

УДК 541. 64:539.2

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
СМЕСЕЙ ОЛИГОУРЕТАНДИЭПОКСИДА
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИГЛИЦИДИЛУРЕТАНА
А.В. Савчук, В.В. Терешатов, А.И. Слободинюк**

*Институт технической химии Уральского отделения РАН – филиал
ФГБУН «Пермский федеральный исследовательский центр
УрО РАН», г.Пермь*

Описан синтез получения реакционных смесей олигоуретандиэпоксида (ОУДЭ) с различным содержанием низкомолекулярного диглицидилуретана (ДГУ). Изучены зависимости свойств композиций от количества ДГУ в составе смесей. Показано, что при эквимолярном соотношении ОУДЭ и ДГУ физико-механические и адгезионные свойства превосходят показатели эластомеров на основе ОУДЭ.

Ключевые слова: *олигоэфируретандиэпоксид, диглицидилуретан, синтез, набухание, физико-механические свойства, адгезия.*

DOI: 10.26456/vtchem14

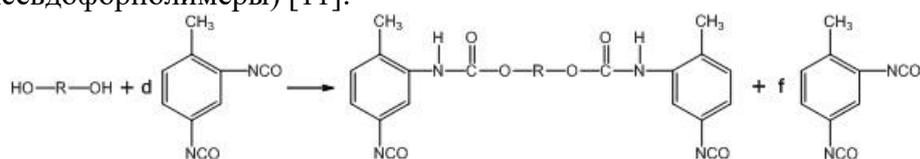
Композиции на основе ОУДЭ, как известно, используются в промышленности в качестве клеев, герметиков и заливочных компаундов [1–5]. Свойства эластомеров на основе ОУДЭ могут изменяться от жестких пластиков до высокоэластичных материалов в зависимости от типа используемых полиолов, изоцианатов и отвердителей. Однако недостатком таких материалов является их невысокая прочность и пониженная адгезия к металлу [2]. Традиционно используют эластомеры на основе олигодивинилизопренуретанэпоксида, в которых прочность может изменяться от 0,9 до 5,8 МПа [2]. Поэтому для улучшения механических свойств в композиции добавляют модификаторы, например эпоксидиановую смолу [6–9], или порошкообразные наполнители [1; 2; 10], но свойства полимерной матрицы при этом не являются оптимальными.

В данной работе предложен другой подход к формированию полиуретанэпоксидных композиций, основанный на использовании смесей ОУДЭ с низкомолекулярным диглицидилуретаном (ДГУ), что позволит расширить возможность регулирования свойств материалов, таких, как прочность, адгезия, а также позволит снизить степень набухания при контакте с химически инертными жидкостями.

Объектами исследования являются реакционные смеси

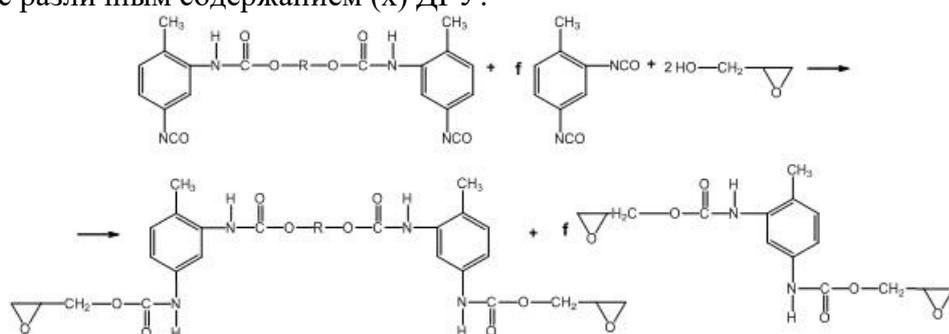
компонентов с уретанэпоксидными группами и эластомеры, полученные на их основе. В качестве отвердителя использовали изофорондиамин (ИФДА).

Форполимер с концевыми изоциантными группами синтезировали на основе олиготетраметиленоксиддиола (ОТМО) с $M_n \approx 1500$ и 2,4-толуилеңдиизоцианата (ТДИ) при соотношении $NCO/OH = 2,0; 2,4; 2,7; 3,0$ и $4,0$. Таким образом, были получены форполимеры с различным содержанием свободного ТДИ (псевдофорполимеры) [11]:



где $R = H-(O-(CH_2)_4)_n-OH$; $d = 2,0-4,0$; $f = (d-2)$

При реакции форполимера (псевдофорполимера) с концевыми изоцианатными группами с глицидолом получают серию смесей ОУДЭ с различным содержанием (x) ДГУ:



Форполимер (псевдофорполимер) с концевыми изоцианатными группами синтезировали в герметичном реакторе TR HIVIS по методике, описанной в работе [6]. Реакцию уретанового форполимера (псевдофорполимера) с глицидолом проводили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора ДБДЛО [11]. Содержание эпоксидных групп определяли согласно ГОСТ 12497–78. Мольное соотношение смеси ОУДЭ и ДГУ к отвердителю во всех опытах составляло $1:0,75$. В работе [6] полагали, что при таком соотношении эластомеры на основе ОУДЭ должны иметь оптимальные свойства. Полноту прохождения реакции отверждения ОУДЭ и ДГУ фиксировали по исчезновению полосы поглощения 911 см^{-1} , соответствующей колебаниям эпоксидных групп [13–15] (рис. 1). ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Фурье-спектрометр IFS66/S (фирмы Bruker).

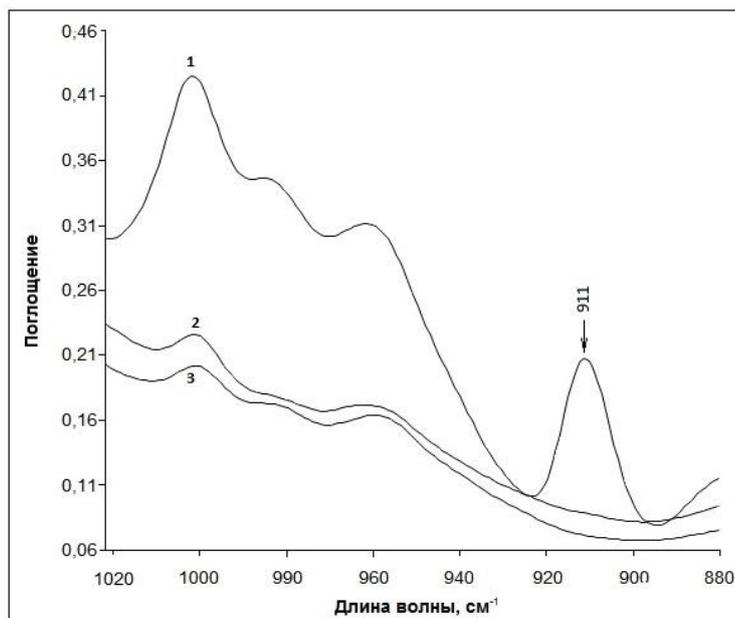


Рис. 1. ИК-спектры ОУДЭ и эластомеров на основе его смеси с ДГУ: 1– ОУДЭ; 2 – Эластомер на основе ОУДЭ и ДГУ($x=0$); 3 – Эластомер на основе ОУДЭ и ДГУ($x=0,5$)

Реакционные смеси ОУДЭ и ДГУ с отвердителем получали согласно методике [6]. Полученную смесь термостатировали в течение 2 суток при 90 °С. Температуру стеклования T_g образцов определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e (фирмы METTLER TOLLEDO) при скорости сканирования 0,08 град·с⁻¹, температуру размягчения T_h – методом термомеханического анализа на приборе TMA/SDTA 841e (фирмы METTLER TOLLEDO) при скорости сканирования 0,05 град·с⁻¹ под нагрузкой 0,015 МПа. Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 по ГОСТ ISO 37–2013 при 23±1 °С и скорости растяжения 0,28 с⁻¹ (500 мм/мин) на образцах в виде лопаток. Прочность на отрыв клеевых соединений определяли по ГОСТ 14760–69 на стальных образцах-грибках при толщине слоя эластомера 2 мм.

Степень равновесного набухания Q_p образцов эластомеров в низкомолекулярных инертных жидкостях определяли при комнатной температуре по формуле $Q_p = (100 \cdot (M - M_0)) / M_0$, где M_0 – масса исходного образца; M – масса набухшего до равновесия образца. Образцы набухали до равновесия в следующих жидкостях: толуоле, дибутилфталате (ДБФ), диоктилсебацinate (ДОС), трибутилфосфате (ТБФ), и октане. Золь-фракции (Z) образцов определяли по методике

[12], значения эффективной плотности сетки образцов (N) – методом Клаффа – Глэдинга. Реокинетические исследования реакционных смесей проводили на приборе Rheotest-2 с узлом конус-плита при 50 °С и скорости сдвига 180 с⁻¹. Константу скорости реакции отверждения (k) определяли по коэффициенту наклона начального участка реологической кривой, построенной в координатах (t; ln η) [16;17].

Результаты и их обсуждение

Анализ реокинетических кривых показывает (рис. 2), что скорость нарастания динамической вязкости и константа скорости химической реакции (табл. 1) существенно возрастают с увеличением мольной доли ДГУ в смеси с ОУДЭ.

