

УДК 542.913: 678.66.08/09: 543.54

Т.Т. Тодосийчук, Л.Н. Ященко, Г.В. Дударенко

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Исследовано влияние кремнийорганического модификатора, введенного на стадии синтеза форполимера, на молекулярные характеристики эпоксиуретанового олигомера и его структуру. Молекулярно-массовые характеристики исходного и модифицированных эпоксиуретановых олигомеров оценивали методом жидкостной хроматографии. Установлено экстремальное влияние малых добавок кремнийорганического модификатора. Показано формирование в эпоксиуретановой матрице линейной (полиэфирной) и разветвленной (кремнийсодержащей) структур. Размер включений кремнийсодержащей фазы определяется количеством введенного модификатора и его молекулярной массой.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее перспективных методов получения полимерных материалов различного назначения является отверждение макрономеров или реакционноспособных олигомеров (РСО) различного строения, содержащих две или несколько функциональных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям в сравнительно мягких условиях [1—4]. На основе РСО с известным строением, молекулярно-массовым распределением (ММР) и функциональностью может быть получен линейный, разветвленный или трехмерный полимер с заданной, в том числе и регулярной, структурой и соответствующим набором рабочих характеристик. В этом плане закономерен интерес к олигомерным системам, проявляющийся в последнее время. Особенно привлекают внимание исследователей смеси олигомеров [5—10] не только как объект изучения, но и как исходные вещества при разработке новых современных полимерных композиционных материалов. В наполненных материалах на основе смесей олигомеров возможна реализация новых эффектов, в частности, селективного наполнения одной из фаз, приводящего к получению материалов с необычными структурой и свойствами [11, 12].

В отличие от большинства смесей полимеров, характеризующихся взаимной несовместимостью, для смесей реакционноспособных олигомеров более характерным является состояние взаимной совместимости, вследствие чего смесь находится в однофазном состоянии [5, 6, 9], что не исключает существования в олигомерных системах,

даже в их растворах, иерархии структур, определяемых характером межмолекулярных взаимодействий [5, 11, 12].

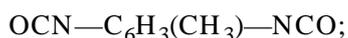
При отверждении олигомеров наблюдается повышение молекулярной массы на начальных стадиях, что приводит к расслаиванию смесей и формированию полимерных материалов с гетерофазной структурой [9, 13]. При этом гетерогенность в этих системах определяется флуктуацией концентрации по объему, зависящей от молекулярных характеристик и ММР для индивидуальных олигомеров, и образованием комплексных кластеров в случае соолигомеров и модифицированных олигомерных композиций. В работах [14—18] для анализа ММР в случае композиционной неоднородности в таких системах использованы хроматографические методы. Формирование фазовой структуры смесей олигомеров также контролировали методом оптической микроскопии, в результате чего было показано, что ряд смесей близких по природе олигомеров характеризуется однофазной структурой. В то же время некоторые смеси олигомеров с существенно отличной химической структурой имеют двухфазную структуру. С увеличением молекулярной массы олигомеров их взаимная совместимость уменьшается и исходно однофазная смесь может переходить в двухфазную.

В настоящей работе рассматривается влияние кремнийорганического модификатора на формирование структуры и молекулярные характеристики эпоксиуретановых олигомеров.

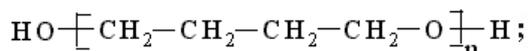
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования были выбраны синтезиро-

ванные исходный и модифицированные эпоксиуретановые олигомеры (ЭУО). В качестве исходных компонентов для синтеза эпоксиуретановых олигомеров использовали:

– толуилендиизоцианат (ТДИ), смесь изомеров 2.4–2.6 — 80/20;



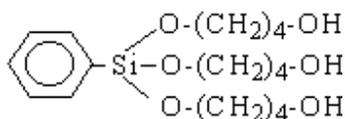
– полиокситетраметилгликоль (ПТМГ), $M = 1000$:



– эпоксидную смолу ЭД-20 ($M = 420$, содержание ЭГ — 19.6 %, ОН-групп — 1.8 %);

– алифатическую эпоксидную смолу ДЭГ-1 ($M = 290$, содержание ЭГ — 24.2 %, ОН-групп — 4.7 %).

