



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53729

(13) C2

(51) 7 C08G18/10, C08G18/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ІОНОМЕРНИХ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

1

2

(21) 2000020600

(22) 03 02 2000

(24) 17 02 2003

(46) 17 02 2003, Бюл. №2, 2003 р

(72) Савельєв Юрій Васильович, Левченко Не-  
оніла Іванівна, Греков Анатолій Петрович, Веселов  
Віталій Якович(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ

(56) GB 1078202, 09 08 1967

(57) Спосіб одержання іономерних водорозчинних

поліуретанів шляхом взаємодії поліефірів та дізоціанатів з утворенням форполімеру та його подовження сполуками, що вміщують третинний атом азоту з подальшим наданням іонної форми поліуретану за рахунок солеутворення, який відрізняється тим, що як сполуки, що вміщують третинний атом азоту, застосовують 1,1-диметилпідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" та додають їх до форполімеру із розрахунку 0,66-0,75 моль останніх на 1 моль поліефіру

Винахід стосується синтезу високомолекулярних сполук, а саме іономерних водорозчинних поліуретанів, що їх одержують з ізоціанатів і які можуть знайти застосування як поліфункціональні матеріали в різних галузях народного господарства

Іономерні поліуретани можливо отримати за рахунок введення в макроланцюг різних полярних груп  $>N^+<$ ,  $>P^+<$ ,  $>S^+<$ . Відомий спосіб отримання іономерних поліуретанів за реакціями лінійного олігоефірдаола з надлишком дізоціанату з подальшою взаємодією макродізоціанату, що отриманий з біфункціональними сполуками, що мають солеві групи, або групи, що здатні до солеутворення. В більшості випадків сполуками, що мають в своєму складі солеві групи є подовжувачі макроланцюгу. Останніми є біфункціональні сполуки з активним атомом водню - продукти поєднання двох молей окису етилену або окису пропілену до моноалкіламіну - N-метилдіетаноламін, N-бутилдіетаноламін, N-опілдіетаноламін, N-діоксетиланілін, N,N-діоксетилтолуїдін, алкїлдізопропаноламін, арилдізопропаноламін, діоксетилпиперазін. Іона форма надається поліуретану за допомогою кислоти [1, 2, 3]. Такі поліуретани здатні утворювати водні дисперсії та полімерні плівки з них.

Також відомий спосіб одержання іономерних поліуретанів, що мають іоногенну групуировку в побічному ланцюзі взаємодією полігидроксильної сполуки, дізоціанату та подовжувача макроланцюга, що вміщує третинний атом азоту з подальшим диспергуванням в водних розчинах органічної або неорганічної кислот [4].

Найбільш близьким до способу, що заявляється, за складом є спосіб одержання іоногенних поліуретанів, за яким взаємодією простих або складних поліефірів з аліфатичними, ароматичними або араліфатичними дізоціанатами при співвідношенні  $NCO : OH = 1 : 2,5$  отримують форполімер, який подовжують діалкіламіноалкіленгідразином при температурі 5 - 30°C в середовищі органічного розчинника. Вміст третинних аміних груп в останньому складає 0,2 - 1,0% мас. Потім продукт, що вміщує третинні аміногрупи в побічному ланцюгу, диспергують в водному 0,1 - 0,3н розчині органічної або неорганічної кислот [5]. Поліуретанові іомери отримують як водні дисперсії (від латексів до паст) та еластичні полімерні плівки з них. Суттєвим недоліком даного способу є неможливість значного розведення дисперсій водою аж до отримання розчину полімерів, при збереженні їх стабільності та можливості утворення тонких плівок з них.

Завданням, на розв'язання якого спрямовано винахід є створення іономерних поліуретанів, що є водорозчинними та утворюють з розбавлених розчинів тонкі полімерні плівки.

Для досягнення завдання за способом одержання іономерних водорозчинних поліуретанів шляхом взаємодії поліефірів та дізоціанатів з утворенням форполімеру та його подовження сполуками, що вміщують третинний атом азоту з подальшим наданням іонної форми поліуретану за рахунок солеутворення, як подовжувач макроланцюгу застосовують 1,1-диметилпідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" та додають їх до форполімеру із розрахунку подовжувач

(13) C2

(11) 53729

(19) UA

макроланцюгу - форполімер =  $1 - 1,52 \div 1,33$ , тобто із розрахунку  $0,66 \div 0,75$  моль перших на 1 моль поліефіру

