

Влияние молекулярной массы олигодиола на структуру и свойства жестких быстроотверждающихся полиуретанов

Е. Р. Волкова, В. И. Карманов, В. В. Терешатов

Исследованы физико-механические и реологические свойства жестких полиуретанов низкотемпературного отверждения на основе многокомпонентной олигомерной смеси и полифункционального изоцианата. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что композиты, полученные с использованием низкомолекулярного олигодиола, характеризуются высокой концентрацией жестких уретановых сегментов с сильными водородными связями (ВС) и обладают повышенными кинетическими и прочностными параметрами.

Ключевые слова: олигодиол, жесткий полиуретан, прочность, реология, структура, КР спектроскопия.

Rheological and physic-mechanical properties of rigid low-temperature curable polyurethanes on the basis of multi-component oligomer mixture and of multifunctional isocyanate have been investigated. It has been ascertained by means of Raman spectroscopy that composites produced using low-molecular oligodiol are characterized by high concentration of rigid urethane segments with strong hydrogen bonds and possess enhanced kinetic and strength parameters.

Key words: oligodiol, rigid polyurethane, strength, rheology, structure, Raman spectroscopy.

Введение

Разработка полимерных материалов с уникальным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств остается актуальной задачей для науки и техники. В последнее время в России особое внимание уделяется развитию высокоэффективных энергосберегающих технологий, поэтому работы по созданию высокопрочных конструкционных материалов низкотемпературного отверждения становятся приоритетными. Анализ литературных данных показал, что при всем многообразии работ по исследованию кинетических закономерностей взаимодействия индивидуальных полиэфиров с изоцианатами [1 – 3], практически отсутствуют работы, направленные на исследование кинетики реакций с полифункциональными изоцианатами многокомпонентных олигомерных систем. Использование таких систем при синтезе полиуретана позволяет направленно влиять на эксплуатационные характе-

ристики материалов путем варьирования компонентного состава смеси основы.

Нами разработаны высокопрочные жесткие полиуретановые композиты на основе смесей гидроксилсодержащих олигомеров различной функциональности и полиизоцианата, синтезируемые в условиях последовательного протекания процессов образования разветвленной полимерной системы, состоящей из жестких блок-узлов разветвления, присоединенных к ним гибких цепей и поперечного сшивания полимера на последней стадии его формирования [4, 5]. Характерная особенность этих систем — возможность получать быстроотверждающиеся конструкционные материалы низкотемпературного отверждения с уникальным комплексом физико-механических свойств. В работе [6] показано, что в пределах одного типа полиуретана можно получать материалы с различными эксплуатационными и технологическими свойствами, посредством варьирования соотно-

шения исходных компонентов многокомпонентной олигомерной основы. Ранее установлено, что при изменении молекулярной массы трехфункционального полиола, входящего в состав олигомерной смеси, меняются реологические свойства полимерной композиции [7]. Использование низкомолекулярного триола в олигомерной основе, приводящее к увеличению числа поперечных связей и уменьшению подвижности сегментов цепи, ведет к сокращению времени отверждения полиуретанового композита, а высокомолекулярный триол оказывает пластифицирующее действие (увеличивает время жизнеспособности реакционной массы). Можно предположить, что изменение молекулярной массы гидроксилсодержащего диола — двухфункционального олигомера, входящего в состав смеси олигомерной основы и ответственного за образование гибких сегментов полимера, также приводит к изменению структуры и свойств готового материала.

Цель данной работы — исследование влияния молекулярной массы двухфункционального олигоэфира, входящего в состав многокомпонентной олигомерной основы, на свойства быстроотверждающегося полиуретанового материала низкотемпературного отверждения.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования — полиуретановые композиции на основе смеси олигомеров: олигодиола, олигооксипропилентриола (продукт присоединения оксида пропилен к глицерину) с молекулярной массой $M \sim 370$ (олиго-ПТ373) и оксипропилированного этилендиамина (продукт присоединения оксида пропилен к этилендиамину) с четырьмя вторичными гидроксильными группами, $M \sim 290$ (олиго-ЭА294), в мольном соотношении 0,4:0,4:0,2, соответственно. В качестве олигоэфирдиола выбраны простые полиэфиры:

— олигооксиэтилендиол (продукт присоединения оксида этилена к диэтиленгликолю), $M \sim 200$ (олиго-ЭД202) и $M \sim 400$ (олиго-ЭД402);

— олигооксипропилендиол (продукт присоединения оксида пропилен к этиленгликолю), $M \sim 500$ (олиго-ПД502); $M \sim 600$ (олиго-ПД602) и $M \sim 1050$ (олиго-ПД1052).

В качестве изоцианатсодержащего компонента использовали смесь полифениленполиметилениполиизоцианатов (ПИЦ), $M = 270$, с содержанием изоцианатных групп 30,8%. Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из эквимольного соотношения NCO- и OH-групп.

