цепи, а также природы гибкого блока, образованного ОЭП на свойства ПУ материалов.

1.2.1 Изоцианаты. Реакции изоцианатов.

Изоцианаты являются высокореактивными химическими веществами, отвечающими за формирование жестких блоков ПУ. Природа используемого изоцианата и условия проведения синтеза ПУ, определяют скорость реакции уретанообразования, прочностные показатели, световую и радиационную стойкость, а также жесткость ПУ [41].

В процессе формирования ПУ материалов возможно протекание целого ряда химических реакций с участием изоцианата (рисунок 1.3) [42-47].

Согласно схеме, реакции можно разделить на два основных класса:

1. Реакции изоцианатов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода с получением продуктов присоединения;
2. Полимеризация изоцианатов, т.е. собственные реакции присоединения.
3. К первому классу относятся реакции с гидроксильными соединениями с образованием уретанов (а), с аминами с получением мочевины (б). Первичные и вторичные спирты легко реагируют с изоцианатом при температуре 50-100 °С и не требуют введения катализатора; третичные спирты и фенолы реагируют более медленно. Первичные и вторичные алифатические амины и первичные ароматические амины быстро реагируют с изоцианатом уже при температуре 0-25 °С с образованием мочевиновых групп. Точно так же, вода реагирует с диизоцианатом с образованием изначально неустойчивой карбаминовой кислоты, которая разлагается с образованием углекислого газа и амина (с). Амин является нуклеофильным реагентом и далее вступает в реакцию с изоцианатом, превращаясь в мочевины (d). Амин является нуклеофильным реагентом и далее вступает в

реакцию с изоцианатом, превращаясь в мочевины (d). Доступность неподеленной пары электронов атома азота мочевиной группы делает их нуклеофильными центрами, которые в результате реакции с изоцианатом образуют биурет (e). Подобным образом, изоцианаты вступают в реакцию с уретанами превращаясь в аллофанаты (f). Протекание реакций, ведущих к образованию аллофанатов и биуретов, сильно зависит от температуры, влажности и типа используемого изоцианата. Изоцианат может вступать в реакцию с карбоновыми кислотами с превращением в смешанные ангидриды, которые разрушаются образованием замещенных амидов (i).

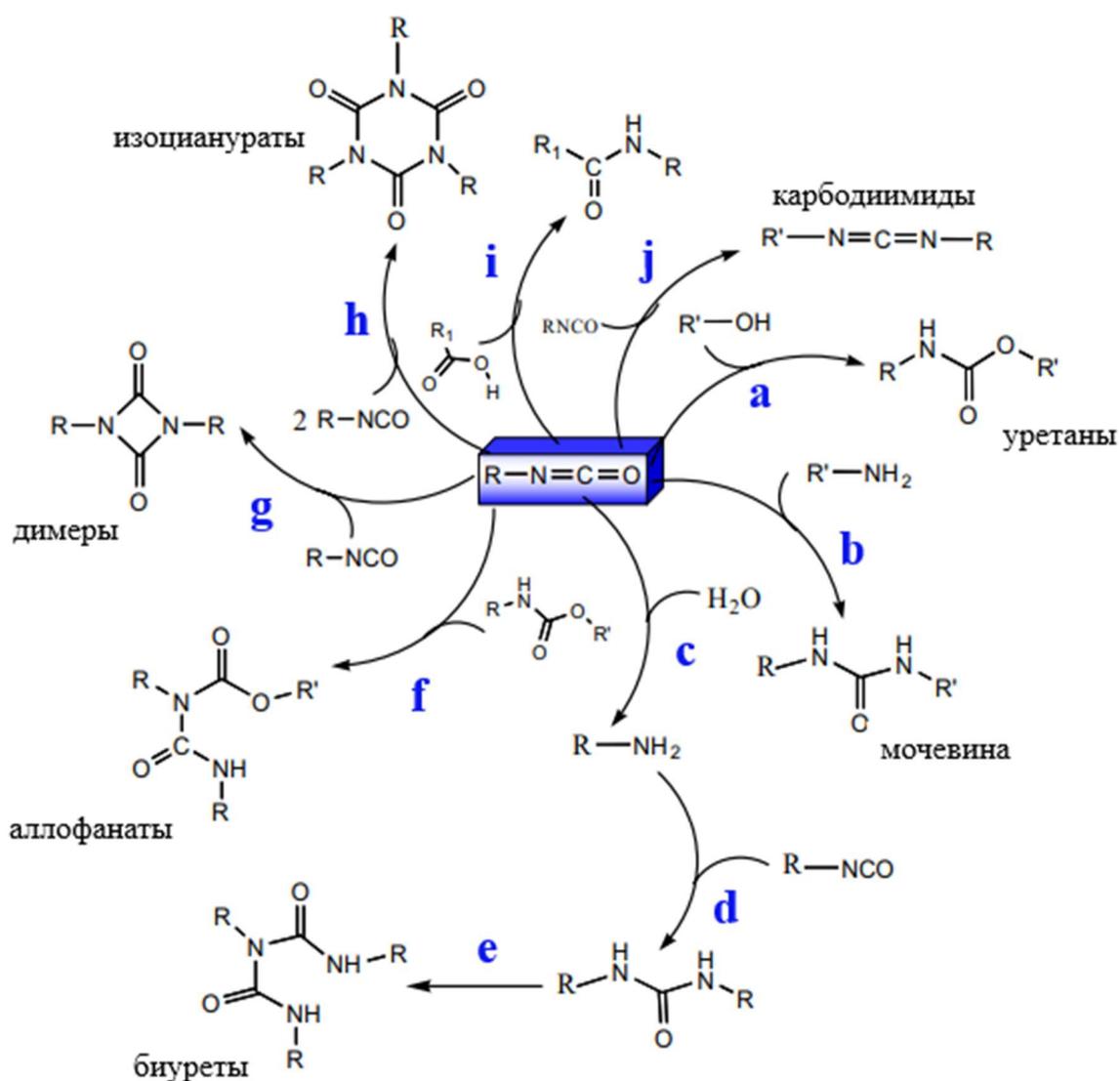


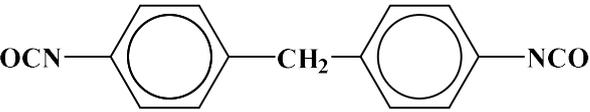
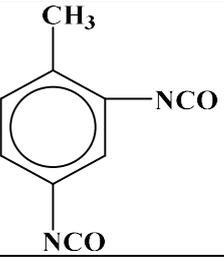
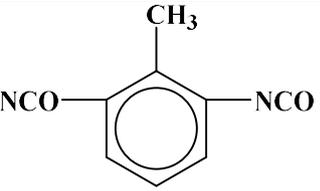
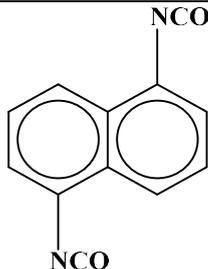
Рисунок 1.3 - Реакции изоцианатов, протекающие при формировании ПУ материалов [44]

Различные вторичные реакции (d, e, f) показанные на рисунке 1.3, протекают с меньшей скоростью, чем первичные (a, b, c, i).

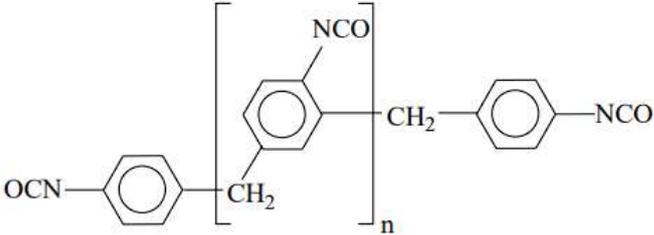
Ко второму классу относятся реакции самоконденсации изоцианата: образование уретдиона (димер-, g), изоцианурата (тример-, h) или карбодиимида (j). Формирование карбодиимидов, как правило, не считается реакцией полимеризацией, но она может быть классифицирована как полимеризации между изоцианатными молекулами с отщеплением CO_2 . Это связано с разложением изоцианатов, происходящем при высоких температурах.

Для получения ПУ используют изоцианаты и полиизоцианаты с числом функциональных групп не менее двух. К ним относятся алифатические и ароматические изоцианаты, структура которых представлена в таблице 1.1.

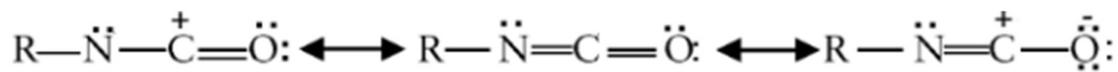
Таблица 1.1 - Изоцианаты, используемые при синтезе ПУ [48-51]

Структурная формула	Наименование
1	2
Ароматические изоцианаты	
	4,4'-дифенилметандиизоцианат (4,4'-МДИ)
	2,4-толуилендиизоцианат(2,4-ТДИ)
	2,6-толуилендиизоцианат (2,6-ТДИ)
	1,5-нафталиндиизоцианат (НДИ)

Продолжение таблицы 1.1

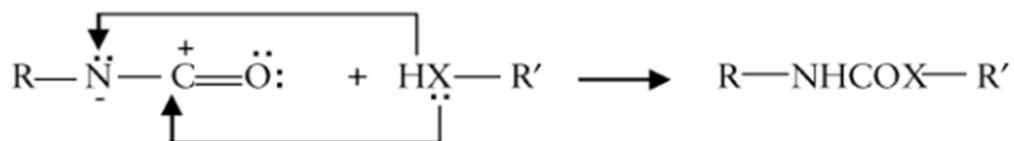
1	2
	3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-диизоцианат
Алифатические и циклоалифатические изоцианаты	
	1,6 – гексаметилендиизоцианат (ГМДИ)
	4,4'– метилендициклогексизоцианат
	3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексил изоцианат; изофорондиизоцианат (ИФДИ)
Полимерные изоцианаты	
 <p>The diagram shows the chemical structure of a polyisocyanate (PIIC). It consists of a repeating unit in brackets with a subscript 'n'. The repeating unit is a 1,4-phenylene ring with an NCO group at the 3-position and a CH₂ group at the 1-position. This CH₂ group is connected to another phenylene ring with an NCO group at the 4-position. The entire structure is shown as a chain of these units.</p>	Полимерный МДИ (ПИЦ) n = 0÷2

При использовании изоцианатов необходимо учитывать высокую реакционную способность группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, которая, обусловлена двумя кумулированными двойными связями. Электронное строение изоцианатной группы может быть представлена резонансными структурами:



В ряду $\text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C}$ электронная плотность снижается, следовательно, атом углерода имеет положительный заряд, атом кислорода - отрицательный, а атом азота - промежуточный отрицательный заряд. Реакция изоцианатов с

водородактивными соединениями (HX-R: HO-R, NH₂-R) фактически является присоединением по связи C=N:



В зависимости от расположения группы -NCO в цепи (первичная группа, вторичная группа), от возможных стерических препятствий и, от так называемого эффекта замещения, который часто имеет место в некоторых диизоцианатах, могут наблюдаться значительные различия в реакционной способности. В целом, ароматические изоцианаты более реакционноспособны, чем алифатические и циклоалифатические изоцианаты из-за делокализации отрицательного заряда [3].

Наиболее широкое применение в синтезе ПУ среди ароматических изоцианатов МДИ, ТДИ. Они более реакционноспособны по сравнению с другими изоцианатами. Чистый МДИ, также известен как мономерный, представляет собой преимущественно мономер 4,4'-МДИ с очень небольшим процентом изомеров 2,4'-МДИ и 2,2'-МДИ. Он является менее опасным для здоровья человека, однако МДИ является аллергеном и, как и другие ароматические изоцианаты, светочувствителен. Полимерный МДИ (ПИЦ) представляет собой жидкую сложную смесь изомеров МДИ и его олигомерных производных с большим числом ароматических колец. Состав ПИЦ изменяется, но при этом содержание мономерного МДИ всегда не менее 50%, 25 % триизоцианатов, а остальное — это олигомерные изоцианаты с большей ММ. ПИЦ обладают более низкой функциональностью и вязкостью [51, 52].

ТДИ, в сравнении с МДИ, более токсичен, характеризуется острым едким запахом и имеет желтую окраску, что сокращает области его применения. Чаще всего ТДИ встречается в виде смеси 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 80:20 и 65:35, чистый изомер 2,6-ТДИ синтезируется только для использования в качестве лабораторного химического вещества. ПУ, содержащие ароматические изоцианаты, образуют материалы с высокой твердостью, износостойкостью, влагостойкостью и химической стойкостью. Такие ПУ обладают хорошей

адгезией, но по светостойкости и декоративным свойствам они уступают покрытиям на основе алифатических изоцианатов. [48, 53-60].

Среди циклоалифатических и алифатических изоцианатов наиболее часто используют ИФДИ и ГМДИ. Они находят применение в покрытиях и других областях, где необходимо добиться прозрачности и стойкости цвета ПУ. ПУ на их основе обладают высокой светостойкостью и длительной атмосферостойкостью в различных климатических условиях и долговременные декоративные свойства, однако они медленнее отверждаются и требуют введения катализаторов. ПУ на основе циклоалифатических и алифатических изоцианатов существенно уступают по прочности ПУ, синтезированным с использованием ароматических изоцианатов, в тоже время, они менее подвержены термоокислительной деструкции, чем аналогичные материалы на основе ТДИ и МДИ [61-66].

1.2.2 Олигоэфирполиолы.

ОЭП способствуют формированию гибкого блока ПУ. Они представляют собой линейные или разветвленные олигомеры, содержащие две и более гидроксильных группы в структуре (рисунок 1.4). Более широкое применение нашли двифункциональные ОЭП [3].

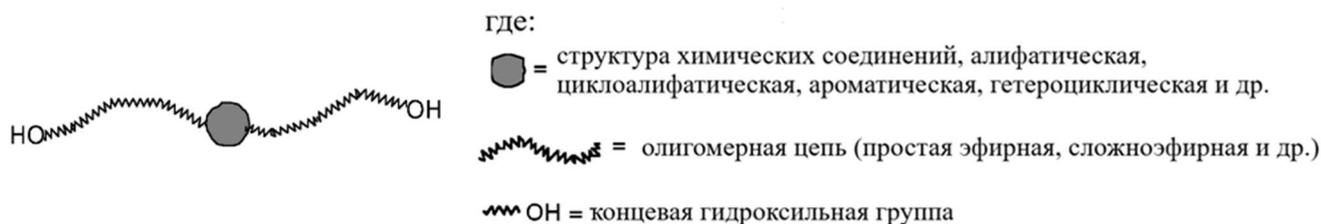


Рисунок 1.4 - Общая структурная формула двифункциональных ОЭП [3]

Реакция присоединения диизоцианата к полиолу является экзотермической реакцией, на которую влияет структура обоих реагентов. Наиболее

реакционноспособными являются алифатические полиолы с первичными гидроксильными концевыми группами. Они реагируют с диизоцианатами примерно в десять раз быстрее, чем аналогичные полиолы со вторичными гидроксильными группами.

Различают простые и сложные ОЭП, отличающиеся большим разнообразием структуры и свойств, что обусловлено широким спектром исходных соединений, применяемых для их синтеза. Поэтому ПУ на основе ОЭП различной природы, помимо уретановых групп, могут содержать простые и/или сложные эфирные связи, метиленовые цепочки, фенильные кольца, гетероциклы и другие функциональные группы (таблица 1.2).

Тип ОЭП, используемого для производства ПУ, сильно влияет на степень разделения фаз. Как правило, сложные ОЭП являются более сильными акцепторами водородных связей, чем простые. Это можно объяснить повышенной полярностью сложноэфирной карбонильной группы, которая приводит к более прочной водородной связи между уретановой связью жесткого блока и сложноэфирной связью гибкого блока. Способность сложноэфирных групп к образованию водородных связей с уретановой группой, способствует более низкой степени межфазного разделения. Такие ПУ содержат больше микрокристаллических областей, что обеспечивает высокую механическую прочность, высокую энергию сцепления, но низкую эластичность [43].

При использовании простого ОЭП, большая часть NH-групп связаны с карбонилами уретановых групп жестких блоков (водородная связь уретан-уретан), а остальная часть - с атомом кислорода эфирной группы гибких блоков (водородная связь уретан-гибкий блок). При этом, такие ПУ будут обладать высокой подвижностью цепей, а значит, введение в структуру гибкого блока простых эфирных связей, обеспечивает высокую эластичность, относительное удлинение при разрыве и устойчивость к гидролизу полученных материалов [43, 67].

Таблица 1.2 - Олигоэфирполиолы, применяемые при синтезе ПУ [66-87].

Химическая формула	Название
Простые ОЭП	
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Олигоэтиленгликоль (ОЭГ)
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{H}$	Олигопропиленгликоль (ОПГ)
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Олиготетраметиленгликоль (ОТМГ)
$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_n-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Олигодиметилсилоксандиол и его этоксипропилированные производные (ОДСД)
Сложные ОЭП	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\right]_n\text{OH}$	Олигоэтиленгликольадипинат (ОЭА)
	Олигобутиленгликольадипинат (ОБА)
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\right]_n\text{OH}$	Олиготетраметиленгликольадипинат (ОТМГА)
$\text{HO}-\left[(\text{CH}_2)_5\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\right]_n(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	Олиго(ε-капролактон) диол (ОКД)
$\text{HO}-\left[(\text{CH}_2)_6\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\right]_n(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	Олигогексаметиленкарбонатдиол (ОГМКД)
	Олигодиетиленгликольфталатдиол (ОЭФД)

Можно заключить, что явления фазового разделения в ПУ, полученных с использованием в синтезе простых ОЭП выражены более явно, чем при использовании сложных ОЭП.

Высокомолекулярные ОЭП (ММ в диапазоне от 2000 до 10 000) в основном используются для синтеза эластичных ПУ, тогда как низкомолекулярные ОЭП (ММ в диапазоне от 150 до 1000) используются для получения жестких ПУ. Меняя структуру ОЭП, можно также направленно регулировать эксплуатационные характеристики получаемых ПУ материалов, в основном, это деформационно-прочностные и термические свойства [55, 66].

Типичными примерами простых ОЭП являются ОЭГ, ОПГ и ОТМГ. При использовании последнего, можно получить стойкие к гидролизу ПУ эластомеры. Типичными примерами сложных полиэфиров являются адипинаты и алифатические поликарбонаты [68-70]. Также было обнаружено, что присутствие боковых метильных групп в простых ОЭП снижает степень межфазного разделения и нарушает кристаллизацию гибкого блока ПУ, что приводит к снижению механических свойств. Примером служат ОЭП, синтезированные из алифатических ОЭП и 2-метилглутаровой кислоты [55].

Сложные ОЭП на основе адипиновой кислоты широко используются в производстве ПУ. Наибольшее распространение получили ОЭА и ОБА. ПУ на их основе обладают наилучшим сочетанием деформационно-прочностных характеристик [72].

Среди алифатических олигокарбонатдиолов наиболее известен ОГМКД. Такие ПУ демонстрируют более высокую степень фазового смешения и механические характеристики по сравнению с ПУ на основе простых ОЭП [73].

Понгкитвитун С., Эрнандес, Р. и др. исследовали влияние природы гибкого блока на механические характеристики ПУ при повышенных температурах и для установления минимальных температур переработки, путем определения температуры текучести (T_T) [74]. Жесткий блок во всех случаях составляли МДИ и БД. Было показано, что T_T для ПУ, где в качестве ОЭП использовали ОТМГ была \approx на 10 °С ниже по сравнению с силоксановыми ОЭП (170 °С и 180 °С соответственно). В то же время у ПУ, гибкий блок которых был сформирован ОГМКД T_T была значительно ниже (140 °С), что доказывает значительно большую

растворимость данного ОЭП в жестком блоке ПУ (взаимопроникновения гибкого и жесткого блока) [74-76].

Помимо вышеуказанных, среди сложных ОЭП в синтезе ПУ нашел свое применение ОЭП на основе фталевого ангидрида и диэтиленгликоля - ОЭФД. Он в основном используется для изготовления изоциануратных пен и клеевых ПУ композиций. Изделия на его основе обладают высокой твердостью и хрупкостью, поэтому целесообразно использовать его в эквимолекулярной смеси с ОЭП на основе адипиновой кислоты. При этом получают эластичные ПУ с высокой твердостью [77,78].

Джунгми Кан, Габор Эрдои, Джозеф П. Кеннеди и др. исследовали ПУ, где в качестве ОЭП применяли олигоизобутилендиолы. Полученные материалы обладали гидролитической и окислительной стабильностью. Однако сложность синтеза при использовании вышеуказанных ОЭП и связанные с этим высокие затраты существенно ограничивают их применение. [79].

Группа сложных ОЭП, называемых специальными, необходима для производства герметиков, эластомеров и клеев, которым требуются превосходные качества, устойчивость к химическим факторам и факторам окружающей среды. Это такие ОЭП как олигобутадиендиолы и олигокапролактондиолы.

Использование олигобутадиендиолов в синтезе позволяет получить ПУ, обладающие высокой эластичностью в условиях пониженных температур, с высокой стойкостью к действиям растворителей. Тем не менее, ПУ, полученные с использованием данного ОЭП, по механическим характеристикам уступают другим ПУ [80].

Олигокапролактондиолы начали набирать популярность в качестве ОЭП для производства ПУ, в основном это ОКД. ПУ на их основе обладают такими же свойствами, что и сложные ОЭП, но их главное отличие - биоразлагаемость. Они характеризуются высокой прочностью, повышенной стойкостью к циклическим деформационным нагрузкам в сочетании со стойкостью к действию низких температур. Такие ПУ чаще всего применяются для изготовления гидравлических и пневматических уплотнений [81-84].

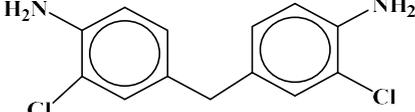
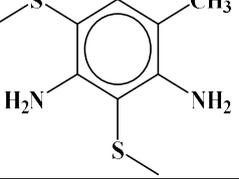
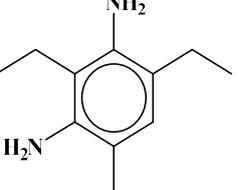
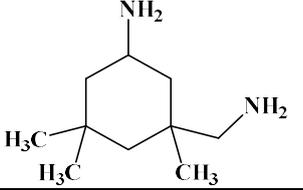
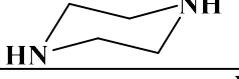
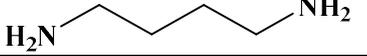
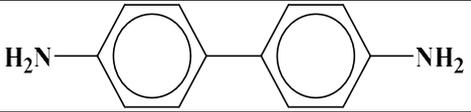
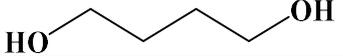
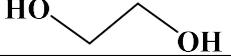
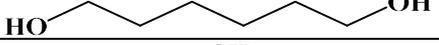
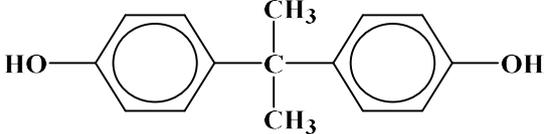
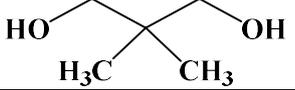
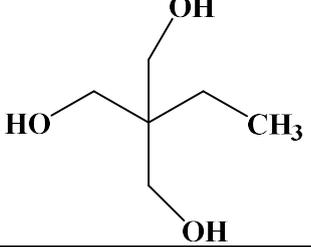
Также в научных статьях и патентах упоминаются ОЭП, полученные из натуральных и возобновляемых источников, таких как растительные масла (касторовое, соевое, подсолнечное). Этими возобновляемыми материалами также могут быть жирные и димерные жирные кислоты. В основном такие ОЭП используются для производства эластомеров. По эксплуатационным, деформационно-прочностным и температурным характеристикам ПУ на их основе не сильно отличаются от ПУ, синтезированных с использованием широко применяемых ОЭП [83-91].

1.3 Удлинитель цепи

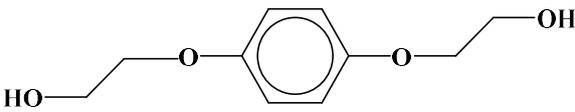
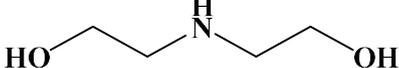
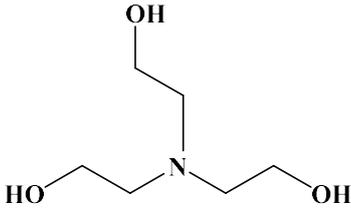
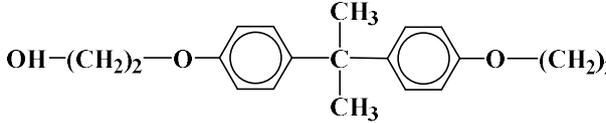
Удлинители цепи играют важную роль в полимерной морфологии ПУ. От их природы зависит молекулярная масса, густота вулканизационной сетки и строение поперечных химических связей ПУ, гибкость уретановых звеньев полимерной цепи и возможность образования доменных структур. Правильный выбор удлинителя цепи может повлиять на химическую стойкость, тепло и звукоизоляционные свойства ПУ. Очевидно, что в последнее время множественные исследования направлены на их изучение.

Эти соединения как правило представляют собой аминные и гидроксильные соединения с низкой молекулярной массой (таблица 1.3). Выбор конкретного удлинителя цепи зависит от требований, предъявляемых к конечным свойствам получаемого ПУ и от условий проведения реакции. Так, при использовании гликолей, содержащих ароматические звенья, получают звенья более жесткие, чем при использовании алифатических гликолей. Еще более жесткая структура получается при использовании в качестве удлинителей цепи ароматических диаминов. Число поперечных связей можно изменять, используя в качестве удлинителей цепи компоненты с двумя или тремя реакционноспособными группами [92-95].

Таблица 1.3- Наиболее распространенные удлинители цепи [80,98-114].

Структурная формула	Наименование
1	2
Аминные удлинители цепи	
	3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (МОКА)
	Диметилсульфиттолуилендиамин (ДМТД)
	Диэтилтолуолдиамин (ДЭТД)
	Изофорондиамин (ИФДИ) (3-аминометил-3,5,5- триметилциклогексиламин)
	Пиперазин (ПП)
	1,4-бутандиамин (БДА)
	4,4'-диаминобифенил
Диольные удлинители цепи	
	1,4 – Бутандиол (БД)
	Этиленгликоль (ЭГ)
	Гександиол (ГД)
	Бисфенол А (ДФП)
	Неопентилгликоль (НПГ)
	Триметилолпропан (ТМП)

Продолжение таблицы 1.3

1	2
	Бис (гидроксиэтиловый эфир) гидрохинона
	Диэтаноламин (ДЭА)
	Триэтаноламин (ТЭА)
	2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2)

1.3.1 Аминные удлинители цепи

Наибольшее распространение среди аминных удлинителей цепи получили диамины или гидроксиламины [47, 96-100].

В случае применения в качестве удлинителя цепи диаминов, последние, взаимодействуя с изоцианатными группами, приводят к удлинению олигомерной цепи. Избыток изоцианатных групп, не вошедших в реакцию, при повышении температуры до 100 – 120°C, присоединяется к ранее образовавшимся мочевиным связям, образуя при этом биуретовые связи, которые также являются узлами сшивки. При этом, при дальнейшем повышении температуры до 120–140 °С увеличивается реакционная способность изоцианатов с атомами водорода уретановых групп, содержащихся в форполимере. В результате этого взаимодействия, в структуре ПУ могут содержаться не только биуретовые, но и некоторое количество аллофанатных связей, также являющихся узлами сшивки (рисунок 1.5) [101].

Аминные удлинители цепи приводят к образованию мочевиновых связей (рисунок 1.5):

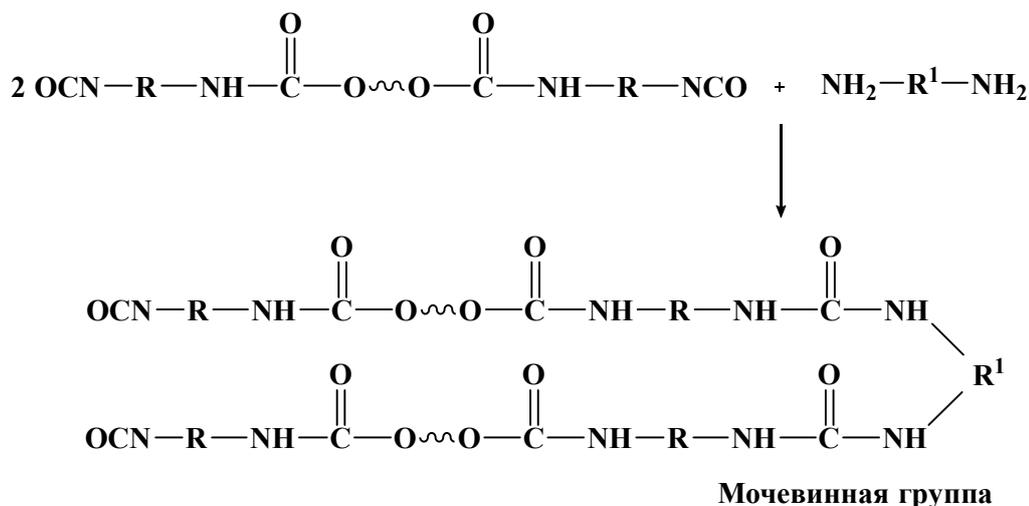


Рисунок 1.5 - Классическая схема синтеза ПУ при использовании аминного удлинителя цепи [101].

При проведении синтеза нужно иметь в виду, что количество вводимого диаминного удлинителя изменяет кинетику реакции и влияет на жизнеспособность реакционной смеси. В результате, один и тот же изоцианат служит как для построения цепей, так и для их сшивания, что определяет, в частности, почти одинаковые размеры ячеек сетки. В этом заключается, очевидно, одна из причин высокой прочности и малой истираемости ПУ [102].

Кроме того, использование диаминных удлинителей цепи в синтезе ПУ позволяет получать полимеры со свойствами, превосходящими свойства полимеров, полученных с использованием диольных удлинителей цепей. Это связано с тем, что ПУ на основе диаминов содержат большое количество мочевиновых групп, которые имеют более высокую плотность водородных связей в сравнении с уретановой группой. Указанное приводит к повышению твердости и способствует более полному фазовому разделению по сравнению с уретановой связью, а также к более высокой температуре стеклования и более высокой термической стабильности [103]. Однако по той же причине ПУ, синтезированные с применением диаминных удлинителей цепи, как правило, менее растворимы в обычных растворителях. Более того, из-за делокализации электронов

ароматические удлинители цепи обладают меньшей реакционной способностью, чем алифатические удлинители цепи, которые могут быть эффективны в реакциях, требующих строгого контроля над процессом. Использование ароматических диаминных удлинителей цепей повышают температуру разложения и прочность на растяжение ПУ [104, 105]. Более высокая термическая стабильность мочевиной группы по сравнению с уретановой, обусловлена более высокой способностью первой к образованию водородных связей (Н-связей). Н-связи уретановой группы диссоциируют во время плавления при температуре около 120°C, тогда как разложение Н-связи мочевиной группы происходит значительно выше 200°C [36, 74, 80, 105].

Результаты исследований, проводимых Раша А, Аззам А., Сахар К. и др. также доказывают, что при использовании гетероциклических и ароматических диаминных удлинителей цепи можно получать ПУ с лучшей термической стабильностью и механическими свойствами в сравнении с алифатическими диольными удлинителями цепи [106].

Котинью Ф.М и Делпех М.С. исследовали влияние гидразина и этилендиамина в качестве удлинителей цепи на термические свойства ПУ. Результаты показали, что гидразин в большей степени улучшает термическую стабильность ПУ. Это связано с тем, что жесткий блок, образованный гидразином более полярен, чем жесткий блок, образованный этилендиаминном [107].

Ван Лианг Чангшун Руан и др. занимались исследованием влияния различных удлинителей цепи на свойства ПУ. Ими были синтезированы три типа ПУ на основе сложного ОЭП, гексаметилендиизоцианата, и трех удлинителей цепи: пеперазина (ПП), 1,4-бутандиола (БД) и 1,4-бутандиамина (БДА). ПУ-БДА содержал мочевиновую связь, ПУ-ПП помимо вторичной мочевиной связи имел пиперазиновое кольцо, а ПУ-БД обладал только уретановой связью. Термическую деструкцию всех трех ПУ исследовали с помощью ТГА и энергии активации, которую оценивали методом OFW. Результаты показали, что порядок термостабильности трех видов ПУ был следующим: ПУ-БД > ПУ-ПП > ПУ- БДА,

что можно объяснить термостабильностью различных видов химических связей [108].

Классическими ароматическими диаминными удлинителями цепи являются 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (МОКА), диэтилтолуолдиамин (ДЕТДА) и диметилсульфиттолуилендиамин (ДМТДА).

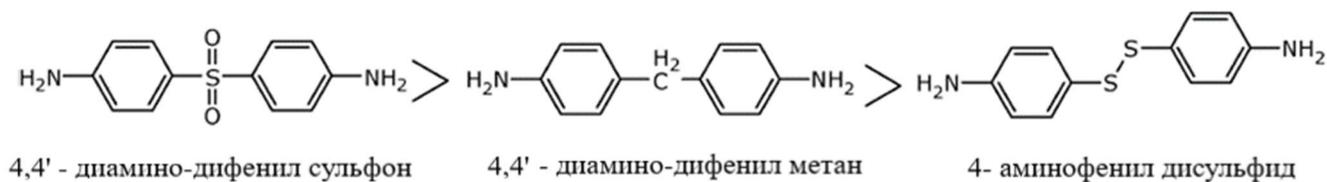
В промышленности наиболее часто используется 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, выпускаемый под торговыми марками МОКА, Диамет Х, Куралон М, Ричкур и т.д. ПУ на основе МОКА образуют прочные водородные связи и содержат большое количество мочевиновых групп. Существенным его недостатком является то, что он обладает сильно выраженными токсичными и канцерогенными свойствами [109].

Для получения ПУ со стойкостью к атмосферным воздействиям и обеспечением стабильности оптической прозрачности используют изофорондиамин (3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин). Это циклоалифатический диамин на основе изофорона, с особой структурой, благодаря многоступенчатому алкил-замещенному циклогексановому кольцу, аминогруппам с разной реакционной способностью и цис-транс конфигурацией, способен участвовать в реакциях удлинения ПУ цепи. Его использование позволяет синтезировать ПУ с отличной высокой жесткостью, высоким модулем упругости и разрывной прочностью [110].

ДЕТДА и ДМТДА представляют собой стерически затрудненные ароматические диамины, что делает их менее реактивным, чем толуолдиамин (ТДА). Основное их преимущество — это низкая токсичность. Применение ДЕТДА и ДМТДА позволяет повысить прочность и устойчивость к гидролизу, а также термостойкость ПУ. По сравнению с ДМТДА, ДЕТДА не имеет неприятного запаха серы, а отвержденный материал более твердый и обладает лучшими физическими свойствами. Высокая скорость реакции между ДЕТДА, ДМТДА и изоцианатами, способствует быстрому отверждению покрытий, не содержащих растворителей. ДЕТДА действует несколько быстрее (ДМТДА) и в ≈ 30 раз быстрее МОКА. Жидкие диаминные удлинители цепи обладают долгой

жизнеспособностью, поэтому пригодны для использования в синтезе литьевых ПУ и изготовлении защитно-декоративных покрытий [111, 112].

