

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА С УРЕТАНГИДРОКСИЛЬНЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ

© А. И. Слободинюк, В. Н. Стрельников, В. Ю. Сеничев

Институт технической химии УрО РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
614990, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 марта 2021 г.

После доработки 1 июня 2021 г.

Принята к публикации 5 июля 2021 г.

Исследованы уретансодержащие эластомеры на основе сложных полиэфиров с разными уретангидроксильными жесткими блоками. Показано, что в зависимости от степени фазового разделения прочность и температура стеклования эластомеров с уретангидроксильными жесткими блоками могут существенно различаться. Продемонстрирована эффективность использования ди-(2-этилгексил)себацата, а также три-н-бутилфосфата для снижения температуры стеклования синтезированных эластомеров.

Ключевые слова: эпоксиуретановые олигомеры; пластификация; прочность; деформация; уретангидроксильный жесткий блок

DOI: 10.31857/S0044461821070100

Уретансодержащие эластомеры — полиуретаны, полиуретанмочевины — благодаря высоким прочностным и деформационным свойствам, износостойкости, устойчивости к поглощению ряда органических растворителей находят широкое применение в различных областях промышленности и медицине [1, 2]. Они изготавливаются на основе олигодиизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи — аминов, спиртов. Свойства таких материалов могут регулироваться в широких пределах путем использования различных реагентов при их синтезе [3].

С целью понижения токсичности олигодиизоцианатов и негативного влияния влажности на деформационно-прочностные характеристики уретансодержащих эластомеров производят обработку олигодиизоцианатов глицидолом, в результате чего происходит химическое взаимодействие гидроксильных групп глицидола и изоцианатных групп олигодиизоцианата с образованием эпоксиуретанового олигомера. Эпоксиуретановые олигомеры менее чувствительны к влиянию влажности, что важно для получения крупных монолитных компаундов. Эластичные ком-

позиции, получаемые на основе эпоксиуретановых олигомеров, характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами и механическими характеристиками, применяются в качестве адгезивов, основы заливочных низкомолекулярных компаундов различного назначения, биомедицинских материалов [4–8]. В качестве отвердителей эпоксиуретановых олигомеров используют амины, ангидриды дикарбоновых кислот, соединения с карбоксильными группами.

Эластомеры на основе эпоксиуретановых олигомеров состоят из чередующихся гибких и уретангидроксильных жестких блоков, различие в полярности которых приводит к их микрофазовому разделению с образованием отдельной фазы — доменов, играющих роль усиливающего нанодисперсного наполнителя и узлов специфической физической сетки, что немаловажно для обеспечения высоких прочностных показателей разрабатываемых материалов [7]. Химическое строение гибких сегментов определяется строением используемого при синтезе олигодиола.

В настоящее время известны эластомеры с уретангидроксильными жесткими блоками, синтези-

рованные на основе следующих эпоксиуретановых олигомеров: ПЭФ-3А — на основе олиготетраметил-оксиддиола и 2,4-толуилендиизоцианата, ППГ-3А — олигопропиленоксиддиола и 2,4-толуилендиизоцианата, ПДИ-3АК — олигодивинилизопрендиола и 2,4-толуилендиизоцианата. Важно отметить, что эластомеры, синтезированные на основе вышеуказанных эпоксиуретановых олигомеров, характеризуются недостаточной масло- и бензостойкостью. Для повышения данных характеристик целесообразно использовать при синтезе эпоксиуретанового олигомера в качестве олигодиола сложный полиэфир [9, 10]. Следует, однако, отметить, что уретансодержащие эластомеры, синтезированные на основе сложных полиэфиров, характеризуются достаточно высокой температурой стеклования [11], что ограничивает возможности использования такого типа материалов.

Одним из методов физической модификации уретансодержащих эластомеров (полиуретанов, полиуретанмочевин) с целью понижения температуры стеклования является пластификация. Выделяют три типа пластификаторов: жидкости — растворители жестких блоков, способствующие повышению T_g^s ; жидкости — «осадители» жестких блоков и соединения, практически не влияющие на микрофазовое разделение в полимере. Однако практически нет данных по влиянию пластификаторов на физико-механические характеристики синтезированных эластомеров на основе эпоксиуретановых олигомеров.

