

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ, СТРУКТУРНЫХ И ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИУРЕТАНА ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ТРИБУТИЛФОСФАТА С ДИХЛОРИДОМ ЦИНКА

© Е. Р. Волкова

Институт технической химии Уральского отделения РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: volkova-elrud@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.
После доработки 17 сентября 2019 г.
Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Исследована возможность использования $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ в качестве катализатора при формировании полиуретана «холодного» отверждения на основе смеси гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианата. Вискозиметрическим методом изучены кинетические закономерности процесса отверждения и определены физико-механические характеристики композиций, синтезированных в присутствии $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии проанализированы особенности влияния скорости отверждения на структуру водородных связей в полимерной матрице и температуру стеклования полиуретана. Анализ полученных результатов показал, что отверждение полиуретана в присутствии $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ характеризуется высокой скоростью, приводит к образованию более сильных межмолекулярных водородных связей, что сопровождается ростом прочностных показателей и температуры стеклования готового материала. Представленный в работе механизм формирования регулярной пространственно-сшитой структуры многокомпонентного полиуретана и выявление взаимосвязи между реокинетическими параметрами процесса холодного отверждения и физико-механическими свойствами материала, синтезированного в присутствии $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$, не имеют аналогов среди известных полиуретановых композитов.

Ключевые слова: полиуретан «холодного» отверждения; реологические свойства; физико-механические характеристики; температура стеклования; структура водородных связей

DOI: 10.1134/S0044461819120120

Формирование высокопрочных быстроотверждающихся полиуретановых композитов, перерабатываемых по энергосберегающей технологии (без нагрева полиуретановой композиции при ее синтезе и отверждении), на основании исследований закономерностей формирования регулярной структуры полимера, установления факторов, влияющих на фи-

зико-механические и реологические свойства материалов, — чрезвычайно перспективная область современного материаловедения. Ранее [1] был предложен и продемонстрирован на конкретных материалах подход к построению высокопрочных конструкционных полиуретанов «холодного» отверждения, основанный на использовании смесей олигоэфирполиолов различ-

ной функциональности в сочетании с каталитически активным гидроксилсодержащим этилендиамином и дополнительным катализатором уретанообразования. В работе [2] установлено, что на формирование регулярной структуры жестких полиуретанов с изоцианатной системой отверждения и их физико-механические характеристики существенное влияние оказывает скорость реакции уретанообразования. Для исключения или сведения к минимуму побочных реакций, приводящих к образованию дефектов в материале, и сохранения расчетного соотношения реакционных групп исходных компонентов полимерной системы отверждение реакционной смеси должно протекать с высокой скоростью.

В случае взаимодействия с изоцианатом смеси гидроксилсодержащих олигомеров с различной реакционной способностью функциональных групп, одновременно выполняющих роль удлинителей цепи и сшивающих агентов, велика вероятность случайного распределения гибких и жестких сегментов как вдоль полимерной цепи, так и во всем макромолекулярном объеме, что приведет к формированию полимера с менее регулярной структурой. В связи с этим катализаторы должны быть подобраны так, чтобы избирательно ускорять скорости промежуточных реакций в процессе уретанообразования, что позволит реализовать идею последовательного самопроизвольного построения регулярной структуры полиуретанового композита. В последние годы активно развивается направление, ориентированное на применение в качестве катализаторов полимеризации комплексных соединений [3–9]. В частности, использование комплексных металлоорганических соединений в составе полиуретановых композиций позволяет получать новые материалы с заданным комплексом свойств [6–9].

Необходимо учитывать, что синтез полиуретанов холодного отверждения, используемых в качестве клеев, герметиков и уплотнителей, может протекать в реальных климатических условиях, не требующих сложного аппаратного оформления. В связи с этим важно исключить такие стадии предварительной подготовки исходных компонентов, как плавление, разогрев или растворение при повышенной температуре. С этой целью нами был синтезирован комплекс трибутилфосфата (ТБФ) с дихлоридом цинка ($ZnCl_2$) $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ и установлено, что он является эффективным катализатором уретанообразования при взаимодействии фенилизоцианата с индивидуальными гидроксилсодержащими олигомерами различной функциональности при комнатной температуре [10].

Следует отметить, что максимальную каталитическую активность $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ проявляет по отношению к четырехфункциональному гидроксилсодержащему этилендиамину, который благодаря наличию в его молекуле третичных атомов азота сам является катализатором уретанообразования [11]. Затем по убыванию константы скорости реакции следует олигодиол с первичными гидроксильными группами и, наконец, олиготриол с вторичными гидроксильными группами.

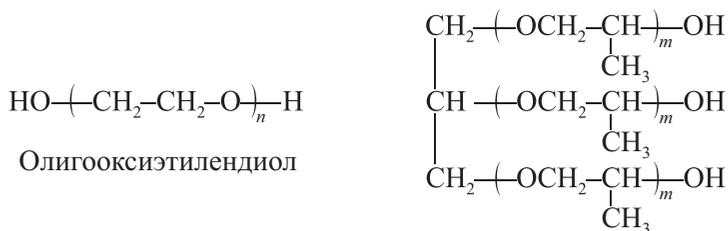
Одним из достоинств комплекса $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ является жидкое агрегатное состояние, что позволило рассмотреть возможность использования его в качестве катализатора при синтезе многокомпонентных полиуретанов холодного отверждения.

