

УДК 541.6:539.4

ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СЕБАЦИНАТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭФИРУРЕТАНА

**В.В. Терешатов, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк, Ж.А. Внутских,
Е.Р. Волкова, В.Ю. Сеничев, Д.М. Кисельков**

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
г. Пермь

Продемонстрирована эффективность использования ди-(2-этилгексил)себацината для снижения температуры стеклования политетраметиленоксидуретана при сохранении его высоких прочностных свойств в широком интервале скоростей растяжения.

Ключевые слова: полиуретаны, пластификация, температура стеклования, механические свойства.

Морозостойкость относится к числу важнейших характеристик эластомеров. Температура стеклования T_g определяет возможность их эксплуатации при отрицательных температурах [1; 2]. Физическая модификация пластификаторами позволяет существенно снизить температуру стеклования сшитых однофазных эластомеров на основе различных каучуков. Прочность таких материалов значительно снижается в результате ослабления межцепного взаимодействия при пластификации. Микрофазовое разделение гибких и жестких блоков играет значительную роль в упрочнении полиуретанов блочного строения – сегментированных полиуретанов (СПУ). Жесткая фаза в таких материалах играет роль усиливающего наполнителя. При соответствующем выборе пластификатора, на наш взгляд, могут быть получены морозостойкие эластичные СПУ с высокой прочностью и деформацией при разрыве.

Для решения поставленной задачи использовали полиэфируретан на основе олиготетраметиленоксиддиола ПТМО ($M_n \approx 2000$ г/моль⁻¹), 4,4'-дифенилметандиизоцианата МДИ и 1,4-бутандиола – удлинитель цепи. Ди-(2-этилгексил)-себацинат (ДЭГС) с температурой стеклования -107 °С [3] использовали в качестве пластификатора. По данным работ [3–5], ДЭГС не должен влиять на микрофазовое разделение в СПУ.

Образцы полиуретана получали двухстадийным способом, через синтез форполимера с концевыми NCO-группами.

Физико-механические характеристики СПУ определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-3365: условную прочность σ_k ; условный модуль E_{100} – напряжение при деформации 100 %; относительную критическую деформацию ϵ_k при растяжении. Испытания проводили при различных скоростях растяжения v . Температуру

структурного стеклования мягкой фазы образцов T_g^s определяли на приборе DSC 822° фирмы «METTLER-TOLEDO».

Исходные и пластифицированные образцы СПУ исследовали также методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе Vertex 80v фирмы «Bruker» в области поглощения карбонила (интервал волновых чисел ν от 1600 до 1800 см^{-1}). В качестве внутреннего стандарта использовали полосу колебаний арильного кольца диизоцианата при 1597 см^{-1} .

Значение T_g^s и физико-механических характеристик СПУ при $\nu=500$ мм/мин и 25 °С приведены в табл. 1.

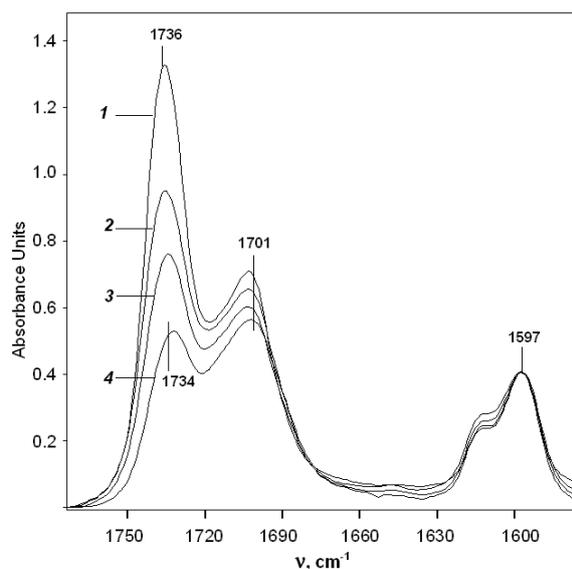
Таблица 1

Характеристики СПУ

Концентрация ДЭГС, %	σ_k , МПа	E_{100} , МПа	ϵ_k , %	T_g^s , °С
0	30.9	3.1	610	-67
25	33.3	2.2	683	-89
40	25.3	1.2	759	-100

Из полученных данных видно, что величина T_g^s СПУ существенно снижается в результате пластификации: с минус 67 до минус 89 °С при введении в материал 25 % ДЭГС и до минус 100 °С при 40 % ДЭГС.

