

## ПОЛИУРЕТАНЫ

Н. И. КОЛЬЦОВ, В. А. ЕФИМОВ

*Чувашский государственный университет, Чебоксары*

## POLYURETHANES

N. I. KOL'TSOV, V. A. EFIMOV

*The data of polyurethane chemistry and their role in modern polymer production are presented. The initial compounds for polyurethane synthesis, the methods of obtaining them, the properties and their application fields are considered.*

*Приведены данные о химии полиуретанов и их месте в современном производстве полимеров. Рассмотрены исходные соединения для синтеза полиуретанов, способы получения, свойства и области их применения.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к полиуретанам (ПУ) относят обширный класс полимеров, зачастую сильно отличающихся химической природой, строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы  $-\text{NHCOO}-$ . Иногда с целью уточнения названия из-за наличия наряду с уретановой других функциональных групп употребляют такие термины, как ПУ сложноэфирного типа, ПУ на основе простых олигоэфиров, полимочевиноуретаны. Хотя эти названия технически более точны, пользоваться ими неудобно, поэтому применяют термин “полиуретан”, который объединяет все полимеры, содержащие уретановую группу.

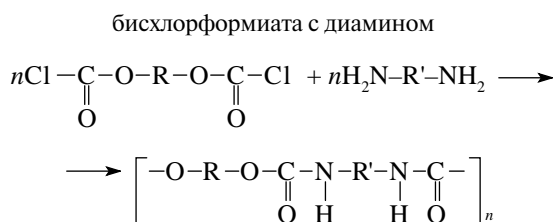
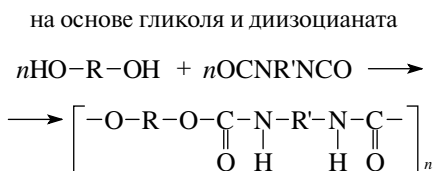
Кратко рассмотрим историю возникновения ПУ. В начале 30-х годов Карозерс (США) провел исследования по синтезу полиамидов. На основании этих исследований в концерне “I.G.Farbenindustrie” (Германия) начались работы по созданию полимерных материалов, подобных полиаидам [1]. В результате были изобретены новые полимеры – полиуретаны. В 1937 году Байер с сотрудниками синтезировали полиуретановые эластомеры взаимодействием диизоцианатов с различными гидроксилсодержащими соединениями (полиолами). Затем на основе этих композиций они получили жесткие и эластичные пенополиуретаны. Работы того периода преследовали цель заменить полиуретанами такие стратегические материалы, как натуральный каучук, сталь, пробку. С того времени эта область химии полимеров развивалась бурными темпами. В разработку химии ПУ внесли вклад практически все промышленно развитые страны. В нашей стране интенсивные исследования в этом направлении начаты в 60-х годах группой ученых из Института химии высокомолекулярных соединений АН УССР под руководством академика Ю.С. Липатова. Велись работы также в Институте высокомолекулярных соединений РАН, Институте химической физики РАН, московском и казанском химико-технологических институтах и других вузах и научно-исследовательских институтах. В результате проведенных исследований были созданы тысячи

полиуретановых композиций и многочисленные технически ценные материалы на их основе.

Полиуретаны являются универсальным материалом [2]: на основе ПУ изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы. ПУ перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой. На их основе получают все известные типы материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, в виде плит, листов, блоков, профилей, волокон, пленок. Наконец, изделия и конструкции на основе ПУ используют во всех без исключения отраслях промышленности.