Цель работы — выявление закономерностей влияния типа и содержания пластификаторов в эластомерах, синтезированных на основе эпоксиуретановых олигомеров, на физико-механические свойства уретансодержащих эластомеров, синтезированных на основе сложных полиэфиров с уретангидроксильными жесткими блоками.

Экспериментальная часть

В исследованиях был использован эпоксиуретановый олигомер с терминальными эпоксидными группами, синтезированный на основе олигодиизоцианата с концевыми функциональными изоцианатными группами и эпокиспирта — глицидиола. Синтез олигодиизоцианата проводили на основе изофорондиизоцианата (Sigma-Aldrich, кат. № 317624) и сложного полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля (массовая доля гидроксильных групп в полиэфире 1.85%) (ООО «Арсенал Кама»). При синтезе олигодиизоцианата соотношение между NCO- и OH-группами составляло 2.05:1. Предварительно сложный полиэфир сушили при 80°C при перемеши-

вании в вакууме 1–2 кПа. Синтез олигодиизоцианата проводили в условно-герметичном лабораторном смесителе с рубашкой для обогрева по следующему температурному режиму: 1 ч при 60°C + 6 ч при 80°C. Дополнительно добавляли катализатор дибutilлдилаурат олова TIB CAT 218 (TIB Chemicals) 0.02% от массы реакционной смеси. Контроль достижения постоянного содержания изоцианатных групп проводили методом обратного титрования в соответствии с методикой.* Полученный олигодиизоцианат был подвергнут химической модификации двойным количеством глицидиола (99.0%, АО «НИИПМ») с образованием эпоксиуретанового олигомера. Контроль массового содержания эпоксидных групп полученного олигомера проводили методом обратного титрования.**

Синтезированный олигомер использовали для получения отвержденных образцов (табл. 1). В качестве отвердителя были использованы жидкие циклоалифатические амины — аминоэтилпиперазин (99.9%, АО «ХИМЭКС Лимитед») и изофорондиамин (99.9%, АО «ХИМЭКС Лимитед»). В качестве пластификаторов использовали три-*n*-бутилфосфат (98.0%, ООО «ВИТАХИМ») и ди-(2-этилгексил)-себацат (98.0%, ООО «Рошальский завод пластификаторов»).

Эпоксиуретановые олигомеры перемешивали с пластификатором и отвердителем в течение 10 мин в вакууме (1–2 кПа) при $90 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученную реакционную смесь отверждали в течение 48 ч при $90 \pm 1^\circ\text{C}$. Время отверждения было установлено предварительно путем контроля полноты конверсии эпоксидных групп методом ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 910 см^{-1} [12]. Мольное соотношение эпоксиуретанового олигомера и амина составляло 1:0.87 при использовании аминоэтилпиперазина и 1:0.75 — изофорондиамина.

Температуру стеклования T_g^s определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822e (Mettler Toledo) при скорости сканирования $0.08\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$. ИК-спектры исходных эпоксиуретановых олигомеров регистрировали в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре IFS-66/S (Bruker) при разрешении 1 см^{-1} . Спектральные кривые нормировали по полосе 2860 см^{-1} , которая соответствует симметричным колебаниям алифатических групп — CH_2 ***

* ASTM D2572–19. Стандартный метод определения изоцианатных групп в уретановых преполимерах.