Синтез полиуретанов осуществляли одностадийным способом при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора трис-ацетилацетоната железа (III) ($c_{\text{кат}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Физико-механические характеристики полимеров (прочность при растяжении σ_p , относительную критическую деформацию ϵ и модуль Юнга E — напряжение при растяжении 1–5%) определяли на универсальной машине INSTRON 3365 (Великобритания) при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$ и скорости растяжения $\dot{\nu} = 0,056 \text{ c}^{-1}$.

Вязкость η и жизнеспособность реакционной смеси τ^* измеряли на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2.1 (Германия) при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и скорости сдвига 180 c^{-1} . Константу скорости реакции k рассчитывали по углу наклона зависимости $\ln \eta(\tau)$ при $\tau > 0$ [8].

Температуру стеклования T_g полиуретанового композита определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 822^c (фирмы “Mettler-Toledo”, Швейцария) при скорости нагревания 0,083 град./с, в диапазоне температур — $-50 \div +250^\circ\text{C}$. Температуру стеклования определяли по кривым ДСК как температуру средней точки между экстраполированным началом и концом стеклования.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (фирмы “Bruker”, Германия), возбуждение линией 785 нм полупроводникового лазера.

Концентрацию жестких уретановых фрагментов $C_{\text{ур}}$ и плотность химической сетки N_x оценивали расчетным методом [9].

Результаты и их обсуждение

Влияние молекулярной массы двухфункционального олигомера, входящего в смесь в основу полиуретановой системы, на структуру материала и кинетические параметры процесса сшивания представлены в табл. 1 и на рис. 1. Из таблицы видно, чем меньше молекулярная масса олигодиола, тем выше содержание ОН-групп в исходной олигомерной смеси, тем выше константа скорости уретанообразования, концентрация уретановых групп и плотность химической сетки полиуретана. Уменьшение молекулярной массы диола и, соответственно, сокращение длины гибких сегментов, расположенных между узлами сетки, приводит к уменьшению сегментальной подвижности и, как следствие, к росту вязкости и снижению жизнеспособности композиции (рис. 1). Известно, что увеличение концентрации

Таблица 1

Структурные и кинетические параметры полиуретановых композиций на основе смесей гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианата

Образец	Наименование олигодиола в смеси	Концентрация жестких уретановых фрагментов, $C_{ур}$, %	Плотность химической сетки, N_x , кмоль·м ⁻³	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Жизнеспособность реакционной смеси, τ^* , мин
ПУ-1	Олиго-ЭД202	56	0,670	229,5	2
ПУ-2	Олиго-ЭД402	50	0,594	79,0	10
ПУ-3	Олиго-ПД502	47	0,561	60,5	11
ПУ-4	Олиго-ПД602	45	0,538	54,7	18
ПУ-5	Олиго-ПД1052	37	0,440	27,0	30

Таблица 2

Физико-механические свойства полиуретанов при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$

Наименование образца	Прочность при растяжении, σ_p , МПа	Относительная критическая деформация, ϵ , %	Модуль Юнга, E , МПа	Температура стеклования, T_g , $^\circ\text{C}$
ПУ-1	80,0	12,0	821	97
ПУ-2	75,1	12,9	816	77
ПУ-3	74,3	14,2	814	73
ПУ-4	68,9	16,7	670	66
ПУ-5	18,6	40,7	250	34

уретановых групп способствует образованию сильных ВС и приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия [10], которое оказывает влияние на температуру стеклования T_g и физико-механические свойства полиуретана.

По данным калориметрических испытаний были построены кривые ДСК (рис. 2) и рассчитаны температуры стеклования (табл. 2). Видно, что замена в олигомерной смеси олиго-ПД1052 (ПУ-5) на низкомолекулярный олиго-ЭД202 (ПУ-1) приводит к повышению температуры стеклования композита в 2,8; прочности — в 4,3; модуля Юнга — в 3,3 раза. При этом τ^* снижается в 15 раз (табл. 1),

что важно при разработке быстроотверждающихся композиций.