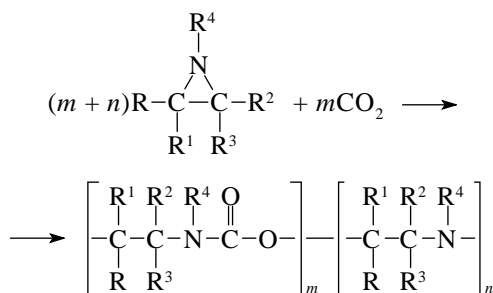
## ОСНОВЫ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ

Химия ПУ детально изложена в монографии [1]. Рассмотрим реакции, лежащие в основе их синтеза. ПУ можно получать реакциями полиприсоединения и поликонденсации, из которых практическое применение получила реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии диизоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп в молекуле. Это могут быть, например, карбоцепные гликоли или простые, а также сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами. Синтез линейных ПУ протекает по общей схеме



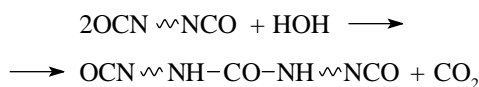
В приведенных методах исходные диизоцианаты и бисхлорформаты синтезируют взаимодействием фосгена с низкомолекулярными диаминами и двухатомными спиртами соответственно. Необходимо отметить, что поиски путей синтеза ПУ без применения изоцианатов представляют большой практический интерес. Среди них наряду с отмеченным выше поликонденсационным

методом известен, например, способ, основанный на сополимеризации азиридинов с диоксидом углерода [2]:

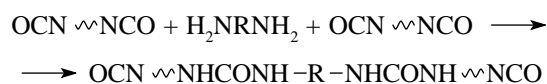


Однако в настоящее время из-за высокой стоимости безизоцианатные методы не могут конкурировать с синтезом ПУ по реакции полиприсоединения.

При синтезе ПУ в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов образуются полимерные цепи, которые могут иметь различные концевые группы. Наличие последних приводит к реакциям удлинения цепи. Так, при взаимодействии двух молекул ПУ, полученных при избытке диизоцианата и имеющих концевые изоцианатные группы, с водой происходит удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиные связи



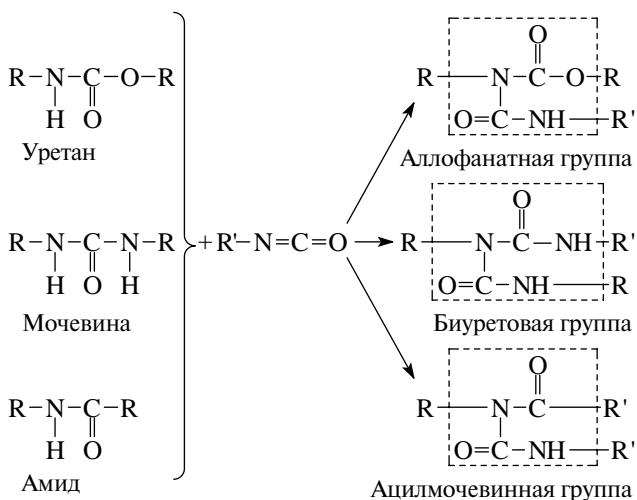
Удлинение цепи с образованием мочевиных групп происходит также при взаимодействии аналогичных ПУ с диаминами



Такими способами получают высокомолекулярные ПУ, в основной цепи которых чередуются уретановые и мочевиные группы. Отметим, что низкомолекулярные соединения (диамины, гликоли), которые приводят к удлинению макромолекул, получили название удлинителей цепи.

При получении полиуретановых материалов в основной цепи полимера могут образовываться также и другие функциональные группы. Это объясняется тем, что при синтезе ПУ кроме основной протекают и другие реакции. Так, первичные продукты присоединения изоцианатов к олигоэфиром имеют в мочевиных, уретановых, амидных и других группах реакционно-способные атомы водорода, которые при повышенных

температурах взаимодействуют с изоцианатами с образованием новых групп:



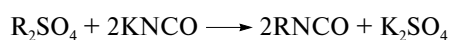
Для синтеза ПУ трехмерного строения используют три-, тетра- и полифункциональные соединения, содержащие несколько гидрокси- и аминогрупп (например, глицерин, пентаэритрит, диэтаноламин), или полиизоцианаты. Эти соединения одновременно выполняют роль удлинителей цепи и сшивающих агентов. Кроме того, возможно использование полифункциональных соединений, в структуре которых наряду с реакционно-способными группами присутствуют, например, амидные и мочевиновые группы [3]. Таким образом, ПУ являются соединениями, в цепи которых имеются не только уретановые, но и другие функциональные группы. Это придает ПУ комплекс новых ценных свойств.

