

УДК 678.7

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ – АКЦЕПТОРОВ ПРОТОНОВ НА МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

**В.В. Терешатов, М.А. Макарова, Ж.А. Внутских, В.Ю. Сеничев,
Т.Е. Ощепкова, И.А. Борисова, Е.Н. Решетова**

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Исследовано влияние пластификаторов – акцепторов протонов на микрофазовое разделение и температуру стеклования уретансодержащих блоксополимеров. Получены полиуретаны и полиуретанмочевины с температурой стеклования до -102 °С для экстремальных условий Арктики.

Ключевые слова: уретансодержащие блоксополимеры, температура стеклования, пластификация, морозостойкость, Арктика.

Уретансодержащие блоксополимеры (УСБ): сегментированные полиуретаны (СПУ) и сегментированные полиуретанмочевины (СПУМ) представляют собой обширный класс полимеров, применяемых в различных областях промышленности, строительстве, биомедицине [1–4]. Такие материалы обычно состоят из чередующихся гибких сегментов (блоков), уретановых или уретанмочевинных жестких блоков, строение которых определяется использованием для их синтеза олигомеров и низкомолекулярных удлинителей цепи. Различие в полярности гибких и жестких сегментов приводит к их микрофазовому разделению с образованием гибкой и жесткой фазы, состоящей из более-менее разграниченных жестких доменов [5; 6]. Домены жестких блоков играют роль своеобразного усиливающего нанодисперсного наполнителя и узлов специфической физической сетки [7–9]. Благодаря высокой прочности и износостойкости УСБ представляют особый интерес для экстремальных условий Арктики при условии решения задачи обеспечения низкой температуры стеклования их гибкой фазы.

В настоящей работе представлены результаты решения этой задачи для УСБ с уретанмочевинными (СПУМ) и уретановыми жесткими блоками (СПУ) при использовании пластификаторов – акцепторов протонов с низкой температурой стеклования T_g : дибутилкарбитолформаль (ДБКФ), ди-(2-этилгексил)себацината (ДЭГС), трибутилфосфата (ТБФ). Температура стеклования T_g ДБКФ, ДЭГС и ТБФ составляет -110 , -106 и -134 °С соответственно [10].

В качестве объектов исследований использовали наиболее распространенные УСБ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами, полученные по двухстадийной технологии, через синтез форполимеров. Различная молекулярная масса гибких сегментов M_n задана молекулярной массой используемого олиготетраметиленоксиддиола (ОТМО) для синтеза форполимеров.

Образцы СПУ получали на основе ОТМО ($M_n \approx 1400$), дифенилметандиизоцианата (МДИ). В качестве низкомолекулярного удлинителя цепи использовали 1,4-бутандиол. Образцы СПУМ ($M_n \approx 1400$ и 2000) были изготовлены на основе ОТМО, 2,4-толуилендиизоцианата. В качестве удлинителя цепи при синтезе СПУМ-М был взят ароматический диамин метилен-бис-*o*-хлоранилин (МОСА). Кроме того, были получены образцы полиуретанмочевины СПУМ-Э с использованием другого ароматического диамина – Этакюра-300, состоящего из смеси (80:20) 3,5-диметилтио-2,6-толуилендиамина и 3,5-диметилтио-2,4-толуилендиамина. Все образцы отверждались в течение 4 суток при 90 °С.

Температуру структурного стеклования T_g^s исходных и пластифицированных материалов определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем колориметре DSC 822^e фирмы «Mettler Toledo», ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v фирмы «Bruker».