** ГОСТ Р 56752–2015. Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента.

*** *Socrates G.* Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004. P. 12.

Таблица 1
Составы синтезированных композиций

| Отвердитель | Пластификатор | Массовая доля пластификатора в смеси с олигомером |
|--------------------|---------------------------|---|
| Изофорондиамин | — | 0 |
| | Три-н-бутилфосфат | 0.1 |
| | Три-н-бутилфосфат | 0.2 |
| | Ди-(2-этилгексил)-себацат | 0.1 |
| | Ди-(2-этилгексил)-себацат | 0.2 |
| Аминоэтилпиперазин | — | 0 |
| | Три-н-бутилфосфат | 0.1 |
| | Три-н-бутилфосфат | 0.2 |
| | Ди-(2-этилгексил)-себацат | 0.1 |
| | Ди-(2-этилгексил)-себацат | 0.2 |

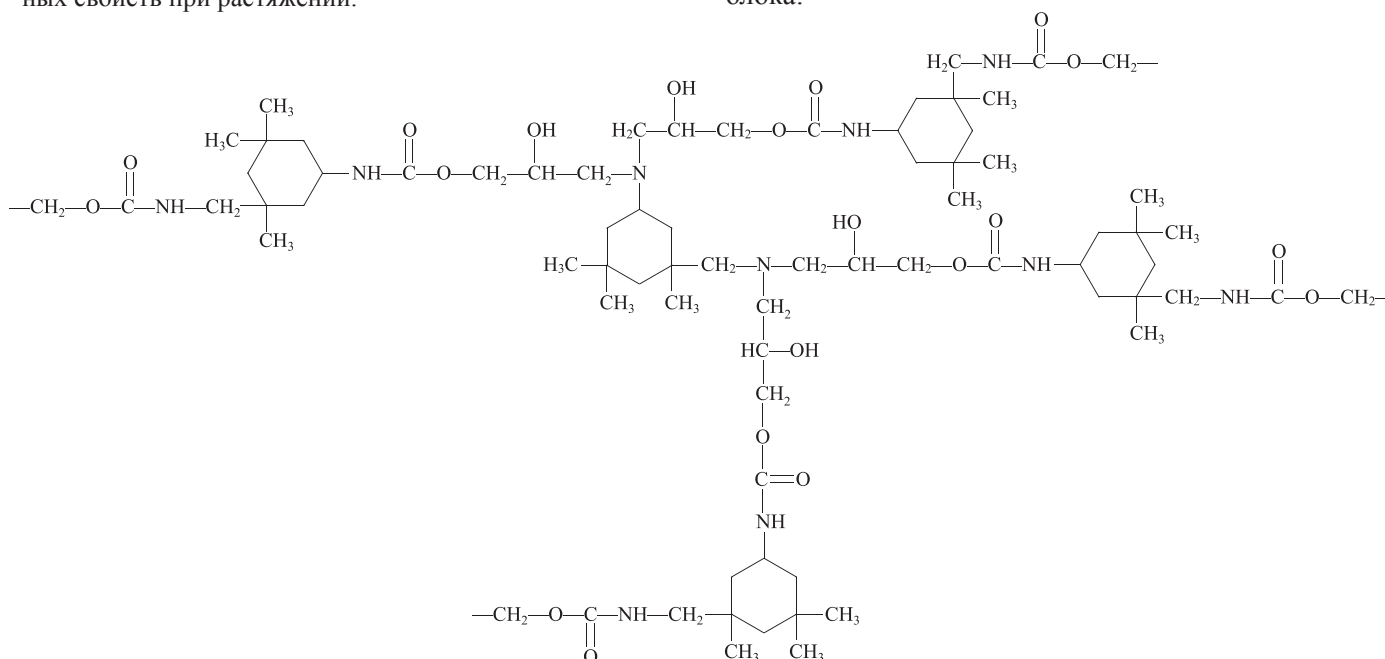
ИК-спектры поверхности отвержденных образцов в области валентных колебаний карбонила (диапазон волновых чисел $\nu = 4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) регистрировали с использованием НПВО модуля A 225/Q (Platinum ATR diamonds F) с алмазным кристаллом однократного отражения. Механические испытания образцов полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине 3365 (INSTRON) при скорости растяжения $\nu = 0.28\text{ с}^{-1}$ при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ согласно методике.* Определяли условную прочность σ_k (МПа) — максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца; относи-

тельную критическую деформацию ε_k (%); условный модуль упругости E_{100} (напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon = 100\%$); разрушающее напряжение — истинную прочность $f_T = \sigma_k \lambda_k$, где $\lambda_k = (\varepsilon_k + 100)/100$, рассчитанное на действительное сечение образца.