Химия высокомолекулярных соединений не знает других мономеров, за исключением изоцианатсодержащих, способных к большому числу разнообразных реакций, некоторые из которых приведены выше. Данная специфика определяет многообразие химических превращений при синтезе и типов связей в образующихся цепях, что дает возможность в пределах одного класса соединений – ПУ получать материалы с самыми разнообразными свойствами.

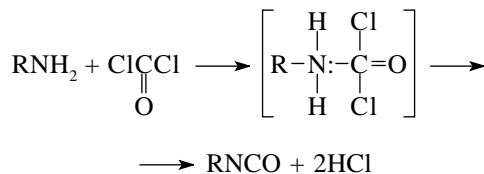
## ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ

Для получения ПУ, как правило, необходимы три основных компонента: диизоцианат, олигодиол и удлинитель цепи или сшивающий агент.

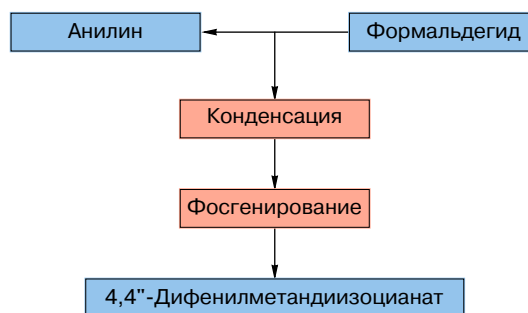
**Изоцианаты.** Первый органический изоцианат был синтезирован Вюрцем в 1849 году реакцией органических сульфатов с солями циановой кислоты:



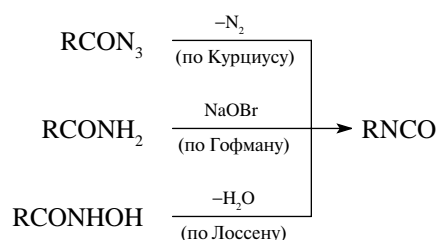
С тех пор были разработаны несколько методов [1], среди которых промышленное распространение получил метод, основанный на реакции взаимодействия первичного амина с фосгеном:



Реакция не столь проста и усложняется множеством побочных реакций. Особенности ее протекания были изучены, в результате чего разработаны технологические условия, обеспечивающие высокий выход изоцианата. Например, схема промышленного получения 4,4'-дифенилметандиизоцианата выглядит следующим образом:



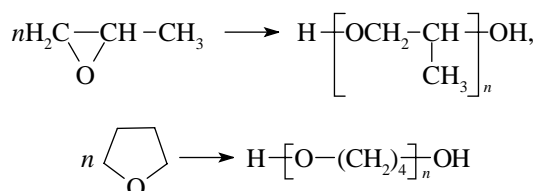
В лабораторных условиях для синтеза изоцианатов часто используют реакции, протекающие с перегруппировками. Эти реакции (азидов кислот по Курциусу, гидроксамовых кислот по Лоссену и амидов по Гофману), по-видимому, проходят через стадию внутримолекулярной перегруппировки с образованием изоцианата:



Перечисленные реакции, а также другие бесфосгенные методы получения изоцианатов (карбонилирование ароматических нитросоединений, термическое разложение фуросанов и аминамидов) являются очень дорогими и не могут составить конкуренцию методу фосгенирования [2].

