

УДК 547.239.1:547.321

## РЕОРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ТЕМПЕРАТУР

И.А. Полицимако<sup>1</sup>, А.В. Фалёва<sup>2</sup>, С.Л. Шестаков<sup>2</sup>, С.В. Кудашев<sup>1</sup>, В.Ф. Желтобрюхов<sup>1</sup>,  
С.В. Кумбрасьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Волгоградский государственный технический университет*  
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28  
e-mail: [kudashev-sv@yandex.ru](mailto:kudashev-sv@yandex.ru)

<sup>2</sup> *Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный*  
*(Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*  
163002 Россия, Архангельск, ул. Северодвинская, 14

**Аннотация.** Исследовано модифицирующее влияние полифторированного тетрамина, синтезированного взаимодействием трис-(2-аминоэтиламина) и 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола, на структуру и свойства получаемых полиуретановых материалов. Методами ИК Фурье и ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии твердого тела проанализированы особенности реорганизации структуры рассматриваемого гетероцепного полимера под влиянием полифторированного тетрамина. Показано стабилизирующее влияние применяемого фторсодержащего модификатора на свойства эластомеров в условиях старения при повышенных и пониженных температурах.

**Ключевые слова:** фторполимеры, полиуретановые эластомеры, полифторированные амины, модификация, старение, стабилизация, структура, деструкция.

### Введение

Эластичные полиуретаны получили широкое применение в качестве монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий. Особенности эксплуатации указанных покрытий обуславливают протекание многофакторных процессов деструкции макромолекул рассматриваемого гетероцепного полимера [1–4].

Для химического модифицирования полиуретанов особый интерес представляют фторсодержащие реакционноспособные соединения (изоцианаты, спирты и тиолы, карбоновые кислоты, амины, пероксиды, полифункциональные соединения), а также их иммобилизованные на монтмориллоните и графите формы, которые оказывают

стабилизирующее влияние на свойства эластомеров [5–9]. Тетраамины, содержащие в своей структуре аминогруппы различной степени замещенности и полифторированные заместители, способны оказывать каталитическое влияние на процесс уретанообразования, способствуя облегчению образования уретана [10, 11]. В связи с чем, требует отдельного изучения влияние новых полифторированных аминов, содержащих  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$ -группы, на структуру и свойства получаемых эластомерных материалов.

**Цель работы** – исследование модифицирующего влияния продукта бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом на структуру и свойства полиуретановых эластомеров, подвергшихся старению в условиях повышенных и пониженных температур.

### Экспериментальная часть

Статические спектры ЯМР криогенно измельченного полиуретана (размер частиц не превышал 30 мкм) регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE III 600. Для записи спектров использовалась стандартная одноимпульсная последовательность: число накоплений – 4096, задержка – 5 с, импульс – 2,5 мкс. ИК-спектры полиуретановых пленок (толщиной не более 1 мкм) снимали на Фурье-спектрометре ФТ–801 с приставкой НПВО (Simex AE). ИК и ЯМР-спектры записывали при комнатной температуре.

Исследование морфологии поверхности полимеров осуществляли методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе FEI Versa 3D в режиме низкого вакуума, оснащенный турбомолекулярной помпой EDWARDS–nEXT и системой энерго-дисперсионного анализа (EDS) Oxford с детектором Ultim Max 65. Информационная глубина элементного анализа (линия  $\text{O}_K$ ) составляла до 1.5 мкм.

Тепловое старение полимерных образцов проводили при температуре  $40 \pm 2$  °С в сушильном шкафу Snol с естественной воздушной конвекцией, а низкотемпературное старение – в лабораторной морозильной камере Pozis при минус  $20 \pm 2$  °С. Ежедневно (14 суток) полиуретаны в течение 8 ч подвергались экспозиции при повышенной температуре, а затем в течение 16 ч в условиях отрицательных температур.

Испытания эластомеров проводили в соответствии с ГОСТ 21751–76 «Герметики. Метод определения условной прочности, относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва», ГОСТ 263–75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А» и ГОСТ 270–75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении». Физико-механические свойства полимерных материалов испытывали на разрывных машинах Zwick/Roell 5.0 kN и РМ–3. Обработка

полученных результатов методами математической статистики проводилась в специализированном программном обеспечении.

