

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ОЛИГОУРЕТАНДИЭПОКСИДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРА

А.В. Савчук, А.И. Слободинюк

Институт технической химии Уральского отделения РАН – филиал ФГБУН
«Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

Описано получение смесей олигоуретандиэпоксида, на основе простого олигоэфира, с ЭД-20 и низкомолекулярным диглицидилуретаном. Полученные смеси обладают двумя температурами стеклования, что свидетельствует об образовании гетерогенной структуры материала. Показано, что при использовании смесей зависимость прочности от содержания ЭД-20 или диглицидилуретана носит экстремальный характер с максимумом при 0,5 моль. доли. Использование ЭД-20 позволяет повысить прочность в 3,5 раза, а диглицидилуретана в 3 раза. Материал полученный с использованием смеси с диглицидилуретаном является более эластичным..

Ключевые слова: олигоэфируретандиэпоксид, диглицидилуретан, синтез, эпоксидная смола, физико-механические свойства, температура стеклования

DOI 10.26456/vtchem2019.3.12

Полимерные материалы на основе олигоуретандиэпоксидов (ОУДЭ) сочетают в себе свойства как эпоксидных материалов хорошую адгезию к разным поверхностям, устойчивость к агрессивным средам и к действию влаги [1] так и уретановых полимеров которые являются гибкими, эластичными и износостойкими материалами [2] за счет чего могут использоваться в качестве адгезивов, заливочных компаундов, а также в качестве компонентов биоразлагаемых материалов [3-8].

Как правило ОУДЭ синтезируются двух стадийным способом, и представляет собой блоксополимер с чередующимися гибкими и жесткими блоками, различие в полярности которых приводит к их микрофазовому разделению [8]. В качестве отвердителей ЭУО используют амины, ангидриды дикарбоновой кислоты, соединения с карбоксильными группами [9-10], отверждение ЭУО проводят при температурах выше 80 °С [11].

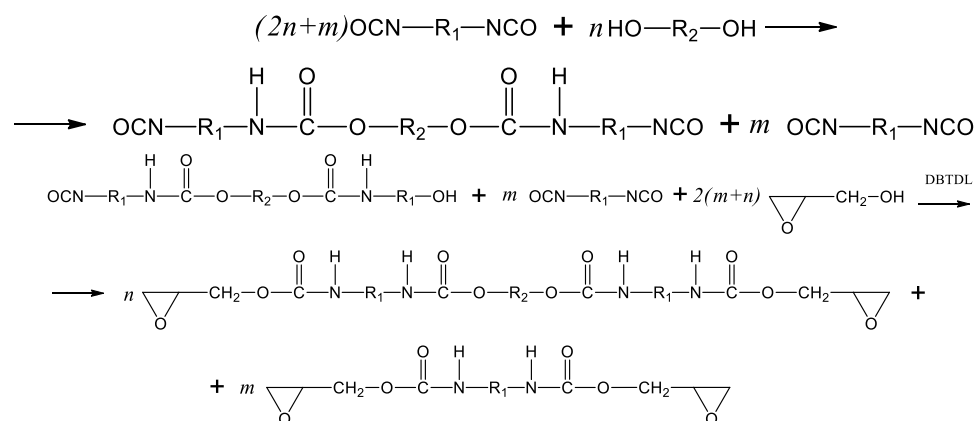
Условия климата определяют температурный режим стабильной работы от минус 50°С, а в некоторых районах от минус 70 °С до плюс 50°С. Материалы которые удовлетворяют этим условиям - политетрауретанэпоксида, которые синтезируются на основе диеновых

олигомеров, их главным недостатком является низкая прочность [9]. Для повышения прочностных свойств эпоксиуретановых полимеров, вводят модификаторы, и наполнители, в том числе наноразмерные [2; 9–12]. Так при физической модификации политетрауретанэпоксиды эпоксидиановой смолой ЭД-20, авторами работы [11] удалось повысить условную прочность эластомера в 1,8 раза, при сохранении морозостойкости материала. Однако, следует отметить, что при этом происходит резкое снижение относительной критической деформации материалов.

В работах [13-15] авторы используют нетривиальный подход повышения прочности эпоксиуретановых эластомеров на основе олиготетраметиленоксиддиола путем использования на стадии изготовления ОУДЭ не олигодиизоцианатов, а псевдофорполимеров. В этом случае при синтезе наряду с ОУДЭ образуется диглицидилуретан (ДГУ). За счет ограниченной термодинамической совместимости ОУДЭ и ДГУ при отверждении образуется гетерогенный эластомер, где ДГУ играет роль усиливающего наполнителя. Использование такого подхода обеспечивает повышение прочности материала более чем в два раза при сохранении его морозостойкости.

