

-А38, № 9. -С. 1587—1592.

16. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // там же. -2004. -А46, № 5. -С. 839—843.
17. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. -1991. -60, № 7. -С. 1570—1595.
18. Желтоножська Т.Б., Мельник Н.П., Момот Л.М.,

Усков І.О. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 6. -С. 658—664.

19. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.B., Kutsevol N.V. et al. // Chem. Inz. Ekol. -2001. -8, № 5. -P. 463—478.
20. Протозанова Е.Е., Архипович Г.Н., Ливишц М.А., Казанский К.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -А38, № 2. -С. 315—322.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.03.2005

УДК 541.64:678.6

**Т.И. Кадурин, С.И. Лобок, Л.И. Лаевская, А.В. Шевчук, А.А. Бровко,
А.А. Кочетов, В.В. Шевченко**

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГЕНЕРАЦИИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Методом динамического механического термического анализа исследовано влияние степени генерации гиперразветвленных сложных полиэфиров на структуру и физико-механические свойства эпоксиизоциануратных полимеров. Установлено, что гиперразветвленные полиэфиры представляют собой слабо сегрегированные сетки. Обнаружено, что увеличение степени функциональности влияет на уровень микрофазового разделения. Показано, что введение до 3 % гиперразветвленных полиэфир-полиолов способствует эластификации эпоксиизоциануратов, устраняет хрупкость полимера.

Введение полиэфир-полиольных модификаторов в структуру эпоксиизоциануратных полимеров является эффективным методом их химической модификации, позволяющим активно влиять на физико-механические свойства термически стойких материалов. Данная модификация направлена на образование в структуре гетероциклической эпоксиизоциануратной матрицы межциклических уретановых фрагментов. Этого можно достичь, используя одновременно реакции циклотримеризации изоцианатного компонента и уретанообразования, проходящие в смесевой композиции, состоящей из эпоксидного олигомера, полиэфира и полиизоцианата [1, 2].

В работе [3] была установлена эффективность применения полиэфир-полиолов в данных системах и показано, что структурные изменения в полимерной матрице существенно зависят от молекулярной архитектуры используемых полиэфиров, которая менялась от линейного до гиперразветвленного строения. При этом особый интерес в силу своей нетрадиционной молекулярной архитектуры вызывают гиперразветвленные сложные полиэфир-полиолы (ГРП), являющиеся в настоящее время перспективными объектами исследования в плане модификации полимерных композиций, их синтеза и применения [4, 5].

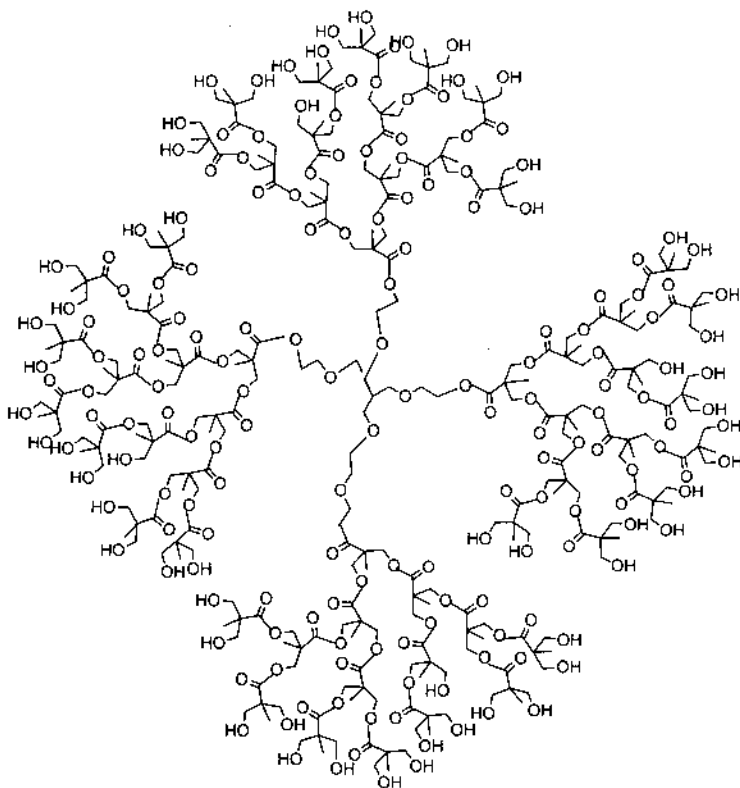
Как было показано нами ранее [3], по степени влияния на структуру и свойства полимерной матрицы алифатический ГРП третьей степени генерации занимает несоответствующее его сверхбольшой функциональности промежуточное положение между би- и трехфункциональными полиэфирами. В связи с этим представляло интерес изучить влияние степени функциональности ГРП на микрофазовую структуру и физико-механические свойства модифицированных эпоксиизоциануратов.