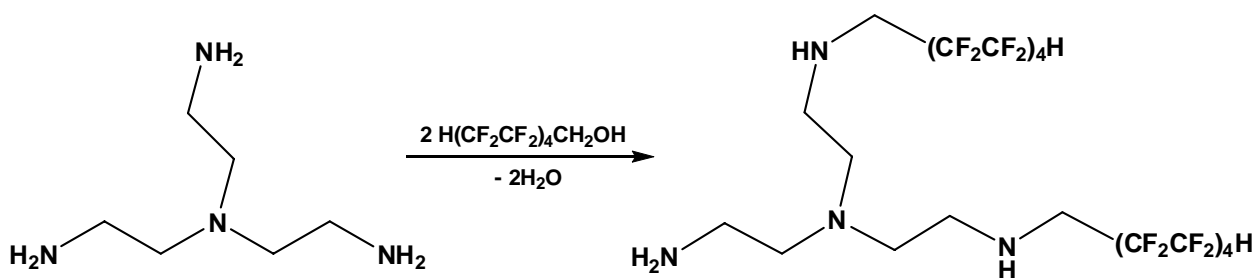
### Приготовление эластомерной композиции.

Полимерные композиции получали при помощи лабораторного смесителя путем смешения (скорость перемешивания  $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) в течение 10 мин 100 масс. ч. олигоэфирполиола, 1 масс. ч. агента разветвления цепи, 1.5 масс. ч. пластификатора, 1.5 масс. ч. поверхностно-активного вещества, 0.1 масс. ч. катализатора уретанообразования и 1 масс. ч. полифторированного тетрамина. Далее в реакционную массу добавляли 20 масс. ч. изоцианата и вновь перемешивали в течение 7 мин. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод холодного отверждения) до выхода твердости по Шору А эластомера на плато.

Олигоэфирполиол Лапрол 5003–2–Б10 (ТУ 2226–023–10488057–95, ПАО Нижнекамскнефтехим) представлял собой продукт полимеризации оксида пропилена с глицерином с последующей блок-сополимеризацией с оксидом этилена со следующими характеристиками: гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0.1 %. Отверждение композиций проводилось толуилендиизоцианатом (содержание 2,4-изомера составляло 80.5 %) марки Desmodur T80 (Wanhua, Китай).

В качестве агента разветвления цепи использовался глицерин квалификации ч.д.а. (ГОСТ 6259–75). Катализатором уретанообразования являлся ди-*n*-бутилдилаурат олова (в виде 2.5 % раствора в уайт-спирите). В качестве пластификатора использовался диоктиладипинат DOA (ГОСТ 8728–88). Неионогенным поверхностно-активным веществом служил оксиэтилированный моноалкилфенол Неонол АФ 9–12 (ТУ 2483–077–05766801–98, ПАО Нижнекамскнефтехим).

Каталитическое *N*-полифторалкилирование трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом проводили по методике [12] при следующем соотношении амина и полифторированного спирта (рисунок 1):



**Рисунок 1. N-Полифторалкилирование трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом**

Продукт бисалкилирования (полифторированный тетраамин) представлял собой желтое маслообразное вещество с т. кип. 133–136 °С (15 мм рт. ст.).

**Обсуждение результатов**

Процесс структурообразования полиуретановых эластомеров достаточно сложен [1–4] и включает множественные химические и физико-химические процессы, совокупно приводящие к формированию сшитого полимера [13, 14]. Структурной особенностью применяемого модификатора является наличие первичной и вторичных аминогрупп, которые в условиях проведения миграционной полимеризации диизоцианата и полиола реагируют с NCO-группами 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата с образованием замещенных мочевины [10, 11]. В свою очередь, фторированные заместители тетраамина способны модифицировать сетку водородных связей, совокупно изменяя соотношение химических и физических межмолекулярных связей в сшитых полиуретанах, что во многом определяет свойства получаемых эластичных материалов [5].

Модифицирование сетки водородных связей приводит к изменению положения, ширины, формы и интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах (таблица 1). Так, наблюдается исчезновение полосы валентных колебаний  $\nu$  N–H, не возмущенных водородной связью, а также перераспределение интенсивности полос поглощения амид I–VI, характеризующих вклады составляющих группы O=C=NH [15].