Чаттопадхья Д.К. проводил сравнение термической стабильности ПУ на основе различных ароматических диаминов в качестве удлинителей цепи. Исследования показали, что термостойкость снижается в ряду:



Самая низкая стабильность ПУ, синтезированного в присутствии 4-аминофенил дисульфида обусловлена присутствием слабых S-S связей. С другой стороны, присутствие сильно резонансных арилсульфоновых групп в ПУ, синтезированном с применением 4,4' -диамино-дифенил сульфона ведет к образованию сильной и термически стабильной связи C-S^{VI}. Следует добавить, что данный ПУ имеет структуру с большим фазовым разделением и, следовательно, более высокой термостабильностью [113].

Мартин ван дер Шуур, Барт Нордовер и др. [114], а позже их работа была продолжена Чен Хсин и Янг Ши [115], занимались исследованием ПУ, где в качестве удлинителя цепи применяли полигексаметилентерефталамид (6Т6) вместо гексаметилендиамина (ГМДА). За счет введения 6Т6 в качестве удлинителя цепи вместо ГМДА скорость кристаллизации значительно повышается и, следовательно, значительно сокращается время обработки (время затвердевания) ПУ, твердость становится заметно выше. ПУ-6Т6 имеет более высокую степень разделения фаз и более однородную кристаллическую морфологию. Использование диамино-диамидного наполнителя (6Т6) в ПУ повышает модуль упругости и эластичные свойства.

Амидные группы более термически стабильны, чем уретановые группы, а также реакции обмена амидами при высокотемпературной полимеризации расплава практически не протекают. Замена некоторых уретановых групп в ПУ

амидными группами снижает содержание уретана и тем самым может повысить термическую стабильность [114,115].

Фахар, А., Садеги, М., Динари, М. и др. синтезировали удлинители цепи с различной длиной боковых цепей. Для этого была проведена двухстадийная реакция между цианурхлоридом (СС) и гексиламином, додециламином и октадециламином. На первом этапе один из атомов хлора триазинового кольца СС был замещен линейной аминогруппой (три разных амина разной длины), а на втором этапе два других атома хлора триазинового кольца были замещены путем взаимодействия с гидразином. Далее было исследовано влияние этих групп на газоразделение и механические свойства ПУ. Алифатические боковые цепи несовместимы с основной цепью жесткого блока, но они обладают большим сродством к гибкому блоку. Это приводит к миграции боковых цепей на поверхность жесткого блока. Таким образом, включение более длинных боковых цепей в жесткий блок, привело к экранированию его основной цепи и уменьшению доступности NH-групп для эфирных звеньев полиола, более упорядоченному расположению основных цепей жесткого блока, а также к повышенной подвижности цепей, которая способствует газопроницаемости, но снижает механические свойства [116].

1.3.2 Диольные удлинители цепи

При использовании в синтезе ПУ диольных удлинителей цепей образуются уретановые связи (рис. 1.6).

Диольные удлинители цепи менее канцерогенны и токсичны, обеспечивают меньшую опасность воздействия, по сравнению с МОКА. Проведенные исследования показали, что для получения ПУ диольные удлинители цепи являются более технологичными, по сравнению с диаминами, в виду более низкой реакционной способности. Их использование создает больше

возможностей для получения как блочных, так и композиционных градиентных полимерных материалов, а также полученные ПУ существенно более эластичны. Наиболее распространенными среди диольных удлинителей цепи, различающиеся по структуре, являются: 1,4-бутандиол (БД), этиленгликоль (ЭГ), бисфенол-А (БФА), различные виды гликолей: тиогликоль, неопентилгликоль (НПГ) [117-129].

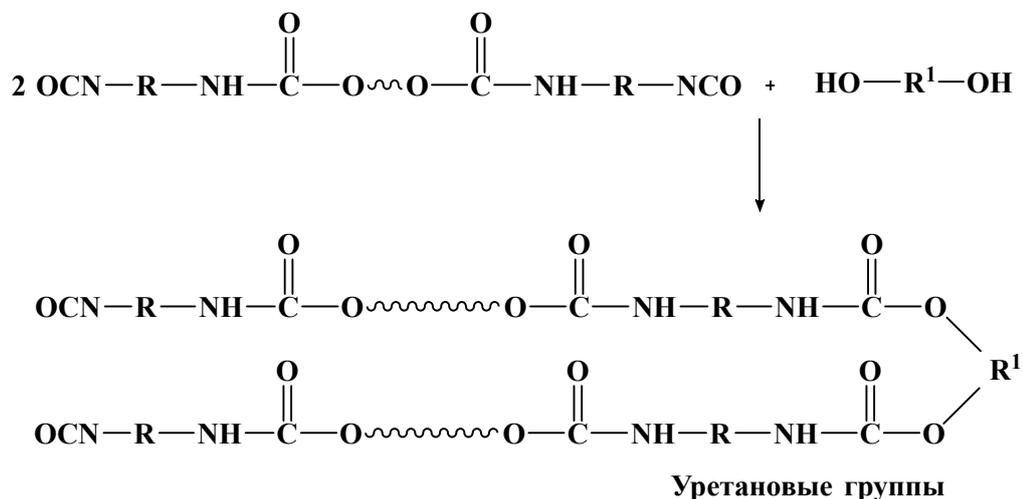
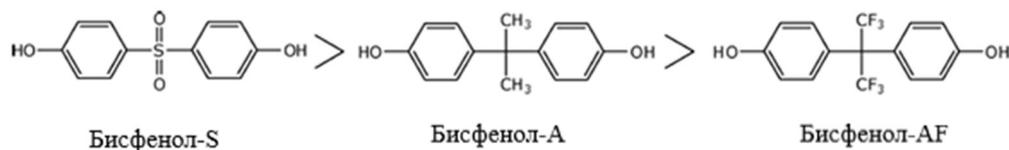


Рисунок 1.6 - Классическая схема синтеза ПУ при использовании диольного удлинителя цепи [102].

Танака Юсуке предложил использование диолов, содержащих алкильную группу в боковой цепи, такие как: 3-метил-1,5-пентандиол, 2-метил-1,3-пропандиол и 2-метил-1,4-бутандиол в качестве удлинителей цепи. Присутствие боковых функциональных групп в молекуле таких удлинителей цепи мешает образованию уретан-уретановых водородных связей, что затрудняет агрегацию жестких сегментов, т.е. затрудняется фазовое разделение. Синтезированные с данными удлинителями цепи ПУ обладали превосходной прозрачностью, устойчивостью к холоду, износостойкостью и механическими свойствами [130].

Лио Д.-Дж. и Лин С.-П. сравнивали термостабильность ПУ синтезированных со следующими удлинителями цепи: бисфенол А и тетрабромбисфенол А. Было установлено, что наличие заместителей в ароматических кольцах ароматического диола снижает термостабильность ПУ. Также Лио Д.-Дж. показал, что термостабильность ПУ на основе ароматических удлинителей цепи снижается в ряду:



Самая низкая термическая стабильность ПУ на основе бисфенола-AF объясняется более слабым межмолекулярным взаимодействием между цепями полимера [131].

Ф.Х. Ошиа исследовал различия ПУ, синтезированных с БД и 1,6-гександиола и в качестве удлинителей цепи. Он выявил, что более длинная полиметиленовая последовательность 1,6-гександиола, приводит к получению ПУ с более низкой твердостью в сравнении с БД, по-видимому, это связано с более длинной полиметиленовой последовательностью 1,6-гександиола. В то же время ПУ, синтезированный с использованием в качестве удлинителя цепи бис-гидроксиэтилового эфира гидрохинона имеет более высокие значения твердости в сравнении с БД [132].

Коберштейн и др. исследовали серию ПУ, где роль ОЭП играл поли-ε-капролактондиол, а роль изоцианата и удлинителя цепи играли МДИ и БД, ввиду хорошей смешиваемости между собой всех трех компонентов. Чтобы оценить величину жесткого блока, в соответствии с морфологией ПУ, использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния. В результате наблюдалось наличие пластинчатого жесткого блока, диспергированного в непрерывной фазе гибкого блока. Замена ароматических диизоцианатов на алифатические, такие как 1,6-гексаметилендиизоцианат, при сохранении той же структуры с БД в качестве удлинителя цепи привела к большей гибкости жесткого блока [133].

В работе Лей У. и др. были синтезированы ПУ, где в качестве удлинителей цепи выступали БД, неопентилгликоль и бисфенол А. Результаты их исследований показали, что различная структура вышеуказанных удлинителей цепи сильно повлияла на морфологию и термические свойства ПУ. Образцы, где использовали БД обладали высокой низкотемпературной вязкостью и жесткостью по сравнению с БФА и НППГ. Также авторами было указано на снижение термостойкости в ряду ТПУ-БД→ТПУ-НППГ→ТПУ-БФА. Стерические помехи в НППГ и БФА, вызванные

метильными и фенильными группами боковой цепи, ослабляли водородную связь и температура разложения ТПУ с их участием была ниже, чем у ТПУ-БД [92].

Прочностные и упругие свойства ПУ, синтезированных с использованием различных типов гликолей, варьируются в зависимости от длины их цепи. Например, модуль упругости повышается с увеличением числа метиленовых групп с двух до четырех, однако при содержании шести метиленовых фрагментов он уменьшается [134]. Данный эффект был объяснен исследованиями, выполненными Блэквеллом и др. Они показали, что такая длина цепи гликоля приводит к почти оптимальной упаковке остатков диизоцианата, что приводит к более упорядоченному расположению жесткого блока. Высокое эквивалентное соотношение удлинителя цепи приводит к увеличению размера жесткого блока, что позволяет получать более жесткие, прочные и твердые ПУ [135].

Мухаммад А. Джавайд, Халид М. Зия проводили исследования, направленные на изучение термических свойств ПУ путем введения в качестве удлинителей цепи вещества на основе углеводов (крахмал, целлюлоза, хитозан и каррагинан) в смеси с короткоцепными диолами. В качестве ОЭП использовали поликапролактондиол, в качестве изоцианатного компонента - ТДИ, удлинителем цепи служила смесь 1,4-бутандиола и хитозана. Полученные результаты показали, что термические свойства ПУ улучшаются по мере увеличения содержания хитозана в основной цепи ПУ. Более того, добавление хитозана повлияло на водопоглощение, угол смачивания, набухание, работу водной адгезии и свободную поверхностную энергию синтезированных ПУ. Наконец, был сделан вывод, что полученный ПУ потенциально может использоваться в качестве нерассасывающегося шовного материала [136].

Такие удлинители цепи, как 2-бутил-2-этил 1,3 пропандиол, 2,2-диметил 1,3 пропандиол или 2-метил-1,4-бутандиол, из-за наличия боковых ответвлений, ведут к меньшему фазовому разделению и образуют менее термостойкие ПУ. Присутствие боковых функциональных групп в молекуле удлинителей цепи мешает образованию уретан-уретановых водородных связей, что затрудняет агрегацию жестких сегментов, т.е. затрудняется фазовое разделение.

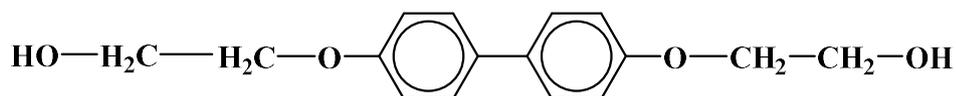
И. А. Новаков и др. использовали фторированные производные дифенилолметана для получения термостойких эластичных полиуретанов. Ими установлено, что они проявляют положительную поверхностную активность, и, в сочетании с наличием реакционноспособных гидроксильных групп приводят к образованию фторсодержащих ПУ материалов с повышенной термо- и агрессивностойкостью [137].

С.А. Сухорукова, Р.П. Навроцкая, А.П. Греков и др. предложили использование в синтезе ПУ в качестве изоцианата ТДИ, МДИ, в качестве полиола сложный или простой полиэфир с предпочтительной $MM \approx 2000$, а в качестве удлинителя цепи дигидразид 1,5 -диэтиленоксид=S, S=бисмеркаптопропионовой кислоты, полученного путем реакции тиомочевины и хлорекса:

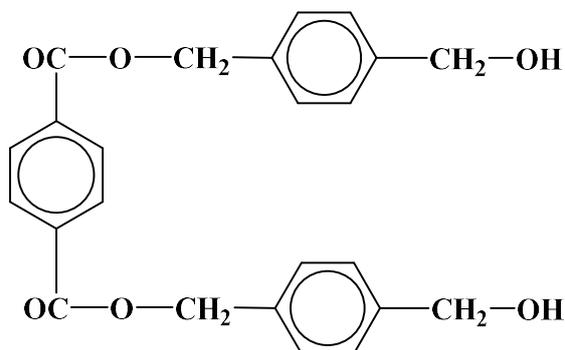


Применение данного удлинителя цепи позволило повысить устойчивость ПУ к УФ излучению, а также к действию низких температур [138].

Более того, существует довольно многочисленная группа низкомолекулярных и дифункциональных диолов, таких как 4,4'-бис(2-гидроксиэтокси) дифенил, 4-бис-(п-гидроксиметилфенил)терефталат.



4,4'-бис(2-гидроксиэтокси) дифенил



4-бис-(п-гидроксиметилфенил)терефталат

Они участвуют в процессах удлинения цепи, с образованием жестких мезогенов, используемых в жидкокристаллических линейных ПУ [53].

Заключение

Таким образом, анализ научно-технической литературы показывает множество решений для синтеза ПУ материалов, требуемый комплекс свойств которых достигается за счет изменения природы и соотношения исходных соединений: олигоэфирполиолов, изоцианатов и удлинителей цепей. Последние являются важной составляющей синтеза ПУ. Взаимодействуя с диизоцианатом, они формируют жесткий блок полимера. Структура и размер жесткого блока во многом определяют свойства конечного продукта. Среди широкого спектра известных удлинителей цепи, описанных выше, особый интерес представляет 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2). За рубежом налажено его промышленное производство. В частности, его выпускают под торговыми марками Sinapol BA2 (Sino-JapanChemical Co., Ltd. Taiwan, China) и D-22 Ethoxylated Bisphenol A (Precede Fine Chemical Co). Указанный ароматический диол используют в качестве сореагента в производстве высокомолекулярных и олигомерных соединений, а именно жестких ППУ с улучшенными физико-механическими характеристиками материала [3, 139], полиэфирных термостойких смол [3, 140-146], олигоэфирдиолов для синтеза термостабильных ПУ [147-150]. Информация о применении указанного соединения в качестве удлинителя цепи крайне скудна, не систематизирована и ограничивается патентной документацией [151-153]. Между тем большой потенциал и перспективность ДФП-2, заложенные в его структуре (см. р. 3.1), оправдывают постановку специального исследования по синтезу и изучению свойств ПУ, жесткий блок которых сформирован с участием ароматического диола –ДФП-2.

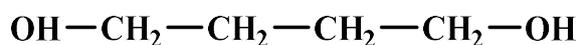
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных реагентов

В качестве исходных реагентов для синтезаДФП-2, ТПУ, клеев, литевых монолитных ПУ использовали следующие соединения:

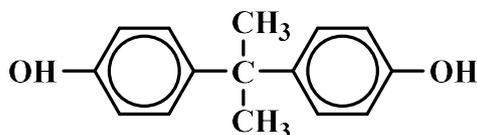
1 Гидроксилсодержащие соединения:

- 1,4-бутандиол:



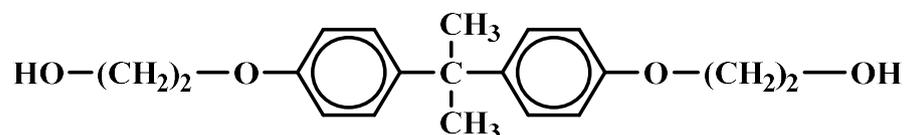
бесцветная жидкость; ММ=90, $T_{\text{кип}} = 235 \text{ }^\circ\text{C}$; изготовитель: XINJIANG GUOTAI XINHUA CHEMICAL CO LTD (Китай). Регистрационный номер CAS 110-63-4.

- 4,4'-(пропан-2,2-диил) дифенол, дифенилолпропан (ДФП), торговая марка Бисфенол А:



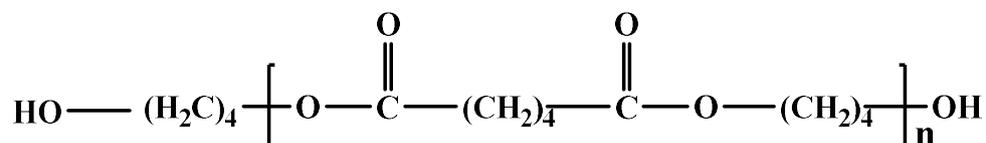
гранулы белого цвета; ММ=228,29, $T_{\text{пл}}=156-157 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=250-252 \text{ }^\circ\text{C}$; ТУ 2423-172-00203335-2007, изготовитель: ПАО Казаньоргсинтез, Россия. Регистрационный номер CAS 80-05-7.

- 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол (Sinapol BA2):



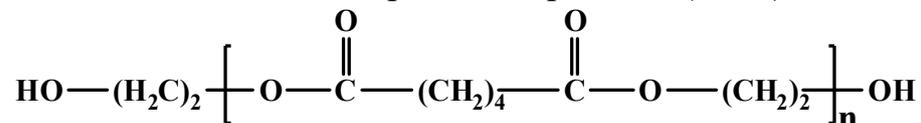
белый порошок; ММ=327,16, $T_{\text{пл}}= 110 \text{ }^\circ\text{C}$; изготовитель: «Sino-JapanChemical Co., Ltd. Taiwan, China», Китай. Регистрационный номер CAS 901-44-0.

- олигобутиленгликольадипинат (ОБА):



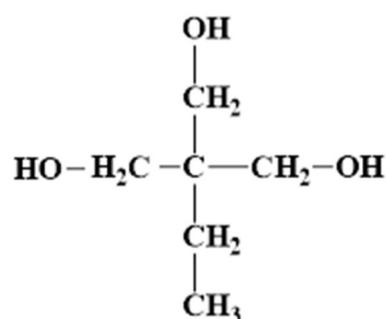
воскообразное белое вещество без механических включений; ММ=1800; ГЧ=1,89; КЧ=0,3 мг КОН/г; ТУ 2226-010-58646534-2015; производитель ООО «Казанский завод малотоннажной химии». Регистрационный номер CAS 25103-87-1.

- олигоэтиленгликольадипинат торговой марки П-6 (ОЭА):



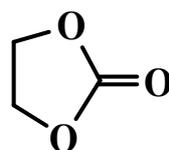
твердое воскообразное вещество без механических включений; ММ=1950; ГЧ = 1,74; КЧ=0,6 мг КОН/г ТУ 38.103582-85; производитель АО «Казанский завод синтетического каучука». Регистрационный номер CAS 24938-37-2.

- 1,1,1 - триметилпропан (ТМП)



бесцветное или белое твердое вещество; $T_{\text{пл}} = 58-59^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 289^\circ\text{C}$; ТУ 38.102101-76; производитель АО «Вяземский завод синтетических продуктов» Регистрационный номер CAS 77-99-6.

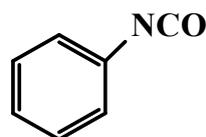
2 Этиленкарбонат (ЭК):



бесцветные кристаллы; ММ=88,06, $T_{\text{пл}}=38,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=248^\circ\text{C}$, $\rho=1,3222\text{ г/см}^3$; изготовитель: ПАО Казаньоргсинтез. Регистрационный номер CAS 96-49-1.

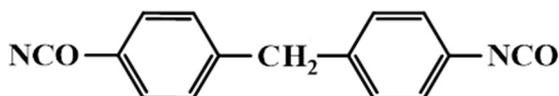
3 Изоцианаты:

- фенилизоцианат (ФИЦ):



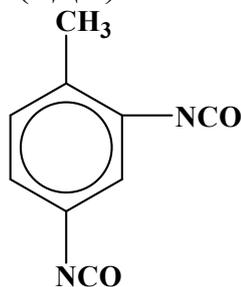
бесцветная прозрачная жидкость, ММ=119,13, содержание изоцианатных групп 35,3 % масс; изготовитель: Henan Tianfu Chemical Co.,Ltd, Китай Регистрационный номер CAS 103-71-9.

- 4,4' – дифенилметандиизоцианат (МДИ):



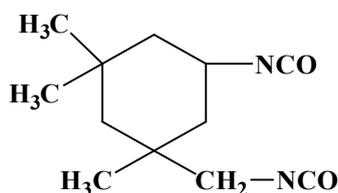
ММ=250, содержание изоцианатных групп 33,6 % масс; изготовитель: Wanhua Chemical Group Co., Ltd, Китай. Регистрационный номер: CAS 101-68-8.

- 2,4 - толуилендиизоцианат (ТДИ):



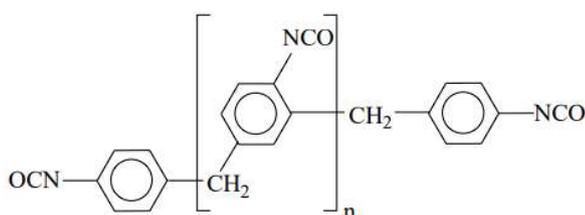
ММ=174,2, содержание изоцианатных групп 48,3 % масс; изготовитель: Shandong s-sailing chemical Co., Ltd, Китай Регистрационный номер CAS: 584-84-9.

- изофорондиизоцианат (ИФДИ):



бесцветная жидкость со слабым специфическим запахом; ММ=222, $\rho=1,058 - 1,064$ г/см³, $T_{пл} = \text{минус } 60$ °С, $T_{кип} = 153$ °С, $T_{всп} = 163$ °С, $T_{воспл} = 430$ °С; изготовитель: Evonik Industries GmbH, Германия. Регистрационный номер CAS 4098-71-9.

-полиизоцианат (ПИЦ) – смесь изомеров дифенилметандиизоцианата и полиизоцианатов большой ММ:



где $n=0\div 2$

темно-коричневая прозрачная жидкость; содержание изоцианатных групп 31 % масс.; изготовитель: Wanhua Chemical Group Co., Ltd, Китай. Регистрационный номер CAS 9016-87-9.

4 Растворители:

- этилацетат (ЭА, CAS 141-78-6): $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, ГОСТ 8981-78;

- циклогексанон (ЦГ, CAS 108-94-1): $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, ГОСТ 24615-8;

5 Катализаторы:

- триэтиламин (ТЭА): $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{MM}=101,19$, $T_{\text{пл}} = \text{минус } 114,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 89,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Регистрационный номер CAS 121-44-8

- дибутилдилаурат олова (ДБДЛО): $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}-\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$, $T_{\text{замер}} = 8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{возг}} = 232 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,03 - 1,06 \text{ г/см}^3$, содержание олова 17,5 %. Регистрационный номер CAS 77-58-7

- карбонат калия (K_2CO_3) - катализатор: белый порошок, $\text{MM}=138,2$, $\rho = 2,44 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=891$. Регистрационный номер CAS 584-08-7.

6 Аргон, ГОСТ 10157-79, газ без цвета и запаха.

2.2 Методика синтеза 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-фениленокси)]-диэтанола.

Синтез 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-фениленокси)]диэтанола (ДФП-2) осуществляли взаимодействием ДФП с ЭК в присутствии катализатора карбоната калия (K_2CO_3):

В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружались ДФП, ЭК и K_2CO_3 . Мольное соотношение $[\text{ДФП}]/[\text{ЭК}]/[\text{K}_2\text{CO}_3] = 1/2,2/0,48$. Реакция проводилась под подушкой аргона при 150°C до прекращения выделения углекислого газа (~8 ч). При этом при 80°C наблюдалось плавление содержимого колбы, а при 120°C начиналось выделение углекислого газа. Синтезированный продукт подвергали перекристаллизации из хлороформа. Для

этого продукт растворяли в хлороформе при температуре 40-50 °С и охлаждался до комнатной температуры. Полученный гетерогенный раствор подвергался вакуумной фильтрации с использованием воронки Бюхнера и колбы Бюнзена. Далее порошок промывался дистиллированной водой на воронке Бюхнера для удаления катализатора и непрореагировавшего ЭК. Сушка полученногоДФП-2 проводилась при комнатной температуре

2.3 Методика исследования кинетики модельных реакций [154].

2.3.1 Расчет количества исходных компонентов

Расчет количества исходных компонентов для модельных кинетических реакций осуществлялся следующим образом:

1. Количество соответствующего гидроксилсодержащего соединения (G_{OH} , г):

$$G_{OH} = ([C_{OH}]_0 \cdot MM_{OH} \cdot V) / 1000 \quad (2.1)$$

где $[C_{OH}]_0$ – исходная концентрация соответствующего гидроксилсодержащего соединения, моль/л;

MM_{OH} – молекулярная масса соответствующего гидроксилсодержащего соединения, г/моль;

V – общий объем исследуемого раствора, мл.

2. Количество изоцианатсодержащего компонента ($G_{из}$, г):

$$G_{из} = ([C_{из}]_0 \cdot MM_{из} \cdot V) / 1000 \quad (2.2)$$

где $[C_{из}]_0$ – исходная концентрация изоцианатсодержащего компонента, моль/л;

$MM_{из}$ – молекулярная масса изоцианатсодержащего компонента, г/моль;

V – общий объем раствора, мл.

3. Количество растворителя ($G_{р-ля}$, г):

$$G_{р-ля} = \rho_{р-ля} \cdot V - G_{ОН} - G_{ИЗ} \quad (2.3)$$

где $\rho_{р-ля}$ – плотность растворителя, г/см³;

V – общий объем исследуемого раствора, мл;

4. Количество катализатора ($G_{КАТ}$, г):

$$G_{КАТ} = ([C_{КАТ}]_0 \cdot MM_{КАТ} \cdot V) / 1000 \quad (2.4)$$

где $[C_{КАТ}]_0$ – исходная концентрация катализатора, моль/л;

$MM_{КАТ}$ – молекулярная масса катализатора, г/моль;

V – общий объем исследуемого раствора, мл.

Так как масса катализатора незначительна, ее не учитывали при расчете требуемого объема растворителя.

Ход реакции контролировался химическим методом путем проверки изменения числа NCO-групп. Учет осуществлялся при титровании избытка вторичного амина раствором диэтиламина в ацетоне [155].

Содержание NCO-групп (X_{NCO} , % масс.) рассчитывали по формуле:

$$X_{NCO} = (a-b) \cdot f \cdot 0,0042 \cdot 100/g \quad (2.5)$$

где

a – объем 0,1Н раствора соляной кислоты, затраченное при проведении холостого опыта, мл;

b – объем 0,1Н раствора соляной кислоты, израсходованное при титровании анализируемой пробы, мл;

f – фактор 0,1Н раствора соляной кислоты (принимается равным 1);

g – масса навески, г.

Константы скорости (k , л/моль·с) определяли по кинетическим кривым на основании уравнения второго порядка для необратимых процессов [156]:

$$k = ([C_{ИЗ}]_0 - [C_{ИЗ}]) / ([C_{ИЗ}]_0 [C_{ИЗ}] \cdot \tau), \quad (2.6)$$

где k – константа скорости, л/моль·с;

$[C_{\text{ИЗ}}]_0$ – начальная концентрация изоцианатсодержащего компонента, моль/л;

$[C_{\text{ИЗ}}]$ – текущая концентрация изоцианатсодержащего компонента, моль/л;

τ – время реакции, с.

2.3.2 Приготовление раствора гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами

Приготовление растворов гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами осуществлялось в среде циклогексанона. Начальные концентрации гидроксилсодержащих соединений составляли 0,5 моль/л, ФИЦ – 1 моль/л, соотношение $[NCO]/[OH]=1$. Кинетические исследования проводили как в присутствии, так и в отсутствии катализатора, в качестве которого применяли аминный ТЭА или оловоорганический ДБДЛО.

В колбу 1 приливали рассчитанный объем ФИЦ и часть ЦГ. В колбу 2 вводилось требуемое количество гидроксилсодержащих соединений (ДФП-2, ДФП и БД) и остатки растворителя. После полного растворения вышеуказанных реагентов в ЦГ, раствор из колбы 2 приливался к содержимому колбы 1. Время момента прилива соответствовало времени начала реакции. После перемешивания из колбы 1 отбирали пробы для исследования изменения концентрации изоцианатных групп во времени.

Аналогичным образом вели приготовление раствора в присутствии катализатора ТЭА или ДБДЛО.

2.4 Методики синтеза полиуретановых материалов с использованием 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола

2.4.1 Синтез полиуретановых термопластов [157-159].

2.4.1.1 Одностадийный способ получения ТПУ

В колбу, снабжённую перемешивающим устройством и термометром, закрепленную на штативе над нагревательным прибором, загружали расчетную (формула 2.7) массу ОБА и удлинителя цепи (ДФП-2 или Sinapol, или БД). Для удаления остаточной влаги смесь вакуумировалась при 100-110 °С в течении 1,5 часов. По истечении времени сушки, содержимое колбы охлаждали до 55-60 °С и к нему приливали расчетное количество (формула 2.7) предварительно расплавленного МДИ. Смесь перемешивали в течение 3-8 минут под вакуумом до образования вязко-текучей композиции. Одновременно с синтезом производили подготовку щелевых форм. Их смазывали кремнийорганическим вазелином и прогревали при 100-120 °С. Далее композицию заливали в подготовленные щелевые формы. Отверждение полимера осуществляли при 100-120 °С в течение 20-25 часов. Затем образцы извлекали из форм и в течении не менее 14 дней выдерживали при комнатной температуре.

$$G_i = \frac{n_i \cdot M_i \cdot G}{\sum (n_i \cdot M_i)}, \quad (2.7)$$

где

G_i – масса i -го компонента реакционной смеси, г;

n_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента;

M_i – молекулярная масса i -го компонента;

G – масса реакционной смеси, г.

Исходные реагенты брались в количестве, обеспечивающем эквимолекулярное соотношение NCO и OH групп.

Одновременно, для сравнения свойств, по аналогичной технологии получали ТПУ-БД с использованием в качестве удлинителя цепи алифатического диола – БД.

2.4.1.2 Двухстадийный способ получения ТПУ

Синтез ТПУ двухстадийным способом вели по аналогичной с п.2.4.1.1 технологии, с той лишь разницей, что по истечении времени сушки, к ОБА, охлажденному до 60 °С, приливали предварительно расплавленный МДИ. Смесь перемешивали под вакуумом в течении 30 минут и затем к ней вводили удлинитель цепи: БД или предварительно расплавленный ДФП-2, или Sinapol BA2 и она снова перемешивали под вакуумом в течении 1 минуты. Далее полученную композицию заливали в щелевые формы.

2.4.2 Синтез полиуретановых клеев [160-164]

ПУ клеи получали смешением предварительно растворенного в органическом растворителе ТПУ [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1/2/1,1 с ПИЦ. Концентрация ТПУ в растворителе составляла 20%. Полученный клей перед нанесением выдерживали в течение 20 минут.

2.4.3 Синтез литевых монолитных полиуретанов [165-167]

Литевые монолитные ПУ получали одностадийно. Исходные гидроксилсодержащие компоненты – сложный олигоэфирдиол ОЭА, удлинитель

цепи и сшивающий агент ТМП подвергали сушке под вакуумом. Далее осуществляли синтез путем смешения высушенной смеси ОЭА, удлинителя цепи и ТМП с диизоцианатом – 2,4-ТДИ. Затем полученную композицию заливали в щелевые формы.

2.5 Методы исследования исходных реагентов

2.5.1 Содержание гидроксильных групп в ОБА, ДФП-2 и «Sinopol-BA2» определяли согласно ГОСТ 25261-82 ацетилированием их смесью уксусного ангидрида с пиридином при температуре 100°C с последующим омылением избытка ангидрида в уксусную кислоту и титрованием её раствором гидроксида калия. Содержание гидроксильных групп в мг КОН/г рассчитывалось по формуле:

$$ГЧ = ((V_x - V) \cdot F \cdot 0,0085 \cdot 1000) / m \quad (2.8)$$

где V_x – среднее арифметическое значение количества 0,5Н раствора гидроксида калия, затраченное при проведении холостых опытов, мл;

V – количество 0,5Н раствора гидроксида калия, израсходованного при титровании анализируемой пробы, мл;

m – масса навески, г;

F – фактор 0,5Н раствора гидроксида калия

0,0085 – количество гидроксильных групп, соответствующих 1 мл 0,5Н раствора гидроксида калия

За результат анализа принимали среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

2.5.2 Определение содержания изоцианатных групп осуществляли по следующей методике: к навеске изоцианата прибавляли смесь диэтиламина с ацетоном, полученный раствор титровали 0,1 Н раствором соляной кислоты.

Содержание изоцианатных групп (X , % масс.), рассчитывали по формуле (2.9):

$$X = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 0,0042 \cdot 100}{m}, \quad (2.9)$$

где a – количество 0,1 Н раствора соляной кислоты, затраченное при проведении холостого опыта, мл; b – количество 0,1 Н раствора соляной кислоты, израсходованного при титровании анализируемой пробы, мл; f – фактор 0,1 Н раствора соляной кислоты; 0,0042 – количество изоцианатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 Н раствора соляной кислоты;

m – масса навески, г.

2.5.3 ИК - спектры ЭК,ДФП, Sinapol BA2 и полученногоДФП-2 снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 ("Thermo Fisher Scientific", США), методом неполного внутреннего отражения. Затем, с помощью программы «OMNIC» измеряли и обрабатывали спектр пропускания.

2.6 Методы исследования полиуретановых материалов

Таблица 2.1 - Методы исследования ПУ материалов.

Метод исследования	Нормативный документ	Приборы и оборудование	Примечание
1	2	3	4
Физико-механические испытания ТПУ и ЛПУ			
- условное напряжение при 100 % удлинении; - условное напряжение при 300 % удлинении; - условная прочность при растяжении; - относительное удлинение при разрыве; - относительное остаточное удлинение;	ГОСТ 270-75	Разрывная машина Testometric АТ/СТ	Скорость растяжения 500 мм/мин
- эластичность по отскоку;	ГОСТ 6950-73	Маятниковый упругомер	-
- твёрдость по Шору А;	ГОСТ 263-75	ТВР-А – стрелочный твердомер по шкале Шора А	-

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
Реологические испытания ТПУ			
- показатель текучести расплава (ПТР)	ГОСТ 11645-73	Экструзионный пластометр ИИРТ	Температура 200°С, нагрузка 2,16 кг (21,6 Н)
Физико-механические испытания клеевых соединений			
- предел прочности при равномерном отрыве	ГОСТ 14760-69	Разрывная машина РМИ-250	Скорость движения нижнего зажима 50 мм/мин
- прочность при сдвиге	ГОСТ 14759-69		
- прочность связи между слоями при расслоении	ГОСТ 6768-75		
Физико-химические испытания ЛПУ и ТПУ			
Рентгеноструктурный анализ	ГОСТ 16865-79	Рентгеновский дифрактометр Bruker D2 Phaser	Си рентгеновская трубка, длина волны 1,54Å, диапазон углов 2Theta от 5° до 90° с шагом 0,04°, щели соллера - 0,6 мм на детекторе – 5 мм, антирассеивающая щель -1мм, угол на детекторе - 5°, генератор: рабочее напряжение - 30кВ, рабочая сила тока - 10мА.
Жизнеспособность ЛПУ	-	Секундомер	Определяли как период времени от момента получения композиции до момента потери текучести.
Степень набухания ЛПУ	ГОСТ 9.030-74	-	При комнатной температуре в дистиллированной воде, трансформаторном масле, бензине «Калоша» и нефти (Татарстан, Ново-Елховское месторождение). Время экспозиции составляло 140 дней.

