

УДК 691.175.664

Новые фурануретановые мономеры для самовосстанавливающихся полиуретанов

Пономарева Полина Федоровна ^(*)	ponomareva.p.f@gmail.com SPIN-код: 1491-1229
Локьяева Залина Артуровна	lokyaevazal@gmail.com SPIN-код: 7690-0574
Захарова Дарья Всеволодовна	dzakharova@bmstu.ru SPIN-код: 5084-2003
Платонова Елена Олеговна ^(*)	eplatonova@bmstu.ru SPIN-код: 4384-7965
Третьяков Илья Васильевич	tretiakovi.v@yandex.ru SPIN-код: 3264-7030
Солодилов Виталий Игоревич	vital-yo@yandex.ru SPIN-код: 6250-4323

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. В данной работе представлены синтез и исследование свойств самовосстанавливающихся полиуретанов, полученных по реакции Дильса — Альдера (ДА-реакция) из олигомеров с концевыми малеимидными группами и ряда фурануретановых отвердителей. В качестве исходных реагентов для синтеза отвердителей были использованы наиболее распространенные изоцианаты (4,4'-метиленадифенилдиизоцианат (MDI), 2,4-толуилendiизоцианат (TDI) и гексаметилендиизоцианат (HDI)) и производные фурана (фурфуриламин — FA, дифурфуриламин — DFA, фурфуроловый спирт — FOH). Механические свойства материалов и эффективность самовосстановления исследовались методом одноосного растяжения. Показано, что предложенный подход позволяет получать более прочные полиуретаны с высокой степенью самовосстановления механических свойств.

Ключевые слова: реакция Дильса — Альдера, полиуретан, самовосстановление

New Furanurethane Monomers for Self-Healing Polyurethanes

Ponomareva Polina Fedorovna ^(*)	ponomareva.p.f@gmail.com SPIN-code: 1491-1229
Lokiaeva Zalina Arturovna	lokyaevazal@gmail.com SPIN-code: 7690-0574
Zakharova Daria Vsevolodovna	dzakharova@bmstu.ru SPIN-code: 5084-2003
Platonova Elena Olegovna ^(*)	eplatonova@bmstu.ru SPIN-code: 4384-7965
Tretyakov Ilya Vasilyevich	tretiakovi.v@yandex.ru SPIN-code: 3264-7030
Solodilov Vitaliy Igorevich	vital-yo@yandex.ru SPIN-code: 6250-4323

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. This paper presents the synthesis and characterization of self-healing polyurethanes obtained via the Diels-Alder reaction (DA reaction) from oligomers with terminal maleimide groups and a series of furan-urethane hardeners. The most common isocyanates (4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI), 2,4-toluene diisocyanate (TDI), and hexamethylene diisocyanate (HDI)) and furan derivatives (furfurylamine — FA, difurfurylamine — DFA, furfuryl alcohol — FOH) were used as starting reagents for the synthesis of hardeners. The mechanical and self-healing properties of the materials were studied using uniaxial tension. It is shown that the proposed approach allows for the production of more durable polyurethanes with a high degree of self-healing of mechanical properties.

Keywords: Diels — Alder reaction, polyurethane, self-healing

Введение. В данной работе представлен метод синтеза самовосстанавливающихся полиуретанов на основе фуран-уретановых мономеров. Разработанный подход позволит гибко регулировать свойства самовосстанавливающихся полиуретанов, существенно расширив область их применения и дополнив знания в области исследований термического самовосстановления посредством реакции Дильса — Альдера.

Методы и материалы; результаты. Фуран-уретановые мономеры и олигомер HEMI-TDI-PPG были получены и охарактеризованы ранее [1]. Полиуретановые пленки получали согласно ранее разработанной методике [2]. Испытание на одноосное растяжение проводилось с использованием испытательной машины Zwick Roell Z100 со скоростью нагружения 50 мм/мин.

Обсуждение. Ди- и тетрафурануретановые отвердители были получены на основе широко используемых изоцианатов (DFA, FA и FOH) (рис. 1).