Если рассматривать модуль упругости как меру жесткости материала [11], то обнаруживается связь между молекулярной массой исходного диола, константой скорости реакции и жесткостью готового полиуретана. Снижение молекулярной массы гидроксилсодержащего олигомера в составе смеси приводит к повышению константы скорости уретанообразования (скорости отверждения полиуретановой композиции) за счет повышения концентрации реакционноспособных гидроксильных групп. С увеличением частоты сшивания и ростом

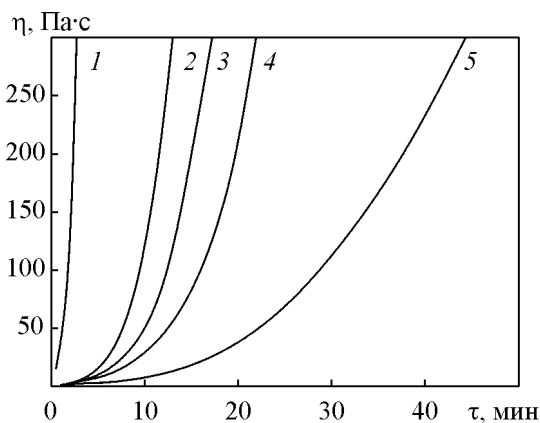


Рис. 1. Кинетика нарастания вязкости полиуретановых композиций ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3), ПУ-4 (4), ПУ-5 (5) при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

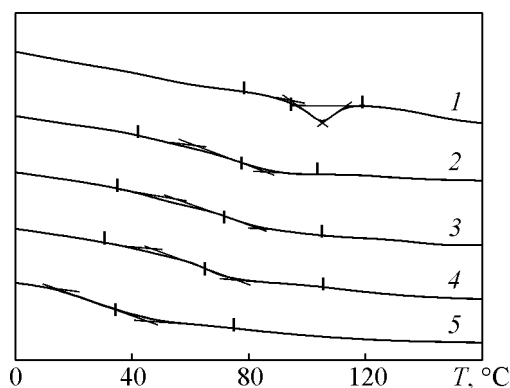


Рис. 2. Кривые ДСК полиуретановых образцов ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3), ПУ-4 (4), ПУ-5 (5).

Таблица 3

Волновые числа, интегральные и относительные интенсивности полиуретанов

ПУ-1			ПУ-3			ПУ-5		
ν , cm^{-1}	A_i , %	$I_{\text{отн.}i}$, %	ν , cm^{-1}	A_i , %	$I_{\text{отн.}i}$, %	ν , cm^{-1}	A_i , %	$I_{\text{отн.}i}$, %
1700	422	38	1702	368	19	1700	213	14
1710	181	16	1712	380	20	1710	538	35
1740	2	0	1740	117	6	1740	225	15

содержания жестких уретановых сегментов, которые препятствуют конформационным превращениям, полимер становится более жестким. Модуль Юнга полимеров ПУ-1, ПУ-2 и ПУ-3 более чем в 3 раза превышает E материала ПУ-5 (табл. 2).

Особенности строения сеток физических связей полиуретанов, состоящих из жестких и гибких сегментов, принято контролировать по состоянию ВС [12]. Систему ВС исследовали методом КР-спектроскопии в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (Амид I), $1690 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3). Полученные спектры приводили к нулевой базовой линии и разделяли сложные контуры полос рассеяния на индивидуальные компоненты с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS-6.5. Для каждой отдельной полосы определяли волновое число (ν), полуширину, пиковую и интегральную интенсивности. Контуров отдельных полос аппроксимировали функциями Гаусса. Для сравнения спектров определяли относительную интенсивность $I_{\text{отн.}i} = A_i / \sum A_i$ (где A_i и $\sum A_i$ — интегральная интенсивность i -ой полосы и суммарная интенсивность, соответственно). Наиболее значительные изменения $I_{\text{отн}}$ наблюдали для полос $1702 - 1700$, $1712 - 1710$, 1740 cm^{-1} . В табл. 3 представлены результаты обработки КР-спектров ПУ-1, ПУ-3 и ПУ-5. Видно, что с уменьшением

молекулярной массы олигодиола, входящего в состав трехкомпонентной олигомерной основы полимера, происходит существенное увеличение (\sim в 3 раза) $I_{\text{отн}}$ полосы $1702 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, относящейся к колебаниям уретановых групп, включенных в наиболее прочные ВС [13], что указывает на появление хорошо упорядоченной структуры жестких сегментов [14]. $I_{\text{отн}}$ полосы $1712 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ уменьшается. Эта компонента относится к колебаниям уретановых групп, входящих в менее прочные и упорядоченные структуры [12]. Уменьшение $I_{\text{отн}}$ в области $1712 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует об углублении процесса микрофазового разделения в полиуретанах вследствие увеличения в них жестких блоков. При этом увеличивается плотность физической сетки ПУ, узлами которой являются жесткие уретановые фрагменты (табл. 1). Полоса 1740 cm^{-1} относится к уретановым группам, свободным от ВС. Закономерно, что с увеличением молекулярной массы олигодиола и, соответственно, длины гибкого сегмента в структуре полиуретана $I_{\text{отн}}$ (1740 cm^{-1}) заметно увеличивается. Сопоставляя результаты КР-спектральных исследований и механических испытаний, было установлено, что композит ПУ-1 на основе олиго-ЭД202, обладающий максимальными физико-механическими свойствами и высокой T_g , характеризуется высокой концентрацией жестких уретановых сегментов по сравнению с ПУ-5 на основе олиго-ПД1052. Жесткие уретановые сегменты способны к образованию сильных Н-связей между собой и кислородом простого полиэфира, они препятствуют продольному перемещению полимерных цепей при механической деформации, в результате чего возрастает прочность и упругость материала, снижается относительная деформация.

