

# Структура и свойства высокопрочных быстроотверждающихся полиуретанов низкотемпературного отверждения

Е. Р. Волкова, В. В. Терешатов, И. Л. Тутубалина

---

Исследованы реологические и физико-механические свойства полиуретанов на основе смесей олигомеров с разной реакционной способностью, отвержденных полиизоцианатом при комнатной температуре. Показано влияние состава и структуры полиуретановых композитов на их эксплуатационные и технологические свойства.

**Ключевые слова:** полиуретаны, структура, свойства.

---

Rheological and physic-mechanical properties of polyurethanes based on oligomer mixtures with differing reactivity and hardened by polyisocyanate at room temperature have been studied. Influence of composition and structure of polyurethane composites on technological and performance attributes thereof has been demonstrated.

**Key words:** polyurethanes, structure, properties.

---

## Введение

К полиуретанам относят широкий спектр полимеров различного строения, содержащих уретановую группу  $-\text{NHCOO}-$ . Полиуретаны характеризуются уникальным комплексом эксплуатационных свойств, по некоторым параметрам превосходящим другие типы полимеров. Отличительная особенность полиуретанов — высокие механические характеристики — теплостойкость, хорошая адгезия к различным материалам, устойчивость к воздействию агрессивных сред [1–3]. При формировании нового класса высокопрочных полиуретановых конструкционных материалов с использованием энергосберегающих технологий принципиальное значение имеет выбор исходных компонентов. Эффективным методом регулирования структуры и свойств отвержденных композитов является использование в качестве полимерной основы смеси олигомеров с разной реакционной способностью [4] в сочетании с оригинальной каталитической системой, на основе четырехфункционального этилендиамина и железосодержащего катализатора [5].

Одним из приоритетных инновационных научных направлений сегодня является развитие энергосберегающих технологий. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования по разработке быстроотверждающихся жестких полимерных материалов низкотемпературного отверждения. Жесткие полиуретаны нетоксичны и безопасны, отличаются высокой долговечностью, рабочей температурой эксплуатации до  $150^\circ\text{C}$ , при кратковременных воздействиях — до  $200^\circ\text{C}$  (температура начала интенсивного разложения  $\sim 300^\circ\text{C}$ ), высокой температурой стеклования (до  $100^\circ\text{C}$ ), высокой механической прочностью (до 100 МПа). Полиуретановые композиции, предназначенные для изготовления монолитных изделий, могут быть использованы для изготовления жестких пенополиуретанов, используемых в качестве высокоэффективных тепло- и звукоизоляционных покрытий, и клеевых композиций при производстве элементов сборных строительных конструкций.

Особое внимание уделяется закономерностям процесса низкотемпературного отверждения жестких полиуретанов, формирования их структуры с целью обеспечения уровня прочности полиуретановых

композитов не ниже 25% от максимальной уже через 20 мин после смешения компонентов при комнатной температуре. Это позволит получать высокопрочные конструкционные материалы по энергосберегающей технологии (без подвода тепла) на поточных линиях.

Цель данной работы — исследование возможности в пределах одного типа полиуретана получать композиции с различными эксплуатационными и технологическими свойствами, посредством варьирования их структуры и соотношения исходных компонентов.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования рассмотрены полиуретановые композиции на основе трехкомпонентной смеси олигомеров различной функциональности: олигооксиэтилендиола – Лапрол 402–2–100,  $M = 400, f = 2$ ; олигооксипропилентриола – Лапрол 373,  $M = 370, f = 3$ ; и N,N,N',N'-тетраakis-(2-гидроксипропил)-этилендиамина – Лапрамол 294,  $M = 290, f = 4$ , который благодаря наличию в его молекуле третичных атомов азота является катализатором реакции уретанообразования.

В качестве дополнительного катализатора уретанообразования применяли трис-ацетилацетонат железа (III) (0,05 масс. %) [6], а отвердителя — смесь полифениленполиметиленизоцианатов (ПИЦ) с  $M = 270, f = 2$ ; содержанием изоцианатных групп 30,8 масс. %.

Состав и соотношение компонентов полимерной основы исследуемых ПУ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и соотношение компонентов олигомерной основы

Наименование образца	Соотношение компонентов, моль		
	Лапрамол 294	Лапрол 373	Лапрол 402
ПУ-1	0,2	—	0,8
ПУ-2	0,2	0,1	0,7
ПУ-3	0,2	0,2	0,6
ПУ-4	0,2	0,3	0,5
ПУ-5	0,2	0,4	0,4
ПУ-6	0,2	0,6	0,2
ПУ-7	0,2	0,8	—

Полиолы предварительно сушили при температуре  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 3 – 5 кПа до содержания влаги не более 0,03 масс. %. Композиции синтезировали при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из эквимольного соотношения NCO- и OH-групп.