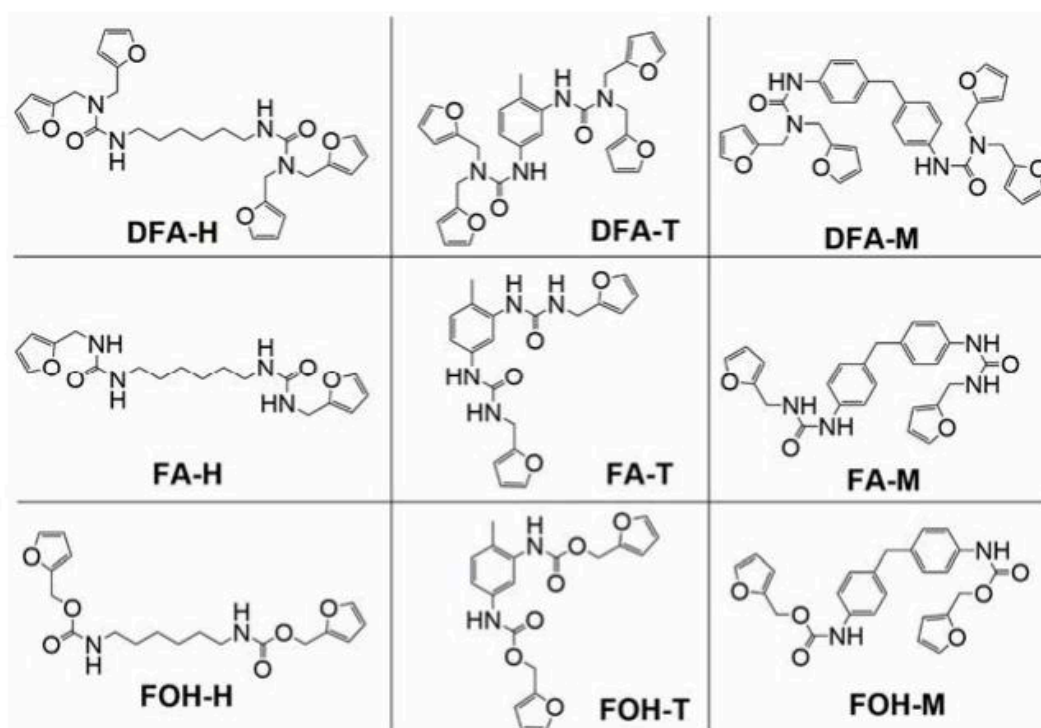


Рис. 1. Фуран-уретановые мономеры

Синтетический подход, использованный для получения ПУ-ДА, представлен на рис. 2. Полимеры получали двухстадийным методом. На первом этапе из макродиола PPG-2000 (мягкий сегмент) и TDI (жесткий сегмент) получали форполимер с концевыми изоцианатными группами. Затем он реагировал с удлинителями цепи: DFA, FA и FOH. В результате образовывались олигомеры с концевыми или фурановыми группами (Fu-TDI-PPG). На втором этапе полученные форполимеры отверждали посредством ДА-реакции с использованием фуран-уретановых отвердителей (для полимеров серий Т, Н и М). Отверждающие агенты использовались в молярном соотношении [преполимер] : [отвердитель] = 1 : 1. Введение дифурановых производных (фуран-уретановых отвердителей или олигомеров с концевыми фурановыми группами) в реакцию Дильса-Альдера приводит к образованию классических аддуктов реакции Дильса — Альдера, тогда как использование тетрафурановых производных, таких как DFA-H, DFA-T, DFA-M, DFA-TDI-PPG, приводит к образованию tandemных аддуктов реакции Дильса — Альдера (схема 1).

