

УДК 541.64

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ,
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ
И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН**

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

"ИТХ УрО РАН", г. Пермь

Получены двухстадийным методом и исследованы гетерогенные сегментированные полиуретаны (СПУ) и полиуретанмочевины (СПУМ), пластифицированные ди-(2-тилгексил)себацнатом (ДЭГС) и его смесями с трибутилфосфатом. Продемонстрированы пластифицированные ДЭГС СПУ с температурой стеклования полимерной матрицы до $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температурой размягчения жесткой фазы не менее $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выявлены морозостойкие пластифицированные полиуретанмочевины, превосходящие в 2.5 – 3 раза по прочности имеющиеся аналоги на основе пропиленоксидного каучука. Представлены эластичные пластифицированные гетерогенные СПУМ со стабильными значениями прочности в широком интервале скоростей деформирования.

***Ключевые слова:** полиуретаны, полиуретанмочевины, микрофазовое разделение, пластификация, структура, свойства.*

DOI: 10.26456/vtchem17

Климатические условия Арктики требуют создания функциональных эластичных материалов, работоспособных при температурах до минус $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в некоторых случаях до минус $72\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Возможности имеющихся подходов, основанных на использовании пластифицированных бутадиеннитрильного БНКС-18 и пропиленоксидного каучуков (температура структурного стеклования минус $80\text{...}85\text{ }^{\circ}\text{C}$) ограничены [1–4]. Как известно, в условиях растяжения или сжатия, при динамических нагрузках температура механического стеклования полимера существенно выше (на $15\text{ – }20\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуры его структурного стеклования [5]. Необходимо также отметить, что температурный интервал стеклования полимерных материалов может составлять $10\text{ – }20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в некоторых случаях и больше [6]. Следует также отметить невысокий уровень прочности разработанных материалов ($6\text{ – }7\text{ МПа}$), что также сужает область их применения.

Перспективным направлением в области создания морозостойких эластомеров является физическая модификация гетерогенных уретансодержащих эластомеров (УСЭ) химически инертными жидкостями – пластификаторами с низкой температурой стеклования [5]. Температура стеклования T_g^s полимерной матрицы или гибкой фазы УСЭ является важным критерием эффективности

пластификации этих материалов. Температура размягчения жесткой фазы T_h [6] характеризует устойчивость той фазы – усиливающего наполнителя в уретансодержащем материале (полиуретане или полиуретанмочевине).

Для обеспечения массового производства изделий из УСЭ предпочтительны термопластичные УСЭ.

В настоящей работе рассмотрено влияние различных пластификаторов на термические, термомеханические и физико-механические свойства сегментированных полиуретанов (СПУ) и полиуретанмочевин.

Целью работы является выявление условий деформирования морозостойких пластифицированных сегментированных полиуретанов (СПУ) и полиуретанмочевин (СПУМ), приемлемых для экстремальных условий Арктики.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали пластифицированные сегментированные полиуретаны (СПУ) и полиуретанмочевины (СПУМ) с полиэфирными гибкими сегментами. В качестве пластификаторов использовали малополярную жидкость ди-(2-этилгексил)себацнат (ДЭГС) с температурой стеклования $T_g = -107$ °С [6], дибутилкарбитолформаль (ДБКФ) ($T_g = -109$ °С) и трибутилфосфат (ТБФ), а также смеси ДЭГС и ТБФ (смешанный пластификатор).

СПУ и СПУМ получали по двухстадийной технологии [4] через синтез форполимеров на основе олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой $M_n \sim 2000$ г·моль⁻¹, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 2,4-толуилеидиизоцианата. Уретановые блоки СПУ образовывались в результате реакции форполимера с 1,4-бутандиолом, а уретанмочевинные жесткие блоки СПУМ при реакции форполимера с диамином Этакюр-300, представляющим собой смесь (80:20) 2,4- и 2,6-изомеров диметилтиотолуиленадиамина. Образцы СПУ и СПУМ отверждались в течение трех суток при температуре 90 °С. Полноту конверсии NCO-групп форполимеров контролировали методом ИК-Фурье спектроскопии. Соотношение NCO/OH при синтезе СПУ и NCO/NH₂ при синтезе СПУМ составляло 0.97. Температуру размягчения жесткой фазы T_h определяли на приборе TMA/SDTA 841^e фирмы METTLER TOLLRDO.

Механические испытания проводили при 23 °С в интервале скоростей растяжения образцов от 0.56 до 0.006 с⁻¹ на универсальной испытательной машине INSTRON 3365. Определяли условную прочность σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ε_k , секущий модуль E_{100} при деформации 100% и разрушающее напряжение

(истинную прочность) $f_p = \sigma_k \cdot (\epsilon_k + 100) / 100$. Температуру стеклования гибкой фазы материалов T_g^s определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем колориметре DSC 822^e фирмы METTLER TOLLRDO. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v фирмы «Bruker».