На основании исследований кинетики уретанообразования, проведенных на модельных системах [10], синтез многокомпонентного полиуретана на основе смеси простых олигоэфиров с первичными и вторичными гидроксильными группами в сочетании с полиолом N,N,N',N'-тетраakis(-2-гидроксипропил)-этилендиамином, в результате которого формируется регулярная структура полиуретана, теоретически может быть представлен схемой 1. Согласно этой схеме, в первую очередь с NCO-группами полиизоциана (ПИЦ) взаимодействуют OH-группы четырехфункционального олигомера с третичными атомами азота в цепи. Затем образовавшийся первичный продукт присоединения (I), содержащий реакционные NCO-группы, вступает во вторичную реакцию с OH-группами олигодиола, образуя разветвленную структуру (II). Завершающая стадия процесса — сшивание разветвленной полиуретановой системы в результате реакции ее концевых NCO-групп с гидроксильными группами олигоэфирполиола. В результате такого последовательного взаимодействия формируется регулярная структура полиуретана (III), состоящая из жестких блок-узлов разветвления и последовательно присоединенных к ним полиэфирных гибких цепей и сегментов поперечного сшивания. Узлами разветвления являются фрагменты молекул каталитически активного четырехфункционального олигомерного диамина [11, 12].

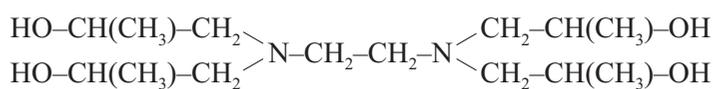
Цель настоящей работы — исследование влияния комплекса $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ на реологические и физико-механические свойства полиуретанового композита холодного отверждения, изучение закономерностей формирования пространственно-сшитой структуры готового материала.

Схема 2

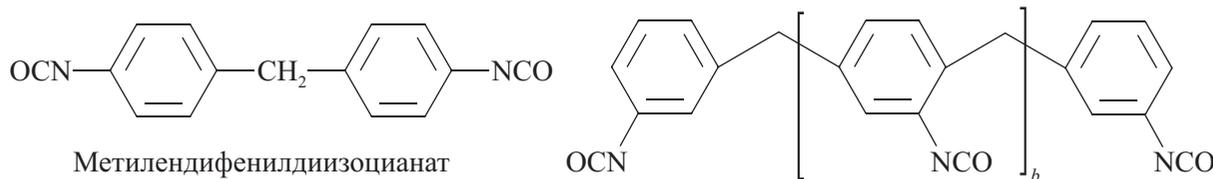
Химические структуры олигооксиэтилендиола, олигооксипропилентриола, оксипропилированного этилендиамина и полиизоцианата



Олигооксипропилентриол



Оксипропилированный этилендиамин



Полиизоцианат

Полимерные композиции синтезировали одностадийно при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в присутствии комплексного катализатора $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$ (КТЦ) и без него в течение 2 мин.

Кинетику отверждения, вязкость η и жизнеспособность полимерной композиции τ^* определяли на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия) с рабочим узлом конус–плита при температуре $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ и скорости сдвига 180 c^{-1} . Константу скорости реакции K_η определяли по углу наклона зависимости $\ln\eta(\tau)$ [2, 13, 14]. За время жизнеспособности принято время достижения динамической вязкости композиции 100 Па·с.

Физико-механические характеристики полимеров (прочность при разрыве σ_r , относительную критическую деформацию ϵ и модуль Юнга E – напряжение при растяжении 1–5%) определяли на универсальной машине Instron 3365 (Великобритания) при температуре $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ и скорости растяжения 0.056 c^{-1} .

Температуру стеклования $T_{ст}$ полиуретанового композита определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 822e (фирмы Mettler Toledo, Швейцария) при скорости нагревания $0.083 \text{ град}\cdot\text{c}^{-1}$ в интервале температур

$-50 \div +250^\circ\text{C}$. Температуру стеклования определяли по кривым ДСК как температуру средней точки между экстраполированным началом и концом стеклования.

Особенности строения физической сетки в полиуретанах контролировали по состоянию водородных связей. Систему водородных связей исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (Амид I), $1690\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$. Спектры записывали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker, Германия), возбуждение линией 785 нм полупроводникового лазера. Полученные спектры приводили к нулевой базовой линии и разделяли сложные контуры полос поглощения на индивидуальные компоненты с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS-6.5.

Для сравнения параллельно все исследования проводили на полиуретановых композициях, синтезированных в присутствии *трис*-ацетилацетоната железа(III) (ААЖ) — традиционного катализатора уретанообразования ($T_{пл} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$) [1, 2] и чистого трибутилфосфата. Для удобства изложения

КТЦ, ААЖ и ТБФ в дальнейшем будут обозначаться термином «модификаторы».

Обсуждение результатов

При разработке полимерных композиций холодного отверждения особое внимание уделяется реологическим исследованиям, так как изменение вязкости реакционной смеси связано со структурными изменениями, происходящими в полимерной системе в процессе ее отверждения [12, 15]. В итоге вязкость и жизнеспособность полимерной композиции не только влияют на характер технологического процесса, но и определяют качество конечного материала.

Процессы химического превращения начинаются сразу после смешения компонентов без индукционного периода (рис. 1), при этом вязкость изменяется по закону, близкому к экспоненциальному, и зависимость динамической вязкости $\eta(\tau)$ может быть удовлетворительно описана уравнением [14, 16–18]

$$\eta = \eta_0 \exp(K_\eta \tau), \quad (1)$$

где η_0 — начальная вязкость, K_η — константа нарастания вязкости, τ — время отверждения.

В координатах $\ln\eta(\tau)$ экспериментальные данные имеют вид преломленной прямой, состоящей из двух линейных участков с различными угловыми коэффициентами, соответствующими константам скорости реакции на начальной и конечной стадиях отвержде-

ния реакционной смеси (см. вставку на рис. 1). Для сравнительной оценки скорости гелеобразования определены константы скорости реакции по начальному $K_{\text{нач}}$ и конечному $K_{\text{кон}}$ участкам кинетической кривой.