В качестве модификатора применяли фенилтрибутиленгликоксилан (ФБС) ($M = 365$, содержание ОН-групп — 14.0 %, Si — 7.8 %):



Перед использованием исходные компоненты были перегнаны (ТДИ) и высушены от влаги (ПТМГ, ЭД-20, ДЭГ-1, ФБС).

Синтез исходного эпоксиуретанового олигомера проводили в две стадии без использования катализатора. На первой стадии по реакции уретанобразования получали форполимер на основе ТДИ и ПТМГ.

На второй стадии в форполимер вводили расчетное количество эпоксидного олигомера ЭД-20, а затем эпоксидного олигомера ДЭГ-1. Реакцию проводили до образования эпоксиуретанового олигомера с содержанием NCO-групп, равным 0 %.

Модифицированный ЭУО получали аналогично описанному выше. Модификатор вводили на стадии синтеза форполимера в количестве 0.25—5.0 % мас. (в расчете на эквивалентное число ПТМГ).

В ходе эксперимента были использованы химический метод определения NCO- и эпоксидных групп [19] и метод ИК-спектроскопии [20, 21].

Исследование молекулярно-массовых характеристик форполимеров и олигомеров проводили на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont, США, оснащенном комплектом бимодальных колонок, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10^2 — 10^6 [22, 23]. В ка-

честве наполнителя использовали силикагель фирмы Zorbax, представляющий собой идеальные сферические гранулы размером 5—6 микрон. Для определения молекулярных параметров использовали бимодальные колонки Zorbax PSM-100 и 1000, которые захватывают наиболее широкий диапазон молекулярных масс. Выход олигомера из колонки фиксировали ультрафиолетовым датчиком, настроенным на длину волны 280 нм (длина волн поглощения сопряженными связями бензольного кольца). В качестве элюента для используемого УФ-детектора был применен хлороформ марки “фармакопейный”. При анализе полярных олигомеров для блокирования адсорбционных центров на поверхности силикагеля добавляли 5 % метилового спирта. Калибровку колонок хроматографа проводили по полистирольным стандартам Du Pont ПС с молекулярными массами M_w 233000, 100000, 50000 и $M_w/M_n = 1.01$.

Для обработки экспериментальных данных при определении молекулярных характеристик олигомеров применяли программу Chrom-1 фирмы Insoftus Group для Gel-Exclusive Liquid Chromatography, которая позволяет после определения процентного содержания i -й фракции в исходном (P_i^0) и в модифицированном (P_i) образцах рассчитать изменение ММР по следующему уравнению:

$$\Delta P = P_i^0 - P_i, \quad (1)$$

где P_i^0 — содержание в процентах i -й фракции в исходном образце; P_i — то же для модифицированного образца; ΔP — отклонение в содержании данной фракции в модифицированном образце от исходного.

Погрешность определения времен удерживания и погрешность расчетных величин распределения составляет ± 1 %. Данные по изменению ММР для исследованных образцов представлены двумя видами рисунков. На одном — кривые ММР, на другом — разности между содержанием данной фракции в модифицированном и в исходном образце. При этом на приведенных зависимостях ΔP , %— $\lg M_w$ положительные значения ММР — процентное содержание фракций в модифицированном олигомере, отрицательные — процентное содержание фракций в исходном олигомере.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Особенности химических превращений в форполимере и ЭУО при введении модификаторов оценивали методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного и модифицированного ФБС