Физико-механические характеристики полиуретанов (прочность при растяжении  $\sigma_p$ , относительную критическую деформацию  $\varepsilon$  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  $v = 0,056 \text{ с}^{-1}$ . Вязкость  $\eta$  и жизнеспособность реакционной смеси  $t^*$  определяли на ротационном вискозиметре Reotest 2.1 (Германия) при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и скорости сдвига  $180 \text{ с}^{-1}$ . Температуру стеклования  $T_g$  полиуретанового композита определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе фирмы Mettler – Toledo (Швейцария) при скорости нагревания 0,083 град./с, в диапазоне температур  $-50 - + 250^\circ\text{C}$ .  $T_g$  определяли по кривым ДСК как температуру средней точки между экстраполированным началом и концом стеклования. Кинетику набухания образцов эластомеров определяли гравиметрическим методом [7]. Он заключается в том, что образцы полимера помещали в воду и периодически взвешивали. Равновесную степень набухания вычисляли по уравнению  $G = (m - m_0)/m_0$ , где  $m_0$  и  $m$  — масса полимера до и после набухания, соответственно.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены расчетные значения содержания жестких уретановых фрагментов  $S_{ур}$ , плотность химической сетки  $N_x$  [8] и свойства полиуретановых материалов на основе смесей полифункциональных олигоэфиров, отвержденных ПИЦ при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Известно, что при взаимодействии реакционно-способных групп олигомеров с молекулами ПИЦ происходит образование частиц микрогеля (зёрен), которые являются зародышами пространственной сетки [9]. Одновременно в межзерновом пространстве образуется рыхлая сетка, состоящая из непрореагированных изоцианата и остатков диола. На завершающей стадии полимеризации образуется непрерывная фаза, состоящая из сросшихся зёрен густосшитой сетки, в которой диспергированы микрообласти “межзернового пространства” [4]. Таким образом, чем больше зёрен образуется на начальной стадии отверждения и меньше “межзерновое пространство”, тем однороднее должна быть структура конечного материала. Из табл. 2 видно, чем больше содержание трехфункционального олигоэфира Лапрола 373 в олигомерной основе, тем больше концентрация уретановых групп  $S_{ур}$ , выше плотность химической сетки  $N_x$ , следовательно, больше образуется зёрен, состоящих из густосшитого полимера, которые, взаимодействуя между собой, образуют монолитную сетку.

Параметры структуры и свойства полиуретановых композиций

Образец	$N_x$ , кмоль·м <sup>-3</sup>	$C_{ур}$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа	$T_{ст}$ , °С	$G$ , %
ПУ-1	–	46,2	28,3	84,2	490,4	37,4	13,9
ПУ-2	0,25	47,3	40,8	45,8	498,3	54,7	7,2
ПУ-3	0,44	48,5	48,4	35	509,1	62,6	5,9
ПУ-4	0,67	49,7	63,4	21,7	686	68,5	5,0
ПУ-5	0,89	50,8	76,1	18,3	731	75,2	4,1
ПУ-6	1,10	51,0	80,8	16	816,7	83,8	2,8
ПУ-7	1,68	55,0	83,3	10,8	1104,0	97,5	0,6

На рис. 1 показана микроструктура поверхности образцов ПУ-1, ПУ-3, ПУ-5 и ПУ-6, полученных на основе ПИЦ и олигомерной смеси при температуре отверждения  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Образец ПУ-1 (рис. 1а), синтезированный на основе двухфункционального Лапрола 402 в присутствии каталитически активного Лапрамола 294, характеризуется слаборазветвленной структурой. Основу свободного объема полимера составляют разветвленные молекулы четырехфункционального Лапрамола 294, прореагировавшего с ПИЦ, и присоединенные к образовавшимся актив-

ным центрам молекулы линейного олигомерного диола. Поперечного сшивания и образования сетчатой структуры в отсутствие трехфункционального полиола не произошло. Молекулы такого полимера подвижны, а материал характеризуется относительно невысокой прочностью, модулем упругости Юнга, низкой температурой стеклования и высоким водопоглощением. На рис. 1б показана микроструктура композита ПУ-3, синтезированного на основе трехкомпонентной олигомерной смеси. Здесь отчетливо видны разрозненные микрогелики