В настоящей статье представлены результаты исследования вязкоупругих свойств эпоксиизоциануратов, модифицированных ГРП различной степени генерации, то есть эпоксиполиизоциануратполиуретанов.

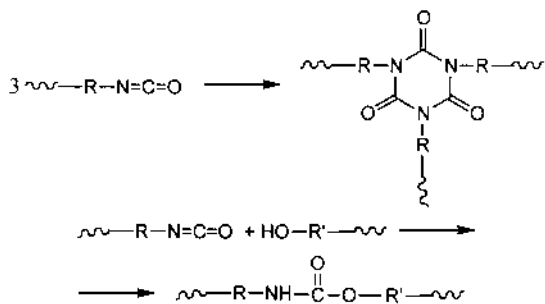
Для синтеза эпоксиполиизоциануратполиуретанов были использованы следующие компоненты: эпоксидная смола ЭД-20 (*ММ* 450 г/моль, содержание эпоксидных групп $(17.8 \pm 0.1) \%$, ОН-групп $(2.17 \pm 0.1) \%$); полиизоцианат марки Д, ПИЦ-Д (содержание NCO-групп $(29.2 \pm 0.1) \%$); гиперразветвленные алифатические полиэфир-полиолы различной степени генерации, обобщенная структура которых приведена ниже, (продукты взаимодействия этоксилированного пентаэритрита с 2,2-диметилпропионовой кислотой, Vol-

© Т.И. Кадурин, С.И. Лобок, Л.И. Лаевская, А.В. Шевчук, А.А. Бровко, А.А. Кочетов, В.В. Шевченко, 2006

torn TM H₂₀, H₃₀, H₄₀ (Perstorp AB, Швеция) со следующими характеристиками: M_w 2100, 3728, 5100 г/моль, условная средняя функциональность $f = 16, 32, 64$). Структурная формула ГРП третьей степени генерации с $f = 64$ представлена ниже.



Синтез гетероциклических уретансодержащих эпоксиполиизоциануратов (эпоксиполиизоциануратполиуретанов) в смеси ЭД-20, ПИЦ-Д и ГРП осуществляли при $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$, что обеспечивало одновременное прохождение реакций тримеризации изоцианатных групп и уретанообразования [6]:



Такой метод синтеза дает возможность формировать полимерную матрицу, состоящую из основного каркаса — изоциануратных гетероциклов и из промежуточных включений уретановых фрагментов, имеющих различную степень сшив-

ки в зависимости от сверхвысокой функциональности используемого ГРП.