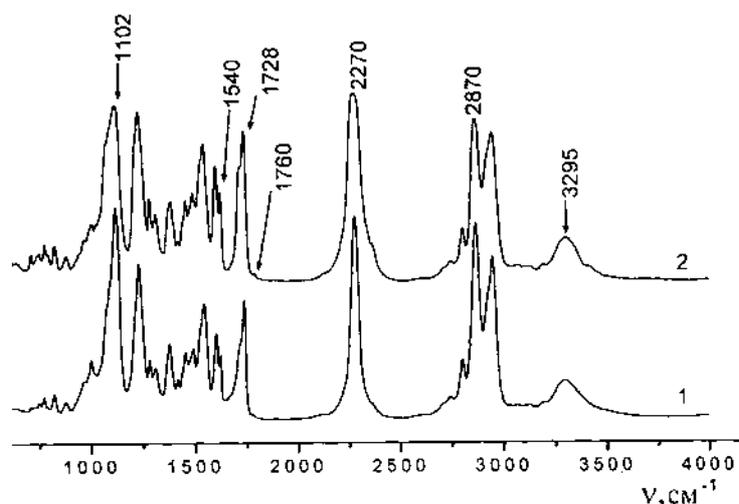


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного 5.0 % мас. ФБС (2) форполимера.

форполимера. Как видим, на стадии получения форполимера, модифицированного ФБС (рис. 1, кривая 2), как и в случае исходного форполимера (кривая 1), характерной является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных групп ТДИ с гидроксильными группами. ИК-спектры содержат полосы поглощения, соответствующие уретановым связям (1540 см^{-1} — $\nu_{\text{деф NH}}$, 1728 см^{-1} — $\nu_{\text{вал C=O}}$, 2270 см^{-1} — ν_{NCO} , 3295 см^{-1} — $\nu_{\text{NH св}}$).

Следующая стадия — получение исходного и модифицированного ФБС ЭУО. Как видно из рис. 2, она сопровождается исчезновением полосы поглощения валентных колебаний изоцианатных

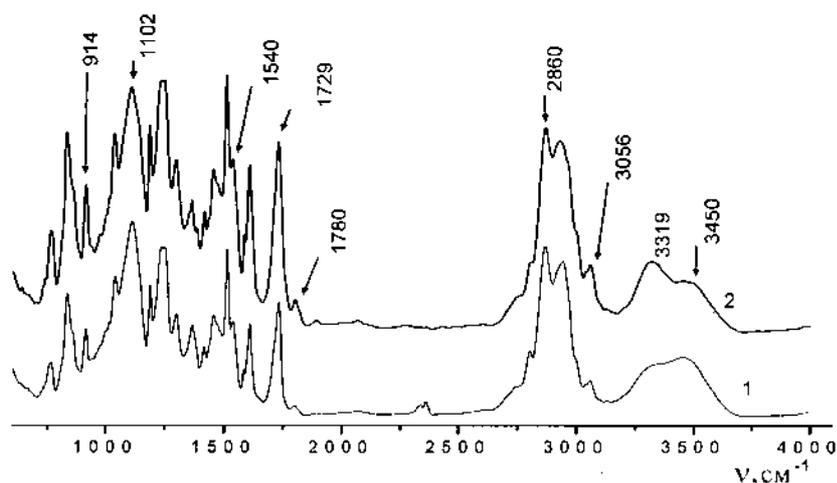


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного 5.0 % мас. ФБС (2) эпоксиуретанового олигомера.

групп при 2270 см^{-1} в результате взаимодействия NCO-групп со вторичными OH-группам эпоксидных смол, и появлением полос поглощения 914 и 3056 см^{-1} , характерных для эпоксидных групп.

При сравнении ИК-спектров исходного и модифицированного эпоксиуретанового олигомера (рис. 3) в области 1000 — 1200 см^{-1} видны заметные изменения в положении и интенсивности полос поглощения, характерные для простых эфирных связей. При этом в ИК-спектрах не наблюдается отдельная полоса Si—O—C-связей ФБС, так как происходит наложение полос поглощения этой связи и простых эфирных связей ПТМГ. В результате при 1110 см^{-1} наблюдается расширение этой полосы. Следует отметить, что введение модифицирующей добавки приводит к увеличению интенсивности полос валентных колебаний СН ($\nu_{\text{вал. СН}} - 2800$ — 3000 см^{-1}) и перераспределению полос поглощения в области 3000 — 3600 см^{-1} .