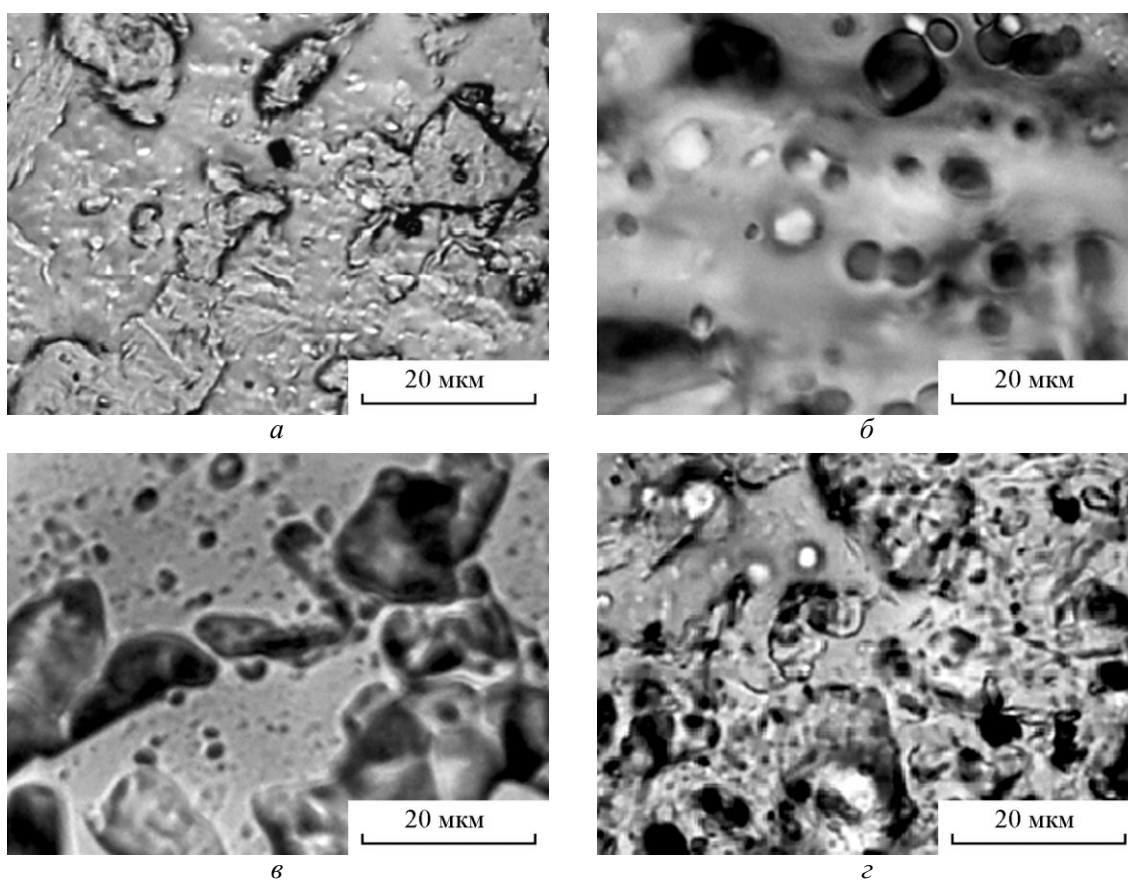


Рис. 1. Микроструктура поверхности образцов ПУ-1 (а), ПУ-3 (б), ПУ-5 (в) и ПУ-6 (г), полученных одностадийно на основе олигомерной смеси и ПИЦ при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

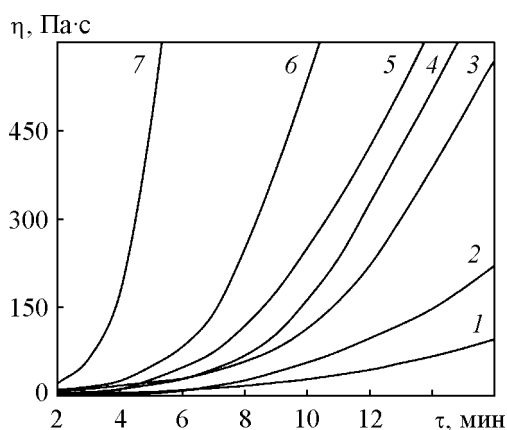


Рис. 2. Кинетика нарастания вязкости полиуретановых композиций ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3), ПУ-4 (4), ПУ-5 (5), ПУ-6 (6) и ПУ-7 (7) на основе олигомерной смеси “Лапрол 402 : Лапрол 373 : Лапрамол 294” и ПИЦ в присутствии трис-ацетил-ацетоната железа (III) при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