Анализ ИК-спектров показывает, что введение ДЭГС до 40 % не приводит к снижению интенсивности полосы при 1701 см^{-1} поглощения связанного водородными связями карбонила самоассоциатов уретановых групп уретановых блоков, локализованных в жесткой фазе полимера. Повышение интенсивности полосы при 1736 см^{-1} поглощения свободного карбонила с увеличением содержания пластификатора обусловлено присутствием свободного карбонила в ДЭГС (см. рисунок).



ИК-спектры СПУ с различным содержанием ДЭГС: 40 % (1), 25 % (2), 15 % (3), 0% (4)

Из полученных данных видно, что ДЭГС не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение политетраметиленоксид-

ных и уретановых блоков в использованном СПУ. Следовательно, при пластификации СПУ отсутствует переход части жестких блоков с высокой температурой стеклования в гибкую фазу полимера, что должно способствовать меньшему снижению T_g^s полимера.

Прочность СПУ несколько повышается при пластификации 25 % ДЭГС. Большое количество пластификатора влияет на прочность материала, однако уровень прочности СПУ остается высоким – 25.3 МПа. Относительная критическая деформация ϵ_k закономерно возрастает при снижении условного модуля, что положительно влияет на работоспособность материала в условиях деформирования.

Прочность пластифицированного СПУ меньше изменяется в широком интервале скоростей растяжения (табл. 2), что связано, как показано в [5], с увеличением степени ориентации твердых сегментов в их доменах в направлении растяжения.

Установлено, что высокий уровень относительной критической деформации пластифицированного ДЭГС, более 400 %, сохраняется при температурах до минус 60...минус 70 °С при прочности не менее 35 МПа.

Таблица 2

Физико-механические характеристики СПУ при 25 °С и различной скорости растяжения

ν , мм/мин	без пластификатора			25 % пластификатора		
	σ_k , МПа	E_{100} , МПа	ϵ_k , %	σ_k , МПа	E_{100} , МПа	ϵ_k , %
1000	23.8	3.1	619	27.8	2.2	679
500	30.9	3.0	610	33.3	2.2	683
300	39.4	2.8	607	34.6	2.1	670
100	47.1	2.6	615	36.7	2.1	671
50	47.0	2.6	625	35.4	2.0	669
10	46.7	2.4	620	31.7	2.0	693

Таким образом, пластифицированный ДЭГС СПУ на основе ПТМО, МДИ и 1,4-бутандиола имеет превосходную морозостойкость при высокой прочности и эластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-02221а) и Уральского отделения Российской Академии наук (проект № 15-15-3-5).

Список литературы

1. Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. – Springer Science & Business Media, 2011. 255p.
2. Терешатов В.В., Макарова М.А., Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46 А, № 12. С. 2019–2027.
3. Handbook of plasticizers / G. Wypych. Editor. Toronto – New York: Chem.Tec. Publishing, William Andrew Publishing, 2004. 687p.
4. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов С.В. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44 А, № 3. С. 443–451.
5. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu. & Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2012. V. 290, Issue 7. P. 641–651.

AN INFLUENCE OF DI-(2-ETHYLHEXYL)SEBACATE ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND FROST RESISTANCE OF POLYETHERURETHANE

**V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, A.I. Slobodinyuk, Z.A. Vnutskikh,
E.R. Volkova, V.Yu. Senichev, D.M. Kiselkov**

Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Science,
Perm

An efficiency of using di-(2-ethylhexyl)sebacate for depression in the glass transition temperature of polytetramethyleneoxide urethane combined with conservation of high strength properties in a wide diapason of stretching rates was presented.

Keywords: polyurethanes, plasticization, glass transition temperature, mechanical properties

Об авторах:

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией, ИТХ УрО РАН e-mail: tvvz@mail.ru

МАКАРОВА Марина Александровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: makmara65@mail.ru,

СЛОБОДИНЮК Алексей Игоревич – кандидат технических наук, младший научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: lewaizpermi@yandex.ru,

ВНУТСКИХ Жанна Анатольевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: vnutskich@mail.ru,

ВОЛКОВА Елена Рудольфовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: volkova-elrud@yandex.ru,

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.

СЕНИЧЕВ Валерий Юльевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: senichev85@yandex.ru,

КИСЕЛЬКОВ Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: dkiselkov@yandex.ru