Увеличивается интенсивность полос поглощения NH-групп при 3315 см^{-1} , что свидетельствует о реакции между гидроксильными группами ФБС, ПТМГ и изоцианатными группами с образованием прочных водородных связей.

Таким образом, при введении в форполимер модификатора ФБС происходит преимущественное взаимодействие ТДИ с ФБС, а затем ТДИ с ПТМГ как результат их различной реакционной способности, которая связана с их разной функциональностью и подтверждена экспериментально на модельных системах ТДИ :

ПТМГ-1000 и ТДИ : ФБС [8]. При этом образуется смесь форполимеров: линейного — на основе ПТМГ-1000 и разветвленного, включающего фрагменты ФБС и ПТМГ-1000. При последующем добавлении реакционноспособных эпоксидных смол происходит их взаимодействие с форполимером с образованием модифицированного эпоксиуретанового олигомера, содержащего ПТМГ- и кремнийсодержащую составляющие.

Молекулярные характеристики исходного и модифицированных ФБС форполимеров и ЭУО на их основе были исследованы мето-

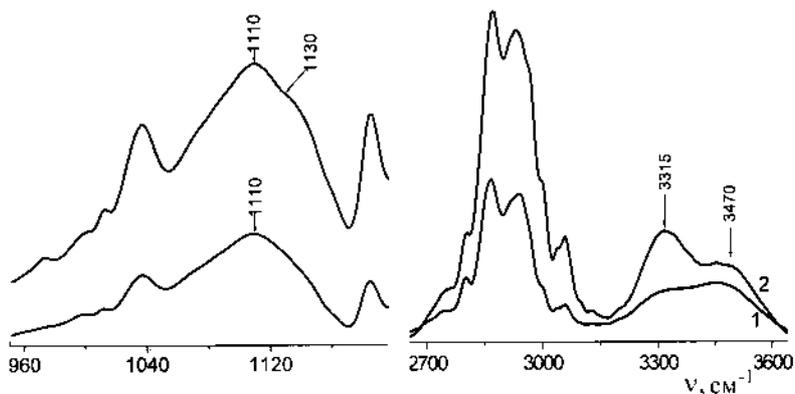


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров: 1 — исходный ЭУО; 2 — ЭУО, модифицированный 5.0 % мас. ФБС.

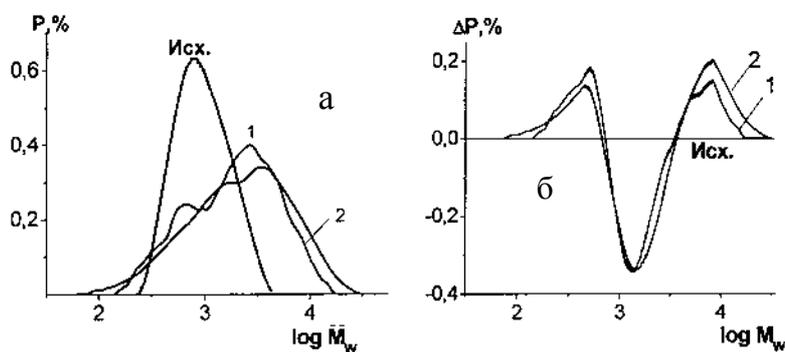


Рис. 4. Кривые ММР (а) и ΔP (б) для исходного и модифицированного ФБС форполимера: 1 — 0; 2 — 5.0 % мас.

дом жидкостной хроматографии.

На рис. 4, а представлены кривые ММР для исходного и модифицированного ФБС форполимера в зависимости от количества модифицирующей добавки. На рис. 4, б — зависимости ΔP , % — $\lg M_w$, позволяющие оценить изменение молекулярно-массовых характеристик форполимера при его модификации.