**Таблица 1. Данные ИК-Фурье спектроскопии полиуретановых эластомеров**

Полиуретановый образец	Полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
исходный	3796–3596 ( $\nu$ N–H свободные); 3284 ( $\nu$ N–H, связанной водородной связью); 3068 (амид II в резонансе Ферми с группой N–H); 3030–3008 ( $\nu$ C <sub>ар</sub> –H); 2926 ( $\nu_{as}$ C–H); 2855 ( $\nu_s$ C–H); 1726 (амид I); 1599–1413 ( $\nu$ C <sub>ар</sub> –C <sub>ар</sub> , амид II, $\delta$ CH <sub>2</sub> ); 1272 (амид III); 1221 ( $\nu$ C–O); 1120 ( $\nu_{as}$ C–O–C); 1099 ( $\nu$ C–N); 1030 ( $\nu_s$ C–O–C); 929 (амид IV); 790 и 740 (внеплоскостные $\delta$ C <sub>ар</sub> –H); 784 (внеплоскостные $\delta$ C=O); 657 (амид V), 605–538 (амид VI)
модифицированный	3270 ( $\nu$ N–H, связанной водородной связью)*; 3019 (амид II в резонансе Ферми с группой N–H)**; 3032–3012 ( $\nu$ C <sub>ар</sub> –H); 2921 ( $\nu_{as}$ C–H); 2857 ( $\nu_s$ C–H); 1712 (амид I)*; 1591–1409 ( $\nu$ C <sub>ар</sub> –C <sub>ар</sub> , амид II, $\delta$ CH <sub>2</sub> ); 1261 (амид III)**; 1219 ( $\nu$ C–O); 1117 ( $\nu_{as}$ C–O–C); 1102 ( $\nu$ C–N); 1033 ( $\nu_s$ C–O–C); 941 (амид IV)**; 819 и 747

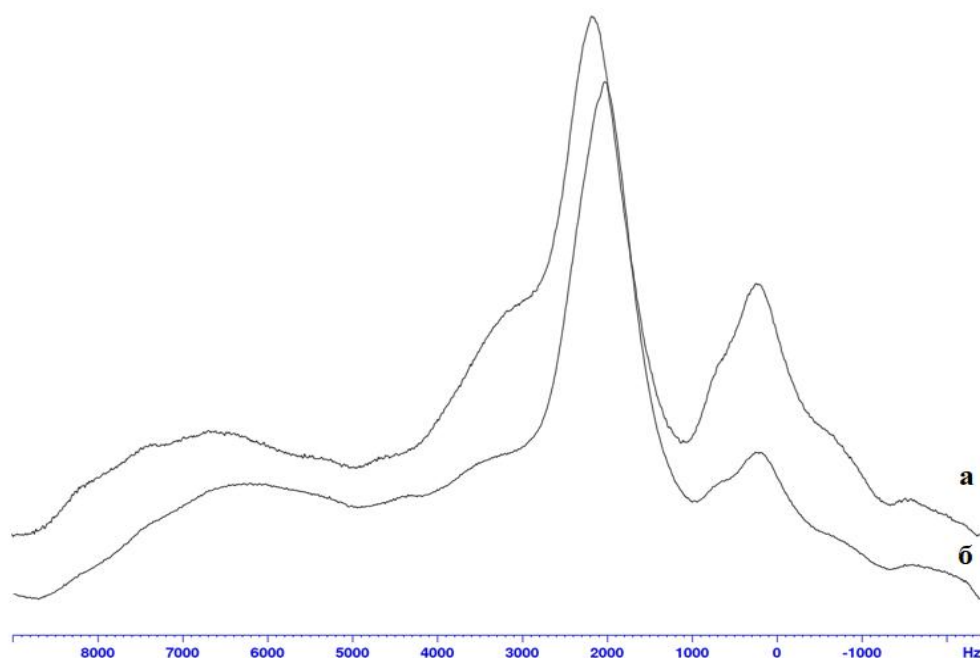
(внеплоскостные $\delta$ C <sub>ар</sub> -H); 791 (внеплоскостные $\delta$ C=O); 619 (амид V)** , 610–547 (амид VI)*
--

*По сравнению с исходным полиуретаном:*

*\*возрастание интенсивности полосы поглощения;*

*\*\*расщепление полосы поглощения.*

Метод ЯМР твердого тела является ценным дополнением к ИК-спектроскопии, поскольку позволяет изучать модифицирующее влияние добавок в создании структуры полимеров [16]. Для всех исследуемых полимерных образцов спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (рисунок 2) представлен широкой линией с несколькими экстремумами, что объясняется диполь-дипольным взаимодействием большого числа различных протонных группировок [16, 17].