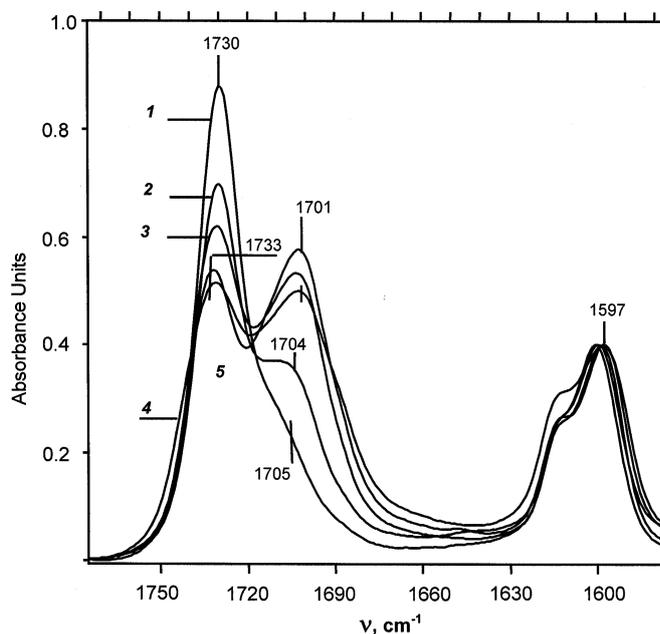


Рис. 1. ИК-спектры СПУ ($M_n \approx 1400$) с различным содержанием ТБФ, %: 55 (1), 45 (2), 25 (3), 15 (4), 0 (5).

Качественный анализ ИК-спектров пластифицированных СПУ ($M_n \approx 1400$) показывает, что наиболее сильное отрицательное влияние на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков оказывает ТБФ – сильный акцептор протонов, что отчетливо видно по снижению интенсивности полосы при $1701-1705 \text{ см}^{-1}$ поглощения связанного карбонила самоассоциатов уретановых групп, локализованных в доменах уретановых блоков [6] (рис. 1).

Степень микрофазового разделения жестких и гибких блоков снижается меньше в присутствии ДБКФ (рис. 2а) и практически не изменяется при введении в СПУ ДЭГС (рис. 2б).

Улучшение растворимости жестких блоков – доноров протонов – в гибкой фазе полимера в присутствии пластификатора способствует повышению ее температуры стеклования. Поэтому ТБФ меньше снижает температуру структурного стеклования T_g^s СПУ, чем ДБКФ и ДЭГС, несмотря на наиболее низкую температуру его стеклования T_g .

Значение температуры стеклования T_g^s гибкой фазы СПУ наиболее интенсивно снижается в присутствии ДЭГС и достигает $-99 \text{ }^\circ\text{C}$ уже при 40% пластификатора в составе материала. ДБКФ по влиянию на температуру стеклования СПУ занимает промежуточное положение между ТБФ и ДЭГС (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации C различных пластификаторов на температуру стеклования T_g^s СПУ

$C, \%$	$T_g^s, \text{ }^\circ\text{C}$		
	ТБФ	ДБКФ	ДЭГС
0	-61	-61	-61
15	-75		-76
25	-79	-85	-87
35	-85	-92	-96
40			-99
45	-91	-96	-102

Результаты исследований, проведенных на образцах полиуретанмочевины СПУМ, также показали, что ДЭГС не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков. Пример ИК-спектров СПУМ-Э, отвержденных Этакюром-300, приведен на рис. 3. Интенсивность полосы поглощения карбонила при 1634 см^{-1} самоассоциатов мочевиновых групп [10] в СПУМ-Э ($M_n \approx 2000$) не изменяется в широком интервале концентраций ДЭГС.