Обсуждение результатов

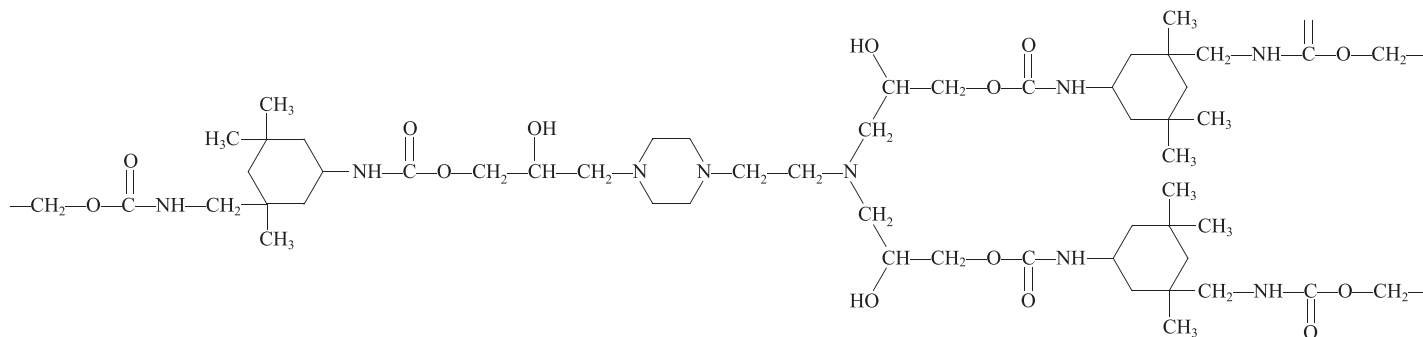
Использование разных аминов в качестве отвердителей эпоксиуретановых олигомеров приводит к образованию эластомеров с разными уретангидроксильными жесткими блоками.

При использовании в качестве отвердителя изофорондиамина происходит образование жесткого блока:



* ГОСТ ISO 37–2013. Межгосударственный стандарт. Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении.

При использовании в качестве отвердителя аминоэтилпиперазина происходит образование другого типа жесткого блока:



Различие в структуре жестких блоков может обуславливать различную надмолекулярную структуру полимера [13].

Анализ ИК-спектров в области валентных колебаний карбонила ($\nu = 1760\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) позволил выявить важные особенности структурной организации синтезированных эластомеров (рис. 1; 2, *a*, *б*). Положение полос поглощения карбонила в ИК-спектрах уретансодержащих эластомеров может несколько смещаться для композиций с различными диизоцианатами, диаминами. Полоса поглощения при $1732\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ относится к поглощению карбонила свободной уретановой группы и характеризует водородные связи жестких блоков, растворенных в гибкой фазе [14]. Полоса поглощения при $1698\text{--}1695\text{ см}^{-1}$ относится к поглощению карбонила, связанного водородной связью с N—H-группой жесткого уретангидроксильного блока на основе изофорондиизоцианата (связь жесткий блок–жесткий блок) [14].

Независимо от типа жесткого блока отвержденных эластомеров присутствуют полосы поглощения при 1695 , 1730 см^{-1} (рис. 1). Следует отметить, что в случае использования изофорондиамин интенсивность полосы поглощения при 1695 см^{-1} выше, чем при использовании аминоэтилпиперазина, что говорит о более высокой степени микрофазового разделения в эластомере. Кроме того, на данный эффект указывает более высокая интенсивность полосы поглощения при 1730 см^{-1} у эластомера, отвержденного аминоэтилпиперазином. Этот эффект должен определять различие температур стеклования эластомеров. Разница в температурах стеклования непластифицированных образцов составляет более 30°C (рис. 3, табл. 2). Меньшее количество растворенных жестких блоков в гибкой фазе в образце № 1 способствует кристаллизации гибкой фазы (рис. 3). Более высокая степень микрофазового разделения, а также наличие кристаллизации гибкой фазы эластомера, отвержденного изофорондиамином, определяют его

более высокие механические характеристики. Так, значения условной прочности и условного модуля более чем в 2 раза выше у образца, отвержденного изофорондиамином.