Все полученные образцы растворялись в трибутилфосфате и тетрагидрофуране, что указывает на отсутствие в них химических сшивок.

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов показали значительное снижение температуры стеклования T_g^s гибкой фазы СПУ до -100...-103 °С при концентрации малополярного пластификатора ДЭГС в материале 35 – 40% (табл. 1). При этом улучшаются деформационные свойства СПУ. Разбавление материала пластификатора и ослабление межцепного взаимодействия в гибкой фазе приводят к снижению секущего модуля E_{100} , что свидетельствует об улучшении эластичности полиуретана с полиэфирными гибкими сегментами.

Температура размягчения T_h жесткой фазы мало изменяется в широком интервале концентрации ДЭГС. Наибольшее увеличение T_h до 190 °С при 15% пластификатора в СПУ может быть связано с формированием более упорядоченной структуры жесткой фазы.

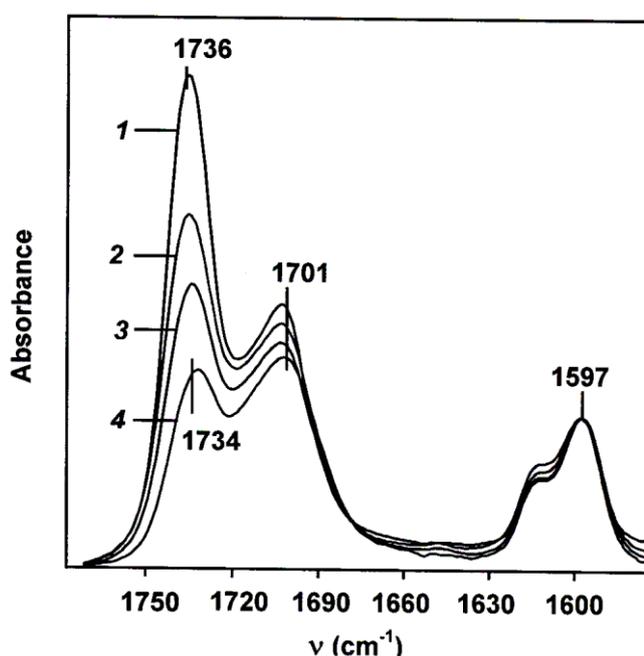
Т а б л и ц а 1

Значения температуры T_g^s и T_h , физико-механические характеристики СПУ при скорости $v = 0.28 \text{ c}^{-1}$

С (ДЭГС), %	T_g^s , °С	T_h , °С	Механические свойства ($v = 0.28 \text{ c}^{-1}$)			
			σ_k , МПа	ϵ_k , %	E_{100} , МПа	f_p , МПа
0	-67	174	28.9	610	2.7	205
15	-84	190	30.3	644	2.4	225
25	-92	179	27.1	693	2.1	215
35	-100	170	24.3	768	1.6	211
40	-103	174	23.8	802	1.4	214
45	-105	175	22.1	832	1.3	206
50	-105	173	11.7	898	1.2	118

Анализ ИК-спектров СПУ с различным содержанием ДЭГС показал увеличение интенсивности полосы поглощения при волновом числе 1701 cm^{-1} с ростом содержания в материале пластификатора. Эта полоса относится к поглощению карбонила, связанного Н-связями, уретановых групп (в самоассоциатах уретановых групп), локализованных в доменах уретановых жестких блоков (рис. 1). Следовательно, ДЭГС способствует повышению степени

микрофазового разделения в материале. Однако эффект усиления полимерной матрицы жесткими доменами при пластификации СПУ недостаточно компенсирует эффект ослабления гибкой фазы СПУ при разбавлении ее пластификатором и ослабления межцепного взаимодействия в данной фазе (в ИК-спектрах СПУ с ДЭГС повышается интенсивность поглощения свободного карбонила при 1734 см^{-1}). Вследствие этого при большой концентрации пластификатора прочность материала снижается. Однако степень снижения прочности СПУ при концентрации ДЭГС до 40 – 45 % невелика. Пластифицированные ДЭГС гетерогенные диблокполиуретаны СПУ в 2.5 – 3 раза превосходят по прочности имеющиеся материалы на основе полипропиленоксидного каучука [3; 4] при низкой температуре стеклования T_g^s .