**Рисунок 2.** Резонансные линии ЯМР  $^1\text{H}$  твердого тела:  
*а – исходный полиуретан; б – модифицированный полиуретан.*

Анализ резонансной линии показал, что она может быть выражена суммой ряда компонент с различной интенсивностью, площадью сигналов и максимумами. Наиболее выраженное смещение положения ( $\delta$ , м.д.) и изменение полуширины ( $\Delta\text{H}$ , Гц) претерпевают сигналы с химическими сдвигами  $\delta_1 = 3.56$  м.д. (739.8 Гц),  $\delta_2 = 5.26$  м.д. (1454.6 Гц) и  $\delta_3 = 11.03$  м.д. (1824.4 Гц). Для фторсодержащего полиуретана эти значения составляют  $\delta_1 = 3.42$  м.д. (862.5 Гц),  $\delta_2 = 5.63$  м.д. (1394.5 Гц) и  $\delta_3 = 10.52$  м.д. (1762.3 Гц).

Трансформация формы и положения сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  обусловлена вовлечением большего количества групп в многоцентровые протонодонорные и протоноакцепторные взаимодействия в макромолекулярной системе ( $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{O}<$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{F-C}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{F-C}$ ),

включающей полифторированный тетрамин, совокупно приводя к изменению фазового состава аморфной структуры химически модифицированного полиуретана (перераспределение вкладов протонов в цепях с максимальной сегментальной подвижностью (движение разупорядоченных участков цепей), протонов в цепях с затрудненной подвижностью, протонов жестких цепей).

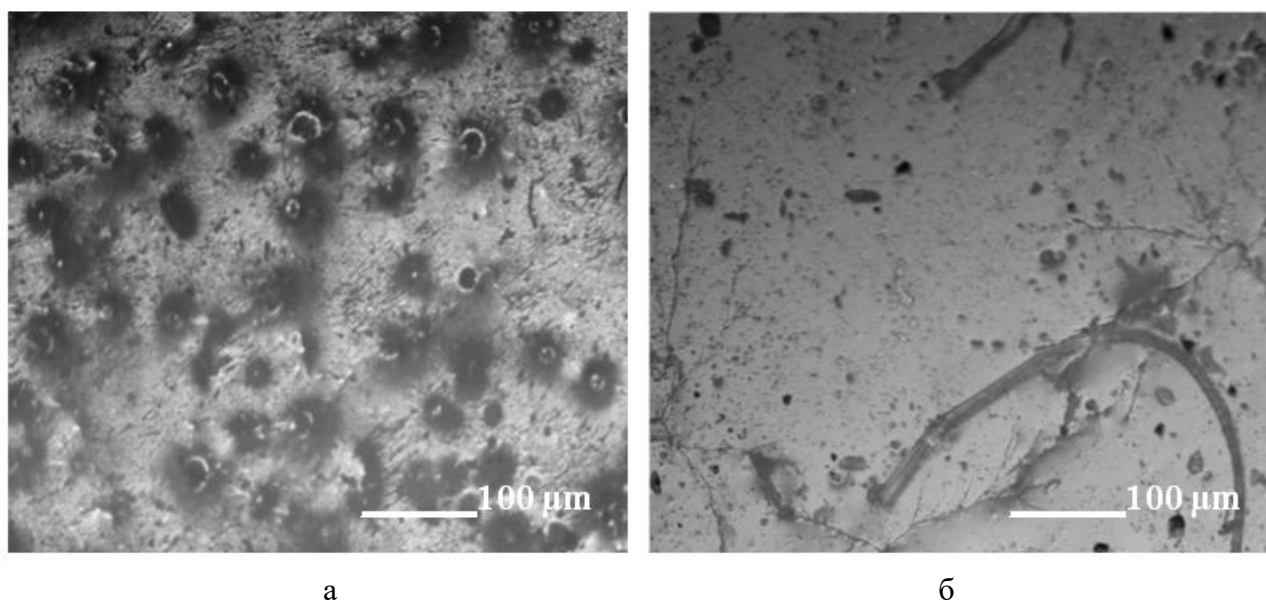
Реорганизация структуры модифицированных полиуретановых эластомеров способствует возрастанию прочности при разрыве, твердости и снижению относительного удлинения полимера при введении фторсодержащего модификатора (табл. 2).

