

ИСТИРАНИЕ И БИОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНАМИ

© С. В. Кудашев, И. А. Полицимако, И. В. Владимцева, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин,
В. Н. Арисова, А. И. Богданов, В. О. Харламов, В. В. Климов, В. Ф. Желтобрюхов

Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28
E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 октября 2024 г.
После доработки 14 ноября 2024 г.
Принята к публикации 14 ноября 2024 г.

Изучено модифицирующее влияние на структуру и свойства полиуретановых эластомеров полифторированных полиаминов, синтезируемых N-алкилированием полиэтиленполиаминов 1Н, 1Н, 9Н-тригидроперфторнонан-1-олом. Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и золь-гель анализа исследована структура модифицированного полиуретана. Показано, что введение модификатора на стадии миграционной полимеризации изоцианата и полиола благоприятно сказывается на упрочнении получаемого фторполимера, снижении его истираемости и возрастании биостойкости.

Ключевые слова: полиуретан; модификация; фторполимеры; полиэтиленполиамины; полифторированные спирты; истираемость; биостойкость; структура; покрытия

DOI: 10.31857/S0044461824060021; EDN: XZHDWI

Эластичные полиуретаны используются в качестве монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий. Воздействие УФ-излучения, агрессивных сред, изменяющихся температур воздуха, истирание и биообрастание обуславливают протекание процессов деструкции макромолекул рассматриваемого гетероцепного полимера [1]. В качестве добавок в полиуретановые материалы применяются неорганические наполнители (аллотропные формы углерода, слоистые алюмосиликаты, дисульфид молибдена, нитрид бора), а также элементоорганические соединения, включая их иммобилизованные формы на монтмориллоните и графите (см., например, [2]). Повышение износо- и биостойкости материалов, как правило, достигается при значительной концентрации (более 10 мас%) добавок, что может

сопровождаться ухудшением упругопрочностных свойств.

Для модификации полиуретанов в качестве добавок могут использоваться поли- и перфторированные соединения, введение которых осуществляется на стадиях получения полимера, его переработки или поверхностной обработкой готовых покрытий, что способствует гидрофобизации поверхности эластомера [3, 4]. Для исключения возможной диффузии индифферентных добавок (фторалканы, фторированные эфиры) из полимера в процессе эксплуатации покрытий применяют фторсодержащие реакционно-способные соединения (например, изоцианаты, спирты и тиолы, карбоновые кислоты, амины, пероксиды, полифункциональные соединения), что позволяет проводить химическую модификацию и вводить в

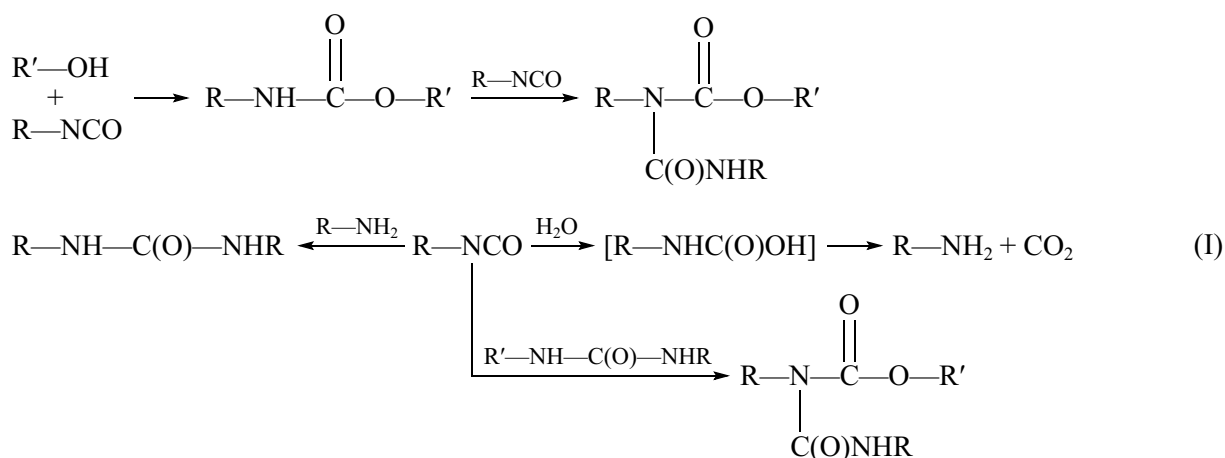
состав макромолекул полимера фторированные фрагменты (см., например, [5]).

Сочетание в структуре модифицирующих добавок групп, способных к химическим превращениям в процессе структурообразования полиуретана, а также к протонодонорным и протоноакцепторным взаимодействиям в макромолекулярной системе, может оказать влияние на структуру пространственной сетки полимерных материалов. В связи с этим представляет интерес изучение влияния на свойства эластичных полиуретанов многофункциональных модификаторов на основе полиаминов, содержащих аминокгруппы различной степени замещенности и полифторированные фрагменты.