Истинное время гелеобразования, когда система теряет текучесть за счет образования трехмерной структуры во всем объеме полимера, при условии $\eta \rightarrow \infty$ рассчитать невозможно [19]. Однако чтобы иметь представление об условном моменте прекращения течения, экспериментально было определено время жизнеспособности композиции τ^* , за которое принято время достижения вязкости 100 Па·с (табл. 1).

Скорость нарастания вязкости реакционной массы, синтезированной в присутствии КТЦ, в ~ 2 раза выше, а время ее жизнеспособности в ~ 2 раза ниже по сравнению с аналогичными характеристиками исходной полиуретановой композиции и в ~ 1.5 раза — композиции, полученной с использованием ААЖ (табл. 1). Если учесть, что каждый линеаризованный участок кинетической кривой $\ln\eta(\tau)$ соответствует различным стадиям структурообразования [14], а заметный рост вязкости связан с формированием макросетки [20], то, согласно данным табл. 1, КТЦ эффективно ускоряет начальную стадию взаимодействия уретанообразующих компонентов, на которой формируется разветвленная структура полимерной сетки. Узлами разветвленной структуры являются жесткие блоки, образующиеся в результате реакции

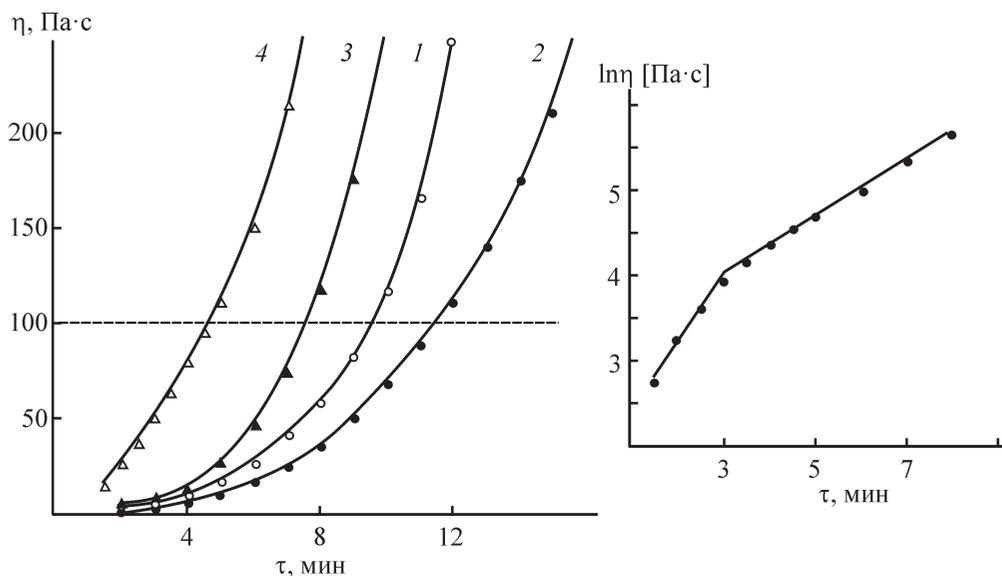


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от времени отверждения полиуретановых композиций, синтезированных без катализатора (1), в присутствии трибутилфосфата (2), *трис*-ацетилацетоната железа(III) (3) и $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ (4) при температуре $25 \pm 0.5^\circ C$.

На вставке показана зависимость $\ln\eta$ от времени отверждения для системы полиуретан- $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$.

Таблица 1

Реокинетические параметры процесса отверждения полиуретановых композиций при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Образец	Константа нарастания вязкости K_η , мин^{-1}		Время жизнеспособности τ^* , мин
	$K_{\text{нач}}$	$K_{\text{кон}}$	
Исходный полиуретан	0.45	0.37	9.5
Полиуретан–КТЦ	0.92	0.32	4.5
Полиуретан–ААЖ	0.65	0.21	7.5
Полиуретан–ТБФ	0.39	0.22	12.0

ПИЦ с гидроксильными группами каталитически активного N,N,N',N'-тетраakis(-2-гидроксипропил)-этилендиамина (схема 1).

Модификатор способен изменять механизм образования сетки, в результате чего изменяется динамика нарастания вязкости [14]. В работах [13, 21–23] увеличение вязкости композиции связывают с возникновением флуктуационной сетки зацеплений, которая обусловлена ростом молекулярной массы и разветвленности макромолекул, что приводит к формированию внутренней пространственной структуры в объеме полимера. Согласно динамике нарастания вязкости композиции полиуретан–КТЦ (рис. 1, кривая 4), КТЦ способствует образованию сильных водородных связей между макромолекулами уже на начальном этапе процесса полимеризации. Таким образом, использование КТЦ при синтезе вышеуказанного полиуретана позволяет сократить время отверждения реакционной смеси и исключить (или минимизировать) влияние побочных реакций на формирование пространственно-сшитой структуры полимера. Резкий рост вязкости и снижение жизнеспособности реакционной смеси свидетельствуют об усилении межмолекулярного взаимодействия и уменьшении сегментальной подвижности макромолекул, вероятно, за счет интенсивного нарастания концентрации жестких уретановых сегментов в формирующейся сетке [20, 24–26].

Вязкость композиции, содержащей в своем составе ТБФ (кривая 2), ниже вязкости не только систем полиуретан–ААЖ и полиуретан–КТЦ (кривые 3 и 4 соответственно), но и исходной, немодифицированной реакционной смеси (кривая 1) на протяжении всего времени испытаний. В полиуретановой композиции на основе многокомпонентной олигомерной смеси с изоцианатной системой отверждения ТБФ ведет себя подобно пластификатору, понижая вязкость и увеличивая живучесть реакционной смеси.