Для исследований были получены пленкообразующие полимеры с соотношением исходных компонентов ЭД-20:ГРП:ПИЦ, равным 0.8:0.2:1.0 в эквивалентах. Полимерные матрицы получали и исследовали как пленки и покрытия. Реакционноспособные смесевые композиции в виде 50%-х растворов в циклогексаноне наносили на стеклянные и металлические подложки и отверждали при $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$. Свободные пленки получали аналогичным способом на лавсановых пленках. В ходе эксперимента были использованы следующие методы исследований: ИК-спектроскопия, метод динамического механического термического анализа (ДМТА), метод определения гель-фракции, а также методики (ГОСТ) исследования пленкообразующих полимеров. ДМТА-исследования проводили на лабораторном релаксметре [7] в режиме периодического растяжения с частотой 100 Гц в температурном интервале от 220 до 400 К при скорости нагрева 1.5—2.0 град/мин. Температуру стеклования (T_c) или температуру релаксационных переходов определяли по положению максимумов на кривой зависимости модуля механических потерь от температуры $E''=f(T)$.

На рис. 1 приведены результаты исследований вязкоупругих свойств синтезированных полимеров в зависимости от температуры. Из кривых рисунка видны значительные изменения значений T_c исследуемых полимеров в зависимости от функциональности (степени генерации) ГРП, что, в первую очередь, свидетельствует об изменении плотности сшивки или молекулярной массы отрезков цепи между узлами сетки (M_c) полимерной матрицы. Причем T_c зависит от функциональности (M_w) полиэфирами нелинейно. Так, увеличение степени генерации ГРП с 16 до 32 приводит к увеличению T_c на 40 К. Дальнейшее же увеличение степени генерации до $f=64$ не изменяет T_c . Таким образом, наблюдается некое насыщение системы функциональными группами. Увеличение T_c , а также снижение интенсивности и уширение релаксационных пиков модуля механических потерь (E'') полимеров на основе ГРП H₃₀ и H₄₀ однозначно указывают на увеличении их плотности сшивки по сравнению с системой на основе ГРП H₂₀ (рис. 1, кривые 2' и 3') [8].

Отметим, что увеличение значения f с 16 до 64 приводит не только к увеличению степени сшивки, но и к перераспределению физических связей в исследуемых сетках. Об этом можно судить по снижению значений динамического модуля упругости (E') в области температур ниже T_c (рис. 1, кривая 1–3) [9]. С увеличением функциональности ГРП наблюдается двукратное уменьшение значений E' , указывающее, в свою очередь, на снижение уровня меж- и внутримолекулярного физического взаимодействия.

Для всех образцов на основе ГРП независимо от степени генерации на графике зависимости $E''=f(T)$ (рис. 1, кривые 1'–3') наблюдается один релаксационный максимум, характерный для однофазных систем, что, казалось бы, свидетельствует о формировании однородной сетчатой структуры полимеров. Однако наличие на низкотемпературном крыле релаксационного пика в интервале температур от 298 до 343 К (кривая 1'), от 298 до 353 К (кривая 2') и от 323 до 358 К (кривая 3') плеча можно рассматривать как свидетельство формирования микрогетерогенной структуры. На это указывает и наличие дополнительных изгибов на кривых $E'=f(T)$ (рис. 1, кривые 1–3). Микрофазовое разделение, очевидно, является следствием того, что в результате экранирования в ГРП части ОН-групп они не принимают участия в реакции полиуретанообразования, что было показано в работе [3] и поэтому не встраивается в общую структуру формирующейся сетки.

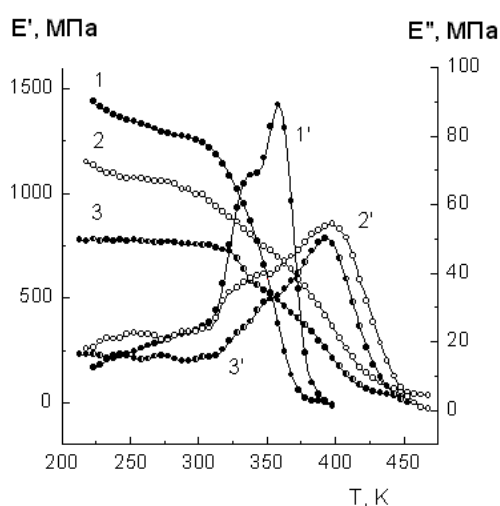


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля упругости (E') (1–3) и модуля механических потерь (E'') (1'–3') эпоксиполиизоциануратполиуретанов с разными полиэфир-модификаторами: 1, 1' — ГРП H_{20} ; 2, 2' — ГРП H_{30} ; 3, 3' — ГРП H_{40} .