Цель работы — выявление особенностей структуры и свойств полиуретана, модифицированного продуктом N-полифторалкилирования полиэтиленполиаминов 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом.

Экспериментальная часть

Полимерные композиции получали при помощи лабораторного смесителя по схеме (I) путем сме-



Каталитическое N-полифторалкилирование по схеме (II) полиэтиленполиаминов марки ПЭПА (смесь ациклических аминов от этилендиамина до гексаэтиленгептамина и аминов, содержащих пиперазиновый цикл, ООО НПК «Астат») 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (содержание основного вещества 90 мас%, АО «ГалоПолимер») проводили в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (содержание основного вещества 99 мас%, ТОО «В-Слау») в запаянной стеклянной ампуле при 80°C в течение 2 ч при частоте ультразвука 40 кГц с последующим нагревом до 120°C в течение 6 ч. Продукт алкилирования представлял собой желтое маслообразное

вещество (скорость перемешивания 250 об·мин⁻¹) в течение 10 мин 100 мас. ч. олигоэфирполиола [Лапрол 5003-2-Б10 (гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0.05%, Jiahua Chemical Co., LTD)], 1 мас. ч. агента разветвления цепи [глицерин (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»)], 1.5 мас. ч. пластификатора [диоктиладипинат (DOA, содержание основного вещества 99.7 мас%, ООО «ВитаХим СПб»)], 1.5 мас. ч. поверхностно-активного вещества [оксизтилированный моноалкилфенол (Неонол АФ 9-12, массовая доля воды ≤0.5%, ООО НПК «ПРОМХИМПЛАСТ»)], 0.1 мас. ч. катализатора уретанообразования (2.5%-ный раствор ди-н-бутилдилаурата олова в уайт-спирите, ООО «ПТК «Нефтепромкомплект») и 1 мас. ч. полифторированного полиамина. Далее в реакционную массу добавляли 20 мас. ч. изоцианата (Desmodur Т80, содержание 2,4-изомера 80.5%, Wanhua) 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. Отношение [NCO]/[OH] в рецептуре композиции составляло 1.50.

вещество (массовая доля первичных и вторичных аминокгрупп составляла соответственно 1 и 29%), включающее фракции, отгоняемые при остаточном давлении 1.3 кПа в температурных интервалах: 200–220°C — 14 мас%, 220–240°C — 26 мас%, 240–260°C и выше — 60 мас%.

Определение сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности проводили в соответствии с ГОСТ 23509–79 (метод А).* Нормальная сила, прижимающая образец к бара-

* ГОСТ 23509–79. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности.

бану, составляла 10 Н. Плотность резин определяли по ГОСТ 267–73* (исходный полиуретан $\rho = 1.010 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, модифицированный полиуретан $\rho = 1.018 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, контрольная резина $\rho = 1.151 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Физико-механические свойства полимерных материалов испытывали на разрывной машине Zwick/Roell 5.0 kN по ГОСТ 21751–76** и ГОСТ 270–75***. Твердость по Шору А определяли в соответствии с ГОСТ 263–75****. Обработка полученных результатов методами математической статистики проводилась с помощью программы IBM SPSS Statistics 21.

Для микробиологических испытаний использовали полимерные образцы в форме дисков, обработанные абсолютным этанолом (х.ч., Merck) и стерильным физиологическим раствором (0.89% NaCl, АО «ПФК Обновление»). В качестве микробиологических моделей применяли бактерии сенной палочки *Bacillus subtilis* (ATCC 6633, Охoid) и кишечной палочки *Escherichia coli* (ATCC 8739, ООО «Левел»), а также микроскопические плесневые грибы рода *Fusarium* (ATCC 20334, ООО «Левел») и *Aspergillus* (ATCC 16404, ООО «Левел»), которые засеивали в 5 мл мясо-пептонного бульона (МПБ, ООО «Левел»). В питательные среды с микроорганизмами вносили исследуемые диски, посеивали инкубировали при 37°C в течение 24 ч. Оптическую плотность регистрировали на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ-4.2 (ООО «Лизантан») при длине волны 750 нм. Величины биоцидной активности рассчитывали как среднее из трех параллельных измерений.

Топологические параметры пространственной сетки равновесно-набухших в толуоле (ч.д.а, АО «ЛенРеактив») полиуретановых эластомеров изучали золь-гель анализом [6]. Дифрактограммы пленочных образцов толщиной порядка 3 мкм регистрировали в геометриях Брэгга–Брентано и Дебая–Шеррера на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3 (НПП «Буревестник») и Bruker D8 Advance (Bruker): излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала 0.01°. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленочных образцов регистрировали на

* ГОСТ 267–73. Резина. Методы определения плотности.