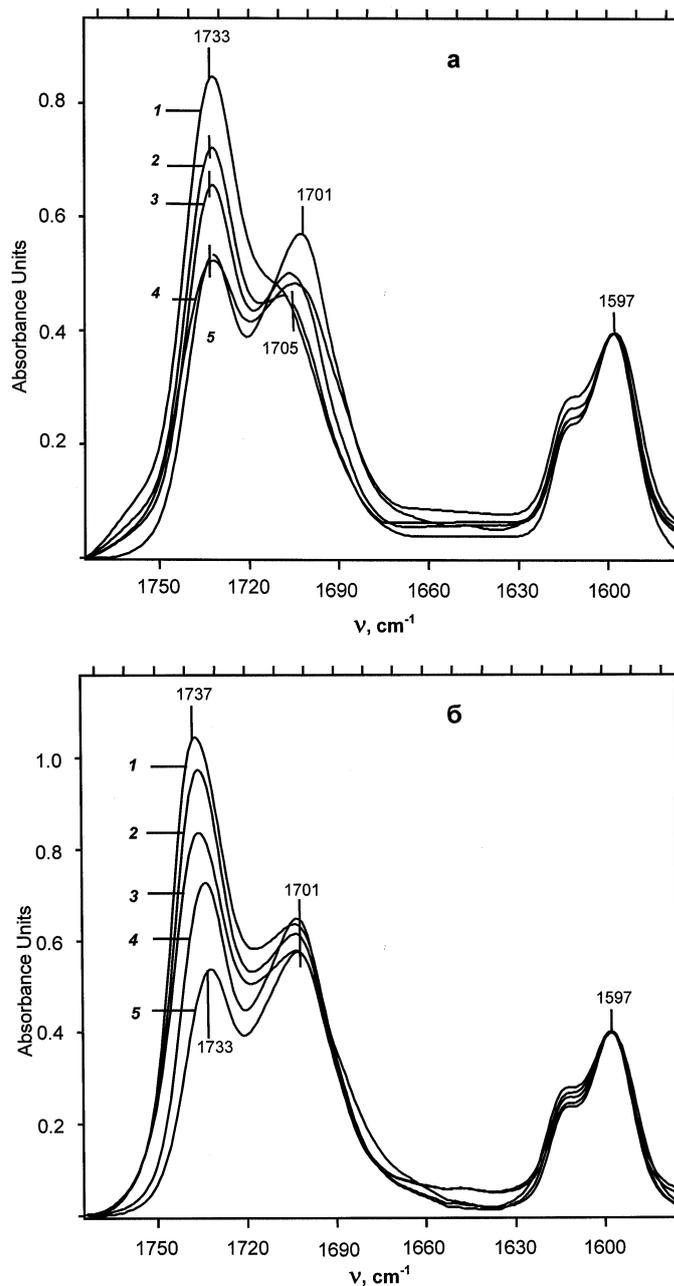


Рис. 2. ИК спектры СПУ ($M_n \approx 1400$) с различной концентрацией пластификатора (%): а) ДБКФ: 45 (1), 35 (2), 25 (3), 15 (4), 0 (5); б) ДЭГС: 40 (1), 35 (2), 25 (3), 15 (4) и 0 (5)

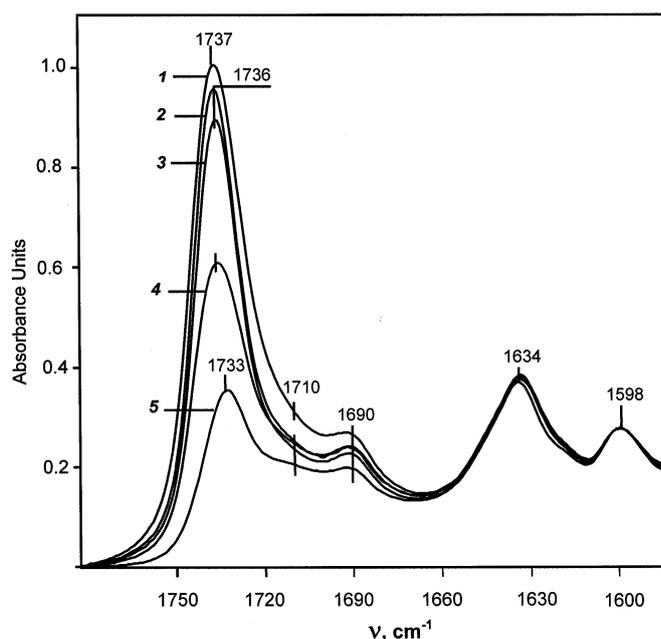


Рис. 3. ИК-спектры СПУМ-Э ($M_n \approx 2000$) исходной (5) и пластифицированной ДЭГС: 1 – 45, 2 – 40, 3 – 35, 4 – 25 %

Изучено влияние ДЭГС на температуру стеклования СПУМ, отвержденных МОСА и Этакюром-300, с молекулярной массой гибких сегментов $M_n \approx 1400$ и 2000 . Из полученных данных видно, что молекулярная масса гибких сегментов заметно влияет на величину T_g^s СПУМ при низкой концентрации пластификатора (15 %) (табл. 2). С повышением содержания пластификатора значения T_g^s образцов СПУМ-Э и СПУМ-М с разной M_n гибких сегментов мало различаются и уже при 40% ДГС достигают ~ минус 100 °С.