Как видно из данных табл. 1 и рис. 1, процесс структурообразования в полиуретановой композиции одного компонентного состава, но в присутствии различных модификаторов протекает с разными скоростями, что должно сказаться не только на структурных параметрах сетки, но и на всем комплексе свойств жестких полиуретанов холодного отверждения [2, 25].

Температура стеклования $T_{\text{ст}}$ отвержденных полимеров чувствительна к параметрам их микроструктуры и зависит от внутренней молекулярной подвижности [27–29]. На рис. 2 приведены ДСК-термограммы и указаны значения $T_{\text{ст}}$ полиуретановых образцов.

Видно, что присутствие ТБФ в составе композиции приводит к незначительному понижению $T_{\text{ст}}$ готового материала, в то время как $T_{\text{ст}}$ полиуретана, синтезированного в присутствии $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$, в ~ 1.8 раза выше $T_{\text{ст}}$ немодифицированного полимера. Смещение перегиба на ДСК-термограммах и соответственно $T_{\text{ст}}$ в область более высоких температур (с 47 до 84°C) обусловлено потерей подвижности

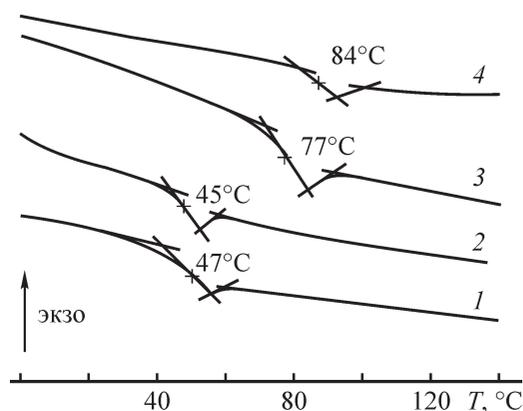


Рис. 2. ДСК-термограммы полиуретановых композитов, синтезированных без катализатора (1), в присутствии трибутилфосфата (2), *трис*-ацетилацетоната железа(III) (3) и $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$ (4).

макромолекулярных цепей за счет повышения их жесткости [30] и может быть связано с формированием «...наиболее совершенной полимерной сетки с максимально достижимой степенью сшивания» [31]. Таким образом, повышение температуры стеклования образца полиуретан–КТЦ свидетельствует об образовании полимера с более регулярной структурой и формировании прочной сетки водородных связей, центрами которой являются жесткие блоки, образованные в результате реакции NCO-групп ПИЦ и OH-групп олигомера [32, 33]. Это подтверждает заключение о том, что на формирование жестких полиуретанов холодного отверждения на основе гидроксилсодержащих олигомеров и изоцианатов существенное влияние оказывает скорость взаимодействия OH-групп олигомера и NCO-групп отвердителя [2].

На рис. 3 показано влияние модификаторов на физико-механические свойства полиуретанового композита. Видно, что полиуретаны, синтезированные в присутствии $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ и ацетилацетоната железа, характеризуются повышенными прочностными показателями по сравнению с исходным полимером и полиуретаном, полученным в присутствии ТБФ. Так, прочность при разрыве и модуль Юнга системы полиуретан–КТЦ больше аналогичных показателей исходного полиуретана в 1.5 и 1.2 раза, а композита полиуретан–ТБФ — в 1.6 и 1.8 раза соответственно.

Как видно, у материала, синтезированного в присутствии КТЦ, наблюдается, во-первых, рост температуры стеклования, которая повышается с ростом содержания жестких блоков в полимере [29] и, во-вторых, улучшение прочностных показателей, что свидетельствует об усилении межмолекулярных вза-



Рис. 3. Физико-механические характеристики полиуретановых композитов, синтезированных без модификатора (1), в присутствии трибутилфосфата (2), *трис*-ацетилацетоната железа(III) (3) и $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ (4).

имодействий за счет образования новых физических связей [20], определяющих структуру пространственной сетки полиуретана.

Особенности строения сеток физических связей полиуретанов, состоящих из жестких и гибких сегментов, контролировали по состоянию водородных связей [34], так как их тип и концентрация оказывают существенное влияние на свойства полиуретанов [20]. Систему водородных связей исследовали методом КР-спектроскопии в области валентных колебаний C=O в уретановой группе (Амид I, $\nu C=O$) по полосе 1690–1760 cm^{-1} (рис. 4), так как в полиуретанах на основе простых полиэфилов основным типом водородных связей являются связи между уретановыми группами [35]. Для каждой отдельной полосы определяли волновое число, полуширину, пиковую и интегральную оптические плотности. Контуры отдельных полос аппроксимировали функциями Гаусса. Для сравнения спектров определяли относительную интенсивность $I_{отн.i} = A_i / \sum A_i$ (где A_i и $\sum A_i$ — интегральная интенсивность i -той полосы и суммарная интенсивность соответственно). Результаты обработки спектров представлены в табл. 2. Интерпретация спектров основана на данных работ [24, 34–37].

Структуру водородных связей анализировали по полосам 1690–1692, 1709–1712, 1728–30 cm^{-1} , относящимся к колебаниям карбониллов уретановых групп, включенных в различные по энергии водородные связи, которые образуют сеть физических поперечных связей между макромолекулами. Известно, что

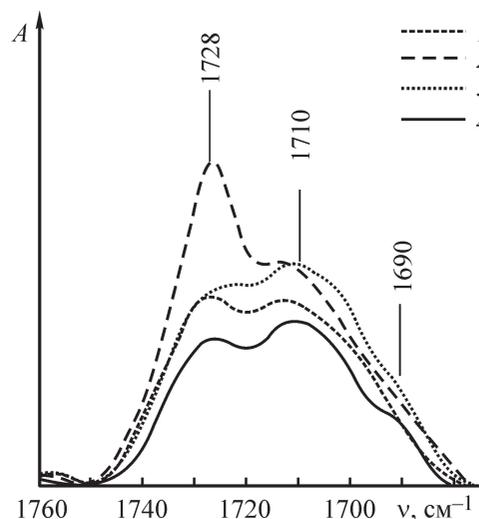


Рис. 4. Фрагменты КР-спектров полиуретановых композитов: исходного (1), синтезированных в присутствии трибутилфосфата (2), *трис*-ацетилацетоната железа(III) (3) и $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ (4) в области валентных колебаний C=O (Амид I).