Как видно из рис. 4, кривые ММР в обоих случаях бимодальны — имеются два пика с четким разделяющим минимумом, соответствующие двум различным структурам форполимера — линейной на основе ПТМГ-1000 и разветвленной, включающей фрагменты ФБС и ПТМГ-1000. Присутствие в форполимере гидроксилсодержащих ПТМГ-1000 и ФБС определяет одновременное формирование таких структур, соотношение которых зависит от количества введенного модификатора. Анализ вклада ПТМГ-составляющей форполимера, рассчитанного по данным ММР, позволяет говорить, что в отличие от исходного

форполимера его доля в модифицированном форполимере уменьшается на 70 %, а остальное количество расходуется на присоединение к разветвленному кремнийсодержащему форполимеру, что видно из кривых ММР. С увеличением количества модификатора доля линейного форполимера в смеси увеличивается до 60 %.

Из рис. 4, б видно появление в модифицированном форполимере фракций большей молекулярной массы, что может быть отнесено к разветвленному форполимеру.

Как следует из данных табл. 1, при малых количествах модифицирующей добавки средневесовая молекулярная масса и полидисперсность модифицированных форполимеров значительно увеличивается по сравнению со средней молекулярной массой исходного форполимера.

Для модифицированных ФБС ЭУО кривые ММР остаются бимодальными (рис. 5). Основная молекулярная фракция олигомера проявляется на кривой ММР в виде высокого пика; кроме этого, появляется незначительное количество высокомолекулярных фракций, о чем свидетельствует невысокий размытый максимум на кривой ММР.

Поскольку в форполимер вначале вводили эпоксидную смолу ЭД-20, логично предположить, что из-за стерических препятствий, скорее всего, она прореагирует с полиэфирной составляющей форполимера.

В пользу такого предположения свидетельствует пик, соответствующий рассчитанной молекулярной массе. При последующем добавлении более реакционноспособной смолы ДЭГ-1 произ-

Т а б л и ц а 1

Зависимость молекулярно-массовых характеристик модифицированных форполимеров от содержания ФБС

Молекулярно-массовые характеристики	Содержание ФБС, % мас.		
	0	0.25	5.0
M_w	1300	2800	3600
M_n	1200	1200	1100
M_w/M_n	1.23	23	3.3

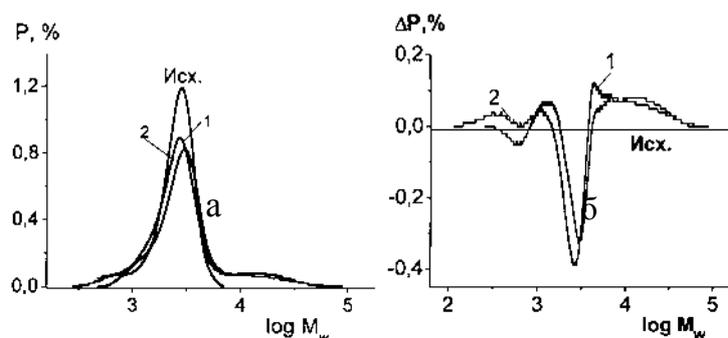


Рис. 5. Кривые ММР (а) и ΔP (б) для исходного и модифицированного ФБС ЭУО: 1 — 0.25; 2 — 5.0 % мас.

ходит взаимодействие ее с кремнийсодержащей составляющей форполимера. При этом может проходить взаимодействие как гидроксильных групп ДЭГ-1 с изоцианатными группами форполимера, так и раскрытие эпоксидных циклов при взаимодействии их с изоцианатными и уретановыми группами. Как видно из данных табл. 2, при малых количествах модифицирующей добавки средневесовая молекулярная масса и полидисперсность модифицированных эпоксиуретановых олигомеров значительно увеличиваются по сравнению со средневесовой молекулярной массой исходного олигомера. Это свидетельствует о том, что при малых количествах модификатора образуется смесь модифицированного и немодифицированного олигомеров.

