

Н. П. Николаева, М. В. Кузьмин, Н. И. Кольцов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПСЕВДОФОРПОЛИМЕРНЫМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: изоцианатсодержащие форполимеры, гидроксилсодержащие олигомеры, эпоксиуретаны, псевдофорполимерный метод.

Синтезированы форполимеры с изоцианатными группами и гидроксилсодержащие олигомеры на основе эпоксидиановой смолы, простых и сложных полиэфиров. На основе форполимеров и олигомеров псевдофорполимерным методом получены эпоксиуретаны, для которых исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства.

Keywords: isocyanate prepolymers, hydroxyl oligomers, epoksiurethans, psevdoforpolimerie method.

Prepolymers with isocyanate groups and hydroxyl oligomers based epoksidian resin, simple and completely polyesters were synthesized. On the base prepolymers and oligomers epoksiurethans by psevdoforpolimerie method were obtained. Physico-mechanical and performance properties of epoksiurethanes were investigated.

Введение

В настоящее время в промышленности при создании высокоэффективных универсальных клеев, покрытий стойких к агрессивным средам, заливочных составов, пропиточных и электроизоляционных материалов широко используются эпоксиуретаны (ЭУ) [1-4]. Взаимная модификация эпоксидных и уретановых составов позволяет целенаправленно улучшать физико-механические и эксплуатационные свойства ЭУ. Наличие в полимерной матрице уретановых групп способствует повышению упруго-деформационных свойств, эластичности и атмосферостойкости полимеров. С другой стороны, сочетание с эпоксидами придает полиуретанам улучшенную антикоррозионную и химическую стойкость в агрессивных средах, повышает их теплостойкость.

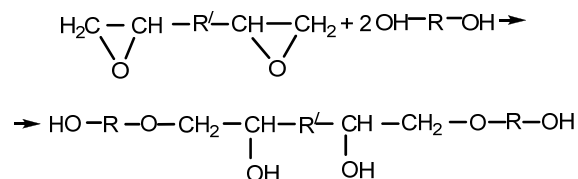
ЭУ можно получать одностадийным методом, путем отверждения гидроксид- и эпоксисодержащих олигомеров изоцианат- или аминоксодержащими соединениями [5-8]. Другой метод получения ЭУ заключается в отверждении олигомеров предварительно синтезированными изоцианатсодержащими форполимерами (ФП). Полученные этими методами ЭУ характеризуются недостаточно высокими технологическими и физико-механическими свойствами. ЭУ, как и полиуретаны, также можно получать псевдофорполимерным методом [9, 10]. При использовании этого метода происходит более полное взаимодействие NCO-групп с OH-группами, уменьшается вероятность протекания побочных реакций, повышается технологичность процесса образования ЭУ, что приводит к улучшению их физико-механических свойств.

Экспериментальная часть

Для получения ЭУ в работе использовался псевдофорполимерный метод. Он заключается в том, что гидроксилсодержащий полиэфир (ПЭ) разделяют на две части, совмещением одной из которых с диизоцианатом получают изоцианатсодержащий ФП. Другую часть ПЭ

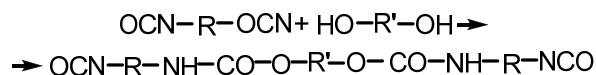
смешивают с эпоксидной смолой с получением гидроксилсодержащего олигомера. Отверждая олигомер изоцианатсодержащим ФП, получают ЭУ. Исходными веществами служили простые ПЭ: Лапрол 402 (Л402) (1,5-1,7% OH-групп), Voranol P400 (VP400) (4,1-4,4% OH-групп); сложные ПЭ: ПДА-800 (2,0-4,0% OH-групп) и П9-14 (2,9-3,1% OH-групп); эпоксидиановая смола ЭД-20 (19,9-22,0% эпоксидных групп, 1,6-1,7% OH-групп); полиизоцианат (ПИЦ) (30-33% NCO-групп).

На первом этапе синтезировали гидроксилсодержащие олигомеры путем взаимодействия ЭД-20 с ПЭ. Синтез вели при остаточном давлении 3-5 мм.рт.ст. в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, при температуре 160-180°C в течение 1,5-2 час. Из снятых ИК-спектров следует, что в полученных олигомерах полностью исчезают полосы поглощения эпоксидных групп в области 917 см⁻¹ за счет раскрытия эпоксидных групп ЭД-20 гидроксильными группами ПЭ:



В зависимости от массового соотношения ЭД-20:ПЭ на основе каждого ПЭ были получены по четыре олигомера (всего 16): О1 (20:80); О2 (30:70); О3 (40:60); О4 (50:50). Установлено, что жизнеспособность полученных олигомеров составляет не менее 12 месяцев.

На втором этапе путем взаимодействия ПИЦ с ПЭ синтезировали изоцианатсодержащие ФП:



Синтезы ФП вели при остаточном давлении 3-5 мм.рт.ст. в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, при температуре 60°C в

течение 15-30 мин. В зависимости от массового соотношения ПИЦ:ПЭ получено 16 форполимеров (по одному ФП на каждый ПЭ): ФП1 (1:16); ФП2 (1:18); ФП3 (1:20); ФП4 (1:22). Установлено, что чем больше содержание ПИЦ в ФП, тем меньше вязкость и выше жизнеспособность ФП. Причем, при переходе от простых к сложным ПЭ наблюдается увеличение вязкости ФП. Жизнеспособность ФП составляет от 6 до 12 месяцев.

На третьем этапе получали ЭУ путем взаимодействия гидроксилсодержащих олигомеров с ФП, полученными взаимодействием ПИЦ с соответствующими олигомерами ПЭ. Процесс вели при молярных соотношениях $\text{ОН:NCO}=1:0,9\div 1:1,2$, температуре 20°C в течение 4-8 час. Одновременно при той же температуре получали ЭУ одностадийным методом путем отверждения гидроксилсодержащих олигомеров ПИЦ в течение 6-24 час.