Рассмотрим, как степень генерации ГРП влияет на уровень микрогетерогенности исследуемых систем. Ее качественную оценку позволяет провести анализ кривых $E''=f(T)$, который основывается на учете интенсивности и положении наблюдаемых релаксационных переходов.

Как видно из рис. 1 (кривые 1'–3'), при увеличении степени генерации ГРП до $f=32$ температурный интервал, в котором наблюдается релаксационный пик (кривая 2'), увеличивается на 55 К. При этом область дополнительного температурного перехода расширяется на 10 К, а расстояние между максимумом пика и границей плеча увеличивается с 15 (для полимера на основе ГРП с $f=16$) до 45 К. Такое изменение поведения кривой $E''=f(T)$ на качественном уровне свидетельствует об увеличении уровня микрогетерогенности полимера на основе ГРП $f=32$. В свою очередь, увеличение степени генерации ГРП до $f=64$ приводит к обратному эффекту. Из рис. 1 (кривая 3') видно, что наблюдается вырождение плеча, то есть интенсивность дополнительного релаксационного перехода заметно снижается, что может указывать на снижение уровня микрогетерогенности. Такое поведение может быть обусловлено тем, что с увеличением степени генерации ГРП увеличивается и его молекулярная масса, а это, в свою очередь, из-за увеличения вероятности образования дополнительных зацеплений может препятствовать микрофазовому разделению.

Очевидно, что обнаруженные зависимости связаны с особенностью архитектурного оформления молекул ГРП, которое способствует образованию внутримолекулярных водородных связей в молекулах и обеспечивает различную степень экранирования ОН-групп ГРП в зависимости от степени генерации ГРП, что в разной степени блокирует участие ОН-группы в реакции уретанообразования. О связанности ОН-групп водородными связями свидетельствуют ИК-спектральные исследования. Как видно из фрагментов ИК-спектров исходных ГРП в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б), относящейся к валентным колебаниям ОН-групп, характер данных полос, сдвинутых в область $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, свидетельствует об образовании довольно сильных водородных связей в молекулах ГРП. На рис. 2, б представлены фрагменты спектров валентных колебаний NCO-групп в области 2275 см^{-1} и ОН-групп полиуретанов, полученных с участием ГРП разной степени генерации, отвержденных при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Данные спектры в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии достаточно

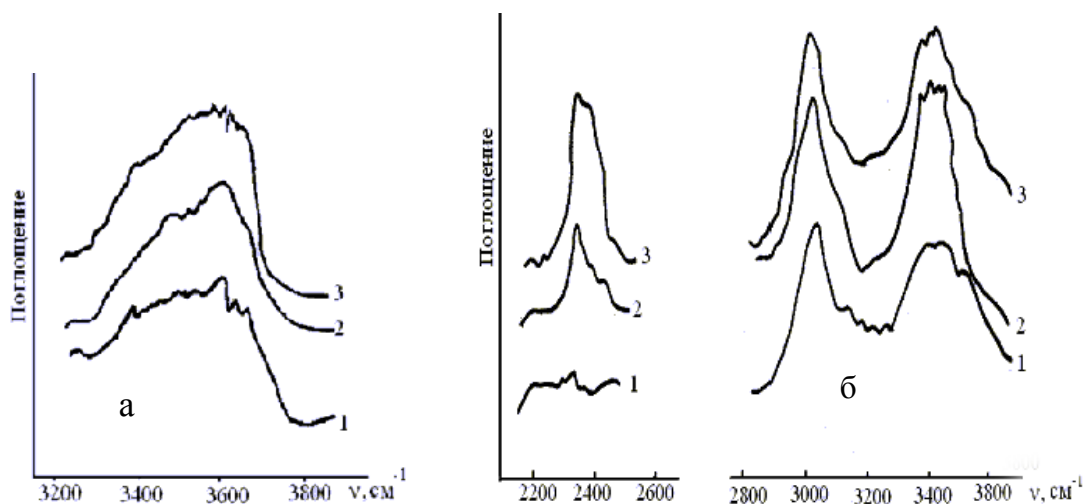


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исходных ГРП (а) и полиуретанов на их основе (б):
1 — ГРП H_{20} ; 2 — ГРП H_{30} ; 3 — ГРП H_{40} .