Цель данного исследования - дальнейшее совершенствование свойств ОУДЭ. Для этого в настоящей работе изучено влияние типа модификации исходных олигомеров на конечные физико-механические характеристики отвержденных материалов в широком интервале температур.

В качестве объектов исследования был выбран ОУДЭ на основе олиготетраметиленоксиддиола (ОТМО) с молекулярной массой 1500 г/моль, 2,4-толуилنديизоцианата (2,4-ТДИ) и эпокиспирта – глицидола. Выбор ОТМО с молекулярной массой 1500 г/моль обоснован в работе [16]. При этом мольное соотношение ОН:NCО составляло от 1:2,0 до 1:4,0. Необходимо отметить, что при соотношении ОТМО и 2,4-ТДИ 1 к 2,0, образуется олигодиизоцианат (ОД), при больших соотношениях образуется псевдофорполимер (ПФП), состоящий из ОД и свободного диизоцианата. При реакции ОД и ПФП с глицидолом образуется ОУДЭ и его смесь с низкомолекулярным ДГУ. Мольные доли исходных компонентов представлены в таблице 1. Схема синтеза представлена на рисунке 1.



Р и с . 1 Схема синтеза ОУДЭ, и его смеси с ДГУ

Т а б л и ц а 1

Мольные доли исходных компонентов

| Содержание ДГУ | Исходные компоненты моль. доли | | |
|----------------|--------------------------------|---------|----------|
| | ОТМО | 2,4-ТДИ | глицидол |
| 0 | 0,20 | 0,40 | 0,40 |
| 0,3 | 0,17 | 0,39 | 0,44 |
| 0,4 | 0,15 | 0,38 | 0,47 |
| 0,5 | 0,13 | 0,37 | 0,50 |
| 0,7 | 0,09 | 0,36 | 0,55 |

С целью повышению физико-механических характеристик была проведена физическая модификация ОУДЭ – смолой ЭД-20, с содержанием свободных эпоксидных групп 22,22%. В качестве отвердителя использовали жидкий циклоалифатический отвердитель аминного типа - изофоронддиамин с соотношением компонентов 1 к 0,75. Выбор соотношения обоснован в работе [16].

ОД (ПФП) с концевыми изоцианатными группами синтезировали в герметичном реакторе TR HUVIS по методике, описанной в работе [13]. Содержание изоцианатных групп определяли методом обратного титрования н-бутиламином в соответствии со стандартом ASTM D2572-80. Реакцию ОД (ПФП) с глицидолом проводили при 80 °С в присутствии катализатора ДБДЛО в количестве 0,02 масс. % [17]. Завершение реакции контролировали методом ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению характеристической полосы поглощения NCO-групп – 2265 см⁻¹ [18, 19]. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Фурье-спектрометр IFS66/S (фирмы Bruker). Содержание эпоксидных групп определяли согласно ГОСТ 12497–78.

При проведении реакции отверждения смеси ОУДЭ с ДГУ или с ЭД-20 перемешивали с амином в течение 5 минут под вакуумом (1-2 кПа) при 50 ± 1 °С. Полученную реакцию смесь заливали в формы щелевого типа и термостатировали в течение 2 суток при 90 °С. Завершение реакции оценивали по исчезновению полосы поглощения эпоксидного кольца при 910 см^{-1} . [18,19] Температуру стеклования T_g образцов определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e (фирмы METTLER TOLLEDO) при скорости сканирования $0,08 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$. Механические испытания образцов полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 при температуре 25 ± 1 °С и $+50 \pm 1$ °С согласно ISO 37–2013.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены ДСК кривые образцов ОДУЭ и смесей ОДУЭ с ДГУ и ЭД-20, соответственно. Эластомеры синтезированные на основе этих смесей обладают второй температурой стеклования (на исходном ОУДЭ вторая температура стеклования отсутствует). При этом температура стеклования гибких олиготетраметилэпоксиновых блоков практически не изменяется.. Исходя из этого можно сделать предположение, что при модификации ОУДЭ происходит образование гетерогенной структуры в материале. А так же что образуется дисперсный наполнитель который представляет собой отвержденный ДГУ или ЭД-20.

