

УДК 541.64:536.7

**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИР-ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
ДИСПЕРСИЙ**

*Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Кулак С. Г.,
Степанова М. И.*

Исследовано формирование фазовой структуры олигоэфир-полиуретановых композиций, получаемых синтезом полиуретана в ненасыщенном олигоэфире. В исходном состоянии такие композиции представляют собой дисперсии микрогелевых частиц олигоэфир-уретановых сополимеров в ненасыщенном олигоэфире, модифицированном растворимыми продуктами синтеза полиуретана. С уменьшением совместимости ненасыщенного олигоэфира с гибкоденным олигомером, используемым при синтезе полиуретана, размеры и концентрация микрогелевых частиц возрастают, а количество продуктов синтеза полиуретана уменьшается. При отверждении ненасыщенных дисперсий протекают процессы образования и коагуляции микрогелей полиэфира в непрерывной среде, обогащенной растворимыми продуктами синтеза полиуретана. Распределение этих компонентов в межгелевом пространстве, а также наличие частиц дисперской фазы, играющих роль полимерного наполнителя, способствуют снижению усадки при отверждении ненасыщенных олигоэфиров.

Диспергирование эластичных полимерных включений коллоидных размеров в непрерывной фазе стеклообразного полимера при высокой прочности связи между фазами обеспечивает создание специфических дисперсионно-модифицированных (эластифицированных) полимер-полимерных композиций, сочетающих повышенную трещиностойкость, вязкость разрушения, жесткость и деформационную теплостойкость [1–3]. Такие дисперсии на основе густосетчатых полимеров, образующихся при отверждении реакционноспособных олигомеров, могут быть получены двумя основными способами — отверждением смеси реакционноспособного олигомера с растворимым в нем гибкоденным полимером или олигомером, образующим коллоидно-дисперсную фазу эластификатора непосредственно в процессе отверждения, или созданием дисперсии коллоидных частиц эластичного сетчатого полимера в исходном олигомере с последующим ее отверждением.

Первый способ может быть реализован только при отверждении олигомер-полимерных или олигомер-олигомерных систем по ступенчатым реакциям поликонденсации или полиприсоединения [4, 5]. При отверждении олигомеров, модифицированных растворимым в исходном состоянии полимером или олигомером, по реакции радикально-цепной полимеризации эффект эластификации обычно не достигается вследствие микрогелевого характера процесса. При этом дисперсную фазу образует густосетчатый полимер, а модификатор остается в дисперсионной среде (межгелевом пространстве) [5, 6]. Второй способ дисперсной модификации густосетчатых полимеров созданием олигомер-полимерных дисперсий может быть реализован при любом механизме реакций отверждения. Сочетанием этих способов является синтез с одновременным диспергированием эластичного сетчатого полимера, в частности полиуретана (ПУ), непосредственно в реакционноспособном олигомере и последующее отверждение олигомер-полимерной дисперсии [7]. На примере создания эпоксидно-полиуретановых отверждающихся дисперсий показано [8, 9], что при синтезе ПУ в исходном олигомере наряду с микрогелевыми частицами олигомер-полиурета-

нового сополимера, набухшими в дисперсионной среде, образуются растворимые в ней ПУ, что заметно влияет на процессы отверждения, структуру и свойства отверженной дисперсии. Решающую роль при этом играют природа и соотношение компонентов синтеза ПУ, условия синтеза и отверждения.

Очевидно, что при создании олигомер-полиуретановых дисперсий на основе ненасыщенных олигоэфиров, содержащих большое количество реакционноспособных гидроксильных и карбоксильных групп, вероятность образования и количество растворимого ПУ, а также степень набухания микрогелевых частиц должны быть выше, чем в случае эпоксидно-полиуретановых дисперсий. Кроме того, вследствие микрогелевого характера радикально-цепной полимеризации ненасыщенных олигоэфиров, присутствие в них растворенных ПУ должно оказывать более резкое влияние на формирование структуры дисперсионной среды в процессе отверждения олиоэфир-полиуретановых дисперсий по сравнению с эпоксидно-полиуретановыми. При этом существенную роль должны играть компоненты синтеза ПУ — их природа, соотношение и общее количество. Цель данной работы — исследование особенностей формирования фазовой структуры ненасыщенных олиоэфир-полиуретановых композиций в процессе их получения и отверждения в зависимости от природы основного компонента синтеза ПУ — гибкоцепного олигомера.