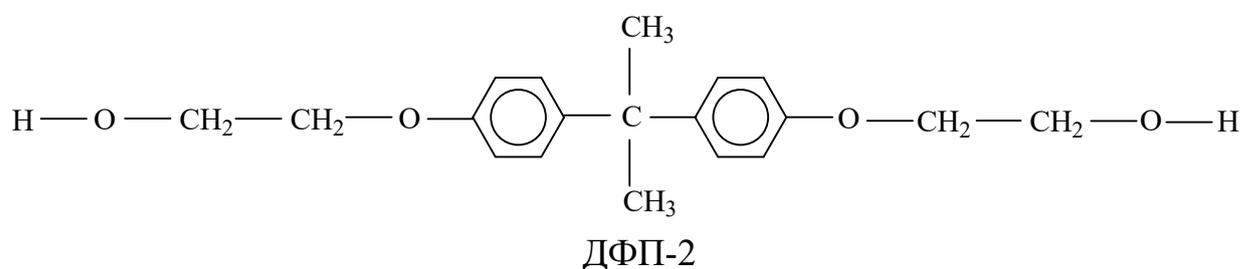
Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
Светостойкость ТПУ	ГОСТ 21903-76	Лампа ПРК-2	Время выдержки образцов 24 часа. Оценку изменения цвета проводили по йодометрической шкале
Термические испытания ТПУ и ЛПУ			
Теплостойкость: - термомеханический анализ (ТМА); -динамический механический анализ (ДМА)	ГОСТ 32618.2-2014	NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion	Скорость нагрева 5 °С /мин, нагрузка 3Н, в среде аргона, поток 50 мл/мин.
		NETZSCH DMA 242C	Скорость нагрева 5 °С /мин, нагрузка 3Н, мультислотный режим: 1; 2,5; 5 Гц, в среде аргона, поток 50 мл/мин.
Термостойкость: -термогравиметрический анализ (ТГА)	ГОСТ 29127-91	Синхронный термоанализатор «STA 6000» («Perkin-Elmer», США)	Оценивали по температуре начала деструкции (Т ₁), температуре полупериода этапа разложения (Т ₂), завершающей температуре деструкции (Т ₃), определяемых по касательным к ТГА-кривым

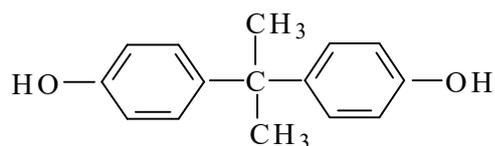
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Обоснование выбора 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-фениленокси)]диэтанола в качестве удлинителя цепи для синтеза полиуретанов

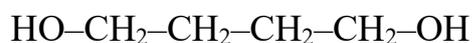
В работе предложено использовать в синтезе ПУ материалов в качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-фениленокси)]диэтанола –ДФП-2:



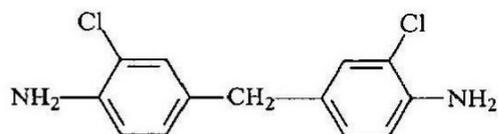
Предлагаемое соединение является альтернативой широко применяемым в производстве ПУ таким удлинителям цепи, как ДФП, БД и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметану (МОКА):



ДФП



БД



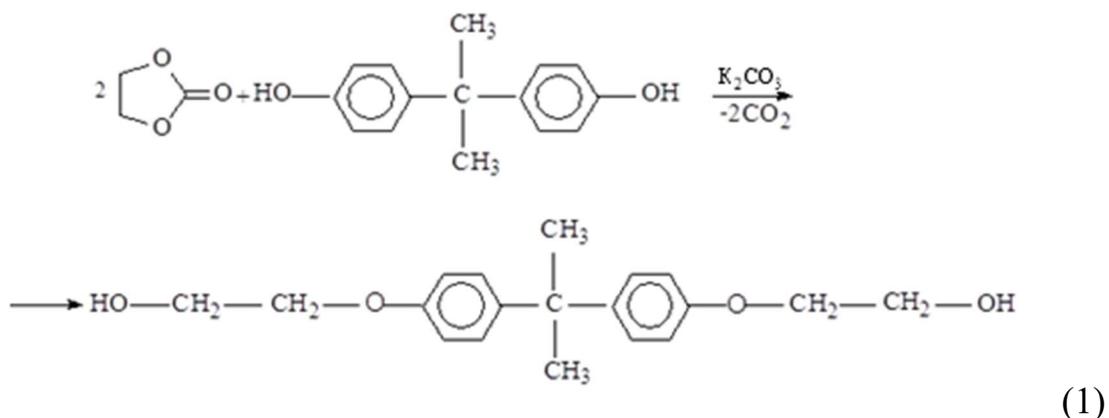
МОКА

Выбор ДФП-2 обусловлен наличием в его структуре двух спиртовых гидроксильных групп, взаимодействие которых с диизоцианатом приводит к росту цепи. При этом образующиеся уретановые связи по термостойкости будут

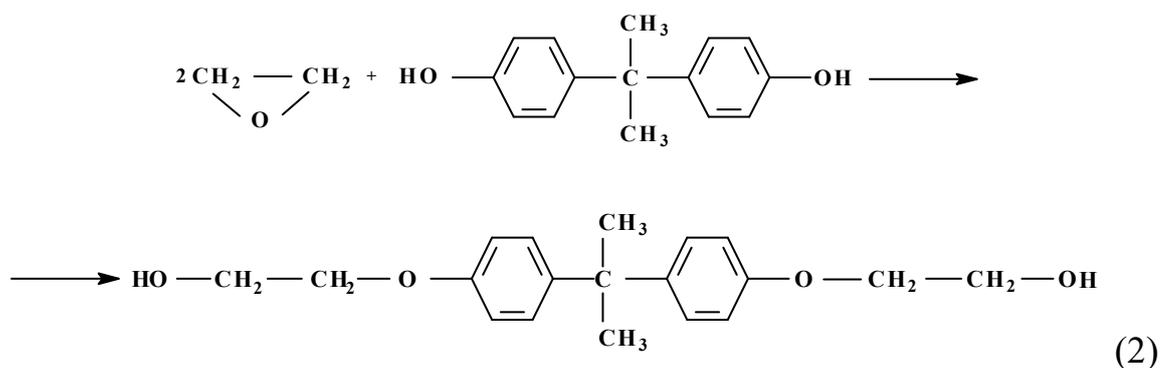
превосходить таковые, сформированные при использовании ДФП [168-170]. В этой связи можно ожидать, что ПУ, полученные с использованием гидроксиэтилированного дифенилолпропана, будут проявлять большую устойчивость к действию повышенных температур в сравнении с аналогами на основе ДФП. Замена БД на ДФП-2 позволяет включить в состав жесткого блока ПУ ароматические фрагменты, также способствующие термоустойчивости полимера. Наличие же простых эфирных связей и боковых метильных заместителей в ароматическом диоле должно привести к уменьшению физических взаимодействий, что соответственно увеличит эластичность полимера и понизит его твердость. Кроме того, вышеперечисленные группы в совокупности с ароматическими ядрами будут способствовать уменьшению степени фазового разделения, что, в свою очередь, должно снизить кристаллизацию ПУ и улучшить его способность к упругому восстановлению. Сравнение ДФП-2 с МОКА показывает, что ароматический диол относится к малотоксичным продуктам, в то время как аминный удлинитель цепи является токсичным соединением, вызывающее онкологические заболевания. Следует также отметить негативную сторону технологии получения ПУ с применения МОКА, обязательно требующей предварительной стадии синтеза уретанового форполимера. При получении же ПУ на основе ДФП-2 эта стадия может быть исключена. Следовательно, синтез ПУ с использованием ДФП-2 можно осуществлять по одностадийной схеме, предусматривающей одновременное смешение всех ингредиентов композиции, что выгодно как с экономической, так и с технологической точек зрения. Следует также отметить лучшую технологичность (формуемость) композиций, полученных с участием ароматического полиола, по сравнению с составом на основе МОКА. Указанное обусловлено тем, что амины в реакции с изоцианатом проявляют большую активность, чем спирты. При этом образующиеся мочевиные группы склонны к сильной ассоциации, являющейся причиной резкого возрастания вязкости композиции и снижения ее жизнеспособности, т.е. потери текучести.

3.2 Синтез 22,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола

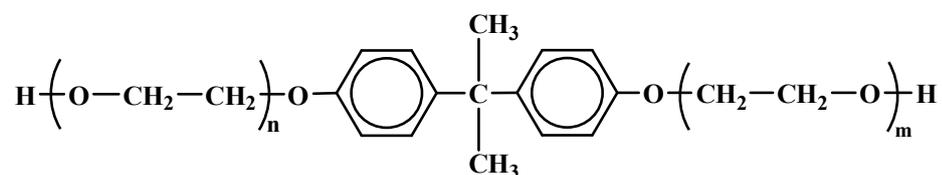
ДФП-2 синтезировался путем взаимодействия ДФП с избытком ЭК. Процесс протекает с разрывом связи С–О в кольцевой системе ЭК с последующим замещением атома водорода ДФП на оксиэтильный остаток и выделение углекислого газа (1):



В промышленности для получения ДФП-2, выпускаемого, в частности, в Китае под торговой маркой «Sinorol BA2», используют реакцию (2) прямого каталитического оксиэтилирования ДФП [171]:



Однако конечный продукт, полученный этим методом, будет содержать примеси в виде производных ДФП со степенью оксиэтилирования более двух:



где $n+m = 1 \div 9$.

Кроме того, в конечный продукт могут входить соединения, содержащие фенольный гидроксил, не подвергшийся оксиэтилированию, что в дальнейшем может оказать негативное влияние на термостойкость ПУ. Следует также отметить, что оксид этилена является горючим и взрывоопасным соединением. Вышеперечисленное дает основание рекомендовать организацию производстваДФП-2 в России по реакции (1), предусматривающей использование ЭК иДФП. Последние являются промышленными продуктами, выпуск которых налажен на ОАО «Казаньоргсинтез».

Для идентификации структурыДФП-2, полученного по предлагаемому способу, использовали метод ИК-спектроскопии. Анализ спектра ароматического диола (рисунок 3.1а) показывает наличие раздвоенной полосы поглощения в области 3483 см^{-1} и 3376 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям димеров и тримеров спиртовойОН-группы. В исследуемом продукте, как и в спектреДФП (рисунок 3.1б), также фиксируются полосы поглощения характерные бензольного кольца: 3020 см^{-1} – валентные колебания С-Н группы, 1608 см^{-1} , 1509 см^{-1} , 1458 см^{-1} – валентные колебания связи С-С группы. Наличие полос поглощения с максимумами в области 2973 см^{-1} , 2868 см^{-1} и 1365 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями группы CH_3 и изоропильного радикала, а область с максимумами 1239 см^{-1} и 1047 см^{-1} соответствует валентным колебаниям простой эфирной связи [172].

Основным отличием ИК-спектраДФП от анализируемого продукта является отсутствие в последнем широкой полосы поглощения в области 3328 см^{-1} , характерной для фенольного гидроксила, связанного водородными связями. В случае сравнения с ЭК (рисунок 3.1в) в синтезированном продукте отсутствует область $1793\text{--}1767 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая валентным колебаниям С=О [173].

Таким образом, результаты ИК-спектроскопического исследования позволяют охарактеризовать продукт, полученный реакциейДФП с ЭК, как соединение со структуройДФП-2.

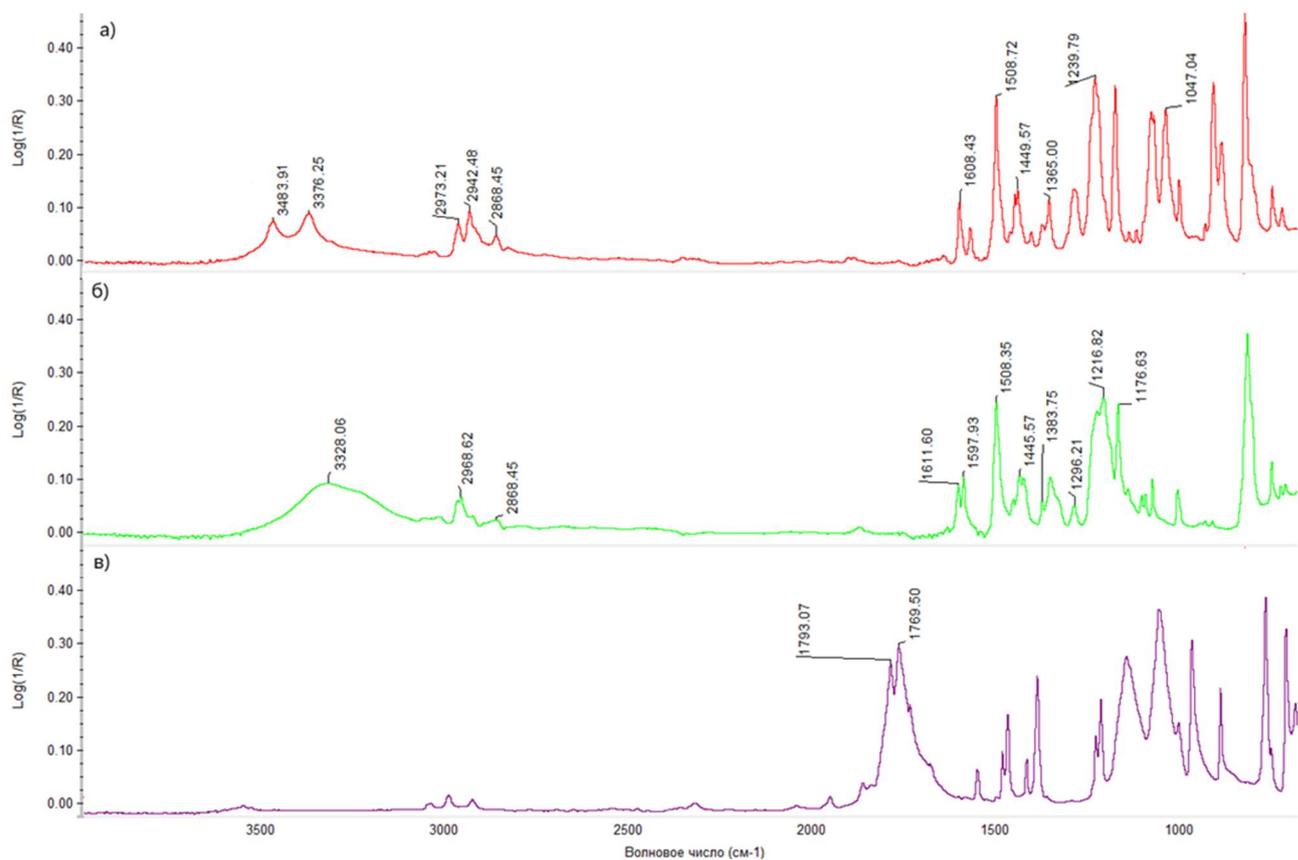


Рисунок 3.1 – ИК-спектры: а) ДФП-2; б) ДФП; в) ЭК

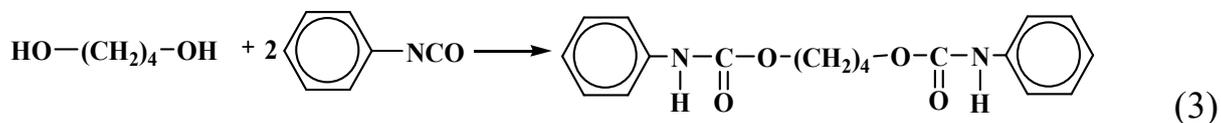
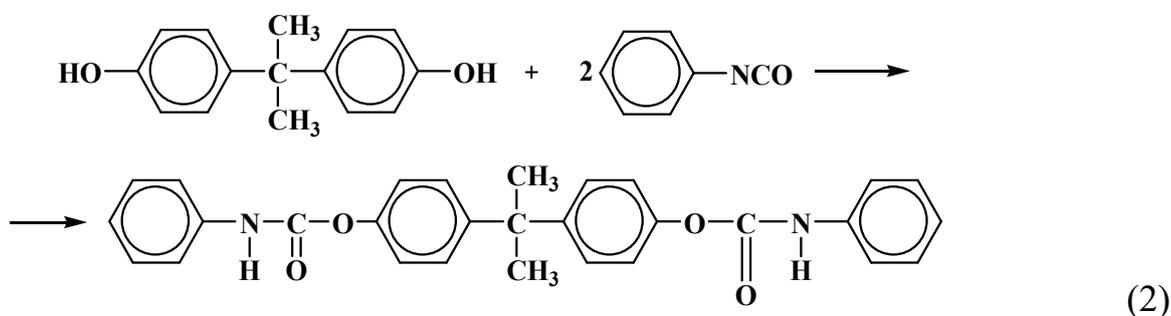
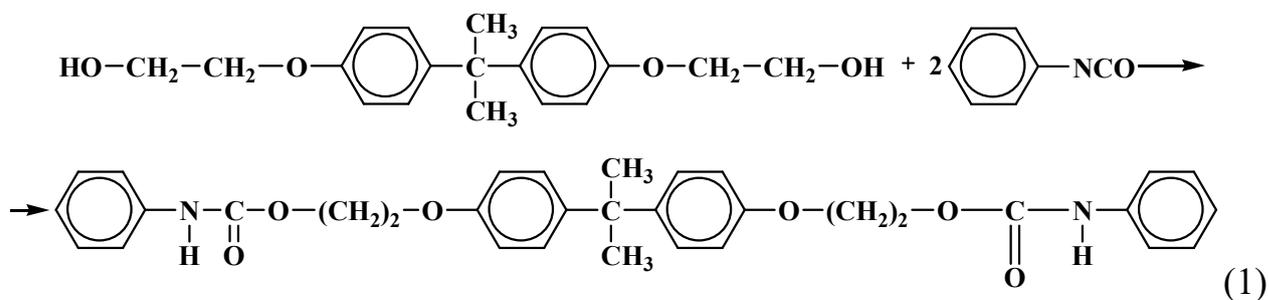
Подтверждением образования соединения со структурой ДФП-2 являются и результаты его физико-химического анализа, которые близки к справочным данным и коммерческому аналогу «Sinopol BA2» (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Свойства ДФП-2, Sinopol BA2 и справочные данные по ДФП-2

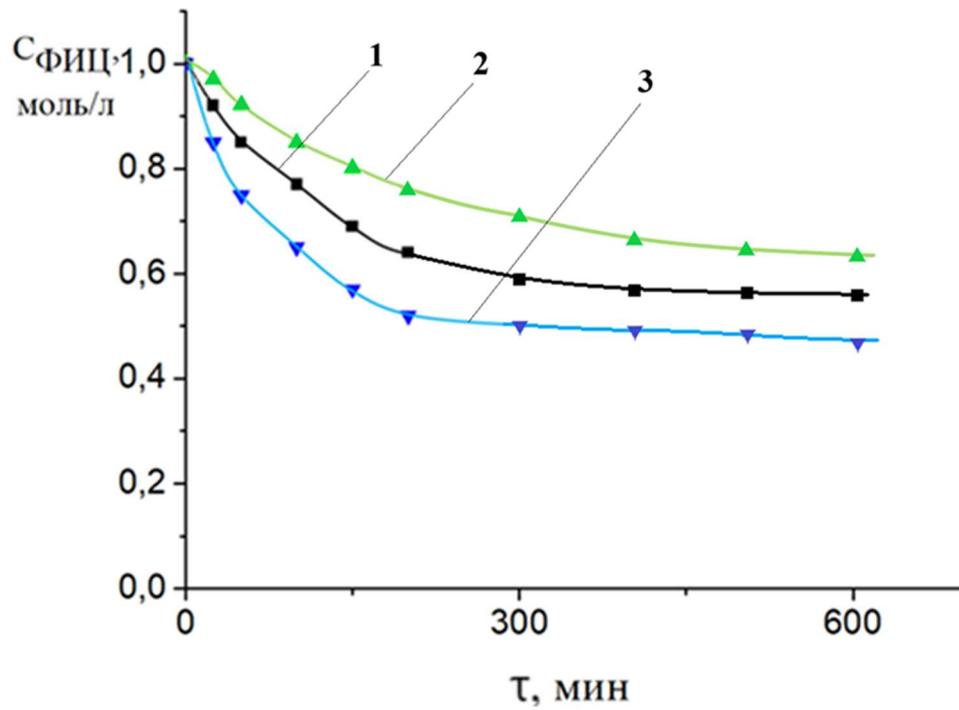
Свойства	Соединение		
	ДФП-2	ДФП-2 справ. данные	Sinopol BA2
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок	Белый порошок
Содержание гидроксильных групп, % масс	10,80	10,76	11,65
Температура плавления, °С	111	112	110
Содержание влаги, % масс.	0,22	-	0,25

3.3 Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи [154].

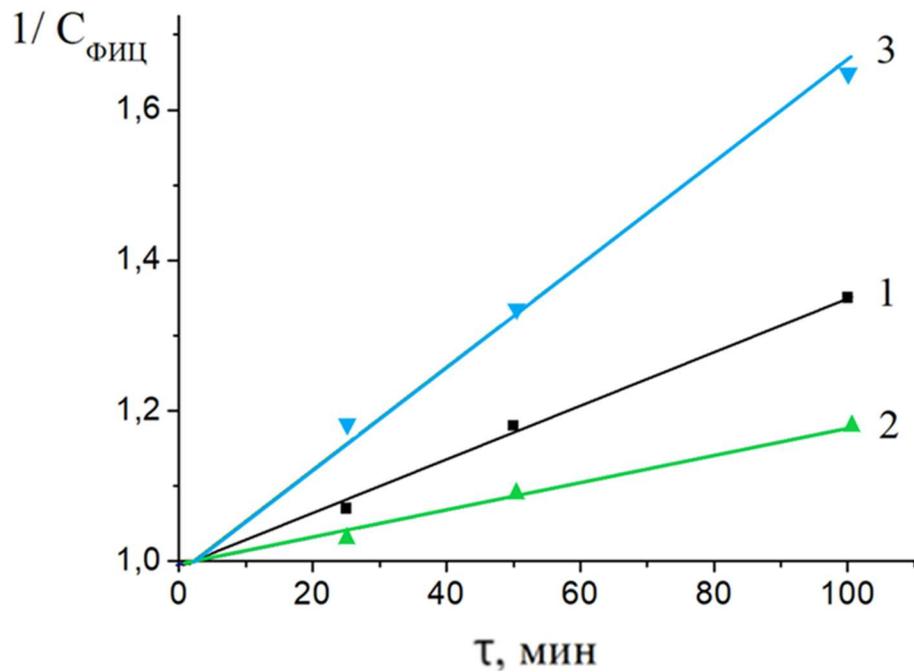
Основополагающей при получении ПУ является реакция взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями - олигоэфирами и низкомолекулярными удлинителями цепи. В качестве последнего предложено использовать ДФП-2, являющийся альтернативойДФП и БД. В этой связи представлялось целесообразным провести сравнительную оценку реакционной способности этих соединений в реакции уретанообразования. Для этого были исследованы следующие модельные реакции (1-3).



Анализ кинетических кривых, представленных на рисунке 3.2 а, показывает снижение содержания NCO-групп в системах, которое с течением времени замедляется. Исследуемые реакции описываются кинетическим уравнением второго порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость обратной концентрации ФИЦ от времени в начальный период реакции (рис. 3.2 б, анаморфозы).



а)



б)

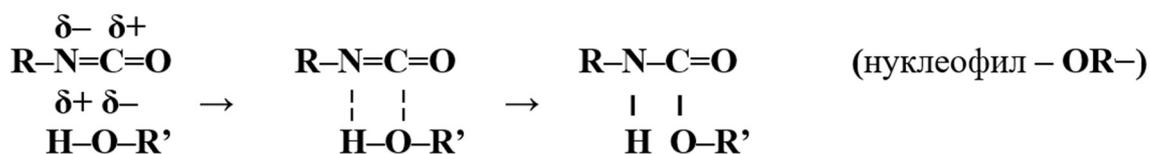
Рисунок 3.2 - Кинетические кривые убыли концентрации ФИЦ ($C_{\text{ФИЦ}}$) от времени (τ) в ходе реакции с гидроксилсодержащими соединениями в ЦГ при 25°C (а) и их анаморфозы в координатах $1/C_{\text{ФИЦ}} - \tau$ (б): 1 – ДФП-2; 2 – ДФП; 3 – БД. Начальные концентрации $C_{\text{ФИЦ}} = 1$ моль/л; $C_{\text{ДФП-2}} = C_{\text{ДФП}} = C_{\text{БД}} = 0,5$ моль/л

В таблице 3.2 приведены значения эффективных констант скорости реакций, согласно которым реакционная способность исследуемых гидроксилсодержащих соединений в реакции уретанобразования возрастает в рядуДФП,ДФП-2,БД.

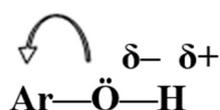
Таблица 3.2 - Константы скорости второго порядка, определенные по анамарфозам кривых, для реакций гидроксилсодержащих соединений с ФИЦ в отсутствии и в присутствии ТЭА и ДБДЛО при 25°C; растворитель – ЦГ

№ п/п	Реакционные системы (соотношение реагентов и катализаторов приводится в молях)	$k_{II} \cdot 10^4$, л/моль·с
1	ДФП-2 – 2ФИЦ	0,61
2	ДФП – 2ФИЦ	0,26
3	БД – 2ФИЦ	2,16
4	ДФП-2 – 2ФИЦ – 0,006ДБДЛО	91,55
5	ДФП-2 – 2ФИЦ – 0,006ТЭА	10,61
6	ДФП – 2ФИЦ – 0,006ДБДЛО	6,43
7	ДФП – 2ФИЦ – 0,006ТЭА	123,41

Наблюдаемое можно объяснить исходя из понимания взаимодействия гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами как реакции нуклеофильного присоединения спиртов к электрофильной связи углерод – азот изоцианата:



Согласно этим воззрениям в фенолах отрицательный заряд кислорода частично распределен по ароматическому кольцу, что понижает нуклеофильность кислорода:



Оксиалкилирование фенольного ядра приводит к ослаблению сопряжения неподеленных пар электронов на атоме кислорода с ароматическим ядром и повышению нуклеофильности кислорода гидроксильной группы:

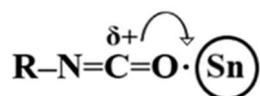


Алкоксианион алифатического спирта характеризуется еще большим отрицательным зарядом. Поэтому при переходе от алифатического диола БД к ароматическому диолу – ДФП-2, а затем к бисфенолу – ДФП наблюдается снижение их активности в реакциях с изоцианатом. Так, превращение с участием ДФП-2 протекает ~ 2 раза быстрее по сравнению с ДФП. В то же время оксиэтилированный бисфенол уступает по активности БД (таблица 3.2).

В случае проведения реакций в присутствии катализаторов, в качестве которых использовались широко применяемые в производстве ПУ материалов ТЭА и ДБДЛО, фиксируется полный расход изоцианатных групп (рисунок 3.3, 3.4) и значительно возрастают скорости процессов. Так, например, константа скорости уретанообразования с участием ДФП-2 увеличивается на два порядка (в 120 раз) по сравнению с не катализируемой реакцией (таблица 3.2).

Данные табл. 3.2 указывают на сильное дифференцирующее действие катализаторов. Оловоорганический катализатор в большей степени катализирует реакцию ДФП-2 с ФИЦ, чем аналогичное превращение с участием ДФП. В случае использования аминного катализатора, наоборот, фенольная ОН- группа становится более реакционноспособной в сравнении со спиртовой.

Высокая каталитическая активность ДБДЛО в реакции уретанообразования с участием ароматического диола объясняется образованием промежуточного комплекса изоцианат-катализатор, в котором атом углерода изоцианатной группы приобретает значительный положительный заряд и становится более электрофильным:



где **R** – остаток изоцианата; **Sn** – ДБДЛО.

К образовавшемуся комплексу присоединяется ДФП-2, поскольку его гидроксильная группа характеризуется большей нуклеофильностью в сравнении с

фенольной. Отсюда наблюдаемая высокая скорость реакции изоцианата с ДФП-2 в присутствии ДБДЛО.

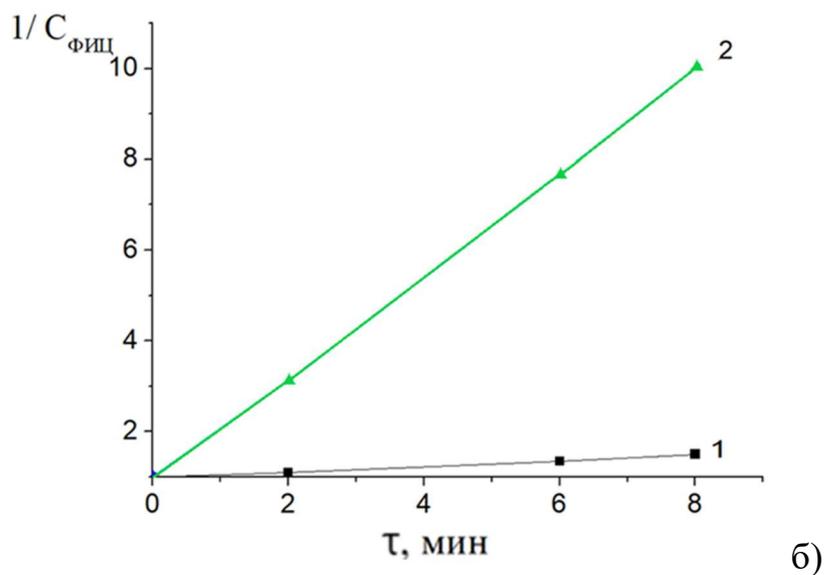
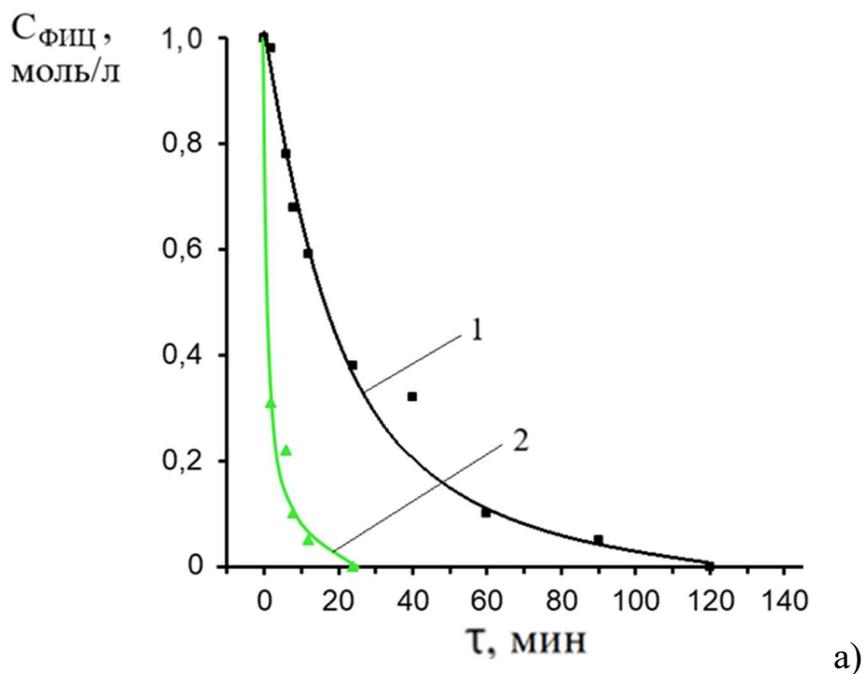


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые убыли концентрации ФИЦ ($C_{\text{ФИЦ}}$) от времени (τ) в ходе реакции с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии ТЭА в ЦГ при 25°C (а) и их анаморфозы в координатах $1/C_{\text{ФИЦ}} - \tau$ (б): 1 – ДФП-2; 2 – ДФП. Начальные концентрации $C_{\text{ФИЦ}} = 1$ моль/л; $C_{\text{ДФП-2}} = C_{\text{ДФП}} = 0,5$ моль/л; $C_{\text{ТЭА}} = 0,006$ моль/л

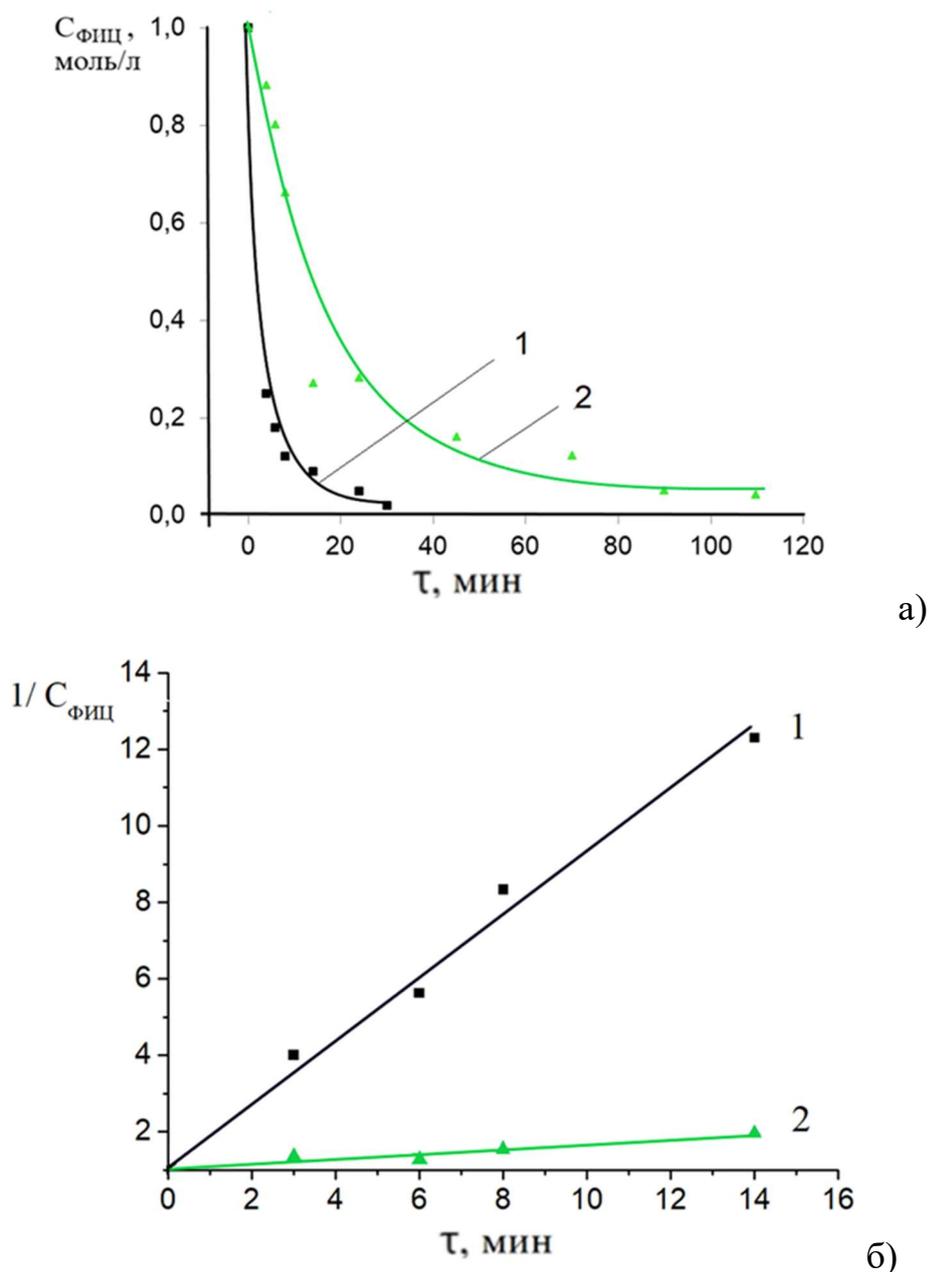
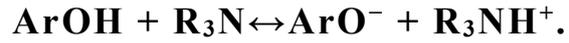


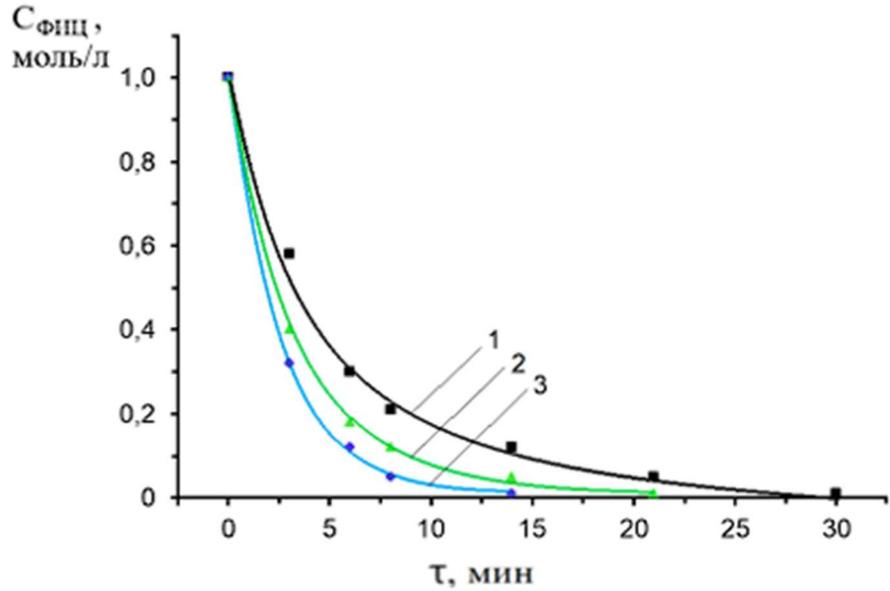
Рисунок 3.4 - Кинетические кривые убыли концентрации ФИЦ ($C_{\text{ФИЦ}}$) от времени (t) в ходе реакции с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии ДБДЛО в ЦГ при 25°C (а) и их анаморфозы в координатах $1/C_{\text{ФИЦ}} - t$ (б): 1 – ДФП-2; 2 – ДФП. Начальные концентрации $C_{\text{ФИЦ}} = 1$ моль/л; $C_{\text{ДФП-2}} = C_{\text{ДФП}} = 0,5$ моль/л; $C_{\text{ДБДЛО}} = 0,006$ моль/л

Более высокое каталитическое действие ТЭА в реакции изоцианата с ДФП связано с большей кислотностью водорода ОН-группы, непосредственно соединенной с ароматическим кольцом, по сравнению с кислотностью аналогичного атома водорода в ДФП-2. По этой причине ДФП склонен к образованию фенолят-аниона (ArO^-) за счет частичной передачи своего протона к ТЭА, являющимся сильным основанием.