** ГОСТ 21751–76. Герметики. Метод определения условной прочности относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва.

*** ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

**** ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

Фурье-спектрометре ФТ-801 (Simex AE). Обработку спектров и разделение контуров проводили с использованием программы LabSolutions.

Изображения поверхности полимеров получали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Versa 3D (FEI) в режиме низкого вакуума, оснащенный турбомолекулярной помпой EDWARDS-nEXT и системой энергодисперсионного анализа (EDS) Oxford с детектором UltimMax 65.

Обсуждение результатов

Густота пространственной сетки и характер ее дефектности, природа межмолекулярных связей между полимерными цепями, соотношение между химическими и физическими узлами в сетке полиуретана способны оказывать [1, 2] существенное влияние на его свойства. Анализ топологической структуры сетки синтезированного в настоящей работе гетероцепного полимера свидетельствует о возрастании ее густоты при введении фторсодержащего модификатора, что обусловлено химическим взаимодействием по схеме (III) первичных и вторичных аминогрупп полифторированного полиамина с изоцианатными группами толуилендиизоцианата в процессе структурообразования полиуретанмочевинного эластомера. Указанные изменения в структуре модифицированного образца оказывают влияние на его физико-механические свойства (табл. 1).

Рентгеноструктурный анализ в геометриях «на отражение» (дает информацию о структурных элементах, ориентированных перпендикулярно плоскости образца) и «на просвет» позволил оценить влияние полиамина на особенности формирования аморфной фазы фторсодержащего полиуретана. Дифрактограммы исходного и модифицированного полиуретанов в указанных условиях съемки схожи и представлены широким аморфным гало вблизи углов рассеяния $2\theta = 17^\circ\text{--}19^\circ$ и гало малой интенсивности $2\theta = 43.9^\circ$ (с введением полифторированного полиамина практически не регистрируется в геометрии «на отражение»).

Геометрия «на просвет», при которой дифракционный вектор параллелен оси образца, более чувствительна к изменениям в структуре аморфной фазы. На дифрактограмме фторсодержащего полиуретана наблюдается увеличение интенсивности, асимметрии первого аморфного гало и уменьшение радиальной полуширины (на $\Delta 2\theta \approx 0.3^\circ$). Пиковое положение второго гало претерпевает смещение в область меньших углов дифракции $2\theta=43.5^\circ$.

Таблица 2
Данные ИК-Фурье-спектроскопии полиуретановых эластомеров

Образец	Полосы поглощения, см ⁻¹
Исходный полиуретановый эластомер	3796–3596 (ν N—H свободные); 3284 (ν N—H, связанные водородной связью); 3068 (амид II в резонансе Ферми с группой N—H); 3030–3008 (ν C _{ар} —H); 2926 (ν_{as} C—H); 2855 (ν_s C—H); 1726 (амид I); 1599–1413 (ν C _{ар} —C _{ар} , амид II, δ CH ₂); 1272 (амид III); 1221 (ν C—O); 1120 (ν_{as} C—O—C); 1099 (ν C—N); 1030 (ν_s C—O—C); 929 (амид IV); 790 и 740 (внеплоскостные δ C _{ар} —H); 784 (внеплоскостные δ C=O); 657 (амид V)
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированные полиэтиленполиамины	3279 (ν N—H, связанные водородной связью); 3021 (амид II в резонансе Ферми с группой N—H); 3030–3008 (ν C _{ар} —H); 2926 (ν_{as} C—H); 2857 (ν_s C—H); 1727 (амид I); 1599–1412 (ν C _{ар} —C _{ар} , амид II, δ CH ₂); 1273 (амид III); 1220 (ν C—O); 1114 (ν_{as} C—O—C); 1100 (ν C—N); 1030 (ν_s C—O—C); 932 (амид IV); 818 и 743 (внеплоскостные δ C _{ар} —H); 784 (внеплоскостные δ C=O); 637 (амид V)