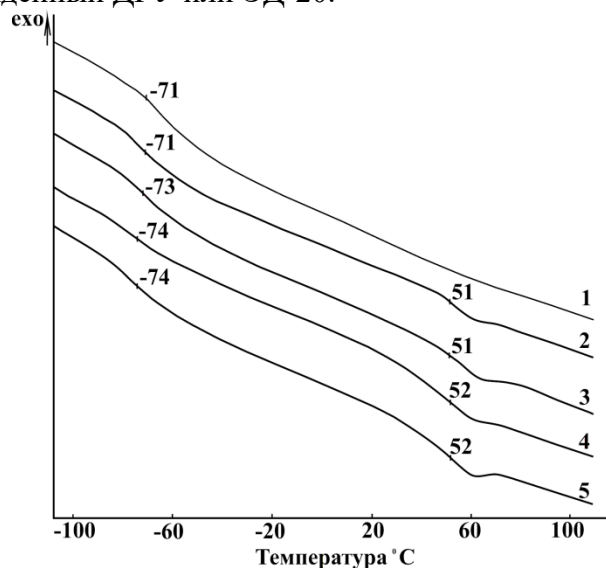


Рис. 2 Термограммы систем на основе ОУДЭ и ДГУ

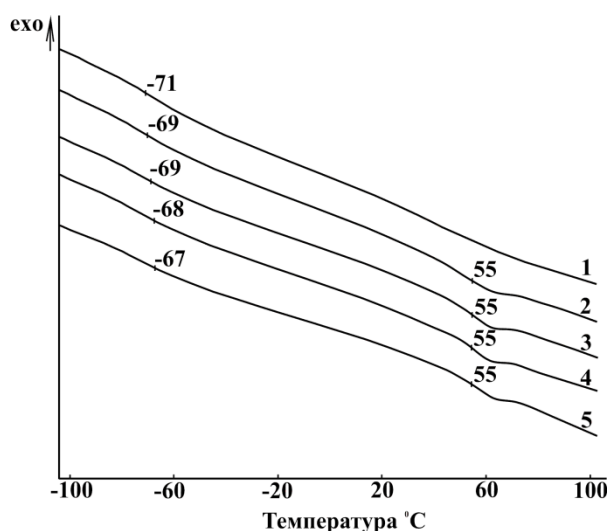


Рис. 3 Термограммы систем на основе ОУДЭ и ЭД-20

Анализ ИК-спектров в области колебаний $16802\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ позволяет более подробно изучить влияние структуры ОУДЭ и его смесей на физико-механические свойства. На рис. 4 и 5 представлены фрагменты ИК-спектров образцов ОДУЭ и смесей ОДУЭ с ЭД-20 и ДГУ соответственно. Для смесей ОУДЭ и ЭД-20 (рис. 4) наблюдается увеличение полосы поглощения 1730 см^{-1} которая соответствует колебаниям свободного карбонила уретановой группы, незначительно увеличивается полоса поглощения при 1702 см^{-1} которая соответствует колебаниям карбонила связанного водородной связью с N-H группой уретангидроксильного жесткого блока. Такое поведение можно связать с тем, что с увеличением содержания ЭД-20 в смеси, происходит снижение подвижности макромолекул, и следовательно затрудняется образование доменов жестких блоков. При этом на из рис.5 для систем на основе смесей ОУДЭ и ДГУ с увеличением содержания в смеси ДГУ происходит увеличение полосы поглощения 1702 см^{-1} , интенсивность пика 1730 см^{-1} колебания свободного карбонила уретановой группы заметно снижается, что может так же свидетельствовать об образовании большого количества жестких блоков с увеличением мольной доли ДГУ в смеси [20-22]

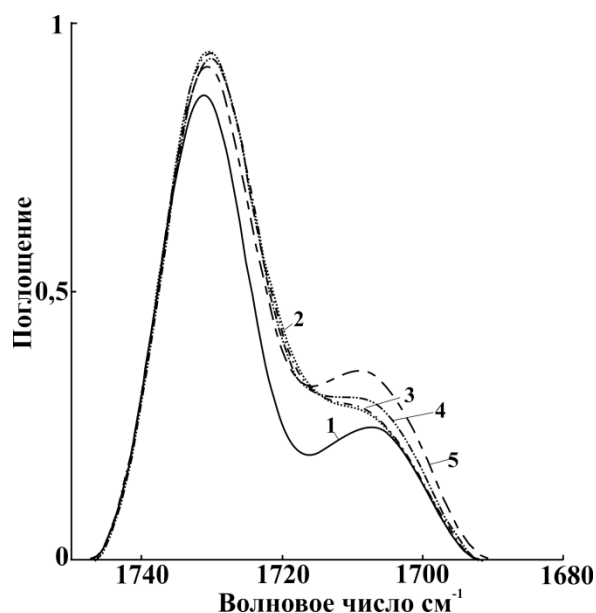


Рис. 4 Фрагмент ИК-спектра эластомеров на основе смеси ОУДЭ и ЭД-20 1-ПУЭ-1, 2-ПУЭ-2, 3 ПУЭ-3, 4- ПУЭ-4, 5-ПУЭ-5