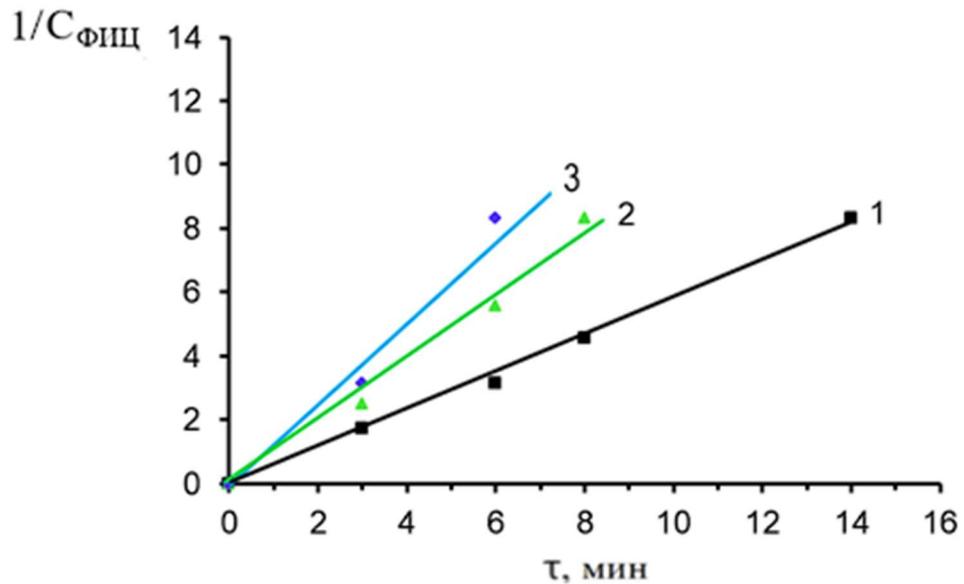


где R_3N – ТЭА; ArOH –ДФП.

Образовавшийся фенолят-анион будет обладать большей нуклеофильностью по сравнению с производными ДФП и быстрее взаимодействовать с изоцианатом.



а)



б)

Рисунок 3.5 - Кинетические кривые убыли концентрации ФИЦ ($C_{\text{ФИЦ}}$) от времени (t) в ходе реакции ФИЦ с ДФП-2 в ЦГ при 25°C в зависимости от концентрации ДБДЛО (моль/л) (а) и их анаморфозы в координатах $1/C_{\text{ФИЦ}} - t$ (б): 1 – 0,006; 2 – 0,0125, 3 – 0,03

Исследование влияния количества катализатора показало, что с увеличением содержания в системе ДБДЛО процесс убыли изоцианатных групп ускоряется (рисунок 3.5). При этом зависимость константы скорости от концентрации катализатора, изменяющейся в интервале 0,006 – 0,03, носит линейный характер (рисунок 3.6).

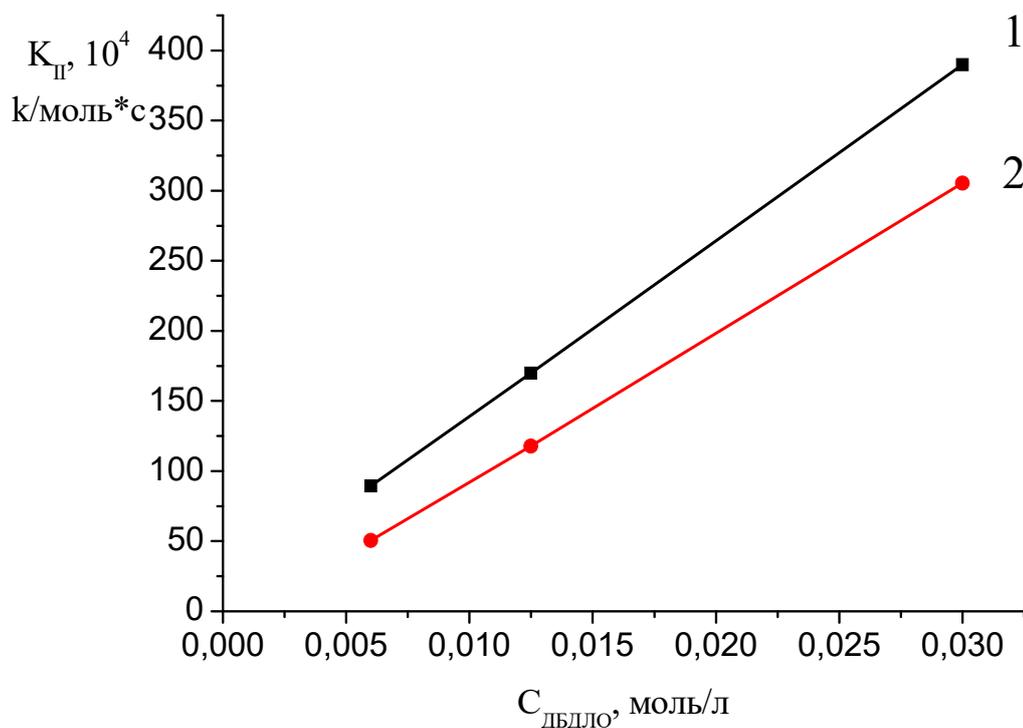


Рисунок 3.6 - Зависимость констант скорости (k_{II}) реакций ФИЦ с ДФП-2 в циклогексаноне при 25оС от концентрации ДБДЛО ($C_{ДБДЛО}$). Начальные концентрации $C_{ФИЦ} = 1$ моль/л; $C_{ДФП-2} = 0,5$ моль/л.

Таким образом, реакция ароматического диола с изоцианатом протекает медленнее, чем аналогичное превращение с участием алифатического диола, но быстрее в сравнении с бисфенолом. Введение катализатора ускоряет процесс уретанобразования. При этом оловоорганический катализатор в большей степени ускоряет реакцию ароматического диола с изоцианатом, в то время как аминный катализатор проявляет больший каталитический эффект во взаимодействии бисфенола с изоцианатом.

3.4 Синтез и свойства полиуретановых материалов, полученных с использованием 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола

3.4.1 Синтез, структура и свойства полиуретановых термопластов конструкционного назначения [157-159].

ТПУ характеризуются исключительно высокой износостойкостью, прочностью, эластичностью в сочетании с твердостью, вибропоглощающей способностью, химической стойкостью к действию растворителей, топлив и масел. К преимуществам этого вида ПУ следует также отнести их перерабатываемость в изделия такими высокопроизводительными методами, как экструзия и литье под давлением, существенно снижающих себестоимость готовой продукции [173,174]. В совокупности ценный комплекс эксплуатационных свойств и технологичность определяют их конкурентоспособность на рынке полимерных материалов и востребованность в различных отраслях промышленности. Их используют в обувной промышленности, автомобилестроении, машиностроении и моторостроении, медицине для изготовления изделий конструкционного назначения [79, 175-177]. Спрос на ТПУ инициирует работы по их синтезу с целью получения материалов с новыми свойствами.

3.4.1.1 Влияние способа синтеза на физико-механические свойства полиуретановых термопластов

ТПУ, полученные с использованием в качестве удлинителя цепиДФП-2, были названы ТПУ-ДФП-2. В качестве изоцианатного компонента и длинноцепного диола при синтезе полимера применялся соответственно МДИ и

сложный олигоэфирдиол ОБА ММ ~ 1800, получившие наиболее широкое применение в производстве ТПУ [178-180].

Роль каждого компонента, участвующего в формировании структуры ТПУ-ДФП-2, как блочного полимера, состоящего из чередующихся жестких и гибких блоков, для наглядности проиллюстрировано на рисунке 3.7.

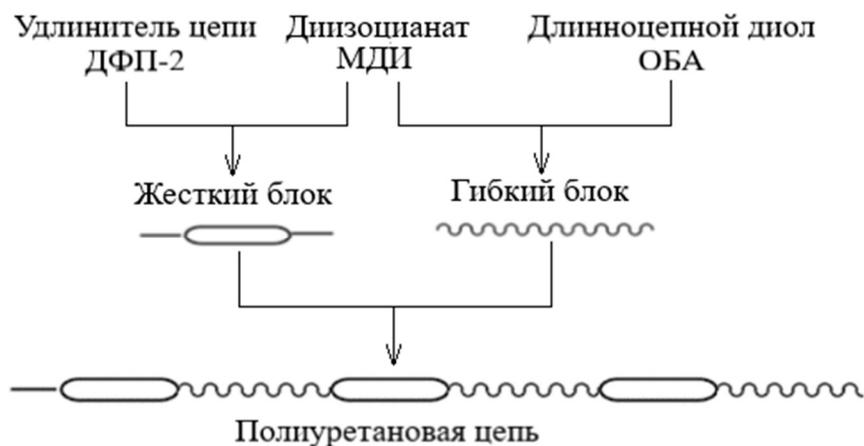


Рисунок 3.7 – Схематичное изображение основных реагентов и их роль в формировании блочной структуры ТПУ-ДФП-2

В конечном материале в результате микрофазного разделения образуются ассоциаты жестких блоков, связанные водородными связями, которые выполняют роль центров сшивания гибких блоков [180-183] (рисунок 3.8).

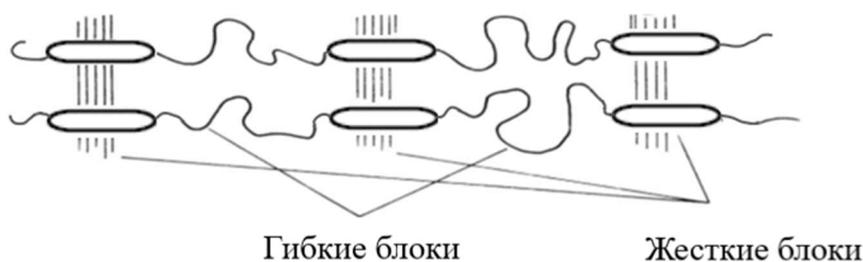


Рисунок 3.8 - Ассоциаты жестких блоков в ТПУ

Получение ТПУ-ДФП-2 осуществлялось одностадийным и двухстадийным способами. Одностадийный способ предусматривал смешение предварительно расплавленных и высушенных ОБА, ДФП-2 с изоцианатным компонентом – МДИ (рисунок 3.9).

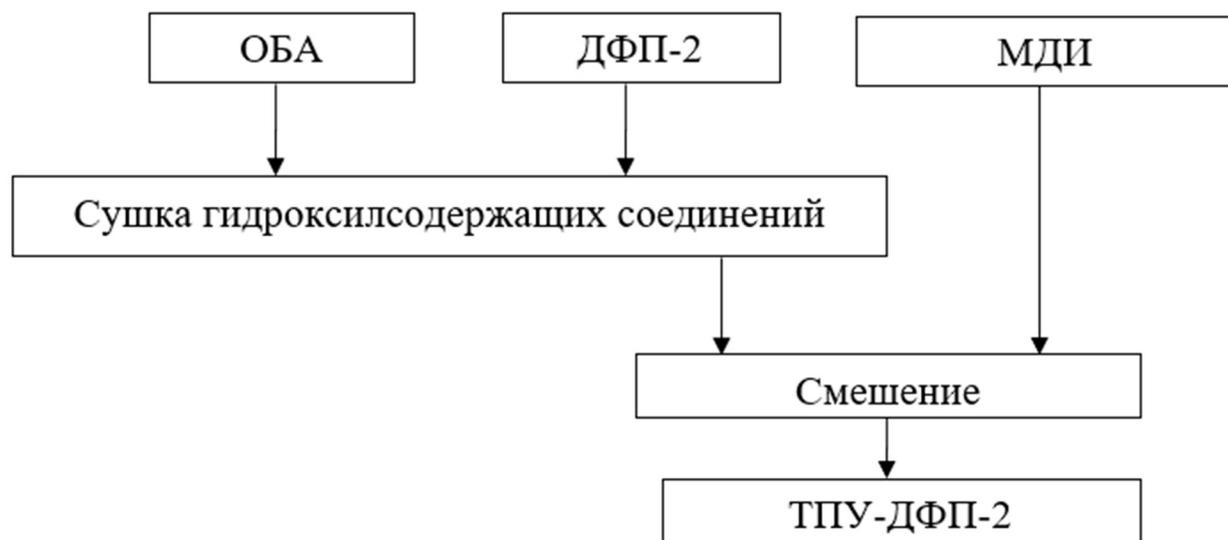


Рисунок 3.9 - Технологическая блок-схема получения ТПУ-ДФП-2 одностадийным способом

Двухстадийный способ синтеза ТПУ-ДФП-2 предполагал предварительное получение форполимера (преполимера) путем проведения реакции высушенного олигоэфира с избытком диизоцианата с последующим введением в систему удлинителя цепи (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 - Технологическая блок-схема получения ТПУ-ДФП-2 двухстадийным способом

Анализ данных таблицы 3.3 показывает, что свойства полимеров, полученных одно- и двухстадийным способами, практически идентичны. С

технологической точки зрения предпочтительным является путь, предполагающий одновременное смешение ингредиентов. Поэтому в дальнейшем синтез ТПУ-ДФП-2 проводили по одностадийному способу.

Таблица 3.3 – Влияние способа синтеза на свойства ТПУ-ДФП-2; [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1/2/1

Свойства	Способ синтеза	
	Одностадийный	Двухстадийный
Внешний вид	Аморфный полимер	Аморфный полимер
Условное напряжение при удлинении:		
100%, МПа	2,6	2,4
300%, МПа	3,3	3,1
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	24,1
Относительное удлинение при разрыве, %	480	490
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	0
Эластичность по отскоку, %	40	38
Твердость по Шору А, усл. ед.	70	72

* ММ ОБА 1800

3.4.1.2 Влияние природы удлинителя цепи, размера жесткого блока на структуру и физико-механические свойства полиуретановых термопластов

Предлагаемый в качестве удлинителям цепи ароматический диол ДФП-2 является альтернативой широко используемому в синтезе ТПУ алифатическому БД (р. 3.1). В этой связи было целесообразно провести сравнительную оценку по влиянию структуры удлинителя цепи на свойства ТПУ. Синтез ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД проводили по рецептурам, представленным в таблице 3.4.

Таблица 3.4– Рецептурный состав ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД; влияние природы удлинителя цепи, мольного соотношения реагентов на молекулярную массу жесткого блока и его процентного содержания в ТПУ

Мольное соотношение исходных реагентов				[NCO]/[OH]	Концевые функциональные группы ТПУ	ММ жесткого блока/содер. жесткого блока в ТПУ, %
ОБА	МДИ	ДФП-2	БД			
1,0	2,0	1,0	-	1,0	-ОН, -NCO	818/32
1,0	2,0	-	1,0	1,0	-ОН, -NCO	592/25
1,0	3,0	2,0	-	1,0	-ОН, -NCO	1384/44
1,0	3,0	-	2,0	1,0	-ОН, -NCO	932/35
1,0	2,1	1,0	–	1,05	редкосетчатый	818/32
1,0	2,1	–	1,0	1,05	редкосетчатый	592/25
1,0	3,1	2,0	–	1,03	редкосетчатый	1384/44
1,0	3,1	–	2,0	1,03	редкосетчатый	932/35

Предусмотренное в составах изменение мольного соотношения реагентов позволяет получать ТПУ с различной структурой. Так, при $[NCO]/[OH] = 1$ образуется линейный полимер с концевыми гидроксильными и изоцианатными группами. При незначительном избытке изоцианата ($[NCO]/[OH] = 1,03 \div 1,05$) формируется редкосетчатый полимер, в котором роль поперечных узлов сшивания играют аллофанаты, образующиеся за счет взаимодействия избытка NCO-групп с уретановыми группами основной цепи. Расчеты показали, что в таком полимере на 10 повторяющихся элементарных звеньев цепи приходится две аллофанатные связи. Последние являются термолабильными, поэтому при температурах переработки в машине для литья под давлением или в экструдере они разрушаются (при ~ 160 °С) и полимер становится линейным. После охлаждения полимера поперечные связи вновь восстанавливаются. Приведенные рецептуры позволяют также варьировать размер жесткого диолуретанового блока за счет изменения структуры удлинителя цепи и мольного соотношения $[MДИ]/[ДФП-2 \text{ или } БД] = 2 \div 3/1 \div 2$.

Схематично структура основного звена в полимере, в зависимости от природы удлинителя цепи, участвующего в формировании жесткого блока, представлена на рисунке 3.11. Как видно, размер жесткого блока ТПУ-ДФП-2 превышает таковой ТПУ-БД.

Результаты испытаний ТПУ (таблица 3.5) показывают, что внешний вид и физико-механические свойства полимеров определяются как строением удлинителя цепи, так и величиной жесткого блока. Образцы, в которых жесткий блок сформирован ДФП-2, являются аморфными (прозрачными) (рисунок 3.12 а, б). Применение же БД и ДФП, наоборот, приводит к получению закристаллизованных (непрозрачных) полимеров (рисунок 3.12 в, г, д).

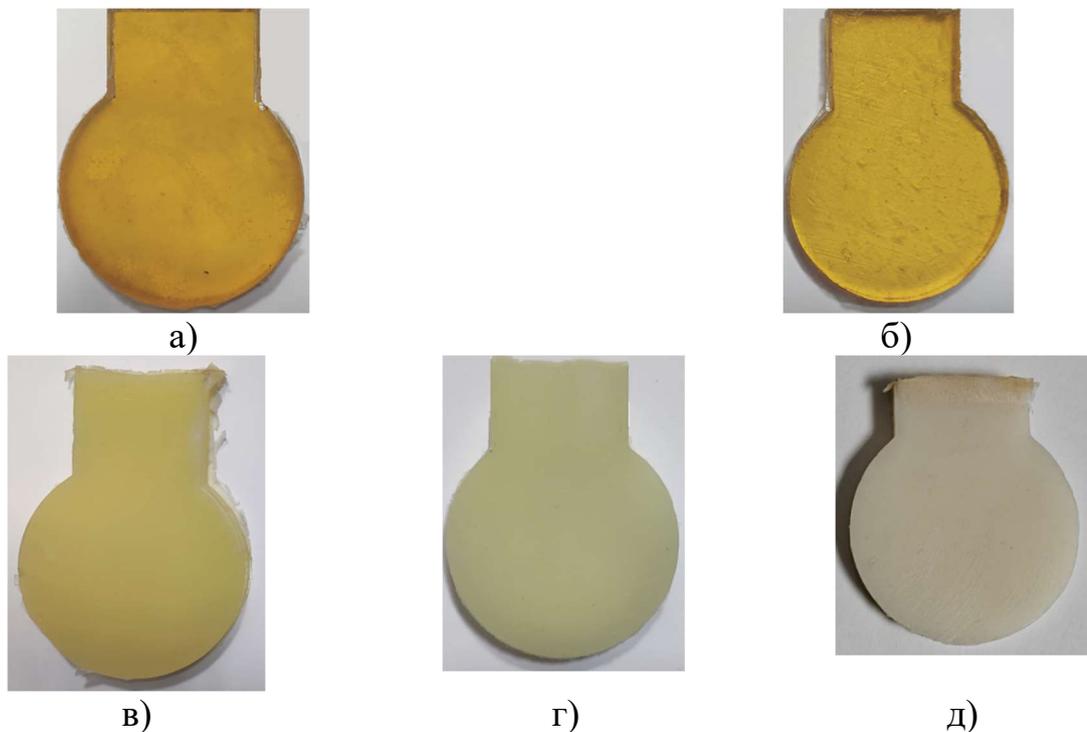
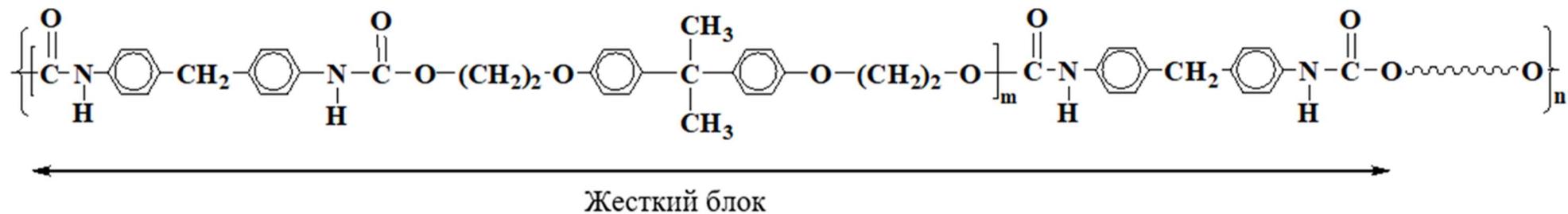


Рисунок 3.12 – Внешний вид ТПУ в зависимости от природы удлинителя цепи и соотношения $[NCO]/[OH]$: а) ТПУ-ДФП-2: $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0$; б) ТПУ-ДФП-2: $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0$; в) ТПУ-БД: $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0$; г) ТПУ-БД: $[ОБА]/[МДИ]/[БД]=1,0/3,0/2,0$; д) $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП] = 1,0/2,0/1,0$

а)



б)

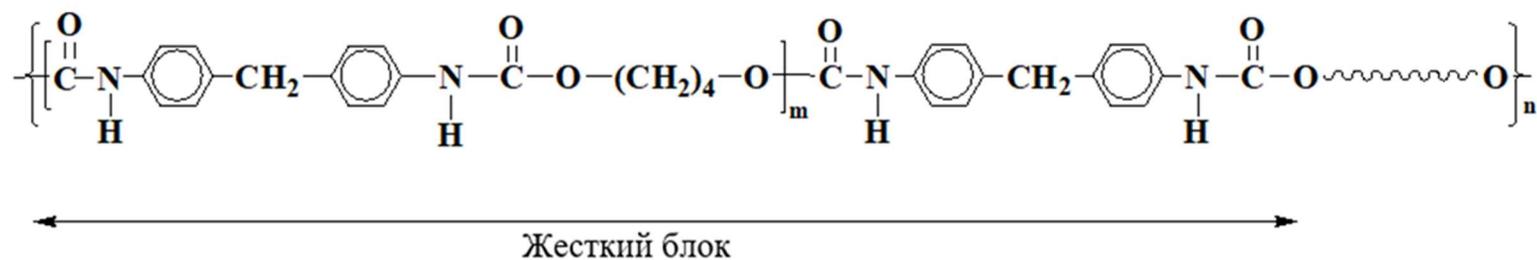


Рисунок 3.11 - Схематичное изображение полимерной цепи ТПУ в зависимости от природы удлинителя цепи:
а)ДФП-2; б)БД

Таблица 3.5 - Влияние природы удлинителя цепи на свойства ТПУ, полученных на основе ОБА, МДИ, при различных соотношениях [NCO]/[ОН]

Свойства	Удлинитель цепи			[ОБА]/[МДИ]/ [Диол]
	ДФП-2	БД	ДФП	
1	2	3	4	5
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный	Закристаллизованный	1,0/2,0/1,0
Условное напряжение при удлинении:				
100%, МПа	2,6	4,7	5,6	
300%, МПа	3,3	9,1	8,2	
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	26,5	26,5	
Относительное удлинение при разрыве, %	480	780	455	
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	80	28	
Эластичность по отскоку, %	40	45	18	
Твердость по Шору А, усл. ед	70	96	88	
Показатель текучести расплава, г/10мин	1,7	6,8	-	
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный		1,0/3,0/2,0
Условное напряжение при удлинении:				
100%, МПа	2,2	6,9		
300%, МПа	5,4	11,3		
Условная прочность при растяжении, МПа	26,3	29,6	-	
Относительное удлинение при разрыве, %	460	730		
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	56		
Эластичность по отскоку, %	16	40		
Твердость по Шору А, усл. ед	75	98		
Показатель текучести расплава, г/10мин	1,2	-		

Продолжение таблицы 3.5

1	2	3	4	5
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный		
Условное напряжение при удлинении:	2,1	4,7		
100%, МПа	4,6	9,4		
300%, МПа	24,2	28,6	-	1,0/2,1/1,0
Условная прочность при растяжении, МПа	420	670		
Относительное удлинение при разрыве, %				
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	56		
Эластичность по отскоку, %	34	50		
Твердость по Шору А., усл. ед.	71	96		
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный		
Условное напряжение при удлинении:	2,4	8,1		
100%, МПа	8,6	13,2		
300%, МПа	26,2	30,8	-	1,0/3,1/2,0
Условная прочность при растяжении, МПа	370	550		
Относительное удлинение при разрыве, %				
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	28		
Эластичность по отскоку, %	10	33		
Твердость по Шору А., усл. ед.	76	98		

Результаты визуального осмотра внешнего вида ТПУ подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. Образцы, в которых жесткий блок сформирован ДФП-2, являются аморфными. Применение же БД, наоборот, приводит к получению закристаллизованных полимеров. Результаты визуального осмотра внешнего вида ТПУ подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах обоих образцов ТПУ-ДФП-2 (рис. 3.13) наблюдается наличие одного широкого интерференционного максимума в области $2\theta = 20^\circ$, указывающее на аморфную структуру полимеров.

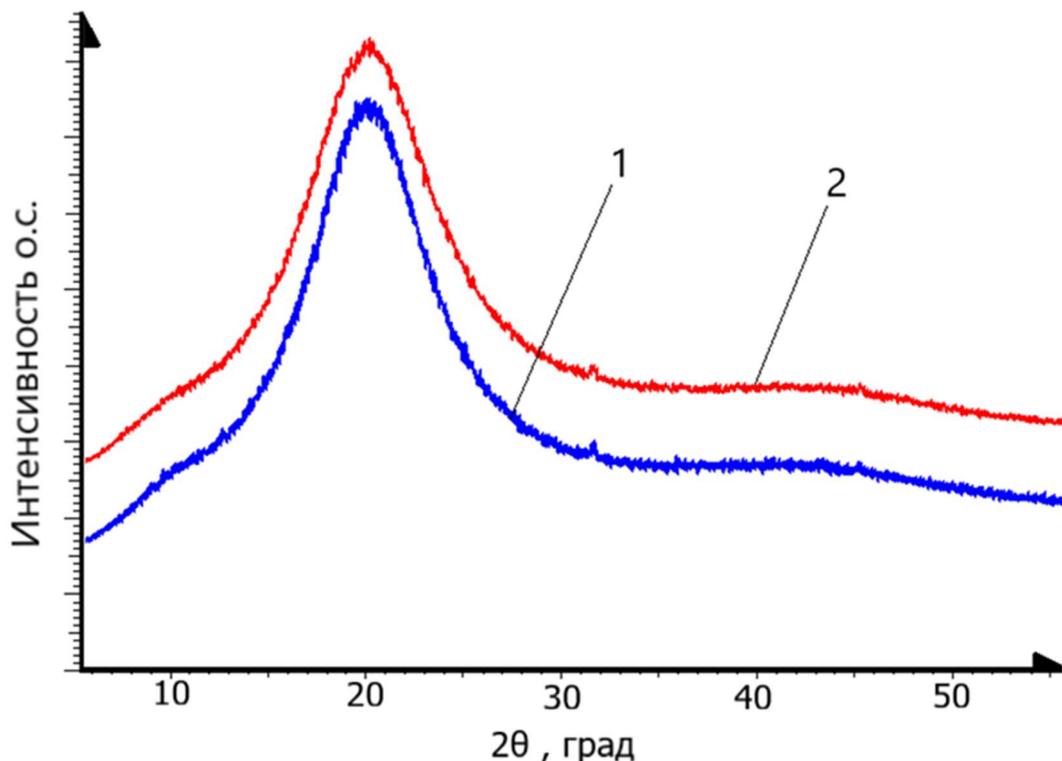


Рисунок 3.13 - Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы ТПУ-ДФП-2 с различной величиной жесткого блока, где 1- [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0; 2- [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0

В отличие от ТПУ-ДФП-2, образцы ТПУ-БД являются аморфно-кристаллическими. Об этом свидетельствует наличие нескольких достаточно узких интерференционных пиков в интервале 2θ от 19° до 24° , отвечающих за кристаллизацию олигоэфирного блока (рис. 3.14). Причем, увеличение размера жесткого блока повышает степень кристалличности с 26% до 47 %.

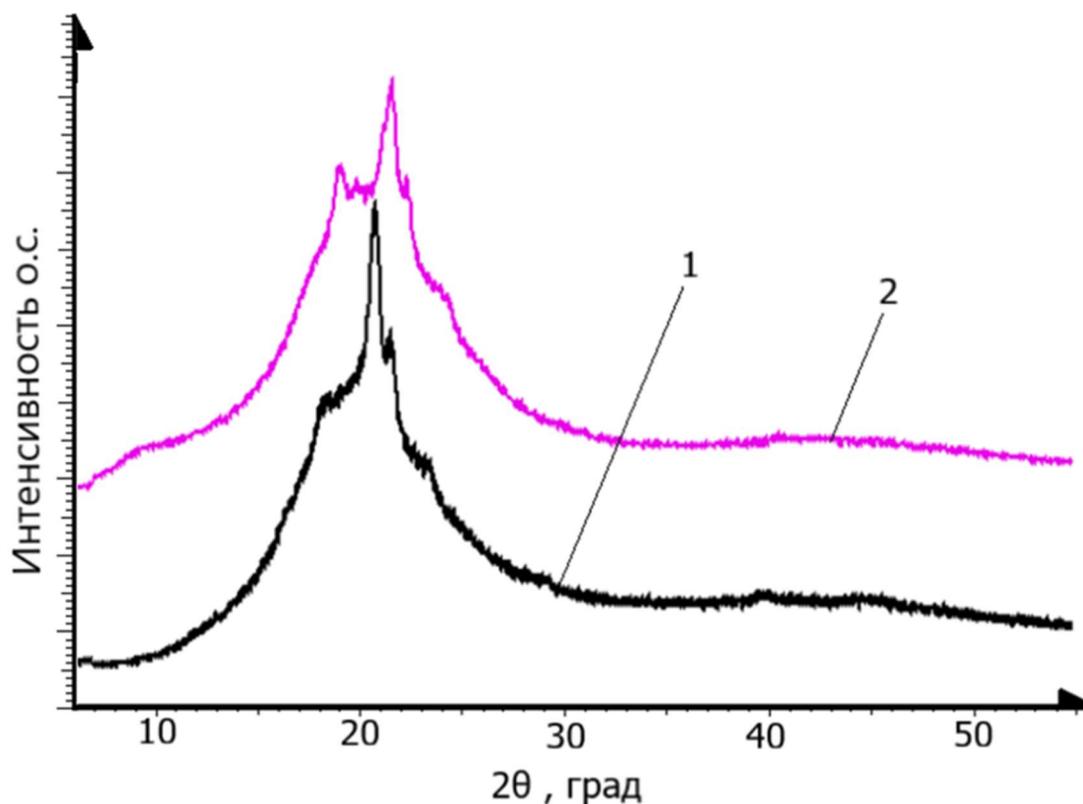


Рисунок 3.14 – Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы ТПУ-БД с различной величиной жесткого блока, где 1- $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0$; 2- $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/3,0/2,0$

Отсутствие кристаллической фазы у образцов ТПУ-ДФП-2 связано с введением в структуру их жесткого блока фрагментов ДФП-2: ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и простых эфирных связей, имеющих низкий потенциальный барьер вращения. Все эти группы препятствуют образованию сильных уретан-уретановых водородных связей, вызывающих агломерацию жестких блоков. В результате уменьшается степень фазового разделения, увеличивается совместимость фаз, нарушается упорядоченность упаковки макромолекул и улучшается способность полимера к восстановлению (релаксации) после снятия нагрузки. Этим объясняется отсутствие кристалличности и остаточных деформаций в образцах на основе ДФП-2 (таблица 3.5, рисунок 3.13). Использование БД для формирования жесткого блока ТПУ приводит к более полному разделению фаз, поскольку в структуре указанного удлинителя цепи отсутствуют группы,

затрудняющие объединение жестких блоков в ассоциаты. Кроме того, размер жесткого блока ТПУ-БД меньше по сравнению с таковым ТПУ-ДФП-2 (табл. 3.4), что обеспечивает большую концентрацию уретановых групп в первом полимере и способствует возникновению с их участием интенсивных водородных связей. Последние способствуют образованию ассоциатов жестких блоков. Олигоэфирные блоки также объединяются между собой слабыми физическими взаимодействиями. В результате формируется более упорядоченная структура у ТПУ-БД, благоприятствующая кристаллизации олигоэфирного блока.