Снижение интенсивности полосы поглощения 1730 см^{-1} (рис. 2) свидетельствует о снижении количества растворенных жестких блоков в гибкой фазе при использовании ди-(2-этилгексил)-себацата в качестве пластификатора независимо от использованного отвердителя. Интенсивность полосы поглощения при 1695 см^{-1} практически не изменяется. Следует отметить, что ИК-спектры образцов, пластифицированных ди-(2-этилгексил)-себацатом в количестве 10 и 20 мас%, практически совпадают. При использовании три-*n*-бутилфосфата — «растворителя» жестких блоков уменьшается степень микрофазового разделения (понижение интенсивности полосы поглощения 1695 см^{-1}). При массовой доле данного пластификатора 20% (образцы № 3, 8) материал становится практически однофазным.

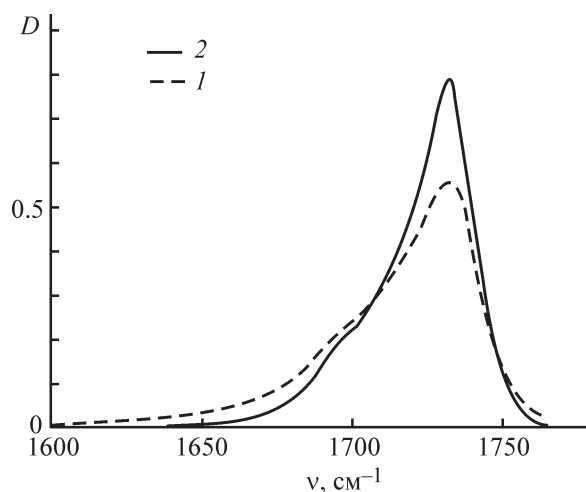


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра немодифицированных эластомеров при использовании в качестве отвердителя изофорондиамин (1), аминоэтилпиперазина (2).