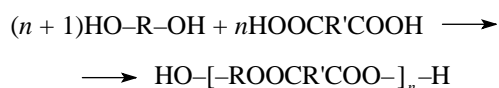
**Олигодиолы.** В качестве олигодиолов на практике в основном применяют простые и сложные олигоэфиргликоли. Из простых олигоэфиргликолей наибольшее

практическое применение получили олигооксипропилен- и олигоокситетраметиленгликоли. Олигооксипропиленгликоль получают полимеризацией окиси пропилена, а олигоокситетраметиленгликоль – полимеризацией тетрагидрофурана по следующим схемам:

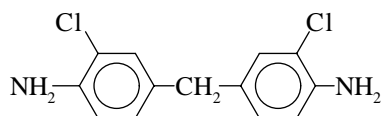


Применяют также сополимер тетрагидрофурана с окисью пропилена. Отметим, что олигоокситетраметиленгликоль часто называют полифуридом, что связано с названием используемого для его синтеза тетрагидрофурана.

Из сложных олигоэфиров для получения ПУ чаще всего применяют олигоэфиры адипиновой кислоты и различных гликолей (этилен-, пропилен-, бутилен-, диэтиленгликоли). Синтез их протекает по схеме



**Удлинители и сшивающие агенты цепи.** В промышленности значительное развитие получил метод RIM – реакционно-инжекционного формования мономер-олигомерных композиций на литьевых машинах высокого давления. Этим методом получают обувь, резинотехнические изделия, детали автомобилей. Высокая производительность и меньшая энергоёмкость делают производство полимерных изделий RIM-методом экономически более эффективным по сравнению с традиционной технологией [7]. В качестве удлинителей цепи чаще всего применяют 1,4-бутандиол и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (метилен-*бис-о*-хлоранилин):



Сшивающими агентами цепи при синтезе трехмерных ПУ являются низкомолекулярные многоатомные спирты и амины, которые содержат более двух гидроксильных и аминогрупп.

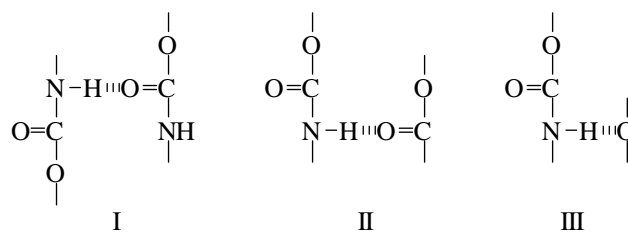
### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВЯЗИ В ПОЛИУРЕТАНАХ

Как было отмечено, ПУ в зависимости от химического строения исходных компонентов могут содержать различные группы. К этим группам следует отнести углево-

дородную ( $-\text{CH}_2-$ ), простую эфирную ( $-\text{O}-$ ), сложноэфирную ( $-\text{COO}-$ ), ароматическую ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), амидную ( $-\text{CONH}-$ ), уретановую ( $-\text{OCONH}-$ ), которые отличаются степенью полярности, а следовательно, и прочностью образованных ими физических связей. Прочность этих связей определяется энергией когезии, величина которой для перечисленных групп приведена ниже.

Группа	Энергия когезии, кДж/моль
$-\text{CH}_2-$	2,85
$-\text{O}-$	4,19
$-\text{COO}-$	12,15
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	16,34
$-\text{CONH}-$	35,61
$-\text{OCONH}-$	36,62

Как видно, сильные межмолекулярные связи могут возникать при наличии в полимерах уретановых и амидных групп. Наличие ароматических и сложноэфирных групп способствует возникновению между макромолекулами достаточно сильных физических связей. Вместе с тем нельзя недооценивать и роль слабых (ван-дер-ваальсовых) связей, роль которых особенно велика при отсутствии или малой концентрации сильнополярных функциональных групп. Естественно, что наличие в цепи только полярных групп еще не обеспечивает возникновения межмолекулярных физических связей с максимально возможной степенью интенсивности. Важным фактором является определяемая химическим строением цепей возможность их геометрического упорядочения, поскольку сила физической связи будет характеризоваться и взаимным расположением взаимодействующих групп. Кроме того, мощным регулятором интенсивности межмолекулярных взаимодействий в ПУ является молекулярная масса исходного олигоэфиргликоля. Увеличение молекулярной массы последнего влечет за собой понижение концентрации уретановых групп и одновременно с этим уменьшение количества сильных физических связей. При этом следует учитывать наличие в уретановых группах активного атома водорода, способного играть роль донора и участвовать в образовании водородных связей (Н-связей). В ПУ следует выделить три основных типа Н-связей:



Как видим, в перечисленных типах Н-связей акцептором протона является карбонильный кислород уретановой и сложноэфирной групп либо кислород простой эфирной группы. Какой из типов Н-связей реализуется в наибольшей степени, зависит от химического строения цепи ПУ и количественного соотношения участвующих в образовании Н-связей функциональных групп. Кроме того, наличие в цепи ПУ мочевиновых групп, что встречается часто, также создает условия для образования Н-связей. Присутствие в ПУ аллофанатных, биуретовых, ацилмочевинных и других групп обуславливает новые возможности для образования Н-связей. Природа и характер распределения физических связей (включая и Н-связи) являются важными для физикохимии ПУ; их взаимосвязь со структурой и свойствами ПУ более детально изложена в монографиях [4, 5].

### ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Разнообразие исходного сырья, а также химических реакций, сопровождающих синтез ПУ, возможности формирования широкого набора химических и физических связей позволяют создавать на основе ПУ различные материалы. В связи с этим непрерывно разрабатываются все новые и новые возможности использования ПУ. Поэтому в данной статье довольно трудно полностью охватить эту тему, и все же мы надеемся, что предлагаемый раздел даст достаточно ясное представление об основных областях их применения.

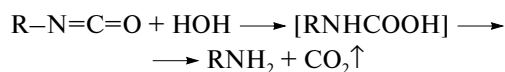
**Полиуретановые эластомеры.** Они характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озono- и радиационностойкостью. Сочетание высокой эластичности с широким диапазоном твердости определяет превосходные эксплуатационные свойства изделий на их основе [6]. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров: массивные шины для внутризаводского транспорта, надежность которых в 6–7 раз больше, чем шин из углеродородных каучуков; детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, гидроциклов и трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности. Тонкими листами ПУ эластомеров покрывают лопасти вертолетов, что надежно защищает детали от абразивного износа и повышает срок их эксплуатации более чем в два раза. Литьевые ПУ эластомеры используют также для получения приводных ремней в стиральных машинах, ковровых изделий. Из них изготавливают конвейерные ленты, рукава, разнообразные уплотнительные детали,

которые применяют в угледобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, детали машин, валики для текстильной и бумажной промышленности, уплотнения гидравлических устройств шахтных крепей и масляно-пневматических амортизаторов железнодорожного транспорта.

ПУ термоэластопласты наиболее широко применяются в автомобилестроении. Из них изготавливают подшипники скольжения рулевого механизма, элементы для передней подвески, вкладыши рулевых тяг, самосмазывающиеся уплотнения, топливостойкие клапаны, маслостойкие детали, рычаги переключения передач. В обувной промышленности из ПУ эластомеров изготавливают сравнительно дешевые и износостойкие подошвы, а также используют в качестве искусственной кожи.

**Пенополиуретаны.** В 1947 году Байер опубликовал данные о методе получения жестких пенополиуретанов. В результате дальнейших исследований в лабораториях “Farbenfabriken Bayer” были получены эластичные пенополиуретаны, которые обеспечили успешное развитие промышленности ПУ.