Таблица 2

Относительные интенсивности полос валентных колебаний в области Амид I

ПУ			ПУ–ТБФ			ПУ–ААЖ			ПУ–КТЦ		
ν , см^{-1}	$I_{\text{отн.и}}$, %	R	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн.и}}$, %	R	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн.и}}$, %	R	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн.и}}$, %	R
1690	0.181	0.88	1690	0.267	0.72	1692	0.071	1.32	1691	0.049	1.82
1711	0.370		1712	0.409		1709	0.498		1709	0.493	
1729	0.418		1728	0.566		1730	0.378		1729	0.271	

дополнительные водородные связи, возникающие между молекулами уретановой основы и приводящие к супрамолекулярному сшиванию, ответственны за значительное улучшение прочностных свойств полиуретанов [24, 38]. Компоненты 1728 и 1710 см^{-1} интерпретируют как свободно-связанные $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$, связанные водородной связью соответственно [36], иначе, карбонильные группы не вовлеченные в водородную связь, имеют пики, наблюдаемые около 1728–1730 см^{-1} , а хорошо организованные карбонильные группы, крепко связанные водородными связями, наблюдаются около 1710–1712 см^{-1} [34, 37, 39]. Полоса 1690–1692 см^{-1} характерна для асимптотических колебаний свободных карбонильных групп [35].

Из рис. 4 и данных табл. 2 видно, что на КР-спектрах наблюдаются изменения не только относительной интенсивности карбонильных пиков 1710 и 1730 см^{-1} , но и соотношения между ними, т. е. образцы полиуретанов, синтезированных в присутствии различных модификаторов и без модификатора, различаются соотношением связанных водородной связью и свободных уретановых групп. В табл. 2 приведены значения показателя $R = I_{1710}/I_{1730}$, характеризующего степень участия карбониллов в водородных связях [2, 35]. По степени возрастания величины показателя R , т. е. степени влияния на структуру, с точки зрения усиления водородных связей между уретановыми группами исследуемые модификаторы располагаются в следующий ряд: ТБФ < ААЖ < КТЦ.

Как показано в [24], ТБФ разрушает водородные связи в жестких блоках уретановых сегментов, в результате чего происходит снижение концентрации водородных связей и как следствие ослабление межмолекулярного взаимодействия, о чем свидетельствует резкий скачок компоненты при 1728 см^{-1} для образца полиуретан–ТБФ (рис. 4, кривая 2). Из данных табл. 2 видно, что показатель R образца полиуретан–ТБФ в ~2.5 раза ниже аналогичного показателя для системы

полиуретан–КТЦ. В то же время, как было отмечено выше, неконтролируемое взаимодействие ПИЦ с водой, присутствующей в олигоэфирах, при замедлении процесса отверждения приводит не только к образованию побочных продуктов реакции (CO_2 и мочевины), но и нарушению заданного соотношения $\text{NCO}:\text{OH}$ [25]. В результате в объеме полимера остаются фрагменты не прореагировавших с ПИЦ олигомеров, которые увеличивают расстояние между жесткими уретановыми сегментами и ослабляют водородные связи. Из данных табл. 2 видно, что $I_{\text{отн}}$ высокочастотной полосы 1728–1730 см^{-1} («свободные» от водородных связей уретановые группы) образца полиуретан–ТБФ в ~2 раза выше аналогичной характеристики образца полиуретан–КТЦ, формирование которого происходит с максимальной скоростью и обладающего высокими прочностными показателями. Закономерно, что $I_{\text{отн}}$ полосы 1690 см^{-1} , характерной для асимметричных колебаний «свободной» карбонильной группы, существенно уменьшается при переходе от менее к более прочным образцам.

Таким образом, $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$, позиционируемый изначально как эффективный катализатор уретанообразования, является модификатором полифункционального действия для полиуретанов на основе смеси гидроксилсодержащих олигомеров с изоцианатной системой отверждения. Полиуретановый композит, полученный в присутствии $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$, характеризуется высокой скоростью отверждения реакционной массы и отличается повышенным содержанием жестких уретановых сегментов, способных к образованию сильных водородных связей и препятствующих продольному перемещению полимерных цепей при механической деформации, в результате чего возрастает прочность материала. Усиление межмолекулярного взаимодействия, как известно, приводит к формированию полиуретанов с более регулярной структурой, чем объясняется повышение в ~1.8 раза температуры стеклования полиуретана, полученного в присутствии

$[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$, по сравнению с исходным, немодифицированным материалом.

Необходимо отметить, что при всем многообразии работ, посвященных синтезу и исследованию свойств полиуретановых систем, автором не обнаружено работ, посвященных комплексному подходу к формированию регулярной структуры полиуретана с целью получения высокопрочных быстроотверждающихся полиуретановых композитов холодного отверждения. В работах [13, 16, 40, 41], посвященных исследованию кинетики уретанообразования и структурообразования в процессе отверждения, детально рассматриваются вопросы, затрагивающие кинетические параметры формирования трехмерной сетки в процессе отверждения. При этом авторы не ставили перед собой цели формирования материала с определенными эксплуатационными характеристиками. В ряде работ по изучению условий синтеза и его влияния на физико-механические, термомеханические и другие свойства отвержденных полиуретанов отмечается, что для достижения максимальных механических характеристик требуется повышение температуры отверждения до 50–120°C [31, 42–44]. Однако, как указывалось ранее, конечная цель проведенных исследований — формирование высокопрочного высоко модульного полиуретана, быстро отверждающегося при комнатной температуре. Важно отметить, что комплексный катализатор $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$, используемый при синтезе, не требует специальной подготовки, т. е. весь процесс получения материала, включая подготовку компонентов реакционной смеси, а также синтез и отверждение полиуретановой композиции, протекает по энергосберегающей технологии.