Подтверждением влияния $C_{RH}-O-C$ связи на подвижность макромолекул является сравнение свойств ТПУ-ДФП-2 со специально синтезированным для этих целей ТПУ-ДФП (таблица 3.5). В качестве удлинителя цепи при синтезе последнего использовали ДФП, в структуре которого, в отличие от ДФП-2, отсутствуют $C_{RH}-O-C$ связи. Эта разница явилась причиной наблюдаемой кристаллизации образца на основе ДФП и накоплением в нем остаточной деформации (рисунок 3.12 д, рисунок 3.15 в).

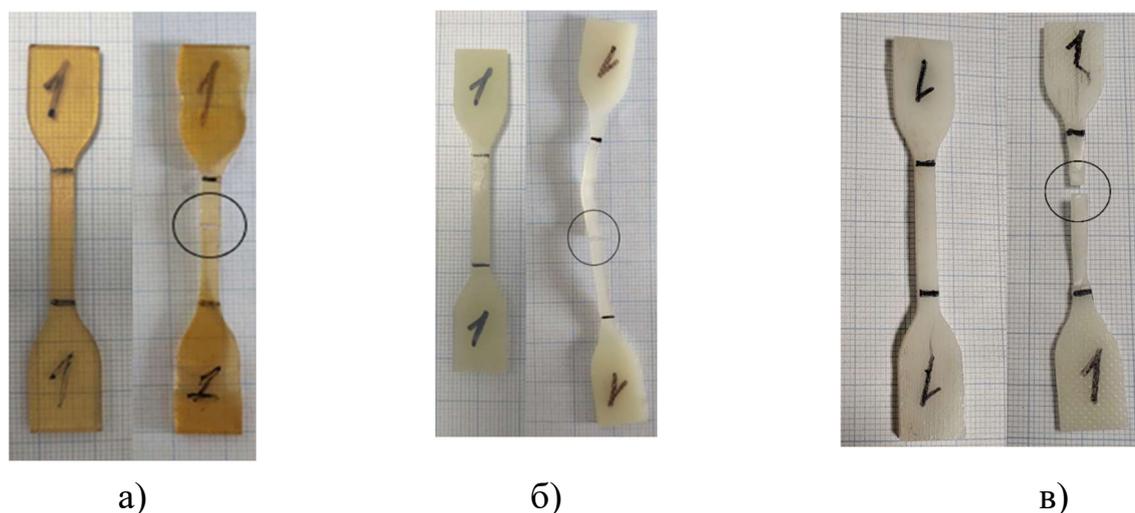


Рисунок 3.15 – Образцы ТПУ до и после разрыва в зависимости от природы удлинителя цепи: а) ТПУ-ДФП-2: $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0$; б) ТПУ-БД: $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0$; в) ТПУ-ДФП: $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП] = 1,0/2,0/1,0$

Анализ влияния структуры удлинителя цепи на прочностные свойства полимеров показывает, что по модулю упругости и прочности аморфные образцы, полученные с использованиемДФП-2, уступают закристаллизованным, выполненным с применением БД. Объяснением полученных закономерностей служит кристаллизация олигоэфирного блока ТПУ-БД, которая при растяжении увеличивает прочностные свойства полимеров за счет дополнительного усиления полимера образующимися кристаллитами. Следует отметить, что у образцов типа ТПУ-ДФП-2 в статических условиях визуально отсутствует кристаллизация, но она проявляется при их растяжении за счет ориентации макромолекул вдоль направления вытяжки. Наблюдаемая ориентационная кристаллизация, а также включение в состав жесткого блока полярного фрагмента из двух ароматических ядер должны привести к усилению полимера ТПУ-ДФП-2. В то же время наличие гибких простых эфирных связей и боковых метильных групп в жестком блоке, образованномДФП-2, ослабляет межмолекулярные взаимодействия жесткой фазы. В итоге это приводит к понижению прочности ТПУ-ДФП-2. Однако по значениям прочности ТПУ-ДФП-2 незначительно уступают ТПУ-БД. При этом наличие в структуре ТПУ-ДФП-2 простых эфирных связей обеспечивает таким полимерам отсутствие остаточной деформации после снятия нагрузки.

Увеличение протяженности жесткого блока ТПУ-ДФП-2 с 32% до 44%, а у ТПУ-БД с 25% до 35% (таблица 3.4) приводит в обоих типах ПУ к повышению модуля упругости, прочности и твердости (таблица 3.5) вследствие увеличения содержания уретан-уретановых водородных связей.

Подобная закономерность сохранялась при переходе от линейных полимеров, эффективная плотность сетки которых образована физическими взаимодействиями ($[ОБА]/[МДИ]/[Диол] = 1,0/2,0/1,0$ и $[ОБА]/[МДИ]/[Диол] = 1,0/3,0/2,0$), к редкосетчатым ($[ОБА]/[МДИ]/[Диол] = 1,0/2,1/1,0$ и $[ОБА]/[МДИ]/[Диол] = 1,0/3,1/2,0$).

Анализ влияния природы удлинителя цепи на реологические свойства ТПУ показал, что показатель текучести расплава (ПТР) у ТПУ-ДФП-2 значительно меньше, чем у ТПУ-БД. Данная зависимость, вероятно, обусловлена большей молекулярной массой макромолекул ТПУ-ДФП-2 в сравнении с ТПУ-БД, а также громоздким строением жесткого блока ТПУ-ДФП-2. При сопоставлении значений ПТР у образцов ТПУ-ДФП-2 с различным содержанием жесткого блока, установлено, что при увеличении жесткого блока ПТР снижается.

Таким образом, замена в рецептурах ТПУ удлинителя цепи БД на ДФП-2 приводит к получению аморфных материалов, переводу их в класс низкомолекулярных полимеров, уменьшению значений твердости, ПТР, отсутствию остаточных деформаций после снятия нагрузки, а также к незначительному снижению прочности.

3.4.1.3 Влияние структуры диизоцианата и размера жесткого блока на условия синтеза и физико-механические свойства ТПУ-ДФП-2

В работе в качестве изоцианатного компонента при получении ТПУ-ДФП-2 использовались МДИ и ИФДИ. Предварительные эксперименты показали, что ТПУ, синтезированные на основе ИФДИ, в отличие от образцов на основе МДИ, являлись недоотвержденными: их поверхность характеризовалась сильной липкостью. Этот факт указывает на низкую активность циклоалифатического диизоцианата в реакции уретанообразования. Подтверждением сказанного служат и результаты кинетических исследований взаимодействия диизоцианатов с ОБА, которые проводились при 60 °С. Выбранная температура обеспечивала приближение условий проведения кинетических исследований к реальному режиму синтеза ТПУ. Исходные реагенты были взяты в количестве, обеспечивающем мольное соотношение их функциональных групп $[NCO]/[OH]$

= 2/1. Контроль за протеканием реакции осуществляли по изменению концентрации изоцианатных групп в системе. Условно о скорости реакции судили по времени достижения 50% конверсии NCO-групп ($\tau_{50\%}$).

Анализ кинетических кривых, представленных на рисунке 3.16, показывает, что ИФДИ в превращениях с ОБА проявляет значительно меньшую реакционную способность по сравнению с МДИ. Так, в случае участия в реакции ИФДИ значение $\tau_{50\%}$ превышает таковое для МДИ в 16 раз (таблица 3.6). Для повышения активности ИФДИ использовали оловоорганический катализатор ДБДЛО, эффективность которого доказана кинетическими исследованиями модельных реакций уретанобразования с участием гликолей, гидроксильные группы которых имитировали ОН-группы ОБА (р. 3.3). Полученные данные показывают, что введение катализатора позволяет сократить время $\tau_{50\%}$ почти в 50 раз по сравнению с некатализируемой реакцией (таблица 3.6).

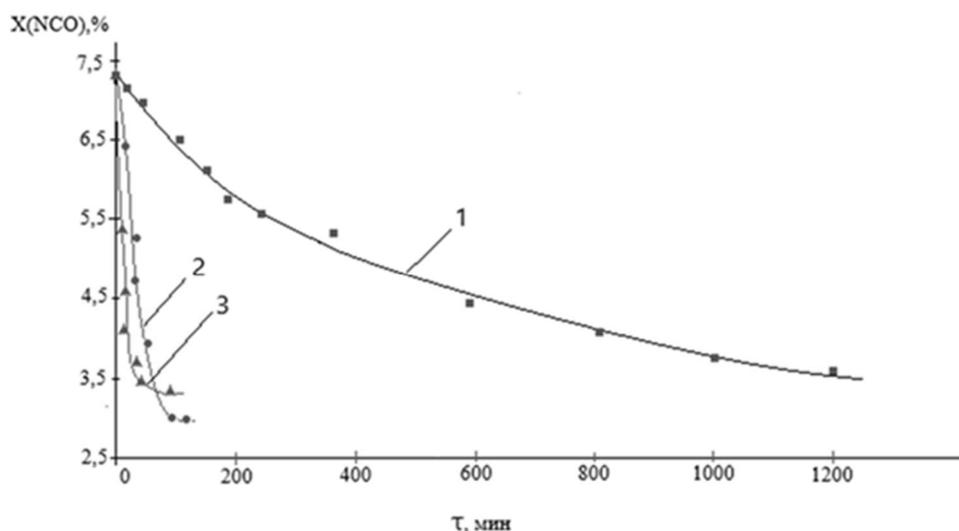


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые убыли концентрации NCO-групп в ходе реакции ОБА с диизоцианатом при 60 °С: 1 – ИФДИ; 2 – МДИ; 3 – (ИФДИ + ДБДЛО); [NCO]/[ОН]=2/1

Таблица 3.6 - Влияние природы диизоцианата и наличия катализатора на условную величину скорости реакции ОБА с диизоцианатом при 60 °С

Реакционная система*	$\tau_{50\%}$, МИН (Ч)
ОБА – 2 МДИ	74,0 (1,20)
ОБА – 2 ИФДИ	1200,0 (20,0)
ОБА – 2 ИФДИ – 0.0002 ДБДЛО	25,0 (0,42)

*Соотношение реагентов и катализатора приводится в молях

Учитывая результаты кинетических исследований, синтез ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ осуществляли в присутствии катализатора по технологической схеме, представленной на рисунке 3.17, по рецептурам, представленным в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Рецептурный состав ТПУ-ДФП-2 и влияние природы диизоцианата, мольного соотношения реагентов на молекулярную массу жесткого блока и его процентного содержания в ТПУ

Мольное соотношение исходных реагентов				[NCO]/ [OH]	Концевые функциональные группы	ММ жесткого блока / содер. жесткого блока в ТПУ-ДФП-2, %
ОБА	МДИ	ИФДИ	ДФП-2			
1,0	2,0	-	1,0	1,0	-ОН, -NCO	818/32
1,0	-	2,0	1,0	1,0	-ОН, -NCO	752/29
1,0	2,1	-	1,0	1,05	редкосетчатый	818/32
1,0	-	2,1	1,0	1,05	редкосетчатый	752/29

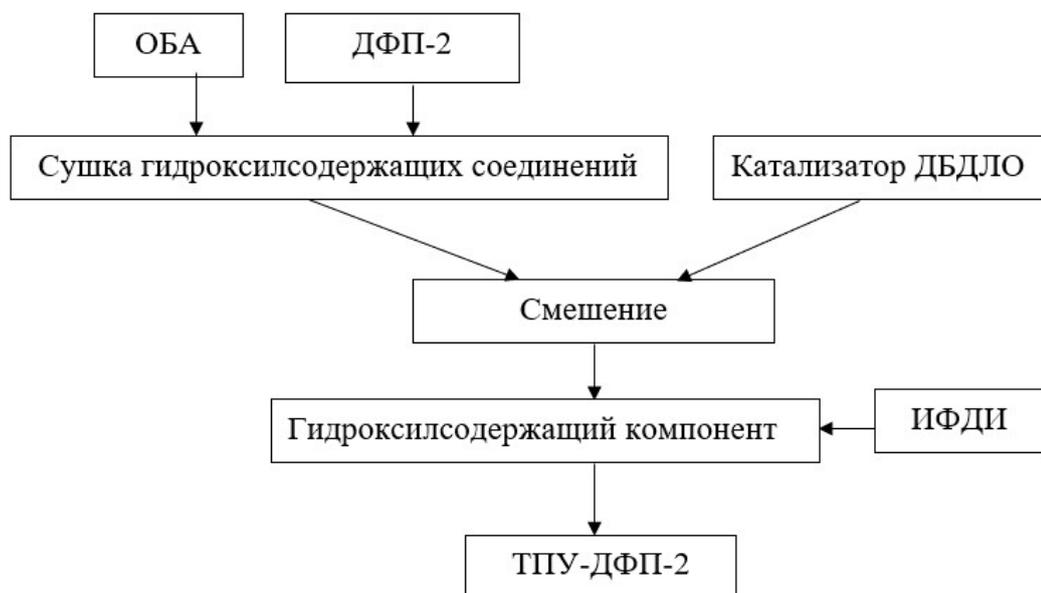


Рисунок 3.17 - Технологическая блок-схема получения ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ

Результаты физико-механических испытаний ТПУ-ДФП-2 (таблица 3.8) показывают, что природа изоцианатного компонента и мольное соотношение исходных реагентов оказывают существенное влияние на свойства полимера.

Таблица 3.8 - Влияние природы диизоцианата на физико-механические показатели ТПУ-ДФП-2, полученных на основе ОБА, при различных [NCO]/[ОН]

Свойства	Диизоцианат		[ОБА]/[МДИ] или [ИФДИ]/[ДФП-2]
	МДИ	ИФДИ	
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный	1,0/2,0/1,0
Условное напряжение при удлинении:			
100%, МПа	2,6	6,6	
300%, МПа	3,3	8,3	
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	30,9	
Относительное удлинение при разрыве, %	480	580	
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	0	
Эластичность по отскоку, %	40	25	
Твердость по Шору А. усл. ед.	70	87	
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный	1,0/2,1/1,0
Условное напряжение при удлинении:			
100%, МПа	2,1	7,2	
300%, МПа	4,6	9,9	
Условная прочность при растяжении, МПа	24,2	28,8	
Относительное удлинение при разрыве, %	420	520	
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	0	
Эластичность по отскоку, %	34	23	
Твердость по Шору А, усл. ед.	71	89	

Во-первых, меняется внешний вид обсуждаемых полимеров: образцы на основе МДИ являются аморфными, в то время как образцы на основе ИФДИ закристаллизованы. Во-вторых, по значениям модуля упругости при 100% и 300% удлинениях, прочности при растяжении, относительного удлинения и твердости ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ при фиксированном $[NCO]/[OH]$ превосходят таковые, полученные с использованием МДИ. Это объясняется различиями в структуре используемых диизоцианатов. МДИ, в отличие от ИФДИ, является соединением с громоздкими структурными элементами в виде двух ароматических ядер, которые снижают кристаллизацию олигоэфирного блока и способствует формированию аморфной структуры полимера. ИФДИ, в силу более компактного строения, практически не препятствует кристаллизации. В свою очередь, кристаллизация улучшает ориентацию макромолекул при растяжении, что обуславливает более высокий уровень прочностных показателей ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ.

Обращает внимание такое важное свойство ТПУ как накопление остаточной деформации. Его отсутствие у всех исследуемых ТПУ-ДФП-2 обусловлено формированием жесткого блока с участием ароматического диола ДФП-2. Влияние структуры ДФП-2 на восстанавливающую способность полимера после снятия нагрузки было рассмотрено в разделе 3.4.1.2.

Переход от линейных полимеров ($[NCO]/[OH] = 1$) к редкосетчатым ($[NCO]/[OH] = 1,05$) приводит к незначительному повышению модуля упругости, твердости и снижению деформации и эластичности.

Таким образом, образцы ТПУ-ДФП-2 на основе ароматического МДИ являются аморфными и по деформационно-прочностным свойствам и твердости уступают закристаллизованным аналогам, полученным с использованием циклического ИФДИ

3.4.1.4 Влияние эксплуатационных факторов на свойства полиуретановых термопластов

Образцы ТПУ в процессе использования подвергаются воздействию различных эксплуатационных факторов. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать воздействие влияния внешней среды на свойства ТПУ-ДФП-2 в сравнении с ТПУ-БД.

Теплостойкость ТПУ

В данном разделе приведены результаты исследования температурного интервала эксплуатации ТПУ-ДФП-2 в зависимости от размера его жесткого блока. Одновременно, для сравнения, испытывались образцы ТПУ-БД. Оценка температурных переходов полимеров проводилась с использованием методов ТМА, основанном на фиксации зависимости изменения линейных размеров образцов (dL/L_0) от температуры, ДМА, основанном на исследовании температурных зависимостей модуля накопления (E') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$), снятых в условиях циклического нагружения.

Протестированные образцы линейных ТПУ-ДФП-2 с различной величиной жесткого блока (рис.3.18) показали однотипные ТМ-кривые с двумя отчетливыми релаксационными переходами. Первый переход на кривых соответствовал переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Вторая ступень на ТМ-кривой связана с переходом ТПУ-ДФП-2 из высокоэластического в вязкотекучее состояние. При этом увеличение размера жесткого блока приводит к смещению температурных переходов T_c и T_T в область повышенных температур (таблица 3.9). Очевидно, с ростом содержания жесткого блока в ТПУ нарастает эффективная плотность сетки материала, которая сковывает сегментальную

подвижность гибкого блока в области низких температур и сдерживает вязкое течение при высоких температурах.

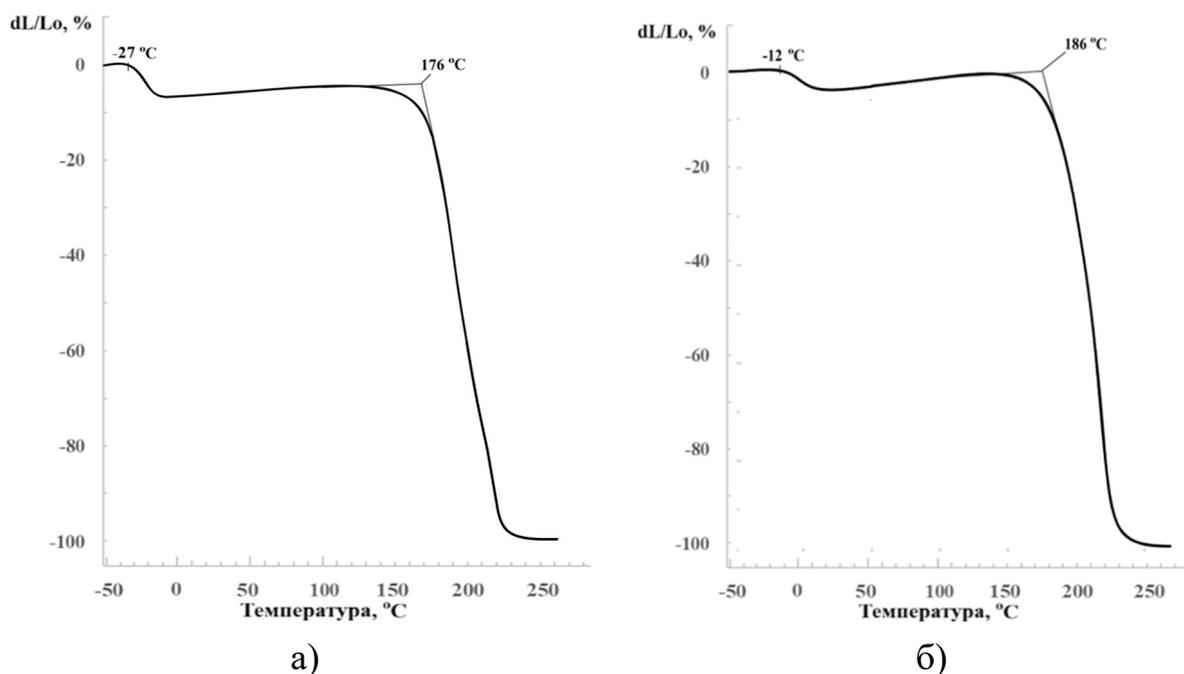


Рисунок 3.18 – ТМ-кривые ТПУ-ДФП-2 с различной величиной жесткого блока: а) [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0; б) [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0

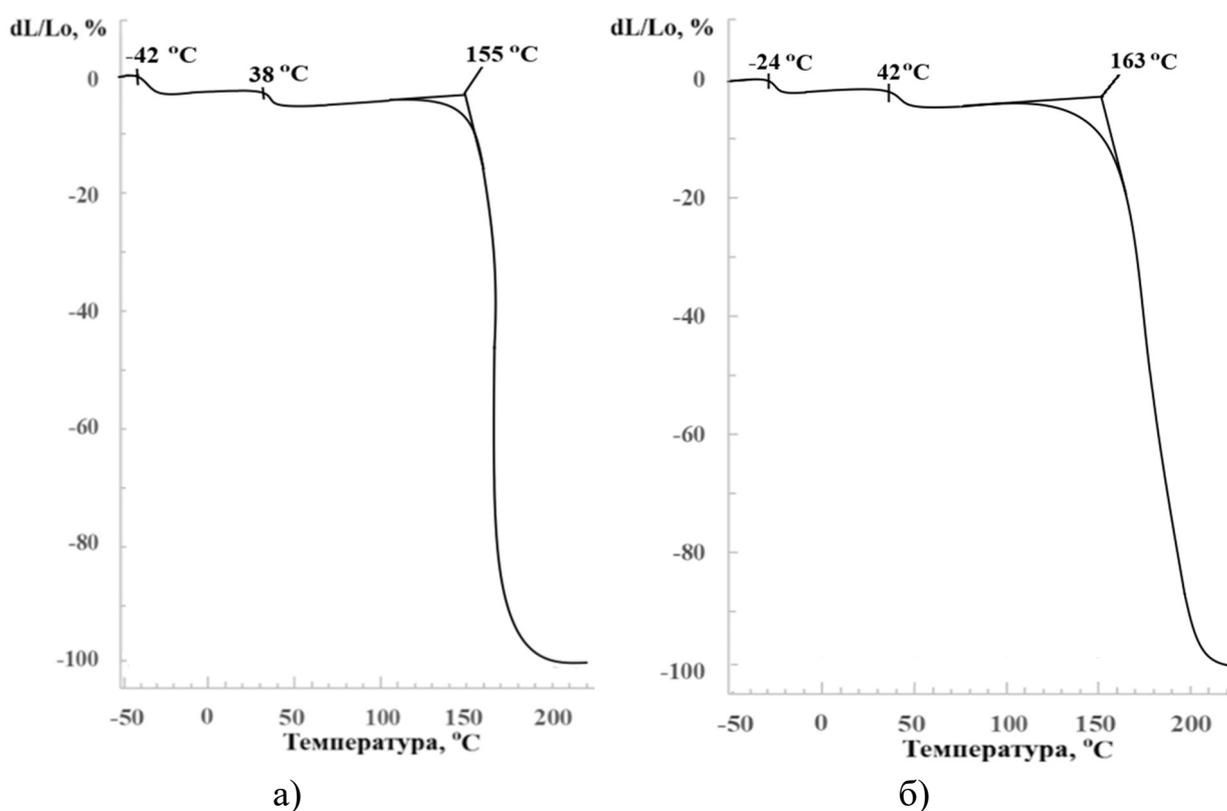


Рисунок 3.19 – ТМ-кривые ТПУ-БД с различной величиной жесткого блока: 1 - [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0; 2 - [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/3,0/2,0

Замена в ТПУ ароматического диольного удлинителя на алифатический приводит к изменению профиля ТМ-кривых. На температурной зависимости деформируемости ТПУ-БД, в отличие от ТПУ-ДФП-2, фиксируется дополнительная промежуточная температурная область, отвечающая за рекристаллизацию полимера за счет проявления сегментальной подвижности олигоэфирного блока (рисунок 3.19, таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Данные испытания образцов ТПУ методом ТМА

Диол	Изоцианат	Соотношение [ОБА]/[Изоцианат]/ [Диол]	T_c , °C	$T_{кр}$, °C	T_T , °C
ДФП-2	МДИ	1/2/1	Минус 27	Не выявлено	176
ДФП-2	МДИ	1/3/2	Минус 12	Не выявлено	186
БД	МДИ	1/2/1	Минус 42	38	155
БД	МДИ	1/3/2	Минус 24	42	163

Сопоставляя значения температурных переходов, можно констатировать, что у ТПУ-ДФП-2 T_c и T_T находятся в зоне более высоких температур в сравнении с аналогами ТПУ-БД. Наблюдаемое обусловлено наличием в структуре первых образцов большей концентрации относительно термостойких ароматических ядер, которые с одной стороны способствуют повышению теплостойкости полимеров, а с другой стороны понижают морозостойкость вследствие ограничения подвижности олигоэфирных цепей.

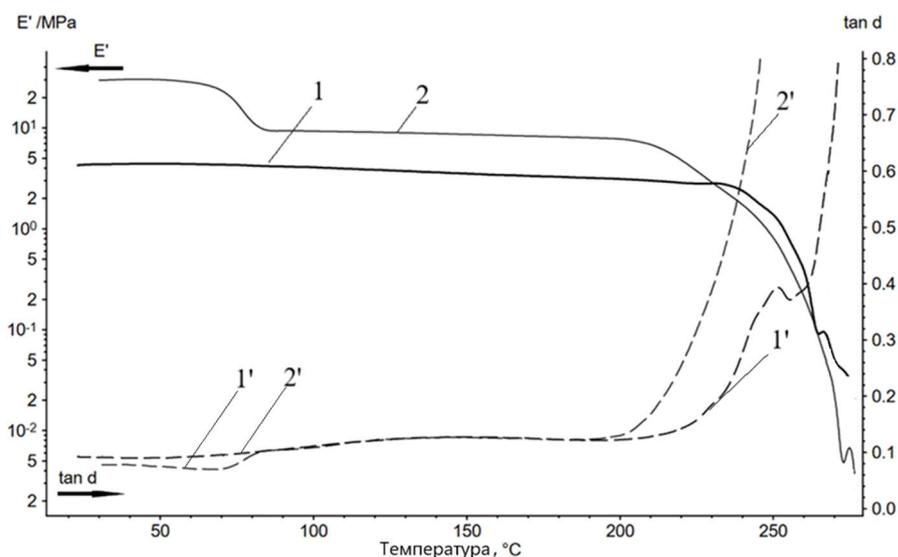
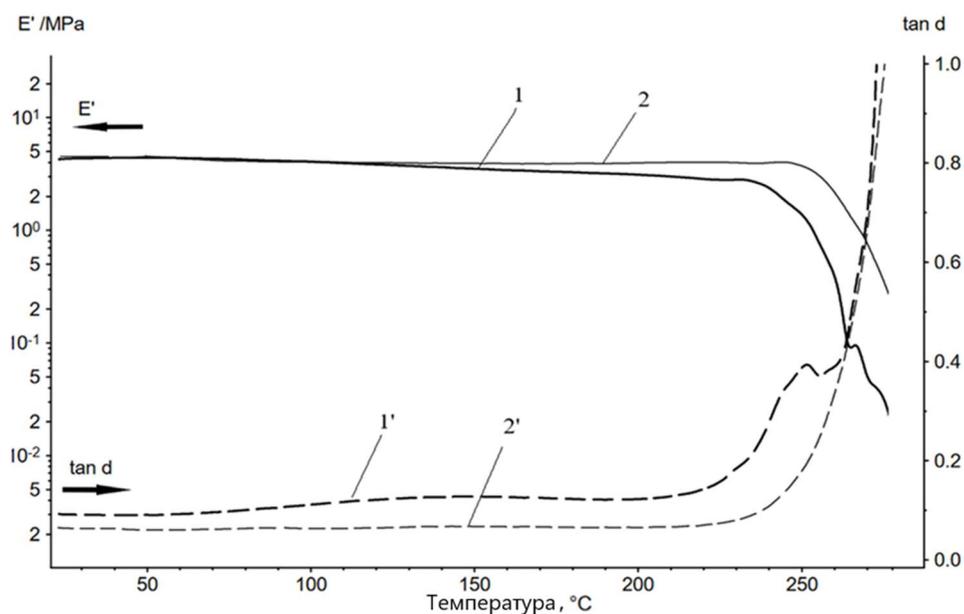
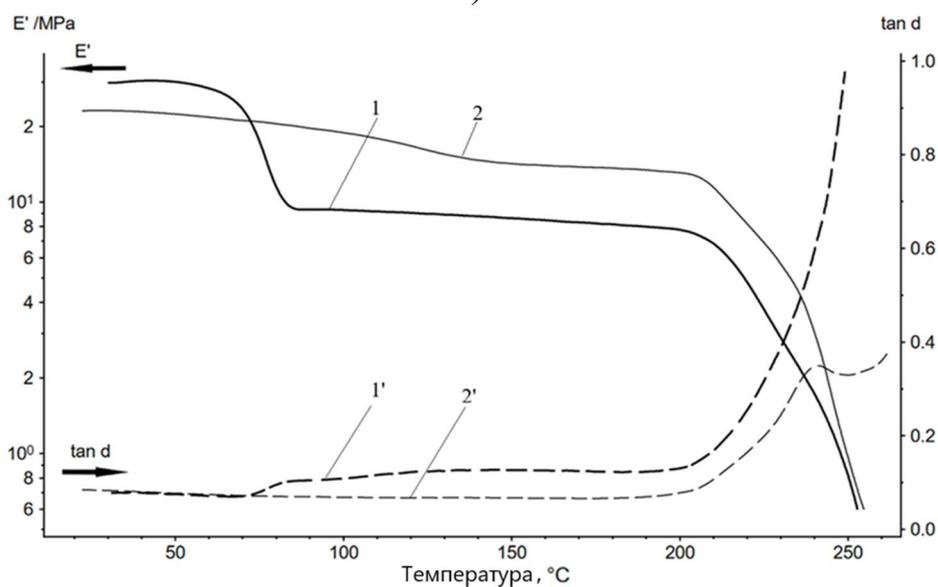


Рисунок 3.20 – ДМ-кривые ТПУ с различной природой удлинителя цепи: 1 - [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0; 2 - [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0



а)



б)

Рисунок 3.21 – ДМ-кривые ТПУ с различной природой удлинителя цепи и различной величиной жесткого блока: а) – ТПУ-ДФП-2, б)– ТПУ-БД, где 1 - [ОБА]/[МДИ]/[Диол] = 1,0/2,0/1,0; 2 - [ОБА]/[МДИ]/[Диол] = 1,0/3,0/2,0

Анализ кривых ДМА (рисунок 3.20, кривая 1) образца ТПУ-ДФП-2 ([ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0) показывает относительную стабильность значений E' и $\tan \delta$ по мере роста температуры до 230 °С, что указывает на аморфную структуру исследуемого полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. Увеличение температуры выше 230 °С приводит к снижению E' и подъему $\tan \delta$ в связи с переходом полимера из

высокоэластического состояния в вязкотекучее. Аналогичная зависимость E' от температуры наблюдается для образца ТПУ-ДФП-2 с большим размером жесткого блока ($[ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0$). При этом переход полимера в высокоэластическое состояние, а затем в вязкотекучее сдвигается в высокотемпературную область (рисунок 3.21, таблица 3.10).

Поведение ТПУ-БД при проведении ДМА кардинально отличается от ТПУ-ДФП-2. Для образца $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0$ в области $(70 \div 80)^\circ\text{C}$ наблюдается резкое падение кривой E' и подъем кривой $\text{tg } \delta$ с последующим выходом их на плато постоянных значений, свидетельствующее о переходе полимера из кристаллического состояния в высокоэластическое. Нагрев полимера выше 205°C способствует его вязкому течению (рис. 3.20, кривая 2). У ТПУ-БД с большим жестким блоком $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/3,0/2,0$ спад кривой $E' = f(T)$ (рис. 3.21 б) протекал менее интенсивно, отмечалось плавное снижение значений, вплоть до перехода в вязкотекучее состояние при 215°C . Очевидно, это связано с тем, что при увеличении содержания жесткого блока подвижность гибких блоков ограничивается более длинными и упорядоченными жесткими блоками. Переход ТПУ-БД с большим содержанием жестких блоков в высокоэластическое состояние, а затем в вязкотекучее также сдвигается в область более высоких температур в сравнении с полимером с низким содержанием жестких блоков.

Таблица 3.10 – Данные испытания образцов ТПУ методом ДМА

Диол	Изоцианат	Соотношение [ОБА]/[МДИ]/ [Диол]	Начальные значения E' , МПа	$T_{кр}$, $^\circ\text{C}$	T_g , $^\circ\text{C}$ по ДМА
ДФП-2	МДИ	1/2/1	4,2	Не выявлено	230
ДФП-2	МДИ	1/3/2	5,2	Не выявлено	245
БД	МДИ	1/2/1	30	30	205
БД	МДИ	1/3/2	27	35	215

Термостойкость ТПУ

Термостойкость полимеров определяет их химическую структуру при нагревании. Термостойкость оценивали методом ТГА, при котором регистрируется изменение массы образца, в зависимости от температуры. В данном исследовании рассматривалась термодеструкция в среде азота.

Для изучения влияния природы удлинителя цепи на термостойкость ТПУ, сравнивали ТГ-кривые ТПУ-ДФП-2 с соотношением [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0 с аналогичными образцами ТПУ-БД в одинаковых условиях проведения анализа (рис. 3.22).