Процесс образования пенополиуретанов гораздо сложнее, чем процессы, протекающие при получении вспененных ПУ, поскольку здесь приходится сталкиваться с явлениями, характерными для коллоидных систем. Для того чтобы иметь ясное представление о процессе пенообразования, нужно знать основные реакции, в результате которых происходят образование газа и рост макромолекул, коллоидную химию формирования пузырьков пены, а также реологию полимера в процессе его отверждения. Для улучшения пенообразования к системе обычно добавляют воду, за счет реакции которой с изоцианатом выделяется углекислый газ, необходимый для вспенивания:



В качестве вспенивателей, особенно в производстве жестких пенопластов, также применяют низкокипящие жидкости – фреоны (хладоны), представляющие собой галоидалканы, например трихлорфторметан. Однако в связи с проблемой разрушения озонового слоя Земли использование некоторых из них запрещено. Отметим, что на долю пенополиуретанов приходится не более 5% общего объема потребления фреонов, основная же их часть используется в качестве аэрозольных пропеллентов и рабочего вещества холодильных машин. Тем не менее перед производителями пенополиуретанов стоит актуальная задача поиска заменителей фреонов.

Пенополиуретаны условно разделяются на следующие группы: 1) по твердости или значению модуля упругости – на жесткие, полужесткие и эластичные

(обычно к эластичным относятся пенопласты, имеющие напряжение сжатия при 50%-ной деформации менее 10 кПа, а к жестким – более 150 кПа; полужесткие занимают промежуточное положение); 2) по способу получения – на блочные и формованные; 3) по степени замкнутости ячеек – на открыто- и закрытоячеистые. Важными свойствами пенополиуретанов являются невысокая кажущаяся плотность (до 16–18 кг/м<sup>3</sup>), отличные теплоизоляционные свойства, высокая прочность при растяжении и раздире, стойкость к окислительному старению.

Основными потребителями эластичных пенополиуретанов являются мебельная промышленность, транспорт (прежде всего автомобилестроение) и обувная промышленность. Жесткие пенополиуретаны являются одними из наиболее распространенных строительных материалов. Эти легкие, но достаточно прочные пенопласты обладают очень низкой теплопроводностью, малой паропрооницаемостью, высокой адгезией к металлу, штукатурке и древесине. Их также используют для изоляции холодильных камер, утепления жилых зданий, теплоизоляции трубопроводов, промышленных и административных зданий.

**Другие области применения полиуретанов.** Перечислим некоторые из перспективных направлений применения ПУ, которые являются прекрасными примерами реализации богатства их возможностей. ПУ используют в качестве связующих для изготовления древесностружечных плит взамен мочевино-формальдегидных смол. Однокомпонентные пенопласты (или пеногерметики) из ПУ применяют для заполнения полостей, щелей. Освоен выпуск пенопластов, заменяющих и имитирующих древесину. ПУ используют для получения эффективных клеевых составов и покрытий в строительстве и машиностроении, а также клеев и протезов медицинского назначения, которые благодаря прекрас-

ным физико-механическим свойствам и сходству их строения с белковыми структурами лучше совмещаются с тканями организма. Большие успехи в последние десятилетия достигнуты также в области переработки уретановых реакционноспособных композиций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов: Пер. с англ. М.: Химия, 1968. 470 с.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов: Пер. с англ. / Под ред. Дж.М. Бюиста. М.: Химия, 1982. 240 с.
3. Ефимов В.А., Багров Ф.В., Кольцов Н.И. // Докл. АН. 1997. Т. 355, № 6. С. 768–773.
4. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 279 с.
5. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979. 224 с.
6. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры: Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. 304 с.
7. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. 288 с.

Рецензент статьи Ал. Ал. Берлин

\* \* \*

Николай Иванович Кольцов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений Чувашского государственного университета, академик РАЕН. Область научных интересов – физикохимия высокомолекулярных соединений, химическая кинетика и катализ, математическое моделирование химических процессов. Автор более 450 научных публикаций, четырех монографий и 30 учебно-методических пособий.

Владимир Ангенович Ефимов, кандидат химических наук, докторант кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений Чувашского государственного университета. Область научных интересов – химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Автор 55 научных публикаций.