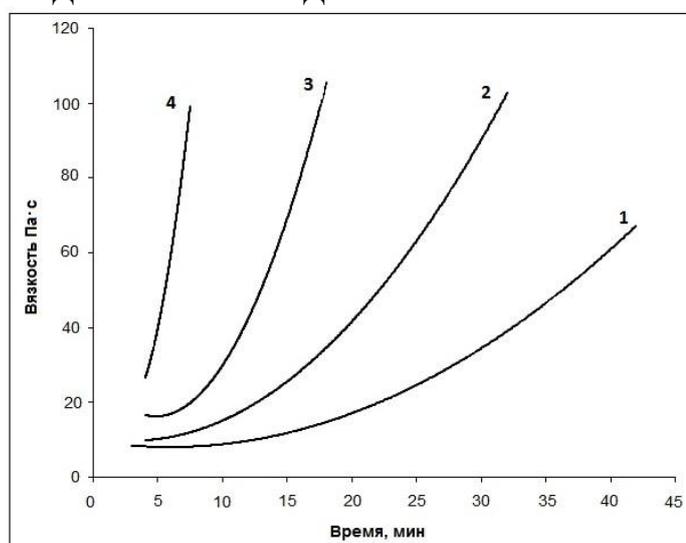


Рис. 2. Кинетические кривые изменения вязкости при 50 °С композиций с различным мольным содержанием (x) ДГУ в смеси с ОУДЭ: 1–0; 2 – 0,4; 3 – 0,5; 4 – 0,7

Таблица 1
Химические свойства композиций на основе ОУДЭ с различным содержанием ДГУ

x, моль.дол я	N кмоль/м ³	Tg, °С	Th, °С	Z, %	k
0	0,088	-72	121	0,4	0,060
0,3	0,232	-72	-	1,1	0,088
0,4	0,265	-74	149	1,1	-
0,5	0,308	-74	157	1,4	0,144
0,7	-	-76	166	0,9	0,376

В ИК-спектрах полученных образцов (рис. 1) отсутствует полоса поглощения, соответствующая колебаниям эпоксидных групп, и низкое содержание (>2%) золь-фракции (табл. 1) свидетельствует о полном прохождении реакции между компонентами реакционной смеси и отвердителем. Из табл. 1 видно, что при увеличении содержания ДГУ в смеси температура стеклования несколько снижается, при этом некоторое повышение температуры размягчения может быть связано с усилением взаимодействия в жесткой фазе полимера.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что степень равновесного набухания в низкомолекулярных инертных жидкостях уменьшается в 1,5–2 раза с увеличением плотности сетки и количества полярных жестких блоков в полимерной матрице.

Таблица 2
Степень равновесного набухания композиций на основе ОУДЭ с различным содержанием ДГУ

x, моль.доля	Qp,%				
	Толуол	ДБФ	ДОС	ТБФ	Октан
0	238	143	23	252	10
0,3	139	137	19	250	10
0,4	122	97	17	206	10
0,5	124	78	15	166	10
0,7	119	-	15	-	10

Таблица 3
Физико-механические свойства эластомеров на основе ОУДЭ с различным содержанием ДГУ

x, моль.доля	σ_k , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа	Твердость по Шору А, усл. ед.	$\sigma_{отр}$, МПа
0	7,9	330	3,0	72	5,5
0,3	15,49	284	6,23	95	8,19
0,4	18,66	244	8,45	97	8,90
0,5	23,25	252	11,5	98	13,84
0,7	22,35	153	19,26	98	7,26

Как видно из табл. 3, прочность полученных образцов на основе смеси ОУДЭ и ДГУ ($x=0,5$) увеличивается в 3 раза, прочность на отрыв – в 2,5 раза по сравнению с эластомерами на основе чистого ОУДЭ. Условный модуль равномерно возрастает с увеличением содержания в смеси ДГУ. При этом твердость по Шору А резко увеличивается уже при концентрации ДГУ в количестве 0,3 мольной доли.

Экспериментальные исследования показали, что существенное снижение относительной критической деформации происходит только при большом содержании ДГУ в реакционной смеси ($x \geq 0,5$).

Выводы

Получены новые эластомерные материалы на основе смесей олигоэфируретандиэпоксида (ОУДЭ) и диглицидилуретана (ДГУ). Исследования показали, что использование смеси низкомолекулярного ДГУ с ОУДЭ позволяет получить эластомеры с улучшенными физико-механическими свойствами, уровень которых зависит от соотношения компонентов в реакционной смеси: при концентрации ДГУ 0,5 мольной доли в смеси с ОУДЭ прочность увеличивается в 3 раза, адгезия – в 2,5 раза, степень равновесного набухания уменьшается в 1,5–2 раза по сравнению с чистым ОУДЭ. Интересно отметить, что полученные материалы превосходят известные полимерные композиции по прочностным свойствам известные эластомеры на основе олигодивинилизопренуретанэпоксида [2].