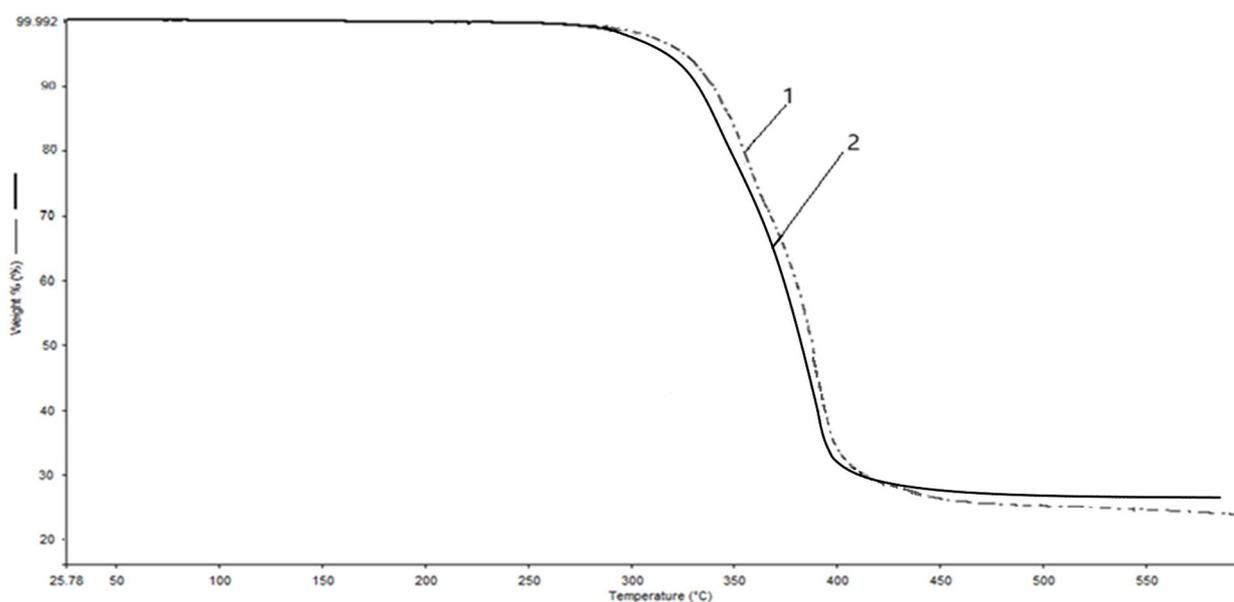


Рисунок 3.22 - ТГ-кривые образцов ТПУ, где 1 - ТПУ [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0, 2 - ТПУ [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0

Сначала были сопоставлены величины T_1 , T_2 и T_3 . Выявлено, что благодаря большей концентрации ароматических ядер в ТПУ-ДФП-2, эти значения выше, чем у ТПУ-БД (таблица 3.11).

Далее было изучено влияние величины жесткого блока на термостойкость ТПУ. Сравнивали ТГ-кривые ТПУ-ДФП-2 с соотношением [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0 с аналогичным образцом ТПУ-БД в одинаковых условиях проведения анализа (рис. 3.23).

Анализ ТГ-кривых (рисунок 3.23, таблица 3.11) выявил тот факт, что у ТПУ с большей величиной жесткого блока сохранялось превосходство ТПУ-ДФП-2 над ТПУ-БД по величинам T_1 , T_2 и T_3 . Было установлено, что увеличение содержания жёсткого блока увеличивает термостойкость образцов (табл. 3.11).

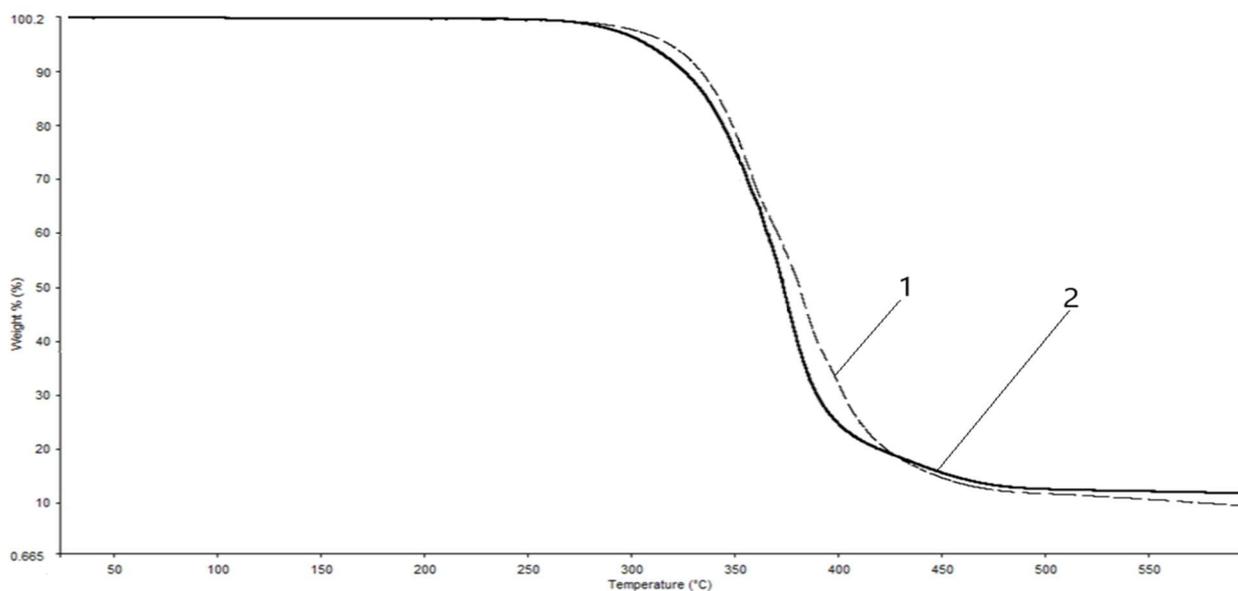


Рисунок 3.23 - ТГ-кривые образцов ТПУ, где 1 - ТПУ [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0, 2 - ТПУ [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/3,0/2,0

Таблица 3.11 – Данные ТГА образцов ТПУ

Диол	Соотношение [ОБА]/[МДИ]/[Диол]	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C
ДФП-2	1/2/1	330	380	410
БД	1/2/1	320	375	400
ДФП-2	1/3/2	340	400	430
БД	1/3/2	325	380	410

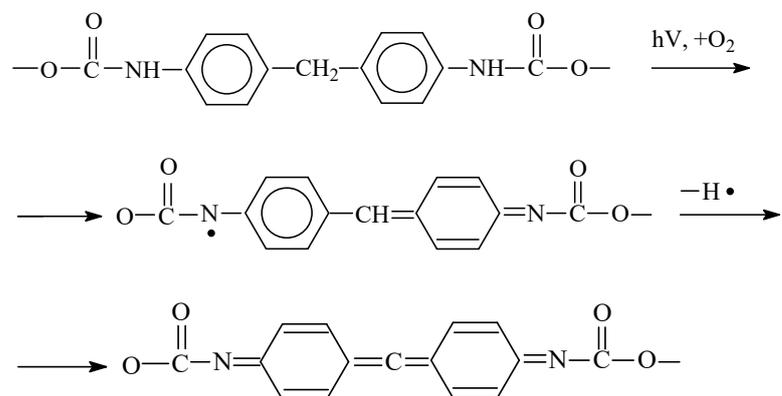
Стойкость ТПУ-ДФП-2 к УФ-облучению

К числу важнейших эксплуатационных свойств полимерных материалов относится светостойкость, оценка которой в работе проводилась визуальным методом, предусматривающим определения изменения цвета образцов по йодометрической шкале.

Таблица 3.12 - Влияние времени УФ – облучения на светостойкость ТПУ пленок по йодометрической шкале

ТПУ на основе	Время облучения, мин																
	0	5	10	15	30	60	120	180	240	360	400	720	960	1200	1360	1380	1440
	Цвет по йодометрической шкале, J ₂ мг/100 см ³																
ИФДИ	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1,5	3	3	3	5	5	5	7	10	10	10	10
МДИ	3	3	3	3	5	5	5	7	7	10	10	15	15	15	15	20	20

Как видим (таблица 3.12), во всех образцах под действием УФ облучения произошли изменения в цвете. При этом пленка, сформированная ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ, по светостойкости превосходит таковую, полученную с использованием МДИ. Более интенсивное окрашивание ТПУ-ДФП-2, образованного с участием ароматического диизоцианата, является результатом фотоокисления ди(уретанофенил)метиленовых групп с образованием хинонимидных структур, обуславливающих изменение цвета образца:



Таким образом, образцы ТПУ-ДФП-2 на основе циклического ИФДИ по светостойкости превосходят аналоги на основе ароматического МДИ.

3.6 Синтез и свойства термопластичного полиуретана клеевого назначения [160-164]

ТПУ широко используются в качестве исходного сырья для получения клеев конструкционного и бытового назначения, которые позволяют склеивать различные по природе материалы с учетом условий эксплуатации [54,81,184-189]. В частности, к клеям бытового назначения относятся двухкомпонентные составы, представляющие собой раствор ТПУ в органическом растворителе, к которому перед употреблением добавляют изоцианатный компонент [189]. Такие клеи нашли широкое применение в кожевенно-обувной промышленности для приклеивания резиновых, полиуретановых подошв и подошв из других термопластов к верху обуви, изготовленной из натуральных и синтетических материалов [175,189]. Однако, отечественные составы по прочности склеивания элементов обуви часто уступают зарубежным аналогам.

Представлялось целесообразным применить ароматический диолДФП-2 в синтезе ТПУ с последующим созданием на его основе клеевой композиции с повышенной адгезией к различным субстратам.

При выборе рецептуры ТПУ-ДФП-2 клеевого назначения обусловлен тем, что конечный продукт должен представлять собой линейный сополимер с концевыми -ОН группами, состоящий из повторяющихся гибких (олигоэфирный остаток ОБА) и жестких (продукт взаимодействия МДИ,ДФП-2 и ОН-групп ОБА) сегментов [187-196]. При этом жесткий сегмент должен иметь небольшой размер и невысокую концентрацию в полимерной матрице. Указанные условия обеспечивают стабильность свойств полимера при хранении и его растворимость. В противном случае, когда концевыми группами сополимера являются изоцианатные, линейный ТПУ становится сетчатым за счет образования аллофанатных связей [39], что в совокупности с увеличением размера и количества жестких сегментов приводит к потере растворимости полимера и ухудшению его адгезионных характеристик [184].

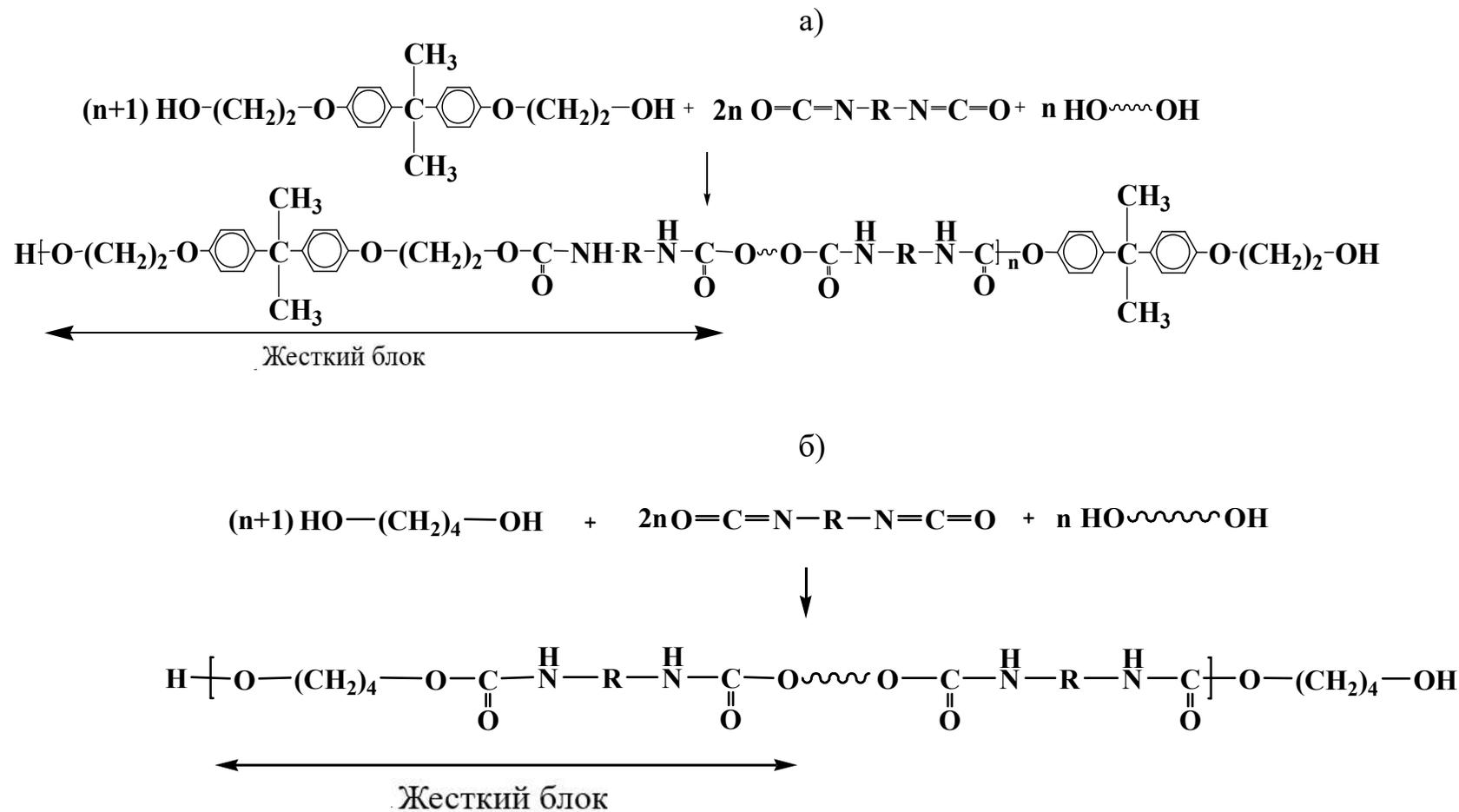
С учетом вышеперечисленных требований, процесс получения ТПУ-ДФП-2 осуществлялся при соотношении реагентов $[OBA]/[MДИ]/[ДФП-2] = 1/2/1,1$, обеспечивающем недостаток изоцианатных групп в системе ($[NCO]/[OH]=0,95$) и формирование линейного полимера с концевыми -ОН группами (рисунок 3.24а).

Одновременно, для сравнения свойств по аналогичной технологии получен ТПУ-БД с использованием в качестве удлинителя цепи алифатического диола – БД, нашедшего широкое применение в синтезе ТПУ клеевого назначения (рисунок 3.24 б). В частности, сложноэфирный термопласт торговой марки УК-1 синтезируется с участием БД и применяется в производстве клеев для обуви.

Оценка влияния природы удлинителя цепи на ТПУ (таблица 3.12), показывает следующее. Образец, в котором роль удлинителя цепи выполняет ДФП-2, является аморфным и в нем отсутствует остаточная деформация, в то время как применение БД приводит к формированию закристаллизованного полимера с высокой величиной остаточной деформации и твердостью. Кроме того, ароматический диол приводит к получению низко модульного, а БД – высоко модульного ТПУ.

Таблица 3.13 -Влияние структуры удлинителя на физико-механические свойства ТПУ

Свойства	Диол	
	ДФП-2	БД
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный
Условное напряжение при удлинении:		
100%, МПа	2,1	6,4
300%, МПа	5,2	10,2
Условная прочность при растяжении, МПа	29,6	23,5
Относительное удлинение при разрыве, %	500	660
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	80
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	90
Эластичность по отскоку, %	43	45



где \sim олигоэфир;

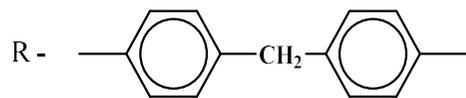


Рисунок 3.24 - Схематичное изображение полимерной цепи ТПУ, полученного при $[\text{NCO}]/[\text{OH}]=0,95$ в зависимости от природы удлинителя цепи а)ДФП-2 б)БД

Наблюдаемые зависимости можно объяснить введением в жесткий блок ТПУ-ДФП-2 дополнительного количества ароматических ядер, метильных групп и $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O-C}$ связей (рисунок 3.24). Перечисленные фрагменты способствуют нарушению упорядоченности упаковки макромолекул и повышают их релаксирующую способность. Отсюда отсутствие кристалличности, склонности к накоплению остаточной деформации и сравнительно низкие значения модуля упругости в образцах на основе ДФП-2.

Структура удлинителя цепи сказывается и на величине разрывной прочности полимера, которая у ТПУ-ДФП-2 выше, чем у ТПУ-БД. По-видимому, включение в жесткий блок первого образца дополнительного количества парных ароматических фрагментов за счет ароматического диола, способствует не только аморфизации полимера, но увеличению его прочности (таблица 3.13).

Сравнивая термостойкость полимеров, можно видеть (рисунок 3.25, таблица 3.14), что, благодаря большей концентрации ароматических ядер в ТПУ-ДФП-2 его значение T_1 на $25\text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем у аналога. В то же время по значениям T_2 и T_3 ТПУ-ДФП-2 незначительно уступает ТПУ-БД по причине присутствия в жестком блоке относительно не термостойких простых эфирных связей.

Таблица 3.14- Характеристики термостойкости ТПУ

ТПУ	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
ТПУ-ДФП-2	330	375	415
ТПУ-БД	305	385	420

ТПУ-ДФП-2, а также ТПУ-БД, были апробированы в синтезе клеевых композиций. Первый полимер был аморфной природы, второй - кристаллизующийся. Представлялось, что макромолекулы аморфного полимера, будучи более подвижными по сравнению с кристаллизующимся, способны в среде растворителя принимать конформацию, благоприятную для достаточного проникновения полимера в структуру поверхностного слоя склеиваемых материалов. Можно было предположить, что в этом случае удастся достигнуть большего контакта макромолекул полиуретана с поверхностью субстрата и,

следовательно, увеличения их адгезионного взаимодействия, чем в случае применения кристаллизующегося полимера.

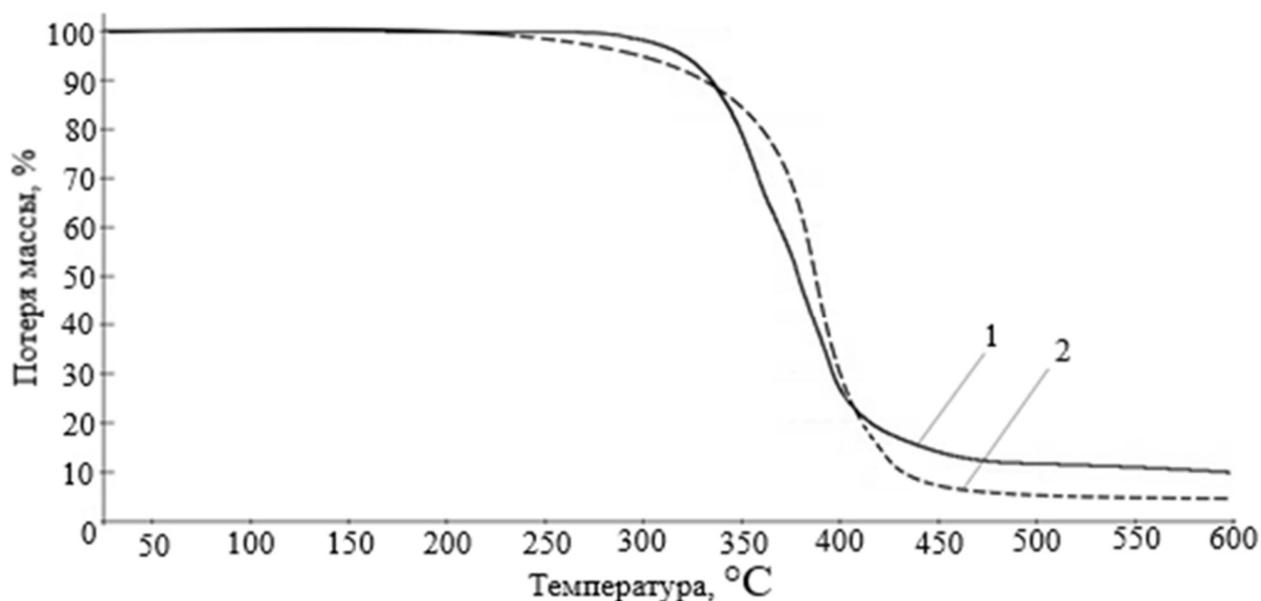


Рисунок 3.25 - ТГА кривые: 1-ТПУ-ДФП-2, 2 – ТПУ-БД

Первоначально исследовали растворимость полимеров в условиях перемешивания при комнатной температуре в среде этилацетата, традиционно используемого для получения полиуретановых клеев. Видим, что ТПУ-ДФП-2 в три раза быстрее растворяется, чем аналоги (таблица 3.15). Наблюдаемое, очевидно, связано с меньшей плотностью физической сетки ТПУ-ДФП-2 по сравнению с кристаллическими образцами, полученными с использованием БД. В свою очередь, сокращение продолжительности приготовления раствора приведет к снижению энергозатрат и, как следствие, удешевлению стоимости конечной продукции.

Таблица 3.15 - Влияние структуры ТПУ на продолжительность растворения и прочность клеевых соединений

Свойства	Клей на основе ТПУ		
	ТПУ-ДФП-2	ТПУ-БД	ТПУ-УК-1
Время растворения ТПУ в этилацетате, ч	6	20	22
Прочность при отрыве (сталь3-сталь3), МПа	1,8	1,4	1,3
Прочность при сдвиге, МПа	1,8	1,6	1,6
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	9,6	4,5	3,5

Согласно схеме, представленной на рисунке 3.26, клей получали взаимодействием предварительно растворенного в этилацетате ТПУ с ПИЦ. Клеи на основе ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД соответственно называли PUR-ТПУ-ДФП-2 и PUR-ТПУ-БД.

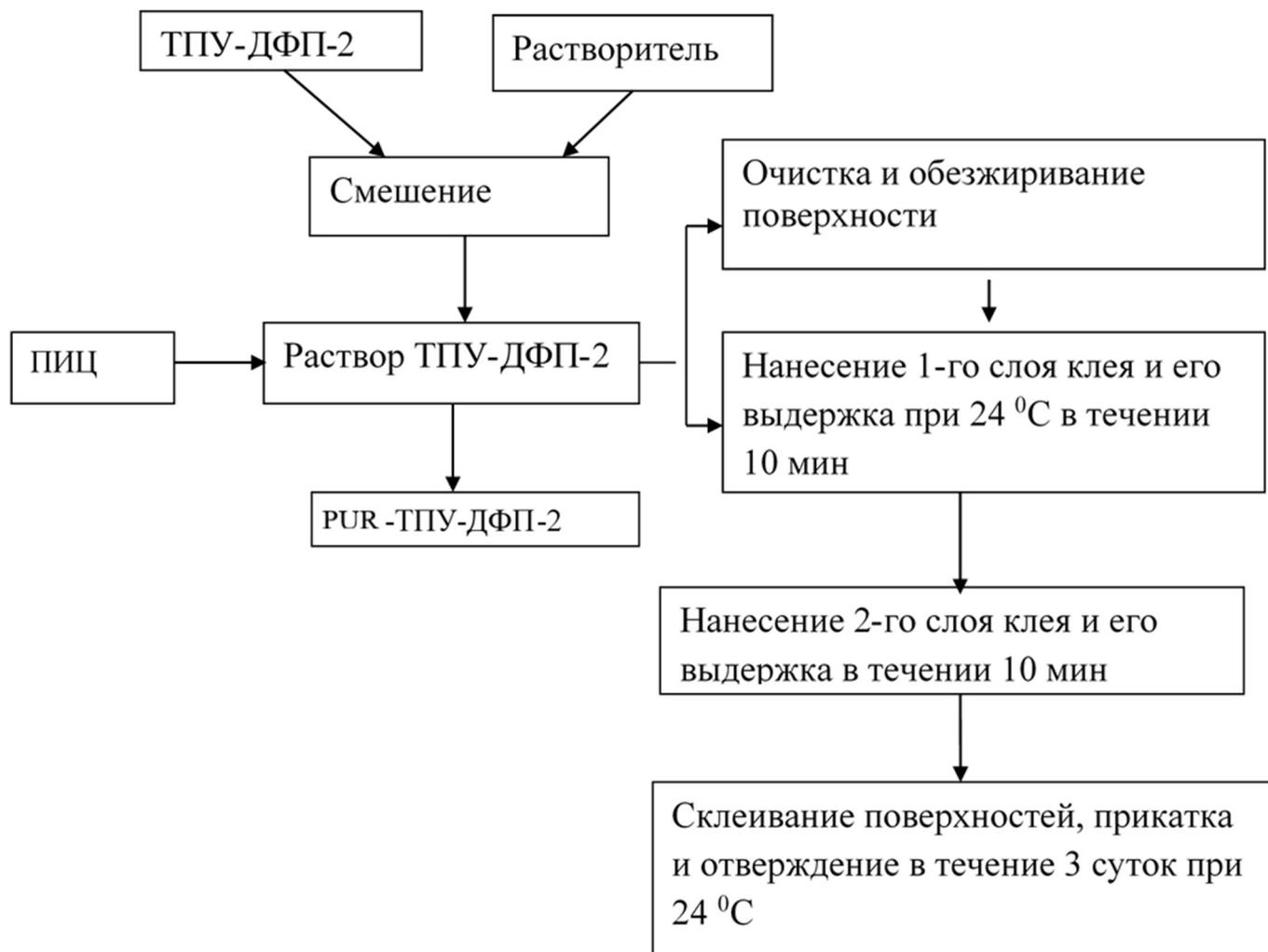


Рисунок 3.26- Технологическая блок-схема получения клея PUR -ТПУ-ДФП-2, нанесения и склеивания

Свойства и работоспособность клееных конструкций в значительной степени зависят от рецептурных и технологических параметров их получения. В связи с этим изучалось влияние концентрации ПИЦ и температуры отверждения на свойства клеевых соединений.

Из данных (таблицы 3.16) следует, что увеличение количества изоцианатного компонента до 14% приводит к росту прочности клеевых соединений. Упрочнению

клеевого шва способствует превращение линейного полимера в густо сетчатый за счет взаимодействия изоцианатных групп ПИЦ с уретановыми связями ТПУ-ДФП-2. Введение ПИЦ более 14% не целесообразно ввиду того, что клеевая прослойка становилась липкой из-за присутствия в полимере непрореагировавшего изоцианата.

Таблица 3.16 -Влияние количества ПИЦ на прочность клеевых соединений, выполненных клеем PUR-ТПУ-ДФП-2

Свойства	Количество ПИЦ, % мас. от массы ТПУ	
	7%	14%
Прочность при отрыве (ст.3-ст.3), МПа	0,8	1,8
Прочность при сдвиге (ст.3-ст.3), МПа	1,3	1,8
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	8,6	9,6

Разработанный состав PUR-ТПУ-ДФП-2 относится к клеям холодного отверждения, поскольку повышение температуры отверждения практически не повлияло на прочность склеивания (таблица 3.17)

Таблица 3.17 - Влияние температуры отверждения на прочность клеевых соединений, выполненных клеем PUR-ТПУ-ДФП-2

Свойства	Температура отверждения, °С	
	24	100
Прочность при отрыве (ст.3-ст.3), МПа	1,8	1,4
Прочность при сдвиге (ст.3-ст.3), МПа	1,8	1,8
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	9,6	8,9

Сравнение прочности клеевых соединений показывает превосходство предлагаемого PUR-ТПУ-ДФП-2 над PUR-ТПУ-БД и клеем бытового назначения торговой марки УКБ, получаемого на основе ТПУ-УК-1 (таблица 3.15).

Можно заключить, что разработанный двухкомпонентный клей, представляющий раствор предлагаемого ТПУ-ДФП-2 и ПИЦ по прочности склеивания превосходит клеи бытового назначения, в которых ТПУ синтезирован с использованием алифатического диола - БД

3.7 Синтез и свойства литьевого монолитного полиуретана [165-167]

Литьевые монолитные полиуретаны (ЛПУ) относятся к числу эластомеров, характеризующихся уникальным комплексом свойств. Они отличаются от других подобных материалов непревзойденной износостойкостью, прочностью на разрыв и раздир, широким диапазоном твердости и эластичности, способностью к самозалечиванию трещин, стойкостью к действию различных химических сред. Сила сцепления ЛПУ с поверхностями различной природы позволяет наносить их на любые материалы без предварительной обработки субстрата, что дает возможность получения армированных изделий [42, 81, 197, 198]. Перечисленные свойства обуславливают широкий перечень продукции из ЛПУ. Их используют для изготовления всевозможных уплотнителей, абразивоустойчивых лент транспортеров, различных валов, вибростойких деталей, наружной защиты топливных баков от действия высокоскоростных ударных нагрузок и другой продукции [23, 81, 176, 199, 200].

К числу обсуждаемых материалов, освоенных в промышленных масштабах, относится ЛПУ торговой марки СКУ-6 [192, 201], который хорошо противостоит абразивному износу, характеризуется прочностью и стойкостью к действию нефтепродуктов. К достоинствам СКУ-6 следует отнести и повышенную жизнеспособность композиции, что дает возможность получать крупногабаритные изделия методом свободного литья, являющимся наиболее экономичным способом переработки полимеров. В то же время склонность к кристаллизации, приводящая

к утрате полимером эластичности, а также относительно низкая устойчивость к действию повышенных температур являются существенными недостатками СКУ-6 [103,104]. Перечисленные слабые стороны являются причиной снижения востребованности полимера на рынке потребления. Для решения проблемы в работе предложено заменить в рецептуре СКУ-6 удлинитель цепи 1,4-бутандиол на ДФП-2.

ЛПУ с использованием ДФП-2, названный СКУ-ДФП-2, был получен по рецептуре $[2,4\text{-ТДИ}]/[\text{ОЭА}]/[\text{БД}]/[\text{ТМП}] = 2,0/1,0/0,32/0,24$. Синтез проводился одностадийным способом по схеме, представленной на рисунке 3.27. На первом этапе осуществлялась сушка смеси ОЭА, ДФП-2 и ТМП под вакуумом для удаления остаточной влаги. На втором этапе синтезировался эластомер СКУ-ДФП-2 путем введения к высушенным гидроксилсодержащим соединениям 2,4-ТДИ.

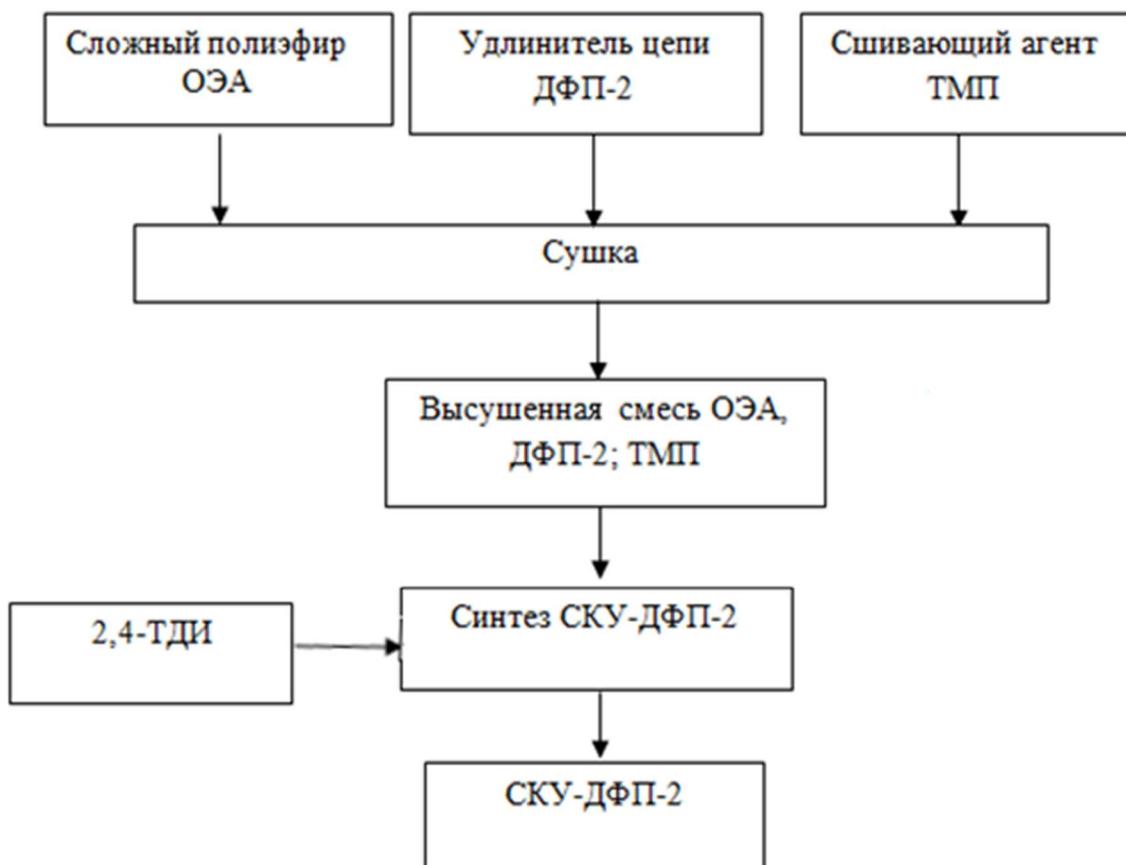


Рисунок 3.27- Технологическая блок-схема получения ЛПУ СКУ-ДФП-2

Аналогичным образом синтезировались ЛПУ СКУ-6, СКУ-Бисфенол А и СКУ-Sinopol BA2, в которых роль удлинителя цепи соответственно выполняли БД, Бисфенол А и Sinopol BA2. Указанные полимеры по составу отличались от СКУ-ДФП-2 только структурой удлинителя цепи. Свойства синтезированных ЛПУ представлены в таблице 3.18. Результаты испытаний показывают, что структура удлинителя цепи оказывает влияние на внешний вид, физико-механические и технологические свойства ЛПУ.

Использование в рецептуре ДФП-2 и Sinopol BA2 приводит к получению аморфного полимера. Напротив, применение БД и Бисфенол А способствует формированию закристаллизованных ЛПУ. Термостатирование СКУ-6 и СКУ-Бисфенол А при 80 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры, приводит к аморфизации закристаллизованных образцов. Наблюдаемое связано с пространственным разупорядочиванием упаковки полимерных цепей и исчезновением дальнего порядка в расположении макромолекул [202].

Выявленные закономерности хорошо согласуются с результатами широкоугольной рентгенографии. Анализ профиля интенсивности рассеяния рентгеновских лучей СКУ-ДФП-2 позволяет выявить один интерференционный максимум с углом рассеяния $2\theta = 20,41^\circ$ (рисунок 3.28 а), соответствующий аморфной структуре полимера с ближним порядком расположения макромолекул.