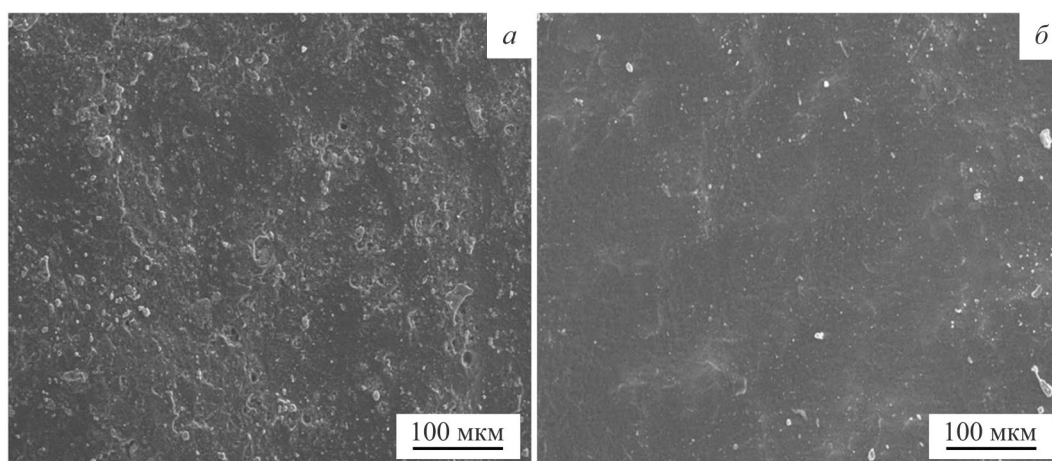


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности полиуретановых эластомеров после проведения биотестирования: *а* — исходный полиуретановый эластомер; *б* — модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированные полиэтиленполиамины.

Выводы

Введение полифторированных полиаминов, получаемых взаимодействием полиэтиленполиаминов и 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола, в полиуретановые эластомеры на стадии их получения оказывает влияние на свойства полимерных материалов, приводя к упрочнению модифицированного полимера, обусловленному формированием более плотноупакованной пространственной сетки с меньшей дефектностью. Образование гидрофобного граничного смазочного слоя, обогащенного группами —CF₂—CF₂— в поверхностных горизонтах глубиной до 1.5 мкм, который наиболее восприимчив к механической деформации и микробиологическому разрушению, способствует снижению истираемости полимерных образцов по возобновляемой поверхности и повышению биостойкости.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения № 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. В. Климов — исследования методом ИК-спектроскопии; В. О. Харламов — исследование методами электронной микроскопии и микро-

рентгеноспектрального анализа; А. И. Богданов и В. Н. Арисова — рентгеноструктурный анализ; М. А. Ваниев и Д. А. Нилидин — определение истираемости полимеров по возобновляемой поверхности; И. В. Владимцева — исследование стойкости полимеров к их микробиологическому разрушению; В. Ф. Желтобрюхов и С. В. Кудашев — планирование эксперимента по модификации полиуретановых эластомеров полифторированными полиаминами; И. А. Полицимако — синтез продуктов N-полифторалкилирования полиэтиленполиаминов полифторированными спиртами, получение полиуретановых эластомеров.

Информация об авторах

Кудашев Сергей Владимирович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3443-6550>
Полицимако Игорь Ангарович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-3355-4024>
Владимцева Ирина Владимировна, д.б.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5553-6641>
Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>
Нилидин Дмитрий Андреевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-6088-2132>
Арисова Вера Николаевна, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6787-6689>
Богданов Артем Игоревич, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3918-775X>
Харламов Валентин Олегович, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5039-4592>
Климов Виктор Викторович, к.х.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3468-7528>

Желтобрюхов Владимир Федорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7794-717X>

Список литературы

- [1] *Thomas S., Datta J., Haponiuk J.* Polyurethane polymers: Composites and nanocomposites. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2017. P. 18–23.
- [2] *Ebnesajjad S., Morgan R. A.* Fluoropolymer Additives. Elsevier, William Andrew, 2019. P. 57–66.
- [3] *Smirnova O., Glazkov A., Yarosh A., Sakharov A.* Fluorinated polyurethanes, synthesis and properties // *Molecules*. 2016. V. 21. N 7. P. 1–10.
<https://doi.org/10.3390/molecules21070904>
- [4] *Wu Z., Tang L., Dai J., Qu J.* Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties // *J. Coat. Technol. Res.* 2019. V. 16. P.1233–1241.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11998-019-00195-5>
- [5] *Li N., Yang R., Tian Y., Lu P., Huang N., Li H., Chen X.* Synthesis of durable hydrophobic fluorinated polyurethanes with exceptional cavitation erosion resistance // *Tribol. Int.* 2023. V. 177. ID 107973.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107973>
- [6] *Новаков И. А., Чалых А. Е., Нистратов А. В., Резникова О. А., Матвеев В. В., Бudyлин Н. Ю., Пыльнов Д. В.* Исследование структуры и процесса отверждения тиоуретановых эластомеров на основе олигомерных композиций // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А и Сер. Б.* 2012. Т. 54. № 4. С. 641–648. <https://www.elibrary.ru/nkflft>
[*Novakov I. A., Nistratov A. V., Reznikova O. A., Matveev V. V., Budylin N. Y., Pyl'nov D. V., Chalykh A. E.* Study of the structure and curing of thiourethane elastomers based on oligomer compositions // *Polym. Sci. Ser. B.* 2012. V. 54. N 3–4. P. 240–246.
<https://doi.org/10.1134/S1560090412040045>].