разных размеров. Они хаотично распределены в объеме “рыхлой сетки”, но их количество еще недостаточно для образования агломератов. Однако прочность и  $T_{\text{ст}}$  такого материала существенно превышает аналогичные характеристики образца ПУ-1. С ростом содержания трехфункционального поперечного сшивателя Лапрола 373 (обр. ПУ-5), растет и общее число глобул, усиливается не только химическое, но и физическое взаимодействие их друг с другом за счет уретановых групп, расположенных на поверхности [9]. Сросшиеся зерна образуют агломераты, однако велик еще объем межзернового пространства, в котором диспергированы одиночные микрогелики (рис. 1в). Из рис. 1г (образец ПУ-6) видно, что большую часть объема полимера занимают агломераты, состоящие из сросшихся зерен, между которыми неравномерно распределены фрагменты рыхлой сетки. Жесткие уретановые сегменты препятствуют продольному перемещению полимерных цепей при механической деформации, следствием чего является высокая упругость материала. Высокая концентрация жестких структурных элементов, играющих роль усиливающего наполнителя, обеспечивает высокую прочность композита. Кроме того, увеличение степени сшивания делает полиуретаны более жесткими, уменьшает их набухание в воде, в результате чего растет  $T_{\text{ст}}$  (табл. 2).

При разработке быстроотверждающихся многокомпонентных композиций большой интерес представляют реологические исследования, так как вязкость и жизнеспособность полимерной системы не только влияют на характер технологического процесса, но и определяют качество конечного

материала [10]. На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения вязкости  $\eta(t)$  при различном соотношении компонентов олигомерной основы. Из рис. 2 видно, что повышение содержания Лапрола 373 приводит к повышению вязкости и уменьшению времени гелеобразования. Если за жизнеспособность композиции принять время достижения вязкости 150 Па·с [11], то увеличение концентрации Лапрола 373 в композиции с 0,1 (кривая 2) до 0,6 моль (кривая 6) позволяет уменьшить  $t^*$  в два раза. Это связано с тем, что вследствие нарастания концентрации уретановых групп, которые способны к образованию сильных водородных связей, увеличивается межмолекулярное взаимодействие, при этом резко возрастает вязкость системы и уменьшается жизнеспособность композиции.

Таким образом, увеличение в реакционной массе концентрации трехфункционального полиола приводит к сокращению времени отверждения полиуретановой композиции, повышению прочности, модуля упругости, температуры стеклования и гидрофобности отвержденного полиуретанового материала.

## Выводы

1. Исследованы эксплуатационные и технологические свойства полиуретановых композиций низкотемпературного отверждения на основе трехкомпонентной олигомерной смеси и полиизоцианата.

2. Установлена связь между соотношением компонентов исходной олигомерной основы, структурой и свойствами отвержденных полиуретановых материалов.

3. Показано, что с ростом содержания трехфункционального полиола в смесевой олигомерной основе формируется более жесткая пространственно-сшитая структура, что позволяет получать высокопрочные быстроотверждающиеся конструкционные материалы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (проект “Молекулярный дизайн наноструктурированных полимерных систем с гибридной дисперсной фазой на основе олигомеров и их смесей”) и РФФИ (проект 09-03-00196\_a).*

## Литература

1. Волкова Е.Р. Разработка и исследование свойств высокопрочных герметизирующих материалов. Пластические массы, 2010, № 6, с. 18 – 20.

2. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Исследование возможности применения полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий. Пластические массы, 2009, № 5, с.39 – 42.
3. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Ламзина И.С. Разработка энергодиссипирующих материалов на основе сегментированных полиуретанов с микрозернистым наполнителем. Пластические массы, 2009, № 8, с. 38 – 41.
4. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: Термодинамика, кинетика, структура. М.: Наука, 1998, с. 233.
5. Терешатов В.В., Волкова Е.Р., Сеничев В.Ю. и др. Бинарная каталитическая система для создания высокопрочных конструкционных полиуретанов с регулярной структурой. Материалы IV Всероссийской научной конференции “Физикохимия процессов переработки полимеров”. Иваново: Иваново, 2009, с. 22.
6. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металло–органических катализаторах. М.: Химия, 1976, 416 с.
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, 301с.
8. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. М.: Химия, 1968, 470 с.
9. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974, 207 с.
10. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007, 560 с.
11. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990, 288 с.

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

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

**Тутубалина Ирина Леонидовна** — *Институт технической химии УрО РАН (г. Пермь), аспирант. Специализируется в области высокомолекулярных соединений.*