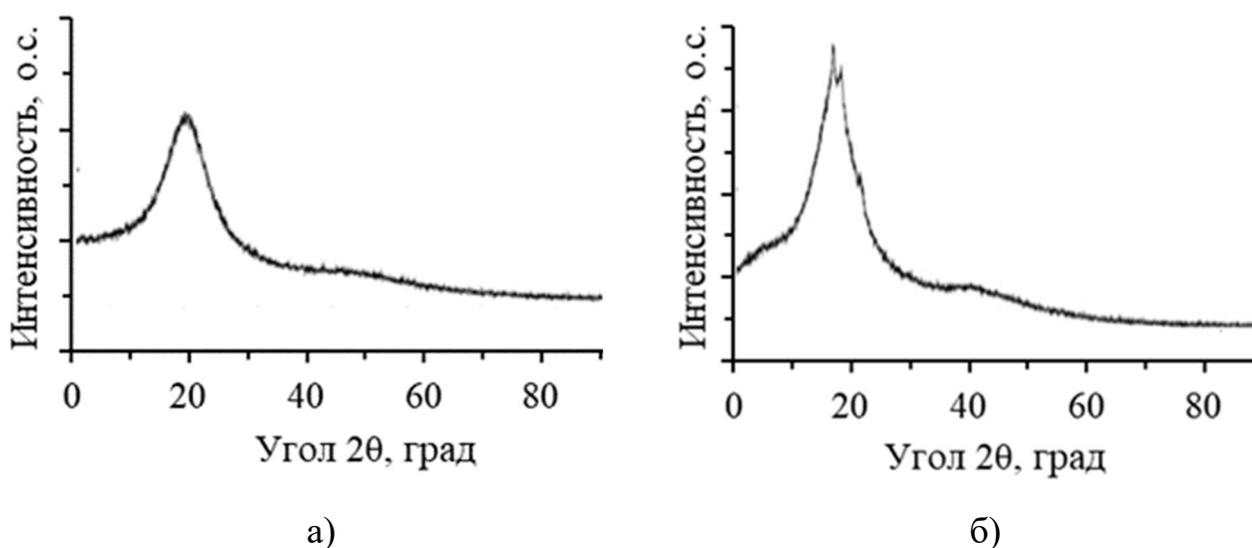


Рисунок 3.28 - Широкоугольная рентгеновская дифрактограмма СКУ-ДФП-2 (а) и СКУ-6 (б)

На рентгеновской дифрактограмме СКУ-6 на фоне аморфного гала с максимумом $2\theta = 20,41^\circ$ фиксируются пики при $2\theta = 21,60^\circ$ и $2\theta = 24,32^\circ$, которые свойственны кристаллической решетке ОЭА с дальним порядком упаковки полимерных цепей (рисунок 3.19 б). Коэффициент кристалличности СКУ-6 составляет $\sim 6\%$.

Полученные результаты позволяют утверждать, что отсутствие кристалличности у СКУ-ДФП-2 и СКУ-Sinoporl BA2 связано с наличием в их структуре боковых CH_3 -групп и простых эфирных связей, вводимых за счет ароматических диолов. Боковые метильные заместители, не лежащие на одной плоскости с основной цепью молекулы удлинителя цепи, увеличивают степень свободы упакованных макромолекул, а простые эфирные связи позволяют вращаться звеньям цепи, нарушая их упорядоченность и повышая их релаксирующую способность. Именно поэтому, в кристаллизующемся полимере СКУ-Бисфенол А наличие только изопропильных фрагментов, без $\text{C}_{\text{ph}}\text{-O-C}$ связей, является недостаточным для его аморфизации.

Исследование влияния природы удлинителя цепи на физико-механические показатели полимеров показало, что по прочности СКУ-ДФП-2 превосходит аналоги (таблица 3.6). Это можно объяснить тем, что эффективная плотность сетки полимера, формируемая с участием ДФП-2, благоприятно сказывается на ориентационных процессах олигоэфирного блока при растяжении.

Сопоставление свойств образцов закристаллизованных СКУ-6 и СКУ-Бисфенол А с аморфизированными образцами этих же полимеров показывает, что по значениям модуля упругости, прочности и твердости закристаллизованные полиуретаны превосходят аморфизированные, а по эластичности и относительному удлинению ему уступает.

Жизнеспособность полиуретановых композиций, в состав которых входят ДФП-2 или Sinoporl BA2, или 1,4-бутандиол, практически не зависит от структуры удлинителя цепи. Выявленная закономерность обусловлена сопоставимой реакционной способностью алифатического и ароматических диолов в реакции с изоцианатом. Использование же Бисфенола А способствует увеличению текучести композиции, что связано с меньшей активностью фенольного гидроксила по сравнению со спиртовым в превращениях с изоцианатом (р.3.3) [81, 203, 204].

Таблица 3.18 - Влияние структуры удлинителя цепи на свойства ЛПУ

Удлинитель цепи	Свойства								
	Внешний вид	Условное напряжение при удлинении, МПа		Условная прочность при растяжении, МПа	Относит. удлинение при разрыве, %	Относит. остаточная деформация после разрыва, %	Эластичность по отскоку, %	Твердость по ТИР, усл. ед.	Жизнеспособность, мин.
		100%	300%						
ДФП-2	Аморфный	2,4	6,2	32,2	390	0	41	57	130
Sinopor BA2	Аморфный	2,1	4,4	27,8	420	0	44	57	130
1,4-бутандиол	Закристаллизованный	4,5	11,4	28,5	370	4	36	77	120
	Аморфизированный	1,9	3,9	27,3	410	0	42	57	
Бисфенол-А	Закристаллизованный	3,9	10,1	31,6	410	0	24	78	160
	Аморфизированный	2,2	4,0	21,8	460	0	34	54	

В условиях воздействия на полимер повышенных температур предпочтительно использовать СКУ-ДФП-2. По термостойкости он превосходит все рассматриваемые ЛПУ, о чем свидетельствуют данные термогравиметрического анализа (рис. 3.29, таблица 3.19).

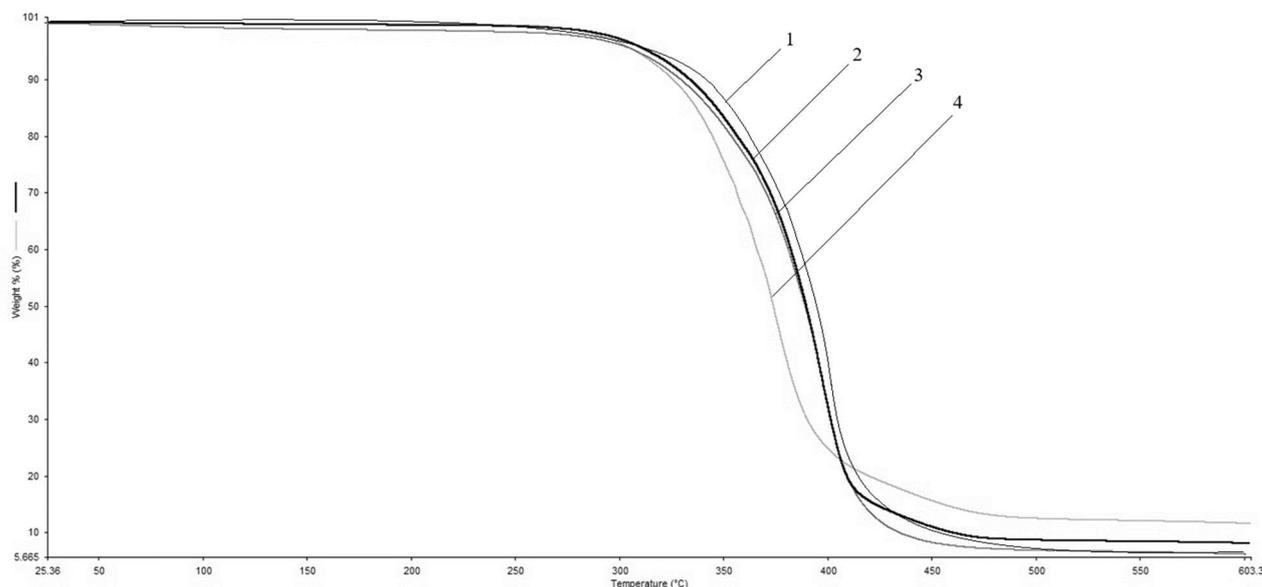


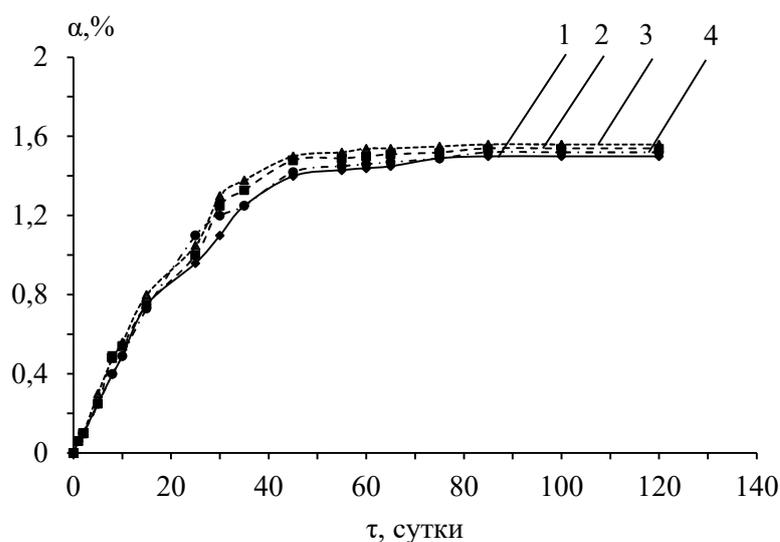
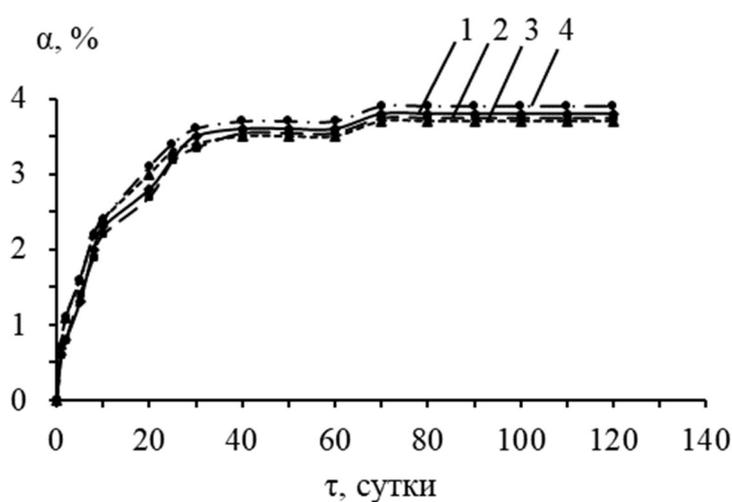
Рисунок 3.29 - ТГА кривые: 1 - СКУ-ДФП-2; 2 – СКУ-Sinopol BA2; 3 - СКУ-6; 4- СКУ-Бисфенол-А.

Таблица 3.19 - Температуры потери массы ЛПУ

Наименование литьевого ПУ	T ₁	T ₂	T ₃
СКУ-ДФП-2	345	395	435
СКУ-Sinopol BA2	330	383	428
СКУ-6	325	380	425
СКУ-Бисфенол А	310	370	405

Повышенная стойкость к термораспаду СКУ-ДФП-2 по сравнению с СКУ-6 обусловлена введением в структуру первого образца парных ароматических ядер за счет удлинителя цепи ДФП-2. Это позволило сместить термические характеристики (T₁, T₂ и T₃) полимера в область более высоких температур. В то же время применение в синтезе ЛПУ Sinopola BA2 не дало ожидаемого результата. Большую термоустойчивость СКУ-ДФП-2 относительно СКУ-

Sinopol BA2, очевидно, можно объяснить различиями в способах получения ароматического диола. Синтез ДФП-2 осуществляли каталитической реакцией Бисфенола А с этиленкарбонатом (ЭК) (р. 3.2, реакция 1). Технология же промышленного производства Sinopol BA2 предусматривает прямое оксиэтилирование Бисфенола А (раздел 3.2, реакция 2). Указанная технология не позволяет получить чистый продукт. В частности, в нем могут находиться соединения с фенольным гидроксильной группой, который не подвергся оксиэтилированию. В свою очередь, последний взаимодействуя с изоцианатом образует не термостойкую уретановую связь [204]. Негативное влияние фенольного гидроксильной группы на термостойкость ПУ усиливается в случае применения в качестве удлинителя цепи Бисфенола А.



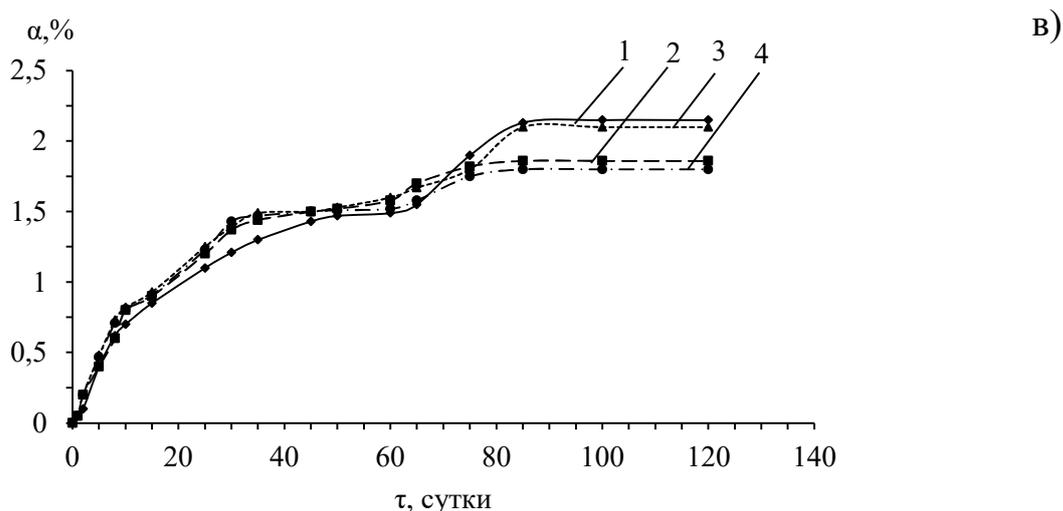


Рисунок 3.30 - Временная зависимость степени набухания различных ЛПУ: 1 – СКУ-ДФП-2; 2 - СКУ-Sinopol BA2; 3 – СКУ-6, 4 – СКУ- Бисфенол А в углеводородных средах: бензин (а), трансформаторное масло(б) и нефть (в).

Известно, что ЛПУ на основе сложных олигоэфиров отличаются высокой маслобензостойкостью [205]. Синтезированный СКУ-ДФП-2 не стал исключением. Равновесная степень его набухания в углеводородных средах: бензине, трансформаторном масле и в нефти соответственно не превышала 3,6, 1,5 и 2,3 % масс. (рисунок 3.20 а-в). Аналогичные данные получены и для образцов, выбранных для сравнения.

Таким образом, использование ароматического диола взамен алифатического диола или бисфенола приводит к получению аморфного полиуретана. Отсутствие кристалличности у такого полиуретана обусловлено введением в его структуру боковых метильных заместителей и простых эфирных связей С-О-С, нарушающих упорядоченность упаковки макромолекулярных цепей.

Литьевой полиуретан, синтезированный с использованием ароматического диола по прочности и термостойкости превосходит аналоги, в которых роль удлинителя цепи выполняет 1,4-бутандиол или Sinopol BA2, или дифенилолпропан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения сложноэфирных ТПУ и ЛПУ, предусматривающий использование в качестве удлинителя цепи ароматического диола –2,2'-[пропан-2,2-диилбис(*n*-фениленокси)]диэтанола.

2. Определены кинетические параметры реакции изоцианата с ДФП-2 в сравнении с аналогичным превращением БД иДФП. Установлено, что реакционная способность ароматического диола ниже алифатического диола, но выше бисфенола. В превращениях ДФП-2 оловоорганический катализатор проявляет большую активность по сравнению с аминным.

3. Установлено, что жесткий блок ПУ, сформированный МДИ и ДФП-2, благодаря присутствию в структуре последнего ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и гибких $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--O--C}$ связей, уменьшает степень фазового разделения полимера. В результате ослабляется кристаллизация олигоэфирного блока, нарушается упорядоченность упаковки макромолекул и улучшается способность полимера к упругому восстановлению.

4. Выявлены и обобщены закономерности, связывающие изменение физико-химических и физико-механических свойств ПУ на основе кристаллизующегося олигоэфира в зависимости от природы удлинителя цепи, диизоцианата, размера жесткого блока и соотношения $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$. Использование ДФП-2 взамен БД приводит к получению аморфных низкомолекулярных полимеров, уменьшению значений их твердости, отсутствию остаточных деформаций после снятия нагрузки, к незначительному снижению прочности, а также к повышению термоустойчивости. Увеличение протяженности жесткого блока, а также переход от линейных к редкосетчатым полимерам обуславливает повышение модуля упругости, прочности и твердости материала.

5. Разработанные ТПУ конструкционного и клеевого назначения, литьевой монолитный ПУ с использованием в качестве удлинителя цепиДФП-2, выгодно отличаются от промышленных аналогов на основе кристаллизующихся олигоэфиров:

- стойкостью к действию повышенных температур,
- отсутствием кристаллизации,
- повышенной адгезионной прочностью,
- отсутствием склонности к накоплению остаточных деформаций.

Перспективным направлением дальнейших работ является расширение спектра олигоэфирдиолов и диизоцианатов различной природы и молекулярной массы, увеличение диапазона изменения мольного соотношения исходных реагентов и разработка новых газонаполненных, лакокрасочных и герметизирующих ПУ, полученных с участием в качестве удлинителя цепиДФП-2.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минеева, Т.А. Динамика мирового и российского рынка полиуретанов, сырья для его производства. Прогнозы роста и проблемы в условиях санкций и энергетического кризиса/ Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. - 2023. - Т. 75. - № 7. - С. 31-39. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-7-31.
2. Минеева, Т.А. Состояние рынка полиуретанов и сырья для его производства в условиях санкций / Т.А. Минеева // Материалы междунауч.-практической конф. «Тенденции и инновации современной науки». – Нефтекамск, 2023. – С. 14-15.
3. Ionescu, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. / M. Ionescu. - Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. - 586 p.
4. Берлин, А.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. - Москва: Химия, 1977. - 116с.
5. Choi J. Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications / J. Choi, J.U. Jang, W.B. Yin, B. Lee, K.J. Lee. – Polymer, 2017. – Elsevier. - Vol.116. - No.5. - P.287-294. DOI: org/10.1016/j.polymer.2017.03.083.
6. Третьякова, С.В. Термопластичный полиуретан - материал, за которым будущее / С.В. Третьякова, Л.Ю. Колташова, М.В. Кровякова // Сб. материалов I Всероссийской науч. конф. с междунар. участием: «Концепции в современном дизайне». - Москва. – 2019. – С. 73-75.
7. Yamasaki, S. Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes / S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. – 2007. - Vol. 45. - № 7. - P 800–814. DOI:10.1002/polb.21080.
8. Velayutham, T.S. Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid / T.S. Velayutham, W.H. Abd Majid, A.B. Ahmad, Gan Yik Kang, S.N. Gan // Progress in Organic Coatings. - 2009. - Vol. 66. - № 4. - P 367–371. DOI: org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.013.

9. Liu, M. New polyurethane modified coating for maintenance of asphalt pavement potholes in winter-rainy condition / M. Liu, S. Han, W. Shang, X. Qi // *Progress in Organic Coatings*. - 2019. - Vol. 133. - P 368-375. DOI: [org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.059](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.059).

10. Петлин, И. А. Виды и свойства однокомпонентных полиуретановых герметиков / И.А. Петлин, А.И. Куркин, Ю.Н. Хакимуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2013. - №15. – С. 63-67.

11. Кочуров, И.В. Однокомпонентный полиуретановый клей для эластичных материалов / И.В. Кочуров, Н.В. Губская // *Клеи. Герметики. Технологии*. - 2011. -№ 2. - С. 27-30.

12. Тимакова, К.А. Синтез и свойства полиуретановых предполимеров для однокомпонентных герметиков / К.А. Тимакова // III Всероссийская науч. интернет-конф. с межд. участием «Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива». – Казань. - 2015. - С. 125-130.

13. Сафиуллина, Т.Р. Полиуретановые герметики, модифицированные минеральными компонентами / Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // *Сб. материалов XI Всероссийской конф. «Каучук и резина - 2023: традиции и новации»*. – Москва. - 2023. – С. 106.

14. Альтернативы рынка полиуретанов [Электронный ресурс]. URL: <https://compositeworld.ru/articles/market/id624eb9ffcac4a0001273dfce> (дата обращения 01.03.2023).

15. Анализ размера и доли рынка полиуретана – тенденции роста и прогнозы (2024–2029 гг.). [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/polyurethane-market> (дата обращения 10.08.2024).

16. Аналитика рынка полиуретановых систем [Электронный ресурс]. URL: <https://www.verifiedmarketreports.com/ru/product/polyurethane-systems-market/> (дата обращения 10.08.2024).

17. Мировой объем экспорта полиуретана сократился до 6,3 млрд долл. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.indexbox.ru/news/Mirovoj-obem-eksporta-poliuretana-sokratilsya-do-6%2C3-mlrd-doll> (дата обращения 02.09.2024).

18. Полиуретаны. Анализ рынка, прогноз, объемы рынка, тенденции и аналитика. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.indexbox.io/store/world-polyurethanes-in-primary-forms-market-analysis-forecast-size-trends-and-insights> (дата обращения 05.07.2023 г).

19. Российский рынок полиуретанов: в ожидании собственных мощностей [Электронный ресурс]. URL: <https://creon-group.com/rossijskij-rynok-poliuretanov-v-ozhidanii-sobstvennyh-moshhnostej> (дата обращения 05.07.2023 г).

20. Сырье ТПУ 1 MDI, TDI, ADI отраслевой инвентарь. [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.dxppf.com/info/tpu-raw-materials-l-mdi-tdi-adi-industry-inv-97532382>. (дата обращения 02.09.2024).

21. Mordor Intelligence Research & Advisory. (2023, November). Анализ размера и доли рынка изоцианатов – тенденции роста и прогнозы (2024–2029 гг.) // Mordor Intelligence. 2024. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/isocyanates-market> (дата обращения 05.03.2024 г).

22. Изоцианаты - Анализ рынка, прогноз, размер, тенденции и аналитическая информация [Электронный ресурс]. URL: <https://www.indexbox.io/store/eu-isocyanates-market-analysis-forecast-size-trends-and-insights/> (дата обращения 05.07.2023 г).

23. "СИБУР" и "Синтез ОКА" реализуют пилотный проект разработки технологии получения МДИ [Электронный ресурс]. URL: <https://academia.interfax.ru/ru/news/articles/11668>. (дата обращения 07.03.2024 г).

24. Российский рынок полиуретанов: вызовы и точки роста [Электронный ресурс]. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/779/> (дата обращения 07.03.2024 г).

25. Анализ рынка изоцианатов в России [Электронный ресурс]. URL: <https://prcs.ru/analytics-article/rynok-izocianatov> (дата обращения 05.03.2024 г).

26. Производство изоцианатов в России: рынку нужна еще одна установка мирового масштаба. [Электронный ресурс]. URL: https://makstonengineering.ru/novosti/news_post/proizvodstvo-izocianatov-v-rossii-rynku-nuzhna-eshche-odna-ustanovka-mirovogo-masshtaba (дата обращения 12.10.2022 г).

27. Анализ объема и доли рынка полиэфирполиола - тенденции роста и прогнозы (2024 - 2029 гг.) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/polester-polyol-market.html> (дата обращения 12.10.2022 г).

28. Анализ рынка полиолов на период с 2022 по 2029 год. [Электронный ресурс]. URL: <https://exactitudeconsultancy.com/ru/reports/28024/polyols-market/> (дата обращения 12.10.2022 г).

29. Мировой рынок полиолов – тенденции отрасли и прогноз до 2030 года. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.databridgemarketresearch.com/ru/reports/global-polyols-market> (дата обращения 12.10.2022 г).

30. Продукция. Простые полиэфиры. [Электронный ресурс] // Интернет Интернет-магазин СИБУР. Ваш надежный поставщик продукции нефтегазохимии. URL: https://shop.sibur.ru/catalog/organicheskiy_sintez/poliefiry_prostye/ (дата обращения 12.10.2022 г).

31. Каталог продукции для полимерной и технической химии Макромер [Электронный ресурс]. URL: <https://docplayer.ru/27012740-Katalog-produkcii-dlyapolimernoy-i-tehnicheskoy-himii> (дата обращения 12.10.2022 г).

32. Другая продукция – Каталог продукции / Владипур [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipur.ru/catalog/?base=2.html> (дата обращения 12.10.2022 г).

33. Отчет DISCOVERY Research Group, Анализ рынка 1,4-бутандиола в России. [Электронный ресурс]. URL: <https://drgroup.ru/2643-Analiz-rynka-1-4-butandiola-v-Rossii>. (дата обращения 13.10.2022 г).

34. Анализ размера и доли рынка отвердителей эпоксидной смолы — тенденции роста и прогнозы (2024–2029 гг.) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/epoxy-curing-agent-market> (дата обращения 01.03.2023).

35. Добавки к каучукам Диамет Х (3,3'-дихлор — 4,4'-диаминодифенилметан) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.eko-tes.ru/product/5162832> (дата обращения 01.03.2023).

36. Восстановлено промышленное производство отечественного Диамет Х [Электронный ресурс]. URL: [https://npkstep.ru/14/#:~:text=%D0%94%D0%98%D0%90%D0%9C%D0%95%D0%A2%20%D0%A5%20\(3%2C3%60%2D,%D1%81%D1%82%D0%BE%D0%B9%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C%D1%8E%20%D0%B8%20%D1%84%D0%B8%D0%B7%D0%B8%D0%BA%D0%BE%2D%D0%BC%D0%B5%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%BC%D0%B8%20%D0%BF%D0%BE%D0%BA%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8F%D0%BC%D0%B8](https://npkstep.ru/14/#:~:text=%D0%94%D0%98%D0%90%D0%9C%D0%95%D0%A2%20%D0%A5%20(3%2C3%60%2D,%D1%81%D1%82%D0%BE%D0%B9%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C%D1%8E%20%D0%B8%20%D1%84%D0%B8%D0%B7%D0%B8%D0%BA%D0%BE%2D%D0%BC%D0%B5%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%BC%D0%B8%20%D0%BF%D0%BE%D0%BA%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8F%D0%BC%D0%B8) (дата обращения 01.03.2023).

37. Сурэл. Вспомогательные материалы [Электронный ресурс]. URL: <http://www.surel.ru/polyurethanes/auxiliary> (дата обращения 01.03.2023).

38. Lockwood, R. J. Phase Mixing in Urethane Polymers / R.J. Lockwood, L.M. Alberino. - Book: Urethane Chemistry and Applications. Washington, DC: American Chemical Society, 1981. - P. 363-372.

39. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. - М: Химия, 1968. - 470 с.

40. Бюист, Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ. / Дж. М. Бюист. – М.: Химия, 1982. – 240 с.

41. Райт, П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, Л. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.

42. Akindoyo, J.O. Polyurethane types, synthesis and applications – a review / J.O. Akindoyo, M.D. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, Nitthiyah Jeyaratnama, A. R. Yuvarajc // RSC Advances. - 2016. - V. 115. - No.6. - P.114453-114482. DOI:10.1039/c6ra14525f.

43. Szycher, M. Szycher's handbook of polyurethanes / M. Szycher. - Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2013. - 1092p.
44. Chattopadhyay, D.K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications / D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju // Prog. Polym. Sci. – 2007. - V.32. - P. 352–418. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.
45. Wong, S.W. Reactivity Studies and Cast Elastomers Based on trans-Cyclohexane-1,4-Diisocyanate and 1,4-Phenylene Diisocyanates / S.W. Wong, W.J. Juang, V. Olgac, K.C. Frisch // Washington, DC: American Chemical Society, 1981. - P. 419-431.
46. Imre, B. Properties and Phase Structure of Polycaprolactone-Based Segmented Polyurethanes with Varying Hard and Soft Segments: Effects of Processing Conditions / B. Imre, H. Gojzewski, C. Check, R. Chartoff, and G.J. Vancso // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2017. - V. 219. - № 2. DOI: 10.1002/macp.201700214.
47. Izquierdo, M.A. Effects of MDI–PPG molecular weight on the thermorheological behaviour of MDI–isocyanate based bituminous foams / M.A. Izquierdo, F.J. Navarro, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2013. - V. 19. -№ 2. – P. 704–711. DOI:10.1016/j.jiec.2012.10.025.
48. Cotarca, L. Phosgenations - A Handbook / L. Cotarca, H. Eckert. - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 668 p.
49. Allport, D.C. MDI and TDI: Safety, Health and the Environment. A Source Book and Practical Guide / D.C. Allport, D. S. Gilbert, S.M. Outterside // England: John Wiley & Sons Ltd, 2003. - 458 p.
50. Marand, A. Isocyanates and Amines - Sampling and analytical procedures / A. Marand // Stockholm University: Department of Analytical Chemistry, 2004. - 65 p.
51. Горбатенко, В.И. Изоцианаты. Справочник / В.И. Горбатенко, Е.З. Журавлев, Л.И. Самарай // – Киев: Наук. думка, 1987. - 447 с.

52. Sonnenschein, M.F. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends. Second edition / M.F. Sonnenschein // Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2021. - 492 p.
53. Henderson, R. Health Considerations for Isocyanates / R. Henderson // ACS Symposium Series. - Washington DC: American Chemical Society, 1981. – P. 87-93.
54. Król, P. Linear Polyurethanes: Synthesis methods, chemical structures, properties and applications / P. Król // – VSP: IDC Publishers, 2008. - 252 p.
55. Saralegi, A. Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties / A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernández-d’Arlas, I. Mondragon // Polymer International. – 2012. - V. 62. - № 1. – P. 106–115. DOI:10.1002/pi.4330.
56. Pat. 6417312 US B1 Homogeneously mixing polyisocyanate, zerewitinoff active hydrogen compound, and chain extender for condensation polymerization, continuous degassing and extrusion / S. Kirchmeyer, H.P. Muller, M. Ullrich [et al.]. - Assignee: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE). - № 08/655,783; appl. 09.07.2002. – 5 p.
57. Maisonneuve, L. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly (hydroxy Urethane)s / L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, É. Grau, H. Cramail // Chemical Reviews. – 2015 - V. 115. № 22. - P. 12407-12439. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00355.
58. Richard, H. Isocyanate Measurement Methods - ISO Standardization. Isocyanates: Sampling, Analysis, and Health Effects / H. Richard, L. Brown // ASTM international. - 2002. – P. 1-12.
59. Saenz-Pérez, M. Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethane: thermal, shape-memory and mechanical behavior / M. Saenz-Pérez, E. Lizundia, J.M. Laza, J. García-Barrasa // RSC Advances. – 2016. - V. 6. № 73. – P. 69094–69102. DOI:10.1039/c6ra13492k.
60. Горбунова, М.А. Влияние природы диизоцианата на свойства полиуретановых пленок на основе поли-ε-капролактондиола / М.А. Горбунова,

Д.М. Шухардин, Э.Р. Бадамшина // Сборник трудов XII межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры – 2017. – Черногловка: Институт проблем химической физики РАН, 2017. – Т.2. – С. 127.

61. Smith, T.L. Diisocyanate linked polymers. III. Relationships between the composition and ultimate tensile properties of some polyurethane elastomers / T.L. Smith, A.B. Magnusson // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1961. – V. 5. – N. 14. – P. 218-232. DOI:10.1002/app.1961.070051415.

62. Holzworth, K. Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea / K. Holzworth, Z. Jia, A.V. Amirkhizi, J. Qiao, S. Nemat-Nasser // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – N. 12. – P. 3079-3085. DOI:10.1016/J.POLYMER.2013.03.067.

63. Lei, W. Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate / W. Lei, C. Fang, X. Zhou, J. Li, R. Yang, Z. Zhang, D. Liu // *Journal of materials science & technology*. – 2017. – V. 33. – N. 11. – P. 1424-1432. DOI: 10.1016/j.jmst.2017.05.014.

64. Maisonneuve, L. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s / L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, É. Grau, H. Cramail // *Chemical Reviews, American Chemical Society*. – 2015. - Vol. 115 (22). – P.12407-12439. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00355.

65. Xuan, Zh. Kinetic modeling of thermal degradation of TDI/MDI-based flexible polyurethane foam under nitrogen and air atmospheres with Shuffled Complex Evolution algorithm: Insights from TG-FTIR analysis / Zh. Xuan, J. Wang, J. Li, Q. Yu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2024. – V. 177. – P. 106279. DOI:10.1016/j.jaap.2023.106279.

66. Wang, Z. Melting behavior of polymorphic MDI/BD-block TPU investigated by using in-situ SAXS/WAXS and FTIR techniques. Hydrogen bonding formation causing the inhomogeneous melt / Z. Wang, X. Li, E. Pösel, B. Eling, Z. Wang // *Polymer Testing*. – 2021. – V. 96. – P. 107065. DOI:10.1016/j.polymertesting.2021.107065.

67. Pangon, A. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers / A. Pangon, G. P. Dillon, J. Runt // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – N. 7. – P. 1837-1844. DOI: [org/10.1016/j.polymer.2014.02.009](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.009)
68. Голованова, К.В. Синтез и физико-химические свойства полиуретановых дисперсий / К.В. Голованова, А.А. Табачков, С.В. Шилова, Л.А. Зенитова // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2017. – Т.20. - № 13. – С. 18 – 22.
69. Liaw, D.J. The relative physical and thermal properties of polyurethane elastomers: Effect of chain extenders of bisphenols, diisocyanate, and polyol structures / D. J. Liaw // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1997. - V. –Т. 66. № 7. – P. 1251–1265. DOI:10.1002/(sici)1097-4628(19971114)66:7<1251::aid-app5>3.0.co;2-f
70. Омельченко, С.И. Сложные олигоэфирсы и полимеры на их основе / С.И. Омельченко. – Киев: Наукова думка, 1976. - 215 с.
71. Коршак, В.В. Гетероцепные полиэфиры / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: АН СССР, 1958. - 405 с.
72. Афанасьев, Е.С. Влияние условий образования сетчатого полиуретана на степень сшивания и механические свойства / Е. С. Афанасьев, М. Д. Петунова, Л.М. Голенева, А.А. Аскадский, Т.П. Климова, Т.А. Бабушкина // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2010. – Т. 52. - № 12. – С. 2131-2139.
73. Martin, D.J. Effect of soft-segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers / D.J. Martin, G.F. Meijs, G.M. Renwick, P.A. Gunatillake, S.J. Mccarthy // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. - V. 60. № 4. – P. 557–571. DOI:10.1002/(sici)1097-4628(19960425)60:4<557::aid-app9>3.0.co;2-n.
74. Pongkitwitoon, S. Temperature dependent microphase mixing of model polyurethanes with different intersegment compatibilities / S. Pongkitwitoon, R. Hernández, J. Weksler, A. Padsalgikar, T. Choi, J. Runt // *Polymer*. – 2009. - V. 50. - № 26. – P. 6305–6311. DOI:10.1016/j.polymer.2009.10.067.