Эффективность композиций на основе смесей диэпоксидов может быть повышена при использовании соответствующих модификаторов, поэтому дальнейшие исследования в этом направлении представляют интерес.

Список литературы

1. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф. Полимерные материалы на основе олигодиеуретанэпоксидных олигомеров // Журн. Приклад. химии. 2010. Т. 83, №. 8. С. 1261.
2. Валеев Н.С., Зверева Н.Г., Новожилова О.Н. и др. // Матер. II Междунар. конф. «Техническая химия. От теории к практике». 17–21 мая. Пермь, 2010. С. 113–117.
3. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны / Киев: Наук. думка, 1983. 228 с.
4. Гладких С. Н. и др. Новые компаунды для холодной пропитки намоточных изделий //Клеи. Герметики, Технологии. 2009. №. 9. С. 26–30.
5. Сидоров О. И. и др. Состав для скрепления высоконаполненной полимерной композиции с жесткой многослойной подложкой //Пластические массы. 2008. №. 12. С. 47–51.
6. Слободинюк А.И., Пинчук А.В., Внутских Ж.А., Терешатов В.В. Морозостойкие композиции на основе олигоуретандиэпоксида и эпоксидиановой смолы с улучшенным комплексом прочностных и адгезионных свойств // Клеи. Герметики, Технологии. 2016. №. 8. С. 14–18.
7. Макарова М.А. и др. Упругие влагостойкие компаунды на основе смесей олиготетрауретандиэпоксида, эпоксидиановой смолы и ароматического диамина // Клеи. Герметики, Технологии. 2013. №. 6.

С. 15–18.

8. Hsia H. C. et al. Glycidyl-terminated polyurethane modified epoxy resins: Mechanical properties, adhesion properties, and morphology //Journal of applied polymer science. 1994. Т. 52, № 8. С. 1137–1151.

9. Li Y. S. et al. Polyether and polyester polyol based glycidyl-terminated polyurethane modified epoxy resins: Mechanical properties and morphology //Polymer international. 1994. Т. 35, № 4. С. 371–378.

10. Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А. Свойства сшитого пластифицированного полиуретана, наполненного фторидом кальция //Журн. Приклад. химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1246–1253.

11. Sun W., Yan X., Zhu X. The synthetic kinetics and underwater acoustic absorption properties of novel epoxyurethanes and their blends with epoxy resin //Polymer bulletin. 2012. Т. 69, № 5. Р. 621–633.

12. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2 ч.: Ч. 1. М.: Мир, 1983. 384 с.

13. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004.

14. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений //М.: Справоч. материалы. 2012. 54 с.

15. Chern Y. C., Tseng S. M., Hsieh K. H. Damping properties of interpenetrating polymer networks of polyurethane-modified epoxy and polyurethanes //J. of Applied Polymer Science. 1999. Т. 74, № 2. С. 328–335.

16. Волкова Е. Р. и др. Влияние трибутилфосфата и его комплекса с дихлоридом цинка на структуру и свойства многокомпонентных полиуретанов // ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. 2015. № 21. С. 232–235.

17. Navarchian A. H., Picchioni F., Janssen L. Rheokinetics and effect of shear rate on the kinetics of linear polyurethane formation //Polymer Engineering & Science. 2005. Т. 45, № 3. С. 279–287.

PREPARATION AND PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON OLIGOURETHANE DIEPOXIDE AND LOW-MOLECULAR DIGLYCIDYL URETHANE MIXTURES

A.V. Savchuk, V.V. Tereshatov, A.I. Slobodinyuk

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS,
Acad. Korolev St., 3, 614013 Perm, Russian Federation

Synthesis of mixtures of oligourethane diepoxide (OUDE) with various content of low-molecular diglycidyl urethane (DGU) is described.

Dependencies of composition properties on DGU content in the composition is studied. It is demonstrated that physico-mechanical and adhesive properties of compositions with equimolar OUDE and DGU proportions excel ones of elastomers based on OUDE.

Key words: *oligourethane diepoxide, diglycidyl urethane, synthesis, swelling, physic-mechanical properties, adhesion*

Об авторах

САВЧУК Анна Викторовна – аспирант Институт технической химии Уральского отделения РАН – филиал ФГБУН «Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН» e-mail: ataraksa@mail.ru

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Институт технической химии Уральского отделения РАН – филиал ФГБУН «Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН» e-mail: tvvz@mail.ru

СЛОБОДИНЮК Алексей Игоревич – кандидат технических наук, научный сотрудник Институт технической химии Уральского отделения РАН – филиал ФГБУН «Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН» e-mail: lewaizpermi@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2017 г.