Выводы

Результаты проведенных исследований убедительно свидетельствуют о перспективности использования комплекса $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ в качестве полифункционального модификатора, который существенно улучшает структуру, реологические и физико-механические свойства полиуретанового композита холодного отверждения. Эксперименты показали, что скорость нарастания вязкости реакционной массы, синтезированной в присутствии $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$, в ~2 раза выше, а время ее жизнеспособности в ~2 раза ниже по сравнению с аналогичными характеристиками исходной реакционной смеси. Методом КР-спектроскопии показано, что ускорение процесса отверждения композиции приводит к росту концентрации «связанных» водородной связью уретановых групп и свидетельствует о фор-

мировании полиуретана с более регулярной структурой. Таким образом, обнаружена взаимосвязь между скоростью нарастания вязкости, микроструктурой и физико-механическими свойствами полиуретановых композитов. Использование $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ при синтезе полиуретана холодного отверждения приводит к увеличению температуры стеклования полимера в ~1.8 раза, росту прочности при разрыве в ~1.5 раза и повышению модуля Юнга в ~1.2 раза по сравнению с исходным, немодифицированным материалом.

Благодарности

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. В. И. Карманову, Т. Е. Ощепковой и С. С. Куличихиной за регистрацию КР-спектров, ДСК-термограмм и проведение физико-механических испытаний соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств государственного бюджета в рамках госзадания Института технической химии УрО РАН (№ г.р. АААА-А18-118022290056-8).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Волкова Елена Рудольфовна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3436-0875>

Список литературы

- [1] Волкова Е. Р., Терешатов В. В., Внутских Ж. А. Формирование конструкционных полиуретановых материалов на основе смесей олигомеров с разной реакционной способностью // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 8. С. 1266–1273 [Volkova E. R., Tereshatov V. V., Vnutskikh Zh. A. Formation of polyurethane structural materials based on mixtures of oligoethers with different reactivities // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 8. P. 1372–1379. <https://doi.org/10.1134/S1070427210080082>].
- [2] Волкова Е. Р., Терешатов В. В., Карманов В. И. Зависимость структуры и свойств полиуретанов низкотемпературного отверждения от концентрации *трис*-ацетилацетоната железа(III), используемого в качестве катализатора уретанообразования //

