

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 аминосодержащими 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 олигомерам ПЭ. Процесс вели при мольных 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_r), 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_r 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.

ФП3		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 ФПЗ в зависимости от природы полиэфиров

Среды	О1	ФПЗ	Среды	О1	ФПЗ
Вода	0	0	0,8	0	5,2
НСI (10%)	5,3	7,7	7,7	3,3	5,0
КОН (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.