Для ЭУ изучались физико-механические свойства: прочность при равномерном растяжении (σ_p), относительное удлинение ($\epsilon_{\text{отн.}}$), твердость по Шору А (Н). Установлено, что максимальными прочностными характеристиками обладают ЭУ на основе форполимеров ФП3 и олигомеров О1 при эквимолярном соотношении реагирующих групп $\text{ОН:NCO}=1:1$. Увеличение содержания ЭД-20 в олигомерах и ПИЦ в ФП приводит к порообразованию и поверхностной липкости ЭУ. При уменьшении содержания ЭД-20 и ПИЦ наблюдается уменьшение значений σ_p и Н ЭУ. Это, вероятно, объясняется непрореагировавшими функциональными группами (ОН-групп с эпоксидными и NCO-группами), что негативно сказывается на свойствах ЭУ. Результаты исследования свойств ЭУ, полученных псевдофорполимерным методом при температуре 20°C на основе олигомеров О1 и форполимеров ФП3, а также одностадийным методом на основе олигомеров О1 и ПИЦ, взятых при эквимолярном соотношении функциональных групп $\text{ОН:NCO}=1:1$, приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства ЭУ на основе олигомеров О1, форполимеров ФП3 и ПИЦ

ПЭ	σ_p , МПа		$\epsilon_{\text{отн.}}$, %		Н, у.е.	
	ФП 3	ПИЦ	ФП3	ПИЦ	ФП3	ПИЦ
VP400	38-40	24-28	60-110	58-60	94-98	95-99
Л 402	35-38	26-27	140-150	90-100	90-93	95-96
П-9-14	29-33	21-23	160-180	110-130	87-91	90-92
ПДА-800	27-30	15-17	180-210	140-160	90-92	90-95

Из данных табл. 1 следует, что ЭУ, полученные псевдофорполимерным методом, превосходят по физико-механическим показателям ЭУ, полученным одностадийным методом. Улучшение свойств ЭУ при переходе от одностадийного к псевдофорполимерному методу объясняется повышением технологичности процесса за счет выравнивания вязкости реагирующих компонентов (ФП и олигомеров). Более эластичными являются ЭУ на основе сложных ПЭ. Основной причиной этому является то, что сложные, в отличие от простых эфирных групп, способны образовывать межмолекулярные ассоциаты, что приводит к образованию наряду с химической, физической сетки в ЭУ. Наличие сопряженных химических и физических связей в ЭУ способствует улучшению их эластичности, а также других физико-механических свойств.

Для полученных ЭУ изучалась химическая стойкость (степень набухания, ΔG) к действию различных растворителей. Результаты исследования приведены в табл. 2. Как видно, ЭУ, полученные псевдофорполимерным методом, характеризуются большей стойкостью к действию воды, щелочей, кислот и органических растворителей, по сравнению с ЭУ, полученными одностадийным методом. Причем, ЭУ на основе сложных ПЭ характеризуются меньшим набуханием в этих растворителях.

Таблица 2 – Степень набухания эпоксиуретанов на основе олигомеров О1, форполимеров ФП3 в зависимости от природы полиэфиров

Среда	ΔG , %				
	VP400	Л 402	П-9-14	ПДА-800	ПИЦ
Вода	0	0	0,8	0	5,2
HCl (10%)	5,3	7,7	7,7	3,3	5,0
KOH (10%)	0	5,2	0	0,9	3,3
Толуол	12,9	12,0	12,0	0,9	21,2
Этанол	12,6	13,9	11,3	1,4	20,0

Таким образом, псевдофорполимерным методом получены ЭУ, характеризующиеся высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к агрессивным средам. Разработанная технология получения ЭУ и исследованные составы могут быть использованы в качестве клеев, пропиточных составов и покрытий в электротехнической и других отраслях промышленности.

Литература

- [1] В.Ф. Строганов, И.В. Строганов, О.В. Стоянов, Вестник Казанского технологического университета, 8, 58-65 (2010).
- [2] T. I. Kadurina, V. A. Prokopenko, S. I. Omelchenko, Polymer, 33, 18, 3858-3864 (1992).

- [3] *К.В. Запунная, Ю.С. Липатов, Т.Т. Тодосийчук, Л.Н. Яценко, Г.Н. Кривченко, А.Н. Горбатенко*, Пласт. мас., 9, 16-19 (2006).
- [4] *В.Н. Николаев*. Модификация литьевых полиуретанов. ПРОГРЕСС-ТРАДИЦИЯ, Москва, 2003. 284 с.
- [5] *Д.Е. Жарин*. Пласт. мас., 7, 22-23 (2002).
- [6] *А.М. Тартаковская, Л.И. Еселева*, ЛКМ и их применение, 6, 23-25 (1988).
- [7] *А.Н. Бобрышев, А.В. Лахно, В.Н. Кувишинов, А.А. Бобрышов, Р.Н. Москвин*, Полиуретановые технологии, 5, 32 -36 (2007).
- [8] *Т.И. Кадурина, Л.И. Лаевская*, Вопросы химии и химической технологии, 1, 103-107 (2004).
- [9] *В.А. Игнатьев, Н.И. Кольцов*, Вестник Чувашского университета, 1-2, 168-172 (1999).
- [10] *В.А. Игнатьев, А.Ю. Сапожникова, Н.И. Кольцов*, Вестник Чувашского университета, 3-4, 73-74 (2000).

© **Н. П. Николаева** – асп. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, nikpara@mail.ru; **М. В. Кузьмин** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, bear@yandex.ru; **Н. И. Кольцов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, koltsovni@mail.ru.