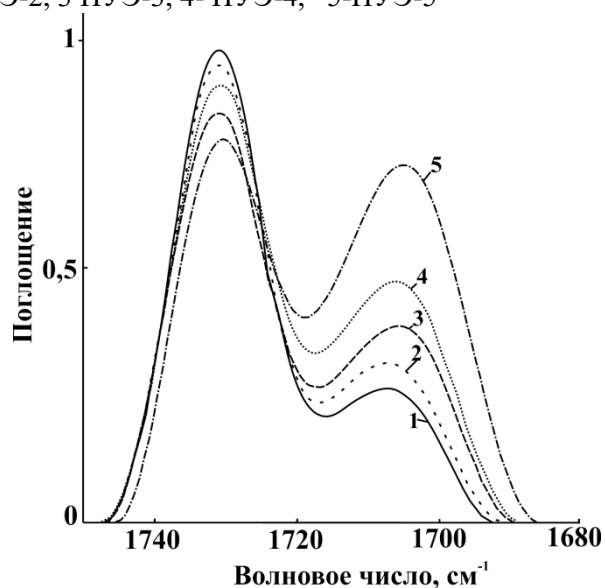


Рис. 5 Фрагмент ИК-спектра эластомеров на основе смеси ОУДЭ и ДГУ 1- ПУЭ-1, 2-ПУЭ-6, 3 ПУЭ-7, 4- ПУЭ-8, 5-ПУЭ-9

В табл. 2 и 3 представлены данные физико-механических характеристик смесей. При использовании смесей ОУДЭ с ЭД-20 либо ДГУ, происходит закономерное увеличение прочности материала. При 25 °С зависимость условной прочности от содержания ЭД-20 либо ДГУ имеет экстремальный характер. Относительная критическая деформация снижается с увеличением содержания модификатора в смеси. Так при использовании 0,5 моль. доли ЭД-20 условная прочность

материала при 25 °С увеличивается в 3,5 раза, при 50°С в 3,4 раза. Использование смесей ОУДЭ с ДГУ, позволяет повысить условную прочность материала при 25 °С в 3 раза при 0,5 моль.доли, при 50°С в 2 раза. Использование в качестве модификатора ДГУ позволяет получить более эластичный материал.

Таблица 2
Физико-механические характеристики композиций на основе смеси олигомера ОУДЭ и ЭД-20

| Наименование | Мольная доля ЭД-20, | Температура Испытания, °С | σ_p , МПа | ϵ_p , % | E_{100} , МПа |
|--------------|---------------------|---------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| ПУЭ-1 | 0 | +25 | 7,9 | 330 | 3,0 |
| | | +50 | 4,63 | 522 | 0,88 |
| ПУЭ-2 | 0,3 | +25 | 14,54 | 262 | 5,10 |
| | | +50 | 8,02 | 396 | 2,73 |
| ПУЭ-3 | 0,4 | +25 | 20,51 | 234 | 7,69 |
| | | +50 | 11,75 | 322 | 2,89 |
| ПУЭ-4 | 0,5 | +25 | 28,03 | 180 | 12,10 |
| | | +50 | 15,68 | 246 | 5,09 |
| ПУЭ-5 | 0,7 | +25 | 24,83 | 156 | 16,78 |
| | | +50 | 17,24 | 194 | 8,01 |

Таблица 3
Физико-механические Характеристики композиций на основе смесей ОУДЭ и ДГУ

| Наименование | Мольная доля ДГУ | Температура испытания, °С | σ_p , МПа | ϵ_p , % | E_{100} , МПа |
|--------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| ПУЭ-1 | 0 | +25 | 7,9 | 330 | 3,0 |
| | | +50 | 4,63 | 522 | 0,88 |
| ПУЭ-6 | 0,3 | +25 | 15,49 | 284 | 6,23 |
| | | +50 | 6,73 | 354 | 1,8 |
| ПУЭ-7 | 0,4 | +25 | 18,66 | 254 | 8,45 |
| | | +50 | 8,84 | 289 | 3,25 |
| ПУЭ-8 | 0,5 | +25 | 23,25 | 242 | 11,5 |
| | | +50 | 9,78 | 195 | 5,94 |
| ПУЭ-9 | 0,7 | +25 | 22,35 | 153 | 19,26 |
| | | +50 | 12,02 | 138 | 10,43 |

Работа выполнена с использованием средств государственного бюджета в рамках госзадания «ИТХ УрО РАН» (№ г.р. АААА-А18-118022290056-8).