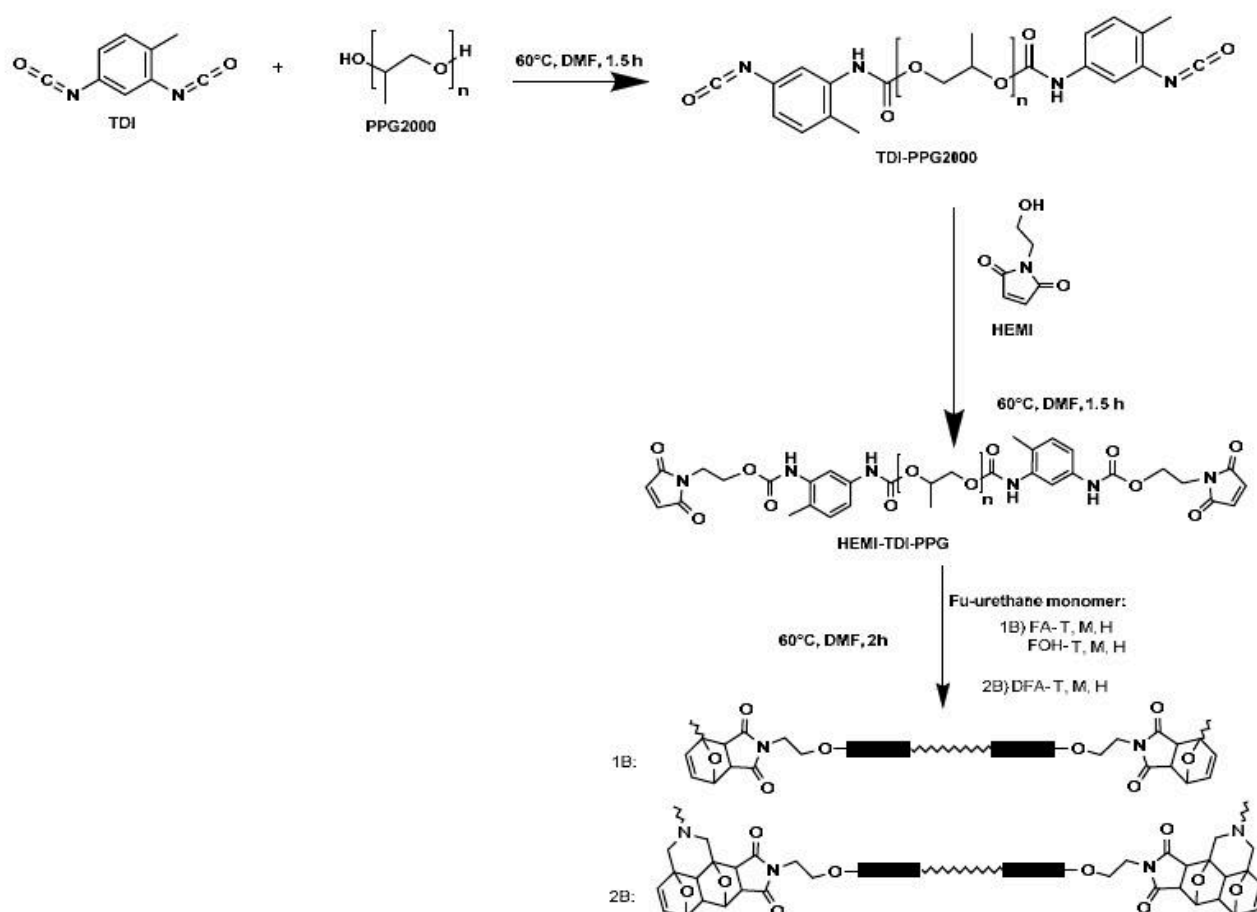


Рис. 2. Схема синтеза полимеров ПУ-ДА

Введение в ДА-реакцию дифуранов приводит к образованию классических ДА-аддуктов, тогда как использование тетрафуранов, таких как DFA-H, DFA-T, DFA-M приводит к образованию tandemных ДА-аддуктов (рис. 2) [3].

Исследование физико-механических свойств образцов ПУ показало, что оптимальной комбинацией эффективности самовосстановления модуля Юнга (η_E) и предела прочности (η_σ) обладали образцы на основе производных DFA: значения составили от 44 до 76 % и от 60 до 129 % соответственно.

Заключение. С использованием фуран-уретановых мономеров получена серия новых полиуретанов с эффектом самовосстановления. Предложенный подход позволил повысить прочность и эффективность самовосстановления материалов до 80–100 %. Также получены новые полиуретаны на основе тандемных ДА-аддуктов, что делает такие материалы пригодными для переработки и дальнейшего повторного использования. Сочетание нескольких механизмов самовосстановления позволяет получать высокоэффективные самовосстанавливающиеся полимеры.

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» при МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Список источников

- [1] Platonova E., Ponomareva P., Lokiaeva Z., Pavlov A., Nelyub V., Polezhaev A. New Building Blocks for Self-Healing Polymers. *Polymers*, 2022, vol. 14, art. no. 5394. <https://doi.org/10.3390/polym14245394>
- [2] Platonova E.O., Vlasov E., Pavlov A.A., Kireynov A., Nelyub V.A., Polezhaev A.V. Self-healing polyurethane based on a difuranic monomer from biorenewable source. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 136, art. no. 47869. <https://doi.org/10.1002/app.47869>
- [3] Zakharova D.V., Aysin R.R., Pavlov A.A., Khanin D.A., Platonova E.O., Nelyubina Y.V., Polezhaev A.V. Tandem Diels — Alder reaction overrules entropy: the gate to thermally stable, yet thermally recyclable furan-based polymers. *Green Chemistry*, 2025, vol. 27, pp. 2263–2275. <https://doi.org/10.1039/D4GC04846F>