- ЖПХ. 2011. Т. 84. № 8. С. 1350–1354 [Volkova E. R., Tereshatov V. V., Karmanov V. I. Influence of the concentration of Iron(III) tris(acetylacetonate) used as urethane formation catalyst on the structure and properties of cold-cure polyurethanes // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 8. P. 1414–1417. <https://doi.org/10.1134/S1070427211080209>].
- [3] Kaminsky W. Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization. Berlin: Springer, 1999. P. 105–651.
- [4] Ильичев И. С., Москалев М. В., Корнев А. Н., Сушчев В. В., Матвеева О. А., Гришин Д. Ф. Дибромид N-аллил-бис-(дифенилфосфино)амид никель как катализатор полимеризации метилметакрилата // Высокомолекуляр. соединения. 2011. Т. 53Б. № 3. С. 448–455 [Il'ichev I. S., Moskalev M. V., Matveeva O. A., Grishin D. F., Kornev A. N., Sushchev V. V. N-allyl-bis(diphenylphosphino)amide nickel dibromide as a catalyst of the polymerization of methyl methacrylate // Polym. Sci. Ser. B. 2011. V. 53. N 3–4. P. 101–107. <https://doi.org/10.1134/S1560090411030031>].
- [5] Ришина Л. А., Галашина Н. М., Гагиева С. Ч., Тускаев В. А., Kissin Y. V. Полимеризация олефинов на дихлоридном комплексе титана с диоксалан-дикарбонатным лигандом. Промотирующий эффект LiCl и MgCl₂ // Высокомолекуляр. соединения. 2011. Т. 53Б. № 2. С. 284–294 [Rishina L. A., Galashina N. M., Gagieva S. C., Tuskaev V. A., Kissin Y. V. Polymerization of olefins catalyzed by a dichloride complex of titanium with a dioxolane dicarbonate ligand: The promoting effect of LiCl and MgCl₂ // Polym. Sci. Ser. B. 2011. V. 53. N 1–2. P. 42–51. <https://doi.org/10.1134/S1560090411020072>].
- [6] Kim I., Ahn J.-T., Ha Ch. S., Yang Ch. S., Park I. Polymerization of propylene oxide by using double metal cyanide catalysts and the application to polyurethane elastomer // Polymer. 2003. N 44. P. 3417–3428. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00226-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00226-X)
- [7] Cakic S., Lacnjevac C., Nikolic G., Stamenkovic J., Rajkovic M. B., Gligoric M., Barac M. Spectroscopic characteristics of highly selective manganese catalysis in aqueous polyurethane systems // Sensors. 2006. V. 6. N 11. P. 1708–1720. <https://doi.org/10.3390/s6111708>
- [8] Bantu B., Pawar G. M., Wurst K., Decker Ul., Schmidt A. M., Buchmeiser M. R. CO₂ and SnII adducts of N-heterocyclic carbenes as delayed-action catalysts for polyurethane synthesis // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 15. N 13. P. 3103–3109. <https://doi.org/10.1002/chem.200802670>
- [9] Lima V., Pelissoli N., Dullius J., Ligabue R., Einloft S. Kinetic study of polyurethane synthesis using different catalytic systems of Fe, Cu, Sn, and Cr // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. N 3. P. 1797–1802. <https://doi.org/10.1002/app.31298>
- [10] Волкова Е. Р., Карманов В. И., Терешатов В. В. Спектроскопические и реокинетические свойства комплекса [(C₄H₉O)₃P=O]₂ZnCl₂ // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80. № 4. С. 519–523 [Volkova E. R., Karmanov V. I., Tereshatov V. V. Spectroscopic and rheokinetic properties of [(C₄H₉O)₃P=O]₂ZnCl₂ // J. Appl. Spectroscopy. 2013. V. 80. N 4. P. 505–509. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9796-2>].
- [11] Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов / Пер. с англ. под ред. С. Г. Энтелиса. М.: Химия, 1968. С. 327–347 [Saunders J. H., Frisch K. C. Polyurethanes: chemistry and technology. Part I. Chemistry. New York: John Wiley & Sons, Intersci. Publ., 1962].
- [12] Иржак В. И. Архитектура полимеров. М.: Наука, 2012. С. 300–340.
- [13] Новаков И. А., Чалых А. Е., Нистратов А. В., Резникова О. А., Матвеев В. В., Будылин Н. Ю., Пыльнов Д. В. Исследование структуры и процесса отверждения тиоуретановых эластомеров на основе олигомерных композиций // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54Б. № 4. С. 641–648 [Novakov I. A., Chalykh A. E., Nistratov A. V., Reznikova O. A., Matveev V. V., Budylin N. Y., Pyl'nov D. V. Study of the structure and curing of thiourethane elastomers based on oligomer compositions // Polym. Sci. Ser. B. 2012. V. 54. N 3–4. P. 240–246. <https://doi.org/10.1134/S1560090412040045>].
- [14] Онучин Д. В., Бригаднов К. А., Горбунова И. Ю., Сиротин И. С., Биличенко Ю. В., Филатов С. Н., Кербер М. Л., Кравченко Т. П., Киреев В. В. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпоксифосфазенами // Высокомолекуляр. соединения. 2015. Т. 57Б. № 5. С. 322–327. <https://doi.org/10.7868/S2308113915050101> [Onuchin D. V., Brigadnov K. A., Gorbunova I. Y., Sirotnin I. S., Bilichenko Yu. V., Filatov S. N., Kerber M. L., Kravchenko T. P., Kireev V. V. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes // Polym. Sci. Ser. B. 2015. V. 57. N 5. P. 402–407. <https://doi.org/10.1134/S1560090415050103>].
- [15] Иржак В. И., Межиковский С. М. Химическая физика отверждения олигомеров: монография. М.: Юрайт, 2019. С. 133–178.
- [16] Новаков И. А., Пыльнов Д. В., Ваниев М. А., Медведев В. П., Нистратов А. В., Петросян Э. В., Корчагина Е. А. Особенности отверждения олигодиуретанового изоцианатного форполимера глицерином в присутствии оловоорганического катализатора при двукратном избытке изоцианатных групп // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 7. С. 1122–1130 [Novakov I. A., Pyl'Nov D. V., Vaniev M. A., Medvedev V. P., Petrosyan E. V., Korchagina E. A., Nistratov A. V. Specific features of curing of