большого количества непрореагировавших ОН- и NCO-групп в полимерах (кроме H_2O). На ИК-спектре полосы колебаний ОН-групп сдвинуты в область 3600 см^{-1} (имеют плечо в этой области). В то же время, как было показано в работе [3], в ИК-спектрах эпоксиполиизоциануратов, модифицированных традиционными полиэфирами линейного и разветвленного строения, а также немодифицированных эпоксиполиизоциануратов, отвержденных в том же режиме, отсутствуют полосы валентных колебаний, относящихся к NCO- и ОН-группам. Из рис. 2, б видно, что ИК-спектры полимера с ГРП H_{20} практически не прописывают полосу валентных колебаний NCO-групп (2275 см^{-1}) и имеют слабо выраженное плечо в области 3600 см^{-1} (рис. 2, б, кривая 1). С ростом степени генерации ГРП, то есть их функциональности, интенсивность этой полосы увеличивается, что может служить подтверждением предположения об увеличении количества экранированных (малодоступных) ОН-групп в молекулах ГРП с ростом их функциональности.

Об увеличении степени экранирования ОН-групп в ГРП с ростом их функциональности может также свидетельствовать снижение активности ГРП в процессе формирования сетчатой структуры полиуретанов на их основе с ростом их разветвленности. Исследование процесса гелеобразования полиуретановых композиций эквивалентного соотношения ГРП и ПИЦ по изменению вязкости (жизнеспособности) системы при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ указывает на значительное падение скорости образования шитого полимера с ростом средней функциональности системы (рис. 3). Как видно, наи-

более активным ГРП в процессе формирования сетки полиуретана выступает ГРП H_{20} . Реакционная способность ГРП в реакции гелеобразования падает в ряду $H_{20} > H_{30} > H_{40}$, то есть с ростом степени генерации ГРП, что не адекватно теории Флори.

В табл. 1 представлены результаты исследований физико-механических свойств полимерных покрытий на основе эпоксиполиизоциануратов, модифицированных ГРП различной степени генерации. Следует отметить, что применение данных ГРП как модификаторов (до 3 % мас.) в сверхжестких эпоксиизоциануратных полимерах оказывает незначительное влияние на их физико-механические свойства. Наиболее сильное влияние изменение функциональности ГРП оказывает на адгезионные свойства покрытий, что обусловлено, очевидно, действием свободных ОН-групп. С ростом функциональности ГРП наблюдается и рост адгезии покрытия.

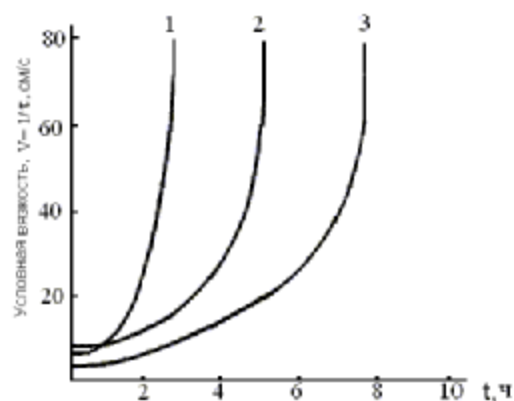


Рис. 3. Жизнеспособность полиуретановых композиций на основе различных ГРП: 1 — H_{20} ; 2 — H_{30} ; 3 — H_{40} .