Р и с . 1 . ИК-спектры СПУ ($M_n \sim 2000$) с различным содержанием ДЭГС: 45 % (1), 25 % (2), 15 % (3), 0% (4)

Из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 2, видно, что при переходе с 25 до 40 % ДЭГС в СПУ прочность эластомеров мало изменяется в широком интервале скоростей деформирования (от 0.56 до 0.006 с^{-1}), не более чем на 4 %, что важно в реальных условиях эксплуатации материалов в различных условиях механического нагружения. Аналогичные данные получены при исследовании полиуретанмочевины, пластифицированной смесью пластификаторов (10% ТБФ + 30% ДЭГС) (табл. 2, рис. 2). Скорость ν деформирования

мало влияет на прочностные и деформационные свойства такой СПУМ с молекулярной массой гибких сегментов $M_n \approx 2000$ г·моль⁻¹.

Таблица 2
Предельные механические свойства пластифицированных СПУ и СПУМ при разной скорости растяжения

ν, c^{-1}	СПУ (25 % ДЭГС)		СПУ (40 % ДЭГС)		СПУМ (10% ТБФ + 30% ДЭГС)	
	$\sigma_k, \text{МПа}$	$\epsilon_k, \%$	$\sigma_k, \text{МПа}$	$\epsilon_k, \%$	$\sigma_k, \text{МПа}$	$\epsilon_k, \%$
0.56	25.0	680	23.2	797	–	–
0.28	27.1	693	23.8	802	17.7	880
0.17	29.5	696	23.4	794	17.6	872
0.06	28.9	703	22.9	805	16.9	898
0.03	27.6	688	23.3	807	17.0	905
0.006	27.5	697	22.7	812	–	–

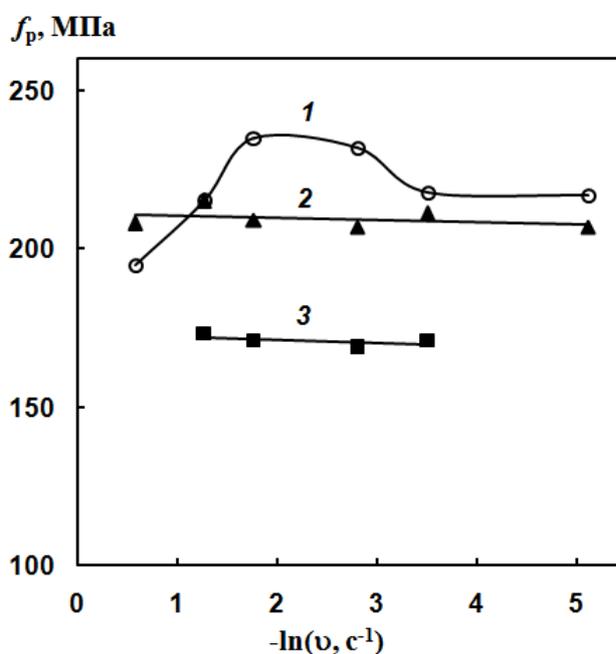
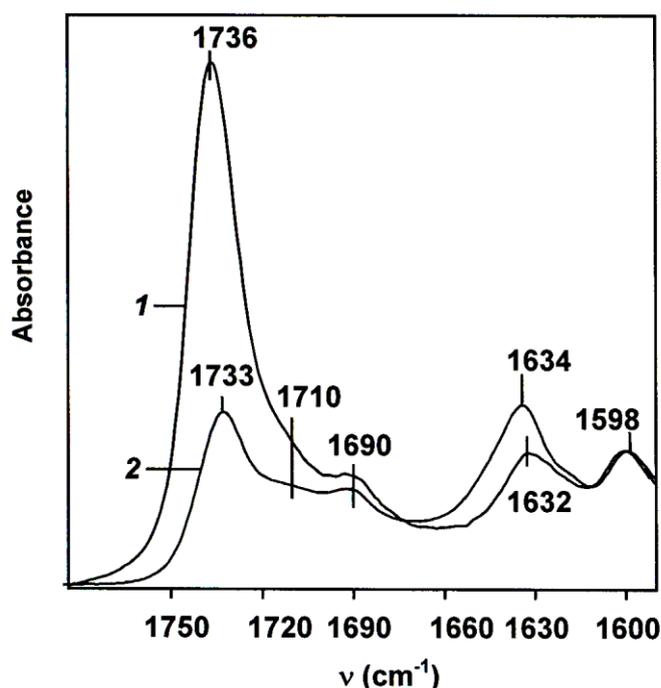


Рис. 2. Зависимость истинной прочности f_p пластифицированных СПУ (1, 2) и СПУМ (3) от скорости деформирования: 1 – 25 % ДЭГС; 2 – 40% ДЭГС; 3 – (30% ДЭГС+10%ТБФ)

Из сравнения ИК-спектров непластифицированной и пластифицированной смешанным пластификатором СПУМ видно некоторое снижение интенсивности полосы поглощения при 1634 см^{-1} связанного Н-связями карбонила в самоассоциатах мочевинных групп, локализованных в доменах уретанмочевинных жестких блоков (рис. 3).