Як поліефіри застосовують прості поліефіри поліокситетраметиленгліколь MM 1000

Як діізоціанати застосовують аліфатичні діізоціанати 1,6-гексаметилендіізоціанат

Як солеутворюючий агент застосовують органічні (оцтову) та неорганічні (соляну, сірчану) кислоти

Досягнення водорозчинності поліуретанів, що отримуються пояснюється вірогідно тим, що 1,1-диметилпідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" відіграють не тільки роль подовжувача макроланцюгу, а й ініціатору процесу уретанотворення. Це дозволяє отримувати поліуретани при порушенні стехіометрії процесу, співвідношенні "форполімер-подовжувачі макроланцюгу (сполуки, що вміщують третинний атом азоту)" та приводить до утворення міжмолекулярних зв'язків, що відрізняються від таких для традиційних іономерних поліуретанів. Однак цей ефект відмічений лише у вузькому інтервалі співвідношення "форполімер-подовжувачі макроланцюгу", яке дорівнює  $1 - 1,52 \div 1,33$  ( $0,66 - 0,75$  моль перших на 1 моль поліефіру). Синтез поліуретанів при співвідношенні "форполімер-подовжувачі макроланцюгу, що дорівнює 1,95 та 1,11 ( $0,5$  та  $0,9$  моль подовжувача макроланцюгу на 1 моль поліефіру, відповідно) дозволяє отримати поліуретани в водно-органічному розчині, які є плівкоутворюючими (фізико-механічні показники наведені у табл.). Але при розведенні водою цих розчинів полімер випадає в осад, тобто ці полімери не є водорозчинними.

Суть винаходу пояснюється такими прикладами

#### Приклад 1

125г ( $0,125$  моль) сухого олігоокситетраметиленгліколя з MM 1000 та 42г ( $0,25$  моль) свіжедистильованого 1,6-гексаметилендіізоціанату перемішують в атмосфері інертного газу 2 год при температурі ( $98 \pm 2$ )°C і охолоджують до температури ( $40 \pm 2$ )°C

До охолодженого макродіізоціанату в середовищі інертного газу при перемішуванні по краплях додають 5,62г ( $0,094$  моль) 1,1-диметилпідразину, перемішують суміш при температурі 40° C на протязі 1 год, потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год., після чого охолоджують до ( $40 \pm 2$ )°C, розбавляють отриману в'язку масу 320 г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 9,5мл 36% HCL. Перемішують до однорідності і повільно додають 80мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв при кімнатній температурі. Плівки формують на поліетиленовій підкладці при кімнатній температурі та при 60°C до постійної ваги. Фізико-механічні показники поліуретанових плівок відносно подовження  $\epsilon$  (%), міцність на розрив  $\sigma$  (МПа), наведені у таблиці

#### Приклад 2

До 83,5г ( $0,0625$  моль) макродіізоціанату одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 2,475г ( $0,04125$  моль) "Гептилу", із розрахунку як несиметричний диметилпідразин, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год, по-

тім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до ( $40 \pm 2$ )°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 4,1мл 36% HCl, перемішують до однорідності і повільно додають 50 мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв при кімнатній температурі. Плівки формують як описано в прикладі 1

#### Приклад 3

До 83,5г ( $0,0625$  моль) макродіізоціанату одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 2,475г ( $0,04125$  моль) 1,1-диметилпідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год, потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до ( $40 \pm 2$ )°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 2,2мл конц. сірчаної кислоти в 10мл дистильованої води. Перемішують до однорідності і повільно додають 40мл дистильованої води. Одержаний прозорий водно-органічний розчин перемішують 30хв при кімнатній температурі і обробляють як описано в прикладі 1

#### Приклад 4

До 83,5г ( $0,0625$  моль) макродіізоціанату, одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 2,475г ( $0,04125$  моль) 1,1-диметилпідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год, потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до ( $40 \pm 2$ )°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 2,5мл оцтової кислоти в 5мл води. Перемішують до однорідності і повільно додають 45мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв при кімнатній температурі. Плівки формують як описано в прикладі 1

#### Приклад 5

125г ( $0,125$  моль) сухого олігоокситетраметиленгліколя з MM 1000 та 38,8г ( $0,231$  моль) свіжедистильованого 1,6-гексаметилендіізоціанату перемішують в атмосфері інертного газу 2 год при температурі ( $98 \pm 2$ )°C і охолоджують до температури ( $40 \pm 2$ )°C