75. Hernandez, R. A Comparison of Phase Organization of Model Segmented Polyurethanes with Different Intersegment Compatibilities / R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, T. Choi, E. Angelo, J.S. Lin, ;L.C. Xu, C.A. Siedlecki, J. Runt // *Macromolecules*. – 2008. - V. – 41. -№ 24. – P. 9767–9776. DOI:10.1021/ma8014454.

76. Choi, T. Microstructural organization of polydimethylsiloxane soft segment polyurethanes derived from a single macrodiol / T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt // *Polymer*. – 2010. - V. 51. № 19. – P. 4375–4382. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.07.030.

77. Портал Продуктов группы PCC/ SyncoPol® EA480 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.products.pcc.eu/ru/id/1254052/syncopol-ea480-2/>. (дата обращения 23.02.2024 г.).

78. Мальцева, Ю.А. Полидиэтиленфталаты-исходное сырье для литьевых полиуретанов / Ю.А. Мальцева, И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2004. – № 1. – С. 357-364.

79. Kang, J. Polyisobutylene-based polyurethanes with unprecedented properties and how they came about / J. Kang, G. Erdodi, J.P. Kennedy // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. - V. 49. - № 18. – P. 3891–3904. DOI:10.1002/pola.24839.

80. Зонненшайн, М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение / М.Ф. Зонненшайн // -СПб.: ЦОП Профессия, 2018. - 576 с.

81. Mahajan, N. New insights into the microbial degradation of polyurethanes / N. Mahajan, P. Gupta // *RSC Advances*. – 2015. - Vol. 5. - № 52. – P. 41839–41854. DOI: 10.1039/c5ra04589d.

82. Labeta, M. Synthesis of polycaprolactone: a review / M. Labeta, W. Thielemans // *Chemical Society Reviews*. – 2009. - V. 38. № 12. – P. 3484-3504. DOI: 10.1039/b820162p.

83. Parcheta, P. Structure-rheology relationship of fully bio-based linear polyester polyols for polyurethanes - Synthesis and investigation / P. Parcheta, J. Datta //

Polymer Testing. – 2018. - V. 67. - P. 110-121.
DOI:10.1016/j.polymertesting.2018.02.022 10.

84. Cregut, M. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process / M. Cregut, M. Bedas, M.J. Durand, G. Thouand // *Biotechnology Advances*. – 2013. - V. 31. - № 8. – P. 1634–1647. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2013.08.011.

85. Bailosky, L.C. Synthesis of polyether polyols with epoxidized soy bean oil / L.C. Bailosky, L. M. Bender, D. Bode, R.A. Choudhery, G.P. Craun, K.J. Gardner, C.R. Michalski, J.T. Rademacher, G. J.Stella, D.J. Telford // *Prog. Org. Coat.* – 2013. - V. 76. - № 12. – P. 1712–1719. DOI: org/10.1016/j.porgcoat.2013.05.005.

86. Brocas, A.L. Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization / A. L. Brocas, C. Mantzaridis, D. Tunc, S. Carlotti // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. - V. 38. - № 6. – P. 845–873. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.09.007.

87. Pan, X. Bio-based polyurethane reactive hot-melt adhesives derived from isosorbide-based polyester polyols with different carbon chain lengths / X. Pan, T. Yua. Tian, J. Li, O. Tan, J. Ren // *Chemical Engineering Science*. – 2022. -V. 264. – P. 118152. DOI: org/10.1016/j.ces.2022.118152.

88. Ngo, D.M. Direct conversion of waste polyesters to low molecular weight polyols for polyurethane production. / D. M. Ngo, K. Lee, L.N. Thi Ho, J.S. Lee, H.M. Jung // *Polymer Degradation and Stability*. – 2022. - Vol. 205. – P. 110147. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110147.

89. Li, S. Effect of polyether/polyester polyol ratio on properties of waterborne two-component polyurethane coatings / S. Li, Z. Liu, L. Hou, Y. Chen, T. Xu // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. - V. 141. – P. 105545 - 105556. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.105545.

90. Velayutham, T.S. Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid / T.S.

Velayutham, W.H.A. Majid, A.B. Ahmad, G.Y. Kang, S.N. Gan // Prog. Org. Coat. – 2009. - V. 66. - № 4. – P. 367–371. DOI: org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.013.

91. Jiang, K. Effect of bio-based polyols and chain extender on the microphase separation structure, mechanical properties and morphology of rigid polyurethane foams / K. Jiang, W. Chen, X. Liu, Y. Wang, D. Han, Q. Zhang // European Polymer Journal. – 2022. – V. 179. - № 5. – P. 111572. DOI: org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111572.

92. Lei, W. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders / W. Lei, Ch. Fang, X. Zhou, Y. Cheng, R. Yang, D. Liu // Thermochimica Acta. – 2017. - V. 653. – P. 116-125. DOI: 10.1016/j.tca.2017.04.008.

93. Fakhar, A. Elucidating the effect of chain extenders substituted by aliphatic side chains on morphology and gas separation of polyurethanes / A. Fakhar, M. Sadeghi, M. Dinari, M. Zarabadipoor, R. Lammertink // European Polymer Journal. – 2020. – Vol. 122. – P. 109346. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109346.

94. Pat. 6417312 US, B1 Homogeneously mixing polyisocyanate, zerewitinoff active hydrogen compound, and chain extender for condensation polymerization, continuous degassing and extrusion / S. Kirchmeyer, H.P. Muller, M. Ullrich. - Assignee: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE). - № 08/655,783; appl. 09.07.2002. – 5 p.

95. Пак, С.Д. Полиуретаны. Синтез, свойства и применение (обзор) / С.Д. Пак, М.У. Шокумова // Материалы межд. научной конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. – Нальчик, 2023. –Т. 2. – С. 556.

96. Li, X. A new amino-alcohol originated from carbon dioxide and its application as chain extender in the preparation of polyurethane / X. Li, J. Ke, J. Wang, L. Chen, M. Kang, Y. Zhao, Q. Li // Journal of CO2 Utilization. – 2018. - Vol. 26. – P. 52–59. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.04.018.

97. Пат. 2551428 С2 Российская Федерация, МПК С08G 18/18, С08G 18/22, С08G 18/28. Способ получения слоя кожи на основе пластичного, эластичного, термореактивного фазоразделенного полиуретанового материала / К. Ванландшот, Ю. Миспелон, Б. Хэльтерман, Г. Снеллингз; заявитель РЕКТИСЕЛ

АУТОМОБИЛЗИСТЕМЕ ГМБХ. - № 2012131676/04; заявл. 04.03.2011, опубл. 27.05.2015.

98. Долинская, Р.М. Каталитическое отверждение уретановых олигомеров / Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук, М. Е. Лейзеронк // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. - 2015. - №4 (177). – С. 37-41.

99. Garrett, J.T. Microphase separation of segmented poly(urethane urea) block copolymers / J.T. Garrett, J. Runt, J.S. Lin // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 17. – P. 6353-6359. DOI:10.1021/ma000600i.

100. Липатов, Ю.С. Структура и свойства полиуретанов/ Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева // - Киев: Наукова думка, 1970. - 279 с.

101. Липатова, Т.Э. Кинетика образования сетчатого полиуретана / Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко // *Высокомолекулярные соединения*. – 1969. - №10. - С. 2217-2223.

102. Chattopadhyay, D.K. Thermal stability of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane coatings / D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005 - № 95. – P. 1509 - 1518. DOI: 10.1002/app.21404.

103. Нестеров, С.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций / С. В. Нестеров, И. Н. Бакирова, Я.Д. Самуилов // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2011. - №14. – С. 10-24.

104. Патент № 2059607 С1 Российская Федерация, МПК С08G 18/00, С07С 67/00, С07С 209/00. Замещенные п, п'-метилен-бис-анилины в качестве удлинителей цепи или сшивателей полиуретанов / А. Ханс, Ф. Теодор, Ш. Андреас; заявитель Лонца АГ (СН). - № 5001802/04; заявл. 18.10.1991 : опубл. 10.05.1996. – 15 с.

105. Кайтмазова, Г.С. Амины как доноры гидрид-ионов в реакциях с электрофильными ненасыщенными соединениями / Г.С. Кайтмазова, Н.П. Гамбарян, Е.М. Рохлин // Успехи химии. – 1989. – Т. 58. – №. 12. – С. 2011-2034.

106. Rasha, A. A. Synthesis and thermo-mechanical characterization of high performance polyurethane elastomers based on heterocyclic and aromatic diamine chain extenders / A.A. Rasha, K.M. Sahar, R. Tol, V. Everaert, H. Reynaers, B. Goderis // Polymer Degradation and Stability. – 2007 – V. 92. - № 7. – P. 1316-1325. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.017.

107. Coutinho, F.M. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions / F.M. Coutinho, M.C. Delpech // Polymer Degradation and Stability. – 2000. - V. 70. № 1. – P. 49–57. DOI:10.1016/s0141-3910(00)00087-2.

108. Wang, Y. Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with poly (d, l-lactic acid) diol, hexamethylene diisocyanate and different chain extenders / Y. Wang, Ch. Ruan, J.X. Sun, M. Zhang, K. Peng // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – V. 96. - № 9. – P. 1687-1694. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.015.

109. Любартович, С.А. Реакционное формование полиуретанов / С.А. Любартович, Ю.Л. Морозов, О.Б. Третьяков // - М.: Химия, 1990. – 288 с.

110. Изофорондиамин [Электронный ресурс]. URL: <https://himkompleks.ru/izoforondiamin.html> (дата обращения 06.03.2024 г.).

111. Применение ДМТДА в полиуретановых эластомерах [Электронный ресурс]. URL: <http://ru.chinayaruichem.com/application-dmt-da-pu-elastomers-47.html> (дата обращения 06.03.2024 г.)

112. Диэтилтолуолдиамин (ДЕТДА) [Электронный ресурс]. URL: https://www.atamanchemicals.com/diethyltoluenediamine_u25251/?lang=RU.html (дата обращения 06.03.2024 г.)

113. Chattopadhyay, D.K. Properties of diamine chain extended polyurethane urea coatings / D. K. Chattopadhyay, S. S. Panda, K. V. S. N. Raju // Soc. Colour Mater. - 2004. – V. 77. - № 12. - С. 540-547. DOI:10.4011/shikizai1937.77.540.

114. Van der Schuur, M. Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length / M. Van der Schuur, B. Noordover, R. J. Gaymans // *Polymer*. - 2006. – V. 47. № 4. – P. 1091-1100. DOI:10.1016/j.polymer.2005.11.074.

115. Wu, C.H. Size-dependent phase separation and thermomechanical properties of thermoplastic polyurethanes / C.H. Wu, Y.C. Huang, W. L. Chen // *Huang Polymer*. – 2020. - V. 210. – P. 123075. DOI:10.1016/j.polymer.2020.123075.

116. Fakhar, A. Elucidating the effect of chain extenders substituted by aliphatic side chains on morphology and gas separation of polyurethanes / A. Fakhar, M. Sadeghi, M. Dinari, M. Zarabadipoor, R. Lammertink // *European Polymer Journal*. – 2020. – P. 109346 - 109378. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2019.109346.

117. Javni, I. Thermoplastic polyurethanes with isosorbide chain extender / I. Javni, O. Bilić, N. Bilić // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. - V. 132. № 47. – P. 42830 – 42838. DOI: 10.1002/app.42830.

118. Prisacariu, C. Morphological features and thermal and mechanical response in segmented polyurethane elastomers based on mixtures of isocyanates / C. Prisacariu, E. Scortanu, I. Stoica, B. Agapie, V. Barboiu // *Polymer Journal*. – 2011. - V. 43. № 7. – P. 613–620. DOI:10.1038/pj.2011.23.

119. Blackwell, J. The Structure of the Hard Segments in MDI/diol/PTMA / J. Blackwell, M.R. Nagarajan, T.B. Hoitink // *Polyurethane Elastomers. ACS Symposium Series*. - Washington, DC: American Chemical Society, 1981. - P 179-196. DOI: 10.1021/bk-1981-0172.ch014.

120. Останин, С.А. Исследование молекулярной подвижности полиуретанов методом 2D WISE ЯМР-спектроскопии / С.А. Останин // *Альманах научных работ молодых ученых.*- Санкт-петербург. – 2021. – С. 66.

121. Карпов, С.В. Синтез и исследование свойств вододисперсионных полиуретанов на основе удлинителей цепи различной природы / С. В. Карпов, А. В. Горбаренко // *Сб. трудов XII межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры* – 2017. Черногловка: Институт проблем химической физики РАН, 2017. – Т. 2. – С. 41.

122. Jiang, K. Effect of bio-based polyols and chain extender on the microphase separation structure, mechanical properties and morphology of rigid polyurethane foams / K. Jiang, W. Chen, X. Liu, Y. Wang, D. Han, Q. Zhang // *European Polymer Journal*. - 2022. - V. 179. – P. 111572. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2022.111572.

123. McCreath S. High clarity poly(caprolactone diol)-based polyurethane adhesives for polycarbonate lamination: effect of isocyanate and chain-extender / S. McCreath, P. Boinard, E. Boinard, P. Gritterb, J.J. Liggata // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2018. – V. 86. – P. 84-97. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.08.003.

124. Guo, Y. Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender / Y. Guo, R. Zhang, Q. Xiao, H. Guo, Z. Wang, X. Li, J. Chen, J. Zhu // *Polymer*. – 2018. - V. 138 – P. 242 - 254. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.01.035.

125. Афанасьев, Е.С. Градиентные полимерные материалы на основе полиуретановых структур с применением 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи / Е.С. Афанасьев, Л.М. Голенева, Т.А. Мацеевич, М.Н. А.А. Попова, А.А. Аскадский // *Сборник тезисов докладов V межд. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры-2015 - Волгоград, 2015. – С. 120.*

126. Klinedinst, D.B. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments / D.B. Klinedinst, I. Yilgör, E. Yilgör, M Zhang, GL Wilkes // *Polymer*. - 2012. - V. 53. № 23. – P. 5358-5366. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.08.005.

127. Пат. 2644354 С2 Российская Федерация, МПК С08G 18/10, С08G 18/12, С08G 18/44. Получение и применение новых термопластических полиуретановых эластомеров на основе простых полиэфиркарбонатполиолов / К. Вампрехт, В. Кауфхольд, К. Гюртлер ; заявитель БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ. – № 2015118232; заявл. 11.10.2013; опубл. 09.02.2018.

128. Smirnova, N.N. Thermodynamics of linear polyurethanes on basis of 1,4-diisocyanatobutane with 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol in the range from $T \rightarrow 0$ to 490 K / N.N. Smirnova, K.V. Kandeev, A.V. Markin, T.A. Bykova, T.G. Kulagina, A.M. Fainleib // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 445. – P. 7-18. DOI:10.1016/j.tca.2006.03.017.

129. Mouren, A. Aromatic thermoplastic polyurethanes synthesized from different potential sustainable resources / A. Mouren, L. Avérous // *European Polymer Journal*. – 2023. - V. 197. – P. 112338. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112338.

130. Пат. 2615137 Российская Федерация, МПК C08G 18/65, C08G 18/66, C08L 75/04. Термопластичный полиуретан и его композиции / Ю. Танака; заявитель КУРАРЕЙ КО., ЛТД. - № 2015107832; заявл. 05.08.2013; опубл. 04.04.2017.

131. Лио, Д.Дж. Фосфорсодержащие полиуретаны на основе бисфенола-АФ, полученные N-алкилированием / Д.-Дж. Лио, С.-П. Лин // *Журнал прикладной науки о полимерах*. – 1996. – Т. 61(2). – С. 315–319.

132. O'Shea, F.X. Thermoplastic Polyurethanes Based on Poly(oxyethylene-oxypropylene) Glycols. The Dependence of Properties and Injection Moldability on Molecular Structure / F.X. O'Shea // *ACS Symposium Series*. - American Chemical Society: Washington, DC, 1981. – P. 243-257. DOI:10.1021/bk-1981-0172.ch018.

133. Koberstein, J.T. Compression-molded polyurethane block copolymers. Microdomain morphology and thermomechanical properties / J. T. Koberstein, A. F. Galambos, L. M. Leung // *American Chemical Society Macromolecules*. - 1992. - V. 25. - № 23. – P. 6195–6204. DOI: 10.1021/ma00049a017.

134. Стирна, У. К. Синтез и свойства гидрофильных сегментированных полиуретанов на основе полиэтиленгликолей и глицеромоностеарата / У.К. Стирна, В.В. Тупурейна, И.В. Севастьянова, А.В. Дзене, М.М. Мисане // *ВМС. Серия А*. 2006. №3. – С. 390-396.

135. Blackwell, J. Hard-segment polymorphism in MDI/diol-based polyurethane elastomers / J. Blackwell, C. J. Lee // *Polym Sci, Polym Edn.* – 1984. - V. 22. – P. 759-772. DOI:10.1002/pol.1984.180220417.

136. Javaid, M.A. Influence of chitosan/1,4-butanediol blends on the thermal and surface behavior of polycaprolactone diol-based polyurethanes / M. A. Javaid, K. M. Zia, H.N. Ilyas, Sidra, N. Yaqub, I.A. Bhatti, M. Rehan, M. Shoaib, A. Bahadur // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2019. - Vol. 141. – P. 1022–1034. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.001.

137. Новаков, И.А. Использование фторированных производных дифенилолметана для получения термостойких эластичных полиуретанов / И.А. Новаков, Д.В. Пыльнов, Ж.Н. Малышева, М.А. Ваниев, А.В. Нистратов // *Журнал прикладной химии.* – 2013. – Т. 86. - № 12. – С. 1950-1955.

138. Пат. 1131886 А1 СССР, МПК С08G 18/38. Способ получения эластичных полиуретанов / С.А. Сухорукова, Р.П. Навроцкая, А. П. Греков, Ю.В. Танчук, А.А. Корниенко; заявитель ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АН УССР. – № 3587911; заявл. 09.03.1983; опубл. 30.12.1984.

139. Pat. 6211259 US, IPC B 32 B 27/30, B 32 B 27/40. Low volatile reinforcing system / Borden K., Anderson R.; applicant and assignee Aristech Acrylics LLC. - № 19990241550 19990201; prior. 01.02.99; applic. 03.04.01. – 15 p.

140. Pat. 6248492 US, IPC C 03 C 17/00, C 03 C 17/34. Method for electrostatographically producing master images for decoration of ceramic objects /Tavernier S., De Beeck W.; applicant and assignee Xeikon NV. - № 1999024981219990216; prior. 24.12.96; applic. 19.06.01. – 11 p.

141. Pat. 6238835 US, IPC G 03 G 9/087, G 03 G 9/087. Toner particles containing a mixture of a modified linear polymer, a cross-linked polymer and a wax /Tavernier S., De Beeck W.; applicant and assignee Xeikon NV. - № 2000055729020000425; prior. 31.10.97; applic. 29.05.01. – 11 p.

142. Pat. 6114077 US, IPC G 03 G 9/087, G 03 G 9/097. White toner composition / Voets R., Tavernier S.; applicant and assignee Agfa Gevaert NV. - №19990345777 19990701; prior. 31.07.98; applic. 05.09.00. – 7 p.

143. Pat. 6071664 US, IPC G 03 G 9/087, G 03 G 9/087. Toner particles containing a mixture of a modified linear polymer, a cross-linked polymer and a wax /Tavernier S., De Beeck W.; applicant and assignee Agfa Gevaert NV. - № 1998017750419981023; prior. 31.10.97; applic. 06.06.00. – 10 p.

144. Pat. 5985503 US, IPC G 03 G 13/16, G 03 G 15/34. Electrostatographic method for the production of transfer images / De Beeck W., Daems E.; applicant and assignee Agfa Gevaert NV. - № 19980026125 19980219; prior. 15.11.94; applic. 09.11.99. – 6 p.

145. Pat. 5981128 US, IPC C 08 G 18/62, C 08 G 18/69. Dry toner particles comprising a complex amorphous macromolecule as toner resin / Tavernier S., Marien A.; applicant and assignee Agfa Gevaert NV. - № 19970922362 19970903; prior.11.03.97; applic. 16.11.99. – 13 p

146. Pat. 5891944 US, IPC B 01 F 17/34, B 01 F 17/52. Process for the production of emulsion polymers / Feustel D., Eicken U.; applicant and assignee Henkel Kommaiditgesellschaft A. - № 19960696887 19960819; prior. 18.02.94; applic.06.04.99. – 7 p.

147. Бакирова, И.Н. Сложные олигоэфирдиолы на основе оксиэтилированных производных дифенилолпропана для термостойких полиуретанов / И. Н. Бакирова, М. А. Каримова // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 36-45. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_9_36.

148. Бакирова, И.Н. Синтез сложных олигоэфирдиолов с использованием гидроксипропилированных производных дифенилолпропана и полиуретанов на их основе / И.Н. Бакирова, М.А. Пасерб, Д.А. Романов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в пяти томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года. – 216. - Т 2а. – С. 175.

149. Пасерб, М.А. Новые сложные ароматические олигоэфиры и их использование в синтезе термостойких полиуретановых покрытий / М.А. Пасерб, И.Н. Бакирова, В.И. Валуев // Журнал прикладной химии. – 2014. - Т. 87. - Вып. 3. – С. 337-341.

150. Пасерб, М.А. Олигоэфиры на основе гидроксиэтилированных производных 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенола / М.А. Пасерб, И.Н. Бакирова // Журнал общей химии. – 2014. - Т. 84. – Вып. 6. - С. 1087–1090.

151. Pat. 115819712A CN, C08G 18/66, C08G 18/44, C08G 18/42, C08G 18/32. Low-dielectric-property thermoplastic polyurethane elastomer, and preparation method and application thereof. / S. Pengju, Y. Jie, T. Jialin, F. Xiaoliang; applic.06.12.02. – 16 p.

152. Pat. 116102711A CN, C08G 18/76, C08G 18/32, C08G 18/16, C08G 18/20, C08G 18/24 Polyurethane solid tire material with low rolling resistance and high resilience and preparation method thereof. / L. Hongling; applic.05.04.23. – 16 p.

153. Pat. 111333814A CN, C08G 18/76, C08G 18/75, C08G 18/73, C08G 18/66, C08G 18/42, C08G 18/32, C09J 175/06, C09D 175/06. Thermoplastic polyurethane, preparation method and application thereof. / Yang Lei Huang Qishan; applic.10.04.20. – 9 p.

154. Минеева, Т.А. Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи / Т.А. Минеева, Н.В. Галкина, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. - № 9. – С. 90-96. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-9-90.

155. Кнорре, Д.Г. Курс химической кинетики / Д.Г. Кнорре, Н.М. Эмануэль. -М.: Высш. шк., 1974.- 400 с.

156. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков; — М.: Издательский центр «Академия», 2004. — 240 с.

157. Пат. 2771899 С1 Российская Федерация, МПК С08G 18/42, С08G 18/66, С08G 18/76. Способ получения термопластичного полиуретана / И. Н. Бакирова, Т. А. Минеева; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ» - № 2021117898; заявл. 21.06.2021; опубл. 13.05.2022. - Бюл. № 14–2022.

158. Минеева, Т.А. Влияние структуры диизоцианата на свойства полиуретановых термопластов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола. / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Сборник тезисов Девятой Всероссийской Каргинской конф.: Полимеры - 2024. – М. : ООО "Месол", 2024. – С. 523.

159. Минеева, Т.А. Влияние природы жесткого блока уретановых термопластов на основе сложного олигоэфира. / Т.А. Минеева, Д.В. Еганов, И.Н. Бакирова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. — М.: ООО «Буки Веди», 2024. - Т.3. - С. 181.

160. Пат. 2790020 С1 Российская Федерация, МПК С09J 175/06. Клеевая полиуретановая композиция / И. Н. Бакирова, Т. А. Минеева; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ». - № 2022116445; заявл. 20.06.2022; опубл. 14.02.2023. - Бюл. № 5–2023.

161. Бакирова, И.Н. Синтез термопластичного полиуретана с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола и разработка на его основе клеевых композиций / И. Н. Бакирова, Т. А. Минеева // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67. - № 11. – С. 106-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.

161.1 Bakirova, I.N. Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diol as a chain extender and adhesives based on it / I. N. Bakirova, T. A. Mineeva // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2024 - V. 67(11). - P.106-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.

162. Минеева, Т.А. Полиуретановый клей / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Полиуретановый клей / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Сб. тез. докл. «Кирпичниковские чтения» - XV межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и

исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань. – 2021. – С 181.

163. Минеева, Т.А. Синтез клея на основе термопластичного полиуретана / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Материалы межд. науч.-практической конф. «Научная территория: технологии и инновации». – Тюмень. – 2022. – С. 118-120.

164. Минеева, Т.А. Полиуретановый клей бытового назначения / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Материалы межд. науч.-практической конф. «Современные тенденции в науке и образовании: «Новый взгляд». – Нефтекамск. – 2022. – С. 38-39.

165. Mineeva, T.A. Cast molded polyurethane elastomer prepared by using aromatic diol as a chain extender / T.A. Mineeva, I.N. Bakirova, T.R. Safiullina // Russ J Gen Chem. – 2024. - Vol. 94. - P. 866–871. DOI: 10.1134/S1070363224040133.

166. Бакирова, И.Н. Использование ароматического диола в синтезе литьевого полиуретана / И. Н. Бакирова, Т. А. Минеева // Сб. материалов X Всероссийской конф. «Каучук и резина - 2021: традиции и новации». – Москва. – 2021. – С. 106.

167. Минеева, Т.А. Химическая модификация литьевого полиуретана ароматическим диолом / Т.А. Минеева // Сб. тезисов докладов всероссийской науч.-техн. конф. XXX Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии». – Тверь. - 2024. – С. 138.

168. Рогожина, Л.Г. Исследование термостойких уретановых лаковых покрытий на основе изоцианатсодержащих форполимеров и дициандиамида / Л. Г. Рогожина, М. В. Кузьмин, Н. И. Кольцов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. - № 6. – С. 794-801. DOI:10.31857/S0044461820060031.

169. Rajendran, K. Enhancing deblocking efficiency and curing reaction of phenol-blocked polymeric methylenediphenyldiisocyanate for advanced эпоху-polyurethane film formulation / K. Rajendran, S. Govindarajan // Journal of Polymer Research. - 2024. –Vol. 31. - № 2.- Art. № 62. DOI:10.1007/s10965-023-03863-8.

170. Nasar S, A. Synthesis and studies on forward and reverse reactions of phenol-blocked polyisocyanates: an insight into blocked isocyanates / A. Sultan Nasar, S. Kalaimani // RSC Adv. – 2016. - № 6. – P. 76802–76812. DOI:10.1039/c6ra15643f.

171. Pat. 9056963 US, CPC C08K 5/13; C07C 43/23; C07C37/14; C07C 43/20; C09D 7/001; C07C4I/03. Low residual bisphenol A alkoxyated materials, their preparation and use thereof / Ritz R.; applicant and assignee MILLIKEN & COMPANY., Spartanburg, SC. - № US 2015/O122150 A1; prior. 7.05.2015; applic. 14/594,271. – 6 p.

172. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений (Физические методы в органической химии). Справочные материалы. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

173. Menon, A.V. The journey of self-healing and shape memory polyurethanes from bench to translational research / A.V. Menon, G. Madras, S. Bose // Polym. Chem. - 2019. - Vol. 10. - P. 4370. DOI:10.1039/c9py00854c.

174. Kultys, A. New thermoplastic polyurethane elastomers based on sulfur-containing chain extenders / A. Kultys, A. Puszka // Pol. J. Chem. Tech. – 2013. - Vol. 15. - № 4. - P. 65-70. DOI:10.2478/pjct-2013-0070.

175. Mark, H. F. Encyclopedia of Polymers Science and Technology (3rd ed.) / H.F. Mark, H. Ulrich. – New Jersey: Hoboken, John Wiley & Sons, 2003. – 30 p.

176. Кольцов, Н.И. Полиуретаны / Н. И. Кольцов, В. А. Ефимов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. –Т.6.– № 9. – С. 31 – 36.

177. Гарипова, Г.И. Современные материалы для низа обуви / Г. И. Гарипова, Л. Р. Фатхуллина, Ю.А. Коваленко // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - №23. – С. 92-94.

178. Laurence, W. The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers (2nd ed.) / W. McKeen Laurence. - UK, Oxford: William Andrew, 2007. – 824 p.

179. Wu, C.H. Size-dependent phase separation and thermomechanical properties of thermoplastic polyurethanes / C.H. Wu, Y.C. Huang, W.L. Chen, Y. Lin, S. Dai, S. Tung, R. Jeng // Polymer. - 2020. – V. 210. – P. 123075. DOI:10.1016/j.polymer.2020.123075.

180. Eceiza, A. Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: Mechanical and thermal properties / A. Eceiza, M. D. Martin, K. Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M.A. Corcuera, I. Mondragon // *Polymer Engineering & Science*. – 2008. - Vol. 48(2). – P. 297–306. DOI:10.1002/pen.20905.

181. Жихарева, Н.А. Ассоциация уретановых фрагментов в олигобутадиенуретанах различного строения / Н. А. Жихарева, С. В. Григорьева, В. И. Поклонов, Л.И. Маклаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. - 1992. - №10. – С. 108-112.

182. Frisch, K.C. Chemistry and technology of polyurethane adhesives / K.C. Frisch // *Chemistry and technology of polyurethane adhesives. Adhesion Science and Engineering*. – 2002. – P. 759–812. DOI:10.1016/B978-044451140-9/50016-0.

183. Яковенко, Д.Ф. Уретановые термоэластопласты – перспективы развития / Д. Ф. Яковенко, А. И. Куркин, А. С. Ромахин, Ф.М. палютин // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2006. - № 2. - С. 162-164.

184. Вильнав, Ж.Ж. Клеевые соединения. Перевод с французского Л.В. Синегубовой / Ж-Ж. Вильнав. - М.: Техносфера, 2007. – 384 с.

185. Комаров, Г.В. Клеи-расплавы / Г.В. Комаров // *Полимерные материалы*. - 2012. - №6. - С.24-33.

186. Sanchez-Adsuar, M.S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers / M.S. Sanchez-Adsuar // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. – 2000. - Vol. 20. - P. 291-298. DOI:10.1016/S0143-7496(99)00059-7.

187. Golling, F.E. Polyurethanes for coatings and adhesives – chemistry and applications / F.E. Golling, R. Pires, A. Hecking [et al.] // *Polymer International*. - 2019. - Vol. 68. - № 5. - P. 819-991. DOI: 10.1002/pi.5665.

188. Lay, D.G. Polyurethane Adhesives. Handbook of Adhesive Technology: 2-nd ed / D.G. Lay, P. Cranky. - N. Y.: Marcel Dekker Inc., 2003. - P. 688-711.

189. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. - М.: ООО «Издательский центр «Тухинформ» Международной академии информатизации», 2012. - С. 439-445.

190. Ahmad, M. High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment / M. Ahmad, B. Xu, H. Purnawali [et al.] // Applied Sciences. - 2012. – Vol. 2. - № 2. - P. 535-548. DOI: org/10.3390/app2020535.

191. Magdalena, M. R. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. III. The effect of molecular weight and structure of soft segment on some properties of segmented polyurethanes / M. R. Magdalena, A. Kultys, S. PikusRogulsk // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - Vol. 110. - P. 1677–1689. DOI:10.1002/app.28583.

192. Бакирова, И.Н. Синтез полиуретанового клея-расплава на основе оксипропилированного дифенилолпропана и свойства клеевых соединений на его основе / И. Н. Бакирова, В. А. Бурылина // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 1. – С. 23-29. DOI: 10.31044/1813-7008-2023-1-23-29.

193. Randall, D. The Polyurethanes Book / D. Randall, S. Lee // - Huntsman Polyurethanes: Everberg, Belgium, 2002. – 477 p.

194. Prisacariu, C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects / C. Prisacariu // - Wein: Springer, 2011. - 255 p.

195. Peacock, A. Polymer Chemistry: Properties and Application / A. Peacock // - Munich: Hanser Verlag, 2006. - 397 p.

196. Бакирова, И.Н. Анализ влияния природы олигомерных гидроксилсодержащих соединений на свойства полиуретановых эластомеров / И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 6. - С. 27-33.

197. Бакирова, И.Н. Применение полиуретанов для защиты топливных баков от действия высокоскоростных ударных нагрузок / И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова, С.М. Маркина и др. // Каучук и резина. - 1996. - № 6. - С. 8-11.

198. Смирнова, А.М. Полиуретан в текстильной и других отраслях промышленности. Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (smartex) / А.М. Смирнова. - 2016. - № 1-2. - С. 74-79.

199. Гармонов, И.В. История науки и промышленности синтетического каучука в СССР 1930-1990 гг.: воспоминания директора Всесоюз. науч. исслед. института синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева / И.В. Гармонов // - Казань: КНИТУ, 2013. - 241 с.

200. Бакирова, И.Н. Влияние металлоорганических катализаторов на процесс получения и свойства литьевого полиуретана / И.Н. Бакирова, А.С. Кириллова // Журнал Прикладной Химии. - 2013. - Т. 86. - № 9. - С 1432-1436.

201. Леонович, А.А. Физика и химия полимеров: учебное пособие для вузов / А.А. Леонович // - СПб: Лань, 2021. - 104 с.

202. Rubens, M. Exploring the reactivity of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in lignin hydrogenolysis oil towards urethane bond formation / M. Rubens, M. Van Wesemael, M. Feghali // Industrial Crops and Products. - 2022. - Vol. 180. - P. 114703. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114703.

203. Верховская, З.Н. Дифенилолпропан / З.Н. Верховская // - М.: Химия, 1971. - 196 с

204. Митрофанова, С.Е. Полиуретановые лакокрасочные материалы на основе дифенилолпропана / С.Е. Митрофанова, И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова, А.Р. галимзянова, Е.С. Нефедев // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т. 82. - Вып. 9. - С.1529-1534.

205. Бакирова, И.Н. Анализ влияния природы олигомерных гидроксилсодержащих соединений на свойства полиуретановых эластомеров / И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 6. - С. 27-33.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор АО ХИМТРАСТ

С.С. Кобжев

2024 г.



АКТ

Настоящий акт составлен о том, что в условиях компании АО ХИМТРАСТ, профилирующей на разработке и выпуске компонентов для полиуретановых материалов, проведены испытания сложнэфирного полиуретанового термопласта, полученного с использованием в качестве удлинителя цепи гидроксизтированного дифенилолпропана.

Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ и дали следующие результаты:

- Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2,3
- Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	5,2
- Условная прочность при растяжении, МПа	25,7
- Относительное удлинение при растяжении, %	450
- Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0
- Твердость по Шору А, усл. ед	76
- Равновесная степень набухания при комнатной температуре, % масс.	3,2
вода	1,2
трансформаторное масло	
- Стойкость к истиранию по Таберу (CS10/1000 г/1000 об)	0,05 г/см ² (ISO 3537)

Предприятие заинтересовано в организации производства ароматического диола – гидроксизтированного дифенилолпропана на площадях АО ХИМТРАСТ и разработке на его основе различных полиуретановых материалов, включая термопласты, лаки и герметики.

Ведущий инженер-технолог

Главный лаборант

С. А. Балтачева

Г.В. Клев