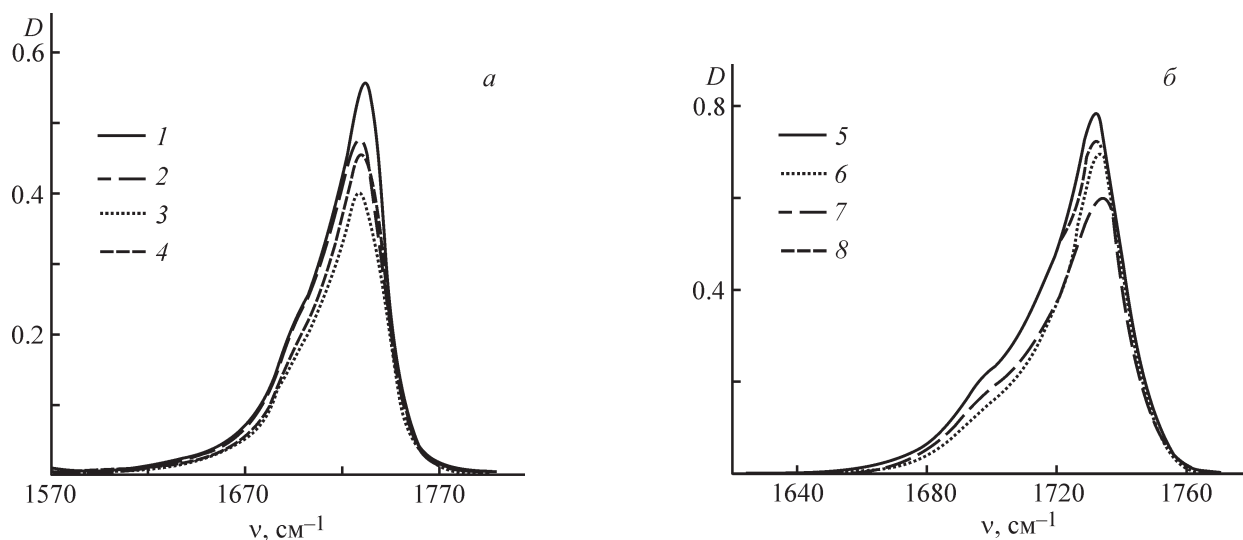


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектров эластомеров, отвержденных изофорондиамином (*а*), аминоэтилпиперазином (*б*). 1, 5 — без пластификатора; массовая доля три-*н*-бутилфосфата: 2, 6 — 0.1; 3, 7 — 0.2; 4, 8 — массовая доля ди-(2-этилгексил)-себацината 0.2.

Использование пластификаторов приводит к понижению температуры стеклования эластомеров (рис. 3). Модификация ди-(2-этилгексил)-себаценатом приводит к снижению температуры стеклования гибкой фазы до $-32 \div -33^\circ\text{C}$ независимо от типа жесткого блока. При использовании в качестве модификатора три-*н*-бутилфосфата наблюдается более сложная картина. Для образцов, отвержденных изофорондиамином, происходит снижение температуры стеклования с $+7$ до -40°C (10 мас% пластификатора) и -49°C (20 мас% пластификатора). Значение температуры стеклования образцов, отвержденных аминоэтил-

пиперазином, снижается с -25 до -48°C при частичной кристаллизации гибкой фазы (рис. 3, *б*, образец № 3).

Для всех вариантов предложенных пластифицированных связующих (табл. 2) температура структурного стеклования полимерной матрицы не выше -30°C . Максимальная прочность наблюдается для образцов, пластифицированных ди-(2-этилгексил)-себаценатом в количестве 10 мас%, что связано с некоторым повышением подвижности полимерных цепей при сохранении микрофазового разделения. Следует отметить, что за счет реализации кристаллизации гибкой фазы у образца, модифицированного три-*н*-бутилфосфатом