Таблица 2

Значения температуры стеклования для СПУМ-М и СПУМ-Э с различной концентрацией ДЭГС

С, %	$T_g^s, ^\circ\text{C}$			
	СПУМ-М		СПУМ-Э	
	$M_n \approx 1400$	$M_n \approx 2000$	$M_n \approx 1400$	$M_n \approx 2000$
0	-69	-74	-72	-78
15	-81	-85	-82	-86
25	-90	-92	-90	-92
35	-96	-98		-97
40	-100	-101	-98	-100
45		-102		-102

Результаты проведенных исследований показали наличие корреляции между влиянием пластификаторов – акцепторов протонов – на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков и степенью снижения температуры стеклования гибкой фазы уретансодержащих блоксополимеров.

Низкая температура стеклования T_g^s СПУ и СПУМ достигается при умеренном содержании в них пластификатора ДЭГС, что важно для создания нового типа морозостойких, термодинамически устойчивых пластифицированных эластомеров различного применения [10].

Для повышения прочности пластифицированных композитов могут быть использованы усиливающие наполнители [11].

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. 255 p.
2. Lamba N.M.K., Woodhouse K.A., Cooper S.L. Polyurethanes in biomedical applications. CRC Press LLC, 1998. 288 p.
3. Tereshatov V.V., Vnutskikh Zh.A., Slobodinyuk A.I., Makarova M.A., Senichev V.Yu. // J. Elastomers & Plastics. 2016. V. 48, № 4. P. 289–304.
4. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G.L. // Polymer. 2015. V. 58. P. A1–A36.
5. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Volkova E.R., Vnutskikh Zh.A., Slobodinyuk A.I. // Coll. Polym. Science. 2015. V. 293, № 1. P.153–164.
6. Christenson E. M., Anderson J.M., Hiltner A., Baer E. // Polymer. 2005. V. 46, № 25. P. 11744–11754.
7. Терешатов В.В // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37 А, № 9. С.1529–1534.
8. Krol P. // Progress in Materials Science. 2007. V. 52. P. 915–1015.
9. Bagdi K, Molnár K, Sajó I, Pukánszky B. // eXPRESS Polymer Letters. 2011. V. 5, № 5. P. 417–427.
10. Handbook of Plasticizers / Editor G. Wypych. 3rd ed. Canada, Toronto: ChemTec Publishing, 2012. 748 p.
11. Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С.1246–1248.

MICRO-PHASE SEPARATION AND GLASS TRANSIT TEMPERATURE OF URETHANE-CONTAINING BLOCK COPOLYMERS AS INFLUENCED UPON BY PROTON ACCEPTOR PLASTICIZERS

V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, Z.A. Vnutskikh, V.Yu. Senichev, T. E.
Oshepkova, I.A. Borisova, E.N. Reshetova

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

The influence of proton acceptor plasticizers on micro-phase separation and glass transit temperature of urethane-containing block copolymers is investigated. Polyurethanes and polyurethane ureas featured by glass transit temperatures of -102°C for extreme conditions of Arctic are produced.

Keywords: *urethane-containing block copolymers, glass transit temperature, plasticization, frost-resistance, Arctic.*

Об авторах:

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, 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

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

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

ОЩЕПКОВА Тамара Евгеньевна – инженер 1 категории, ИТХ УрО РАН, e-mail: tomasic2013@yandex.ru

БОРИСОВА Ирина Алексеевна – инженер 1 категории, ИТХ УрО РАН, e-mail: ya.borisova-62@yandex.ru

РЕШЕТОВА Елена Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: lenire@yandex.ru