Р и с . 3 . ИК-спектры непластифицированной (2) и пластифицированной смешанным пластификатором СПУМ (1)

Следовательно, данный пластификатор способствует уменьшению степени микрофазового разделения в гетерогенном эластомере. В присутствии большого количества ТБФ, как известно [6], повышается растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера, что может привести к разрушению доменной структуры СПУМ. Поэтому содержание ТБФ в смеси с ДЭГС должно быть небольшое (в наших опытах 25% от состава бинарного пластификатора).

При общем содержании смешанного пластификатора в СПУМ 40% (10% ТБФ +30% ДЭГС) температура стеклования T_g^s по данным ДСК составляет минус 101 °С, что предопределяет потенциальные возможности использования материала в экстремальных условиях Арктики.

Выводы

1. Получены пластифицированные гетерогенные сегментированные полиуретаны и полиуретанмочевины с молекулярной массой политетраметиленоксидных гибких сегментов 2000 г·моль⁻¹. Установлено, что низкая температура стеклования гибкой фазы этих материалов до минус 101 – минус 103 °С обеспечивается при концентрации в них пластификатора ди-(2-этилгексил)себагината (ДЭГС) 35–40%.

2. Показано, что пластифицированные ДЭГС полиуретаны и полиуретанмочевины с политетраметиленоксидными гибкими сегментами в 2.5–3 раза превосходят по прочности имеющиеся аналоги на основе полипропиленоксидного каучука.

3. Установлено, что прочностные свойства полиуретанмочевины, пластифицированной смесью ДЭГС с трибутилфосфатом, стабильны в широком интервале скоростей деформирования от 0.56 до 0.006 с⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук (проект № 18-9-3-6).

Список литературы

1. Портнягина В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для Севера: автореф. канд. диссертации, М: МИТХТ, 2010. 20 с.
2. Пат. РФ 2294341. Морозостойкая резиновая смесь на основе пропиленоксидного каучука / Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федорова А.Ф., Бикмамбаева Р.Ф. № 2005115405/04, заявл. 20.05.2005, опубл. 27.02.2007. Бюл. № 6.
3. Петрова Н.Н., Портнягина В.В. // Каучук и резина. 2008. № 4. С.19–23.
4. Portnyagina V.V., Retrova N.N. Modification of rubbers based on propylene-oxide cautchouk natural zeolites to improve their operational characteristics // V International conf. on Mechanochemistry and mechanical Allowing «INCOME-2006». Novosibirsk, 2006. P. 247.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М: Химия, 2011. 611с.
6. Teresatov V.V., Senichev V.Yu., Makarova M.A., Strelnikov V.N. et al. Handbook of Plasticizers // Georg Wypych. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. 748p.

THE EFFECT OF PLASTICIZERS ON THE THERMAL, THERMOMECHANICAL AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SEGMENTED POLYURETHANES AND POLYURETHANE UREAS

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

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of RAS, Perm

Heterogeneous segmented polyurethanes (SPU) and polyurethane ureas (SPUU), plasticized by di- (2-tilhexyl) sebacate (DEHS) and its mixtures with tributyl phosphate, were obtained by a two-stage method and studied. SPU plasticized by DEHS with the glass transition temperature of the polymer matrix down to -101 °C and softening point

of the hard phase not less than 170 °C were demonstrated. Frost-resistant plasticized polyurethane ureas have been found, which exceed the existing analogues based on propylene oxide rubber by 2.5 to 3 times for strength. Flexible plasticized heterogeneous SPUU with stable values of strength in a wide range of strain rates were presented.

Key words: *polyurethanes, polyurethane ureas, microphase separation, plasticization, structure, properties*

Об авторах:

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – д.т.н., проф, ведущий научный сотрудник, "ИТХ УрО РАН", e-mail: tvvz@mail.ru

МАКАРОВА Марина Александровна – к.т.н., с.н.с., "ИТХ УрО РАН", e-mail: makmara65@mail.ru

ВНУТСКИХ Жанна Анатольевна – к.х.н., с.н.с., "ИТХ УрО РАН", e-mail: vnutskich@mail.ru

СЕНИЧЕВ Валерий Юльевич – к.т.н., и.о. заведующего лабораторией "ИТХ УрО РАН", e-mail: senichev85@yandex.ru

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

ОЩЕПКОВА Тамара Евгеньевна – инженер 1 категории, "ИТХ УрО РАН", e-mail: tomatic2013@yandex.ru

Поступила в редакцию 4 декабря 2017 г.