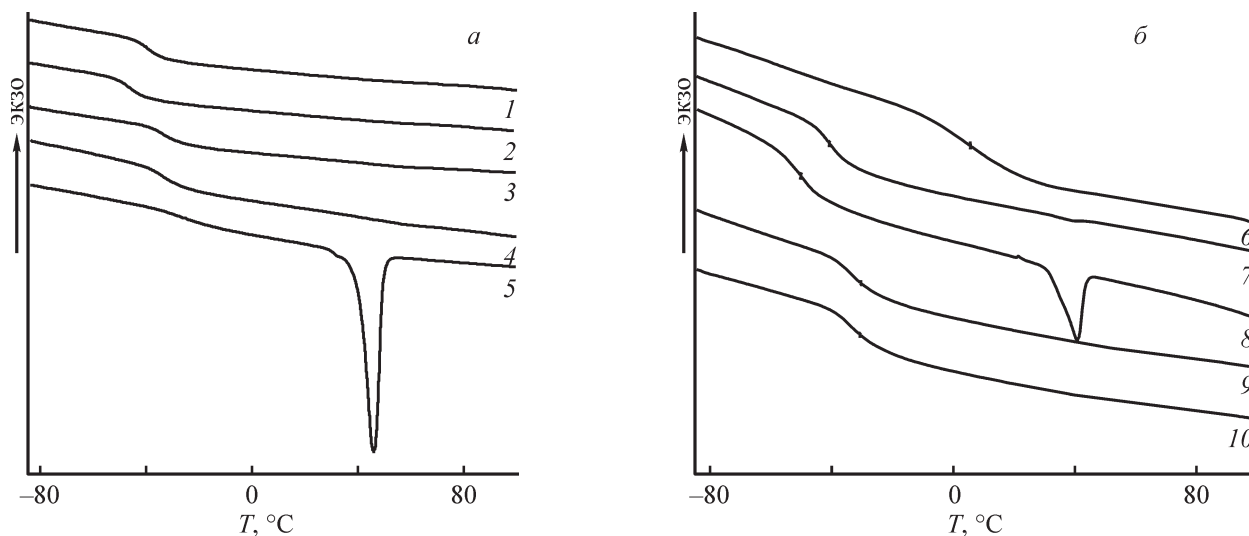


Рис. 3. Термограммы эластомеров, отвержденных изофорондиамином (*а*), аминоэтилпиперазином (*б*). 5, 6 — без пластификатора; массовая доля три-*н*-бутилфосфата: 1, 7 — 0.1; 2, 8 — 0.2; массовая доля ди-(2-этилгексил)-себацината: 3, 9 — 0.1; 4, 10 — 0.2.

Таблица 2
Физико-механические характеристики образцов

| № образца | Пластификатор, мас. доля | Отвердитель | Условная прочность σ_k , МПа | Условный модуль упругости E_{100} , МПа | Критическая деформация ϵ_k , % | Истинная прочность f_r , МПа | Температура стеклования T_g^s , °C |
|-----------|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|---|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Без пластификатора | Изофорондиамин | 9.78 | 3.31 | 406 | 49.49 | -25 |
| 2 | Три-н-бутилфосфат, 0.1 | » | 10.29 | 2.15 | 356 | 46.92 | -39 |
| 3 | Три-н-бутилфосфат, 0.2 | » | 8.30 | 1.61 | 297 | 32.95 | -48 |
| 4 | Ди-(2-этилгексил)-себацинат, 0.1 | » | 12.32 | 2.74 | 312 | 50.76 | -32 |
| 5 | Ди-(2-этилгексил)-себацинат, 0.2 | » | 7.06 | 2.24 | 265 | 25.77 | -33 |
| 6 | Без пластификатора | Аминоэтилпиперазин | 4.59 | 1.18 | 368 | 21.48 | 7 |
| 7 | Три-н-бутилфосфат, 0.1 | » | 4.85 | 1.17 | 310 | 19.89 | -40 |
| 8 | Три-н-бутилфосфат, 0.2 | » | 2.53 | 1.62 | 232 | 8.40 | -49 |
| 9 | Ди-(2-этилгексил)-себацинат, 0.1 | » | 5.99 | 1.39 | 294 | 23.60 | -32 |
| 10 | Ди-(2-этилгексил)-себацинат, 0.2 | » | 4.83 | 1.40 | 241 | 16.47 | -33 |

(массовая доля пластификатора 0.2) и отвержденного аминоэтилпиперазином, наблюдается увеличение условного модуля эластомера. Образцы, отвержденные изофорондиамином, существенно превосходят по прочности образцы, отвержденные аминоэтилпиперазином с тем же количеством пластификатора. Лучшее сочетание морозостойкости и физико-механических свойств достигается при пластификации эластомеров, отвержденных изофорондиамином.

Выводы

Более высокая степень микрофазового разделения гибких и уретангидроксильных жестких блоков связующего способствует не только более низкой температуре стеклования и более высокой прочности, но и возможности кристаллизации эластомера. Пластификация микрогетерогенного уретансодержащего связующего на основе сложного полиэфира с уретангидроксильными жесткими блоками приводит к существенному повышению его морозостойкости: температура стеклования гибкой фазы снижается на 14–56°C.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества»

Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН. Авторы выражают благодарность к.т.н. Д. М. Киселькову за регистрацию ИК-спектров.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Пермского края (проект 19-43-590005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Слободинюк Алексей Игоревич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0411-2125>
Стрельников Владимир Николаевич, член-корр.
РАН, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2538-535X>
Сеничев Валерий Юльевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5988-3982>

Список литературы

[1] Polyurethane elastomers / Ed. by C. Hepburn. Springer Science & Business Media, 2012. P. 2–27.