Выводы

1. Синтезированные смеси ОУДЭ с ЭД-20 и ДГУ обладают двумя температурами стеклования, что свидетельствует о гетерогенности материалов, при этом температура стеклования гибких блоков практически не изменяется и составляет $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Показано, что при использовании смесей ОУДЭ с ЭД-20 или ДГУ, происходит заметное увеличение прочности материала, с максимумом прочности при 20 % содержании ЭД-20, или при мольной доли ДГУ равной 0,5.

3. При испытаниях $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ для смесей с ЭД-20 снижение прочности происходит в 1,3-1,8 в то время как при использовании ДГУ снижение происходит 2-2,4 раза.

Список литературы

1. Пакен А. М. Эпоксидные смолы и эпоксидные соединения //Л.: Госхимиздат. 1962. 964 с.
2. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов Москва, Химия, 1968. 470 с.
3. Vabrik R. et al. //Radiation Physics and Chemistry. 1996. Т. 47. №. 3. С. 457-459.
4. Сидоров О. И., Милёхин Ю. М., Меркулов В. М., Поисова Т. П. //Пластические массы. 2008. – №. 12. С. 47–51.
5. Elchueva A.D, Nazipov MM, Tabachkov AA, Liakumovich AG // Sealants based on oligodiene urethane epoxides Russian Journal of Applied Chemistry 2003, V. 76, No. 3, P. 487–490.
6. Скрипинец А. В., Данченко Ю. М., Кабусь А. В. //Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. Т. 3. №. 11 (75).
7. Hsia HC, Ma CCM, Chen MS (1994) Adhesion properties and phase separation behavior of glycidylterminated polyurethanes. DieAngewMakromChem 220:133–149.
8. Yeganeh H., Jamshidi H., Jamshidi S. //Polymer International. 2007. Т. 56. №. 1. С. 41–49.]
9. 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.
10. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф. Полимерные материалы на основе олигодиенуретанэпоксидных олигомеров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. №. 8. С. 1261.
11. Макарова М.А. и др. // Клеи. Герметики, Технологии. 2013. №. 6. С. 15–18.
12. Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А. //Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. №. 8. С. 1246–1253.
13. Савчук А. В., Терешатов В. В., Слободинюк А. И. //Клеи. Герметики, Технологии. 2018. №. 2. С. 11–14.

14. Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю., Слободинюк А.И., Савчук А.В., Волкова Е.Р., Макарова М.А., Нечаев А.И., Красносельских С.Ф., Ухин К.О. //Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 3. С. 426–431.
15. Стрельников В. Н. и др. //Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – №. 12. – С. 1708-1716.
16. Слободинюк А. И. и др. //Клеи. Герметики, Технологии. 2016. №. 8. С. 14–18.
17. Sun W., Yan X., Zhu X. // Polymer bulletin. 2012. Т. 69. №. 5. P. 621–633.
18. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and chart7. – John Wiley & Sons, 2004.
19. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений //М.: Справочные материалы. 2012. 54 с.
20. Huang S. L., Lai J. Y. //Journal of Membrane Science. 1995. Т. 105. №. 1–2. С. 137–145.
21. Hsia H. C., Ma C. C. M., Chen D. S. //Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. 1994. Т. 220. №. 1. С. 133–149.
22. Mathew A. et al. // Journal of Macromolecular Science, Part A. 2017. Т. 54. №. 11. С. 772–781.

PHYSIC-MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMER AS AFFECTED BY MODIFICATION MODE OF OLIGOURETHANE DIEPOXIDE

A.V. Savchuk, A.I. Slobodinyuk

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS
as affiliated branch of Perm Federal Research Center of Ural Branch of the RAS
Acad. Korolev St. 3, 614013 Perm, Russian Federation

The presented work describes preparation of mixes of oligourethane diepoxide with ED-20 resin and low-molecular diglycidyl urethane. The mixes produced exhibit two values of the glass transition temperature, thus indicating formation of a heterogeneous structure of the material. With the mixes used, the dependence of the strength vs. the amounts of either ED-20 resin or diglycidyl urethane was evinced to behave extremally, with its maximum at a 0.5 molar fraction. The use of the ED-20 resin enabled increasing the strength by a factor of 3.5, the use of diglycidyl urethane – by a factor of 3. The material produced with the “oligourethane diepoxide - diglycidyl urethane” mix appeared to be more elastic.

Key words: *oligourethane diepoxide, diglycidyl urethane, synthesis, epoxy resin, physic-mechanical properties, glass transition temperature*

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

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

Поступила в редакцию 18 июня 2019 г.