- oligodieneurethane isocyanate prepolymer with glycerol in the presence of an organotin catalyst at twofold excess of isocyanate groups // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 7. P. 1056–1063. <https://doi.org/10.1134/S1070427213070185>.
- [17] Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. С. 136–152.
- [18] Аринина М. П., Костенко В. А., Горбунова И. Ю., Ильин С. О., Малкин А. Я. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфонов. Реология и калориметрия // *Высокомолекуляр. соединения.* 2018. Т. 60А. № 5. С. 418–425. <https://doi.org/10.1134/S2308112018050012> [Arinina M. P., Il'in S. O., Malkin A. Y., Kostenko V. A., Gorbunova I. Y. Kinetics of curing of epoxy oligomer by diaminodiphenyl sulfone: rheology and calorimetry // *Polym. Sci. Ser. A.* 2018. V. 60. N 5. P. 683–690. <https://doi.org/10.1134/S0965545X18050012>].
- [19] Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Kerber M. L., Gorbunova I. Yu., Murachova E. A. Rheokinetics of curing of epoxy resins near the glass transition // *Polym. Eng. Sci.* 1997. V. 37. N 8. P. 1322–1330. <https://doi.org/10.1002/pen.11778>
- [20] Любартович С. А., Морозов Ю. Л., Третьяков О. Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. С. 9–45.
- [21] Жен П.-Ж. Де. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. И. М. Лифшица. М.: Мир, 1982. С. 247–273 [Pierre-Gilles de Gennes. Scaling concepts in polymer physics. London: Cornell University Press, 1979].
- [22] Andreev M., Khaliullin R. N., Steenbakkens R. J. F., Schieber J. D. Approximations of the discrete slip-link model and their effect on nonlinear rheology predictions // *J. Rheol.* 2013. V. 57. N 2. P. 535–557. <https://doi.org/10.1122/1.4788909>
- [23] Mead D. W., Banerjee N., Park J. A constitutive model for entangled polymers incorporating binary entanglement pair dynamics and a configuration dependent friction coefficient // *J. Rheol.* 2015. V. 59. N 2. P. 335–363. <https://doi.org/10.1122/1.4905921>
- [24] Romanova V., Begichev V., Karmanov V., Kondyurin A., Maitz M. F. Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectra of cross-linked polyurethaneurea films synthesized from solutions // *J. Raman Spectroscopy.* 2002. V. 33. N 10. P. 769–777. <https://doi.org/10.1002/jrs.914>
- [25] Волкова Е. Р., Стрельников В. Н., Борисова И. А., Слободинюк А. И., Савчук А. В. Влияние соотношения изоцианатной составляющей отвердителя и гидроксидов олигомерной основы на структуру и свойства жестких полиуретанов // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2017. № 10. С. 31–37 [Volkova E. R., Strel'nikov V. N., Borisova I. A., Slobodinyuk A. I., Savchuk A. V. The effect of the isocyanate–hydroxyl ratio on the structure and properties of hard polyurethanes // *Polym. Sci. Ser. D.* 2018. V. 11. N 3. P. 292–296. <https://doi.org/10.1134/S1995421218030231>].
- [26] Wang Z., Zhang T., Zhang Z., Ge Z., Luo Y. Effect of hard-segment content on rheological properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers // *Polym. Bull.* 2016. V. 73. N 11. P. 3095–3104. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1643-1>
- [27] Тагер А. А. Физико-химия полимеров / Под ред. А. А. Аскадского. М.: Науч. мир, 2007. С. 149–173.
- [28] Bukhina M. F., Kurlyand S. K. Low-Temperature Behaviour of Elastomers. Leiden; Boston: VSP (Brill), 2007. P. 125–137.
- [29] Бернштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 21–72.
- [30] Керча Ю. Ю., Онищенко З. В., Кутянина В. С., Шелковникова А. А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наук. думка, 1989. С. 136–208.
- [31] Афанасьев Е. С., Петунова М. Д., Голенева Л. М., Аскадский А. А., Климова Т. П., Бабушкина Т. А. Влияние условий образования сетчатого полиуретана на степень сшивания и механические свойства // *Высокомолекуляр. соединения.* 2010. Т. 52А. № 12. С. 2131–2139 [Afanas'ev E. S., Petunova M. D., Goleneva L. M., Askadskii A. A., Klimova T. P., Babushkina T. A. The effect of the conditions of formation of crosslinked polyurethane on the degree of crosslinking and mechanical characteristics // *Polym. Sci. Ser. A.* 2010. V. 52. N 12. P. 1318–1326. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10120102>].
- [32] Prisacariu C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. Wein: Springer, 2011. P. 61–203.
- [33] Gooch Jan W. Encyclopedic Dictionary of Polymers. New York: Springer-Verlag, 2011. P. 574–575.
- [34] Zharkov V. V., Strikovskiy A. G., Verteletskaya T. E. Amide I absorption band: description of the urethane group association scheme in polyether urethane elastomers // *Polymer.* 1993. V. 34. N 5. P. 938–941. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90211-R](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90211-R)
- [35] Ватулёв В. Н., Лантуй С. В., Керча Ю. Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1987. С. 21–38.
- [36] Nagle D. J., Celina M., Rintoul L., Fredericks P. M. Infrared microspectroscopic study of the thermo-oxidative degradation of hydroxy-terminated polybutadiene/isophorone diisocyanate polyurethane rubber // *Polym. Degrad. and Stab.* 2007. V. 92. N 8. P. 1446–1454. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.010>
- [37] Rashmi B. J., Rusu D., Prashantha K., Lacrampe M.-F., Krawczak P. Development of bio-based thermoplastic

- polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding // *eXPRESS Polym. Lett.* 2013. V. 7. N 10. P. 852–862.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.82>
- [38] *Malkappa K., Jana T.* Simultaneous improvement of tensile strength and elongation: an unprecedented observation in the case of hydroxyl terminated polybutadiene polyurethanes // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 36. P. 12887–12896.
<https://doi.org/10.1021/ie401923e>
- [39] *Auten K. L., Petrovic Z. S.* Synthesis, structural characterization, and properties of polyurethane elastomers containing various degrees of unsaturation in the chain extenders // *J. Polym. Sci: Part B. Polym. Phys.* 2002. V. 40. N 13 P. 1316–1333.
<https://doi.org/10.1002/polb.10196>
- [40] *Давлетбаева И. М., Зарипов И. И., Давлетбаев Р. С., Балабанова Ф. Б.* Полиуретаны на основе макроинициаторов анионной природы, ароматических изоцианатов и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 4. С. 475–481 [*Davletbaeva I. M., Zaripov I. I., Davletbaev R. S., Balabanova F. B.* Polyurethanes based on anionic macroinitiators, aromatic isocyanates, and 4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 4. P. 468–473.
<https://doi.org/10.1134/S10704272140400120>].
- [41] *Голенева Л. М., Аскадский А. А.* Одностадийный синтез сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров // *Высокомолекуляр. соединения.* 2009. Т. 51С. № 7. С. 1278–1287 [*Goleneva L. M., Askadskii A. A.* OneStage synthesis of network poly(urethane–isocyanurate) polymers // *Polym. Sci. Ser. C.* 2009. V. 51. N 1. P. 26–34.
<https://doi.org/10.1134/S1811238209010068>].
- [42] *Chen S., Wang Q., Wang T.* Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index // *J. Polym. Res.* 2012. V. 19. N 11. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1007/s10965-012-9994-2>
- [43] *Saralegi A., Rueda L., Fernández-d'Arlas B., Mondragon I., Eceiza A., Corcuera M. A.* Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties // *Polym. Int.* 2013. V. 62. N 1. P. 106–115.
<https://doi.org/10.1002/pi.4330>
- [44] *Dutta S., Karak N.* Effect of the NCO/OH ratio on the properties of Mesua Ferrea L. seed oil-modified polyurethane resins // *Polym. Int.* 2006. V. 55. N 1. P. 49–56. <https://doi.org/10.1002/pi.1914>
-