Т а б л и ц а 1

Физико-механические свойства эпоксиизоциануратполиуретановых покрытий

ГРП	Содержание гель-фракции, % мас.	Твердость на МЭ-3, отн. ед.	Адгезия к стали, МПа	Стойкость к уда- ру на У-1А, пря- мой / обратный, Дж	Эластичность по Эриксену, мм	Водопоглоще- ние, % мас.
Б/мод.	80	0.60	19.0	3 / 2	<1	0.36
H_{20}	80	0.68	6.5	4 / 3	3.0	1.00
H_{30}	76	0.68	13.0	5 / 2	2.5	0.90
H_{40}	70	0.65	15.0	4 / 3	3.2	0.83

Т а б л и ц а 2

Физико-механические свойства полиуретановых покрытий на основе ГРП и ПИЦ

ГРП	Содержание гель-фрак- ции, % мас.	Твердость на МЭ-3, отн. ед.	Адгезия к стали, МПа	Стойкость к удару на У-1А, Дж	Эластич- ность по Эриксену, мм	Водопогло- щение, % мас.	Жизнеспособ- ность 30 %-го р-ра, ч
H_{20}	83	0.8	4.6	5	5.0	3.0	2.0
H_{30}	85	0.8	7.3	5	4.3	2.1	4.5
H_{40}	87	0.8	14.0	4	6.5	2.0	7.5

Данные табл. 2 демонстрируют свойства полиуретановых композиций, полученных на основе ГРП и ПИЦ. Как видно, наблюдается четкая корреляция характеристик физико-механических показателей отвержденной композиции от функциональности ГРП.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены некоторые особенности формирования эпоксиизоциануратных композиций и свойств покрытий на их основе при использовании в качестве модификаторов алифатических ГРП различной степени генерации. Показано, что температуры стеклования синтезированных эпоксиизоциануратполиуретановых пленкообразующих полимеров нелинейно зависят от функциональности ГРП, так же, как физико-механические свойства сформированных покрытий. Установлено, что исследованные системы являются слабо-сегрегированными сетками, уровень микрогетерогенности которых с увеличением степени функциональности ГРП может приводить как к углублению микрофазового разделения в сшитой системе, так и к снижению гетерогенности последней. Установлено, что активность ГРП в процессе формирования полиуретановой полимерной сетки падает с ростом их функциональности.

РЕЗЮМЕ. Методом динамічного механічного термічного аналізу вивчено вплив ступеня генерації на

структуру і фізико-механічні властивості ізоціануратних полімерів. Встановлено, що гіперрозгалужені поліестери є слабо сегрегованими сітками. Виявлено, що підвищення ступеня функціональності впливає на рівень мікрофазового розділення системи. Показано, що введення до 3 % гіперрозгалужених поліестерів сприяє еластифікації епоксизоціануратів, усуває ламкість полімеру.

SUMMARY. By using the dynamic mechanical thermal analysis method the effect of hyperbranched polyesters having a various generation degree on the structure and physical and mechanical properties of epoxy-isocyanurate polymers was examined. It was found that hyperbranched polyesters were weakly segregated networks and an increase in functionality degree of hyperbranched polyesters influenced upon microphase separation level of cross-linked system. The introduction of hyper-branched polyesters (up to 3 %) was shown to improve the elasticity and to decrease the brittleness of polymers studied.

1. Кадурина Т.И. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 7. -С. 866—871.
2. Кадурина Т.И., Новикова Т.И., Лобок С.И. и др. // Композиц. полимер. материалы. -2000. -22, № 2. -С. 140—145.
3. Кадурина Т.И., Лобок С.И., Лаевская Л.И. и др. // Полімер. журн. -2004. -26, № 2. -С. 102—106.
4. Zhai X., Peleshanko S., Klimenko N.S. et al. // Macromolecules. -2003. -3, № 9. - P. 3101—3110.
5. Mezzenga R., Voogh L., Plummer C.J.G., J.-A.E.Manson // Polymer. -2001. -42, № 2. -P. 305—317.
6. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Оносова Л.А. // Лако-

красочн. материалы и их применение. -1978. -№ 6. -С. 6—8.

7. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* // Физические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 85—93.

8. *Нильсен Л.* // Механические свойства полимеров и полимерных композиций. -М.: Химия, 1978.

9. *Копусов Л.И., Шариков В.В.* // Пласт. массы. -1972. -№ 9. -С. 66—69.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 29.07.2005

УДК 544.022.822 + 544.774.2

Л.П. Робота, А.В. Коробейник, Ю.Л. Зуб, Ю.В. Савельєв, **О.О. Чуйко**

СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З УРЕТАНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ

На основі золь-гель методу розроблено методику синтезу гібридних органічно-неорганічних матеріалів, що містять уретанові та карбаматні фрагменти. Органічною компонентою одержаних матеріалів були діізоціанатфункціоналізовані діюли складу: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, де $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ та $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$. Елементарною складовою служив 3-амінопропілтриетоксисилан. Показано, що в результаті взаємодії указаних компонентів утворюються попередники з кінцевими триетоксисилільними групами, гідролітична поліконденсація яких веде до формування прозорих гелів. Висушування останніх у вакуумі супроводжується утворенням прозорих склоподібних матеріалів, що не набрякають у водних розчинниках і не розчиняються у воді.

Серед гібридних органічно-неорганічних матеріалів можна виділити дві групи, які відрізняються одна від одної природою зв'язку між органічною і неорганічною складовими [1]. Як правило, до першої групи відносять гібридні матеріали з фізичним типом зв'язку між органічною та неорганічною компонентами. Друга група об'єднує матеріали з хімічним типом зв'язку між вказаними складовими. Існування хімічного зв'язку між органічною та неорганічною компонентами надає такому гібридному матеріалу нових властивостей, які не притаманні вихідним складовим і викликають значний інтерес з практичної точки зору [2].

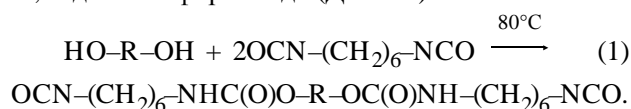
Найбільш поширеним підходом до синтезу матеріалів другої групи є одержання на першому етапі (оліго)полімерів, що містять триалкоксисилільні групи з подальшим їх використанням в реакції гідролітичної поліконденсації [3]. Далі утворені гелі обробляються за допомогою прийомів, характерних для золь-гель методу [4], що веде до утворення ксерогелів з розвинутою сіткою полісилоксанових зв'язків. Слід зазначити, що природа органічної компоненти та умови реакції гідролітичної поліконденсації (природа неводного розчинника та каталізатора, режим гелювання тощо) і обробки гелю (режим старіння,

відмивання та сушки) суттєво впливають на властивості та морфологію кінцевих продуктів. Слід відзначити, що матеріали, в яких органічна та елементарноорганічна складові об'єднані уретановими та карбаматними фрагментами, перспективні для використання як полімерні електроліти [5], фотолюмінесцентні [6, 7], фотохромні [8] та інші оптичні матеріали [9, 10].

Дослідження присвячене розробці оптимальних умов золь-гель синтезу нових гібридних органічно-неорганічних матеріалів, одержаних з використанням діізоціанатфункціоналізованих аліфатичних діолів.

Вихідними речовинами при синтезі служили: 3-амінопропілтриетоксисилан, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (АПТЕС, 98 %, Aldrich); 1,6-діізоціанатогексан (ДІЦГ, 97 %) та мономерні діюли $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$, де $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ та $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Синтез діізоціанатфункціоналізованих аліфатичних діолів (ДІЦФ) складу $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ проводили в *N,N*-диметилформаміді (ДМФА) за схемою:



Одержані ДІЦФ використовували для синтезу

© Л.П. Робота, А.В. Коробейник, Ю.Л. Зуб, Ю.В. Савельєв, **О.О. Чуйко**, 2006