Выводы

1. Установлена связь между молекулярной массой гидроксилсодержащего олигомера, константой скорости уретанообразования и жесткостью полимерного материала. Применение низкомолекулярного олигодиола в составе смесевой олигомерной основы при синтезе полиуретана, приводит к увели-

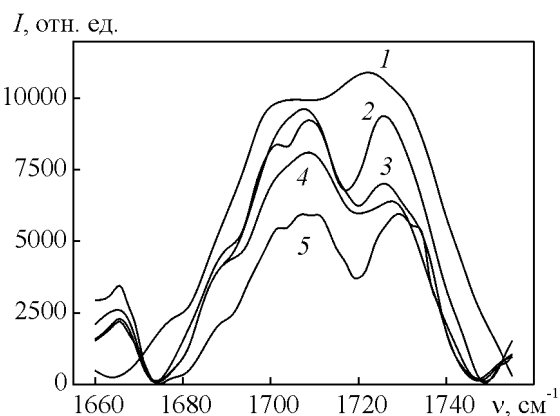


Рис. 3. КР-спектры полиуретановых композитов ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3), ПУ-4 (4), ПУ-5 (5) в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (Амид I). I — интенсивность комбинационного рассеяния.

чению константы скорости реакции и повышению жесткости готового полимера.

2. При использовании низкомолекулярных олигодиолов при синтезе полиуретанов, происходят структурные изменения, которые можно зафиксировать методом КР-спектроскопии. На КР-спектрах обнаружено возрастание относительной интенсивности пиков, характерных для жестких уретановых сегментов с сильными ВС.

3. Введение низкомолекулярного гидроксилсодержащего олигомера в состав смесевой основы, позволяет существенно повысить температуру стеклования, прочность и модуль упругости многокомпонентных полиуретановых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений" (проект 12-Т-3-1002).

Литература

1. Lazarewicz T., Haponiuk J. T., Balas A. Properties of polyurethanes based on mesogenic diol and 4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate). J.thermal analysis and calorimetry, 2000, v. 60, p. 111 – 116.
2. Eceiza A., Zabala J., Egiburu J.L., Corcuera M.A., Mondragon L, Pascault J.P. Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-142pentamethylene caronate diol. Europ. Polym. J., 1999, v. 35, p. 1949 – 1958.
3. Krol P. Generalization of kinetics in the reaction of isocyanates and polyols for modeling a process-yielding linear polyurethane. Appl. Polym.Sci., 1995, v. 57, p. 139 – 149.
4. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Внутских Ж.А. Формирование конструкционных полиуретановых материалов на основе смесей олигоэфиров с разной реакционной способностью. Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, вып. 8, с. 1266 – 1273.
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Карманов В.И. Кинетика реакций, протекающих при синтезе полиуретана. Журнал прикладной спектроскопии, 2010, т. 77, № 5, с. 797 – 800.
6. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Тутубалина И.Л. Структура и свойства высокопрочных быстроотверждающихся полиуретанов низкотемпературного отверждения. Перспективные материалы, 2011, № 2, с. 85 – 89.
7. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Стрельников В.Н. Быстроотверждающиеся полиуретановые композиции на основе смесей олигомеров с разной функциональностью. Химическая технология, 2010, № 10, с. 612 – 615.
8. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985, 240 с.
9. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, 470 с.
10. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990, 288 с.
11. Энциклопедия полимеров. Под ред. В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 278.
12. Жарков В.В., Стриковский А.Г., Вертелецкая Т.Е. Описание схемы ассоциации уретановых групп в эластичных полиэфируретанах на основании контура полосы поглощения Амид I. Высокомолек. соед., Сер. А, 1992, т. 34, № 5, с. 142 – 147.
13. Вагулёв В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова Думка, 1987, 188 с.
14. Козлова Т.В., Летуновский М.П., Жарков В.В. Влияние химической сшивки на водородные связи в уретановых блок-сополимерах. Высокомолек. соед., Сер. А, 1983, т. XXV, № 9, с. 1929 – 1933.

Волкова Елена Рудольфовна — Институт технической химии УрО РАН (г. Пермь), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии полимеров. E-mail: volkova-elrud@yandex.ru.

Карманов Валерий Игоревич — Институт технической химии УрО РАН (г. Пермь), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области оптической спектроскопии.

Терешатов Василий Васильевич — Институт технической химии УрО РАН (г. Пермь), доктор технических наук, профессор. Специалист в области физической химии полимеров.