При дальнейшем увеличении количества модифицирующей добавки средневесовая молеку-

Т а б л и ц а 2

Зависимость молекулярно-массовых характеристик модифицированных ЭУО и их кремнийсодержащей составляющей от содержания ФБС

Молекулярно-массовые характеристики	Содержание ФБС, % мас.					
	0	0.25	0.5	1.0	3.0	5.0
Модифицированные ЭУО						
M_w	2600	4400	4500	4400	4300	3500
M_n	2100	2400	2500	2400	2400	2300
M_w/M_n	1.23	1.8	1.8	1.8	1.8	1.5
Кремнийсодержащая составляющая						
M_w	—	20000	22000	19700	13300	9700
M_n	—	18300	20500	18000	12300	9000
M_w/M_n	—	1.09	1.07	1.08	1.09	1.03

лярная масса ЭУО и полидисперсность уменьшаются.

Для оценки вклада кремнийсодержащей составляющей в молекулярные характеристики модифицированного ФБС ЭУО были определены ее молекулярные массы. Как видно из табл. 2, при малых добавках модификатора ее молекулярная масса существенно возрастает и уменьшается при увеличении его концентрации, что позволяет говорить об определяющем вкладе кремнийсодержащей составляющей в молекулярные характеристики модифицированного ЭУО.

Таким образом, формирование молекулярной структуры модифицированных ФБС ЭУО включает в себя образование ПТМГ- и кремнийсодержащей составляющих, вклад которых изменяется с количеством введенного модификатора. Как видно из рис. 5, уже при формировании структуры модифицированного форполимера при большом содержании модификатора наблюдается один широкий размытый пик ММР, свидетельствующий об образовании кремнийсодержащего форполимера и, как результат, в дальнейшем образуется кремнийсодержащий ЭУО.

Влияние ФБС на формирование морфологии ЭУО сопровождается структурными изменениями, как это видно из представленных микрофотографий (рис. 6, а–г). Исходный ЭУО имеет гомогенную структуру, тогда как модифицированные эпоксиуретановые олигомеры (рис. 6, б–г) характеризуются четко выраженной гетерогенностью, размер включений которой зависит от количества введенного модификатора, что связано с образованием несовместимых структур, эпоксиуретановой и кремнийсодержащей составляющих ЭУО.

Полимерной матрицей в данном случае является полиэфирная ПТМГ-составляющая эпоксиуретанового олигомера, а полимерным наполнителем — кремнийсодержащая составляющая, характеризующаяся упорядоченными микрообластями в объеме образца (рис. 6, б–г). Увеличение количества модифицирующей добавки приводит к еще большему изменению структуры ЭУО с общим увеличением границы раздела фаз — возникают ассоциаты, функция которых сводится к роли "физических узлов", в которых участки цепей обобщены в одно целое.

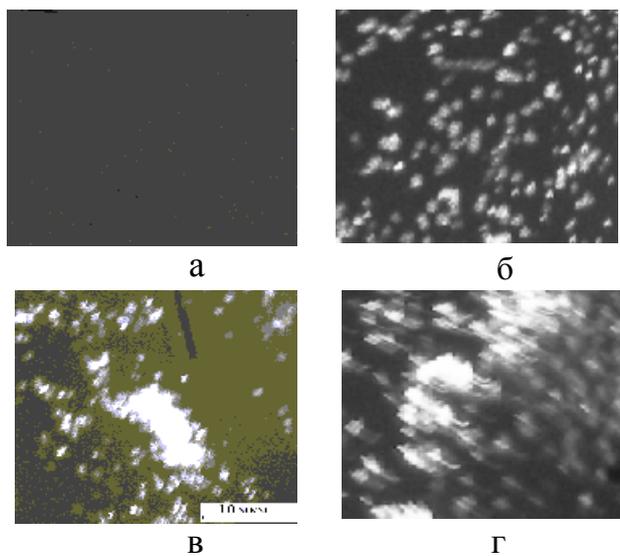


Рис. 6. Микрофотографии структуры эпоксиуретанового олигомера, модифицированного ФБС: а — 0; б — 0.25; в — 1.0; г — 5.0 % мас.