До охолодженого макродіізоціанату в середовищі інертного газу при перемішуванні по краплях додають 5,22г ( $0,087$  моль) "Гептилу", із розрахунку як несиметричний диметилпідразин, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год, потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до ( $40 \pm 2$ )°C, розбавляють отриману в'язку масу 320г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 8,7мл 36% HCl, перемішують до однорідності і повільно додають 50мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв при кімнатній температурі. Плівки формують як описано в прикладі 1

#### Приклад 6

До 83,5г ( $0,0625$  моль) макродіізоціанату, одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 1,91г ( $0,032$  моль) 1,1-диметилпідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год, потім підвищують температуру до 80 - 90°C

і перемішують 3 год, після чого охолоджують до  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ , розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 3,2мл 36% HCl в 10мл дистильованої води. Перемішують до однорідності і повільно додають 50мл дистильованої води. Одержаний прозорий водно-органічний розчин перемішують 30хв, при кімнатній температурі і обробляють як описано в прикладі 1. При додаванні води полімер випадає як осад.

#### Приклад 7

До 83,5г (0,0625моль) макродізоціанату, одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 3,435г (0,057моль) 1,1-диметилгідразину, перемішують суміш при температурі  $40^\circ\text{C}$  на протязі 1 год, потім підвищують температуру до  $80 - 90^\circ\text{C}$  і перемішують 3 год, після чого охолоджують до  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ , розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 5,7мл 36% HCl в 10мл дистильованої води. Перемішують до однорідності і повільно додають 40мл дистильованої води. Одержаний прозорий водно-органічний розчин перемішують 30хв при кімнатній температурі і обробляють як описано в прикладі 1. При додаванні води полімер випадає як осад.

Розчини поліуретанів, що отримані за прикладами 1 - 5 були розведені дистильованою водою до вмісту сухої речовини 0,1% мас. Стабільність розчинів перевірялась на протязі 12 місяців. Полімери не випадали як осад.

Товщина полімерних плівок, що отримані з розбавлених розчинів складає  $\leq 0,005\text{мм}$  (0,5%-й

розчин),  $0,075 \pm 0,010\text{мм}$  (5%-й розчин),  $0,015 \pm 0,020\text{мм}$  (10%-й розчин).

Синтез іономерних поліуретанів на основі діалкіламіноалкіленгідразину, як у прототипі, при співвідношенні подовжувач макроланцюга - фор-полімер = 1 - 1,52, як у способі, що заявляється, не дає можливості утворення дисперсій, а тим більше - водних розчинів.

Предмет винаходу може знайти широке застосування як поліфункціональні матеріали в різних галузях народного господарства: антитранспіранти у сільському господарстві, плівкоутворюючі покриття для різних просочуючих складів, адгезивів, клеїв, красок, для обробки паперу, текстилю і т.д.

Синтез іономерних поліуретанів, що є водорозчинний вирішує проблему утилізації такої небезпечної речовини як компонент рідкого ракетного палива "Гептил".

Джерела використання інформації

1 Dieterich D., Reif H. Polyurethandispersionen durch Schmelzdispersionverfahren - Angew makrom Chem., 1972, 26, №85, S 85 - 106

2 Dieterich D., Keberle W., Witt H. Polyurethanen-Ionomers, eine neue Klasse von Sequenzpolyurethanen - Angew makrom Chem., 1970, 20, №82, S 53 - 90

3 Патент Великобританії 10782026, опубл 09 08 67

4 Патент ФРН 1184946, 25 А 25/01, опубл 26 10 65

5 А с СССР 589736, C08G18/32 опубл 01 06 76 (Прототип)

Таблиця

Склад та властивості полімерів

№	Форполімер, мольне співвідношення		Подовжувач макроланцюга		Кватернізуючий агент	Стабільність розчинів ПУ при розведенні водою до 0,1% мас		Фізико-механічні показники плівок, що отримані з нерозведених розчинів ПУ	
	ДЦ	ПЕ	1,1-ДМГ, моль	Гептил, моль		Зразу ж	Через 12 місяців	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
П	2	1	0,66 (прототип)		HCL	Дисперсія не утворюється			
1	2	1	0,75	-	HCL	+	+	3,0	40
2	2	1	-	0,66	HCL	+	+	5,5	40
3	2	1	0,66	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	+	3,3	25
4	2	1	0,66	-	CH <sub>3</sub> COOH	+	+	3,5	40
5	1,85	1	-	0,70	HCL	+	+	7,0	45
6	2	1	0,5	-	HCL	-	-	12,5	800
7	2	1	0,9	-	HCL	-	-	2,7	30

ТОВ "Міжнародний науковий комітет"

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 236 - 47 - 24