**Таблица 2.** Физико-механические свойства полиуретановых эластомеров

Полиуретановый эластомер	Твердость по Шору А, усл. ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная прочность при разрыве*, %
исходный	40	1,6	200	51
модифицированный	46	2,0	170	60 <sup>2</sup>

\*спустя 14 суток старения в условиях изменяющихся температур.

Испытание резин после старения в условиях динамично изменяющихся (в течение суток) температур демонстрирует стабилизирующее влияние полифторированного тетрамина в сохранении свойств полиуретанов. Для исходного полиуретана характерны выраженные эрозивные поверхности, образование царапин, раковин и каверн, в то время как для фторполимера наблюдается уменьшение количества деструктивных образований (рисунок 3).



**Рисунок 3.** Микрофотографии поверхности полиуретановых эластомеров после проведения старения в условиях изменяющихся температур:

*a – исходный; б – модифицированный.*

Трещины, риски, раковины и углубления различной формы являются концентраторами напряжений, которые усиливают дальнейший процесс разрушения эластичного полиуретана. Содержание кислорода в образцах, подвергшихся старению, составляло соответственно 5.8 % ат. (исходный полиуретан) и 3.6 % ат. (модифицированный полиуретан).

Таким образом, модификация полиуретановых эластомеров продуктом бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом приводит к реорганизации структуры рассматриваемого гетероцепного полимера и возрастанию его устойчивости к воздействию повышенных и пониженных температур.

### **Благодарности**

Спектры ЯМР получены с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета».

### **Список литературы**

1. Thomas S., Datta J., Haponiuk J. et al., Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2017**, 634 p.
2. Galimberti M, Rubber-Clay Nanocomposites, Science, Technology, and Applications, John Wiley & Sons Limited, **2011**, 627 p.
3. Clemitson I. R., Castable Polyurethane Elastomers, CRC Press (Taylor & Francis Group), **2015**, 272 p.
4. Нистратов, А. В., Физико-химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олиготиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками, дис. ... д-ра техн. наук, Волгоград, **2014**, 448 с.
5. Kudashev S. V., Methods of introducing poly- and perfluorinated fragments in to a macromolecular system (Review), Fluorine notes, **2020**, 3 (130), 3-4; Kim, H. A., Study for mechanical and platelet adhesion properties of fluorinated polyurethanes, Polymer Korea, **2001**, 25(3), 343–348.
6. Smirnova O., Glazkov A., Yarosh A., Sakharov A., Fluorinated Polyurethanes, Synthesis and Properties, Molecules, **2016**, 21(7), 1–10.

7. Wu Z., Tang L., Dai J., Qu J., Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties, *Journal of Coatings Technology and Research*, **2019**, 16, 1233–1241.
8. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А.Ю., Фторсодержащие гетероцепные полимеры, М.: Наука, **1973**, 304 с.
9. Маличенко Б. Ф., Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны, Киев: Наукова думка, **1977**, 231с.
10. Кудашев С.В., Полицимако И.А., Желтобрюхов В.Ф., Исследование методами ротационной вискозиметрии, ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  спектроскопии и квантовой химии влияния каталитической системы на основе ди-*n*-бутилдилаурата олова и полифторированного тетрамина на процесс отверждения эластичных полиуретанов, *Fluorine notes*, **2024**, 4(155), 1-2.
11. Кудашев С.В., Фалева А.В., Полицимако И.А., Желтобрюхов В.Ф., Микрокалориметрическое исследование взаимодействия толуилендиизоцианатов с полифторированными тетраминами, *Fluorine notes*, **2024**, 4(155), 3-4.
12. Кудашев С.В., Сидельников В.С., Полицимако И.А., Желтобрюхов В.Ф., Синтез и ЯМР исследование продукта *N*-полифторалкилирования трис(2-аминоэтил)амина 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом, *Fluorine notes*, **2024**, 2(153), 3-4.
13. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М., Структура и свойства полиуретанов, Киев: Наукова Думка, **1970**, 288 с.
14. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К, Химия полиуретанов, М.: Химия, **1968**, 470 с.
15. Беллами Л. Дж., Инфракрасные спектры сложных молекул, Москва: Изд-во иностр. лит., 1963, 590 с.
16. Mathias L. J. (Ed.), *Solid State NMR of Polymers*, Springer, **2013**, 408 p.
17. Кудашев С. В., Модификация ряда гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита, Дис. ... доктора химических наук, Волгоград, **2020**, 283 с.