Таким образом, выполненные исследования позволили установить экстремальное и определяющее влияние малых добавок кремнийорганического модификатора на молекулярно-массовые характеристики, структуру эпоксиуретанового олигомера и количественно оценить вклад модификатора в формирование ПТМГ- и кремнийсодержащей составляющих эпоксиуретанового олигомера.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив кремнійорганічного модифікатора, введеного на стадії синтезу форполімеру, на молекулярні характеристики эпоксиуретанового олигомеру та його структуру. Молекулярно-масові характеристики вихідного та модифікованих эпоксиуретанових олигомерів оцінювали методом рідинної хроматографії. Встановлено екстремальний вплив малих добавок кремнійорганічного модифікатора. Показано формування в эпоксиуретановій матриці лінійної (полієфірної) та розгалуженої (кремнійвмісної) структур. Розмір включень кремнійвмісної фази визначається кількістю введеного модифікатора та його молекулярною масою.

SUMMARY. The effect of organosilicon modifier, which was introduced at the stage of prepolymer synthesis, on molecular characteristics of epoxyurethane oligomer (EUO) and its structure are investigated. Molecular-weight characteristics of the unmodified and modified EUOs are estimated by the liquid chromatography method. The extreme effect of small additives of organosilicon modifier is

established. It was shown that a linear (polyester) and a branched (siliceous) structure were formed in epoxyurethane matrix. The size of inclusions of a siliceous phase is determined by quantity and molecular weight of the introduced modifier.

1. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Dudarenko G.V. // J. Polymer Material. -2006. -**23**, № 3. -P. 341—347.
2. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. -М.: Химия, 1985.
3. Будзинська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев С.В. // Полімер. журн. -2009. -**31**, № 3. -С. 265—269.
4. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. -М.: Наука, 1998.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980.
6. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2008. -**50**, № 7. -С. 1180—1190.
7. Запунная К.В., Тодосійчук Т.Т., Липатов Ю.С., Яценко Л.Н. // Композиційні полімерні матеріали. -2002. -**25**, № 2. -С. 79—85.
8. Яценко Л.Н., Запунная К.В., Тодосійчук Т.Т., Кривченко Г.Н. // Полімер. журн. -2007. -**29**, № 2. -С. 130—136.
9. Яценко Л.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2009.
10. Куксин А.Н., Мужев В.В., Нестеров А.С. та ін. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 4. -С. 121—124.
11. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosijchuk T.T., Dudarenko G.V. // J. Colloid. and Interface Sci. -2005. -**285**, № 2. -P. 525—531.
12. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosijchuk T.T., Dudarenko G.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects. -2008. -**326**, № 1—2, -P. 53—60.
13. Файнерман А.Е., Лебедев Е.В., Куксин А.Н., Мужев В.В. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 10. -С. 1110—1114.
14. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosijchuk T.T. et al. // J. Colloid. and Interface Sci. -2000. -№ 228. -P. 114—120.
15. Radke W., Rode K., Gorshkov A.V., Biela T. // Polymer. -2005. -**46**, № 15. -P. 5456—5465.
16. Saito T., Lusenkova M.A., Matsuyama S. et al. // Ibid. -2004. -**45**, № 55. -P. 8355—8365.
17. Yi Huang, Han Peng, Jacky W.Y. et al. // Polymer. -2004. -**45**, № 14. -P. 4811—4817.
18. Asteasuain M., Brandolin A., Sarmoria C. // Ibid. -2004. -**45**, № 1. -P. 321—335.
19. Суца С., Хана Д. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
20. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. Спектральный анализ полимеров -Л.: Химия, 1986. -С. 6—10.
21. Купцов А.Х., Жижин Г. Фурье- и ИК-спектры полимеров. -М.: Физматлит, 2001.
22. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. -Воронеж: Водолей, 2004.
23. Дударенко Г.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2008.