- [2] Sartori A. S., Chiono V., Tonda-Turo C., Mattu C., Gianluca C. Biomimetic polyurethanes in nano and regenerative medicine // *J. Mater. Chem. B*. 2014. V. 2. N 32. P. 5128–5144.
<https://doi.org/10.1039/C4TB00525B>
- [3] Akindoyo J. O., Beg M., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R. Polyurethane types, synthesis and applications — a review // *Rsc. Advances*. 2016. V. 6. N 115. P. 114453–114482.
<https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>
- [4] Пат. РФ 2291176 (опубл. 2007). Компаунд и способ его получения.
- [5] Сидоров О. И., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Поисова Т. П., Быкова К. А., Садчиков Н. В. Пластификаторостойкий крепящий состав на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2012. № 9. С. 15–21.
- [6] Елчуева А. Д., Назипов М. М., Табачков А. А., Лиакумович А. Г. Герметики на основе олигодиеуретанэпоксидов // *ЖПХ*. 2003. Т. 76. № 3. С. 502–505 [Elchueva A. D., Nazipov M. M., Tabachkov A. A., Liakumovich A. G. Sealants based on oligodiene urethane epoxides // *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. N 3. P. 487–490.
<https://doi.org/10.1023/A:1025681524423>].
- [7] Hsia H. C., Ma C. C. M., Chen D. S. Adhesion properties and phase separation behavior of glycidyl-terminated polyurethanes // *Macromol. Mater. Eng.* 1994. V. 220. N 1. P. 133–149.
<https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052200112>
- [8] Mathew A., Kurmvanshi S., Mohanty S., Nayak S. K. Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy-and hydroxyl-terminated poly (dimethyl siloxane) for biomedical applications // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. N 5. P. 3119–3130.
<https://doi.org/10.1177/0731684408091703>
- [9] Osman M., Satti S. M., Luqman A., Hasan F., Shah Z., Shah A. A. Degradation of polyester polyurethane by *Aspergillus* sp. strain S45 isolated from soil // *J. Polym. Environ.* 2018. V. 26. N 1. P. 301–310.
<https://doi.org/10.1007/s10924-017-0954-0>
- [10] Тун Т. К., Лямкин Д. И., Шумская А. Н., Васильев Н. С. Роль доменной структуры в формировании термомеханических и усталостных свойств микроячеистых полиуретанов // *Высокомолекуляр. соединения*. 2007. Т. 49А. № 6. С. 1043–1048 [Htun T. K., Lyamkin D. I., Shumskaya A. N., Vasil'ev N. S. The role of domain structure in development of thermomechanical and fatigue properties of microcellular polyurethanes // *Polym. Sci. Ser. A*. 2007. V. 49. N 6. P. 697–701.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X07060107>].
- [11] Пат. РФ 2292358С1 (опубл. 2007). Жидкий отвердитель для полиуретановых систем.
- [12] Guadagno L., Vertuccio L., Sorrentino A., Raimondo M., Naddeo C., Vittoria V., Iannuzzo G., Calvi E., Russo S. Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2009. V. 47. N 10. P. 2419–2430.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.035>
- [13] Tereshatov V., Vnitskikh Z., Slobodinyuk A., Makarova M., Senichev V. New multi-block isophorone diisocyanate-based copolymers with urethane urea hard segments // *J. Elastomer. Plast.* 2016. V. 48. N 4. P. 289–304.
<https://doi.org/10.1177/0095244315576240>
- [14] Стрельников В. Н., Сеничев В. Ю., Слбодинюк А. И., Савчук А. В., Волкова Е. Р., Макарова М. А., Нечаев А. И., Красносельских С. Ф., Ухин К. О. Получение и свойства морозостойких компаундов, отверждающихся при комнатной температуре, на основе олигоэфиртетрауретандиэпоксидов различного химического строения // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 3. С. 426–431 [Strelnikov V. N., Senuchev V. Y., Slobodinyuk A. I., Savchuk A. V., Volkova E. R., Makarova M. A., Nechaev A. I., Krasnoselskich S. F., Ukhin K. O. Preparation and properties of frost-resistant room-temperature-curable compounds based on oligoethertetraurethane diepoxides of various chemical structures // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 463–468.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218030199>].