Ненасыщенные олиоэфир-полиуретановые композиции получали непосредственным синтезом ПУ в растворе олиоэфирмалеината в диметакрилате триэтиленгликоля (смола ПН-63) [7]. Для синтеза ПУ использовали толуилендиизоцианат (ТДИ), trimethylolpropan (ТМП) и гибкоцепные олигомеры с $M \sim 1000$ и концевыми гидроксильными группами — политетраметиленгликоль (полифурут (ПФ)), сополимер бутадиена с акрилонитрилом СКН-10 и сополимер бутадиена с изопреном (ПДИ-К), обладающие различной совместимостью с ненасыщенным олиоэфиром. Совместимость компонентов оценивали по разности параметров растворимости $\Delta\delta$, которые рассчитывали по принципу аддитивности вклада групп, исходя из химического строения олигомеров [10]. Компоненты перед синтезом тщательно сушили в вакууме над осушителем. В смоле ПН-63 растворяли заданное количество олигомера, ТМП и катализатора (дигутилдилуарата олова), смесь нагревали до 80° и при интенсивном перемешивании постепенно добавляли ТДИ в количестве, обеспечивающем соотношение гидроксильных и изоцианатных групп, равное 1:1 (с учетом гидроксильных групп ненасыщенного олиоэфира). Общая продолжительность реакции составляла 6 ч.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в области пропускания, призм LiF и NaCl (700–4000 cm^{-1}) при толщине слоя поглощения 20 мкм.

Фазовую структуру олиоэфир-полиуретановых композиций в неотверженном состоянии изучали методом спектра мутности [14]. Оптическую плотность D измеряли в широком диапазоне длины волн λ на спектрофотометре СФ-4А. Для измерения D в подходящем диапазоне величин использовали кварцевые кюветы длиной 1 см (для композиций ПН-ПУ₁ и ПН-ПУ₂) и 0,1 см (для композиции ПН-ПУ₃). По полученным данным были определены волновая экспонента n , средний размер частиц, рассеивающих свет, \bar{r}_λ , их число в единице объема N и объемная доля ϕ [14]

$$n = -\frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda}, \quad \bar{r}_\lambda = \frac{\alpha \lambda}{2\mu_0}, \quad N = \frac{12.6t\mu_0}{\lambda^2 K \alpha^2}, \quad \phi = NV,$$

где α — относительный размер; t — мутность ($t=2.3D/l$; l — длина образца); μ и μ_0 — показатели преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; K — коэффициент светорассеяния; V — объем частицы. Значения показателей преломления μ и μ_0 рассчитывали по принципу аддитивности, исходя из химического строения полизэфирной смолы ПН-63 и ПУ заданного состава соответственно [10]. По известным относительному показателю преломления $m=\mu/\mu_0$ и волновой экспоненте n по калибровке [14] определяли значения α и K .

Концентрация и размеры микрогелевых частиц олиоэфир-уретановых сополимеров в неотверженных композициях

Композиция	$\Delta\delta \cdot 10^{-3}$, кДж/м ³	n	\bar{r}_λ , мкм	N , см ⁻³	ϕ , об. %
ПН-ПУ ₁	0,51	3,309	0,063	$2,2 \cdot 10^{14}$	2,28
ПН-ПУ ₂	1,50	3,025	0,076	$1,7 \cdot 10^{13}$	3,01
ПН-ПУ ₃	7,59	2,358	0,127	$9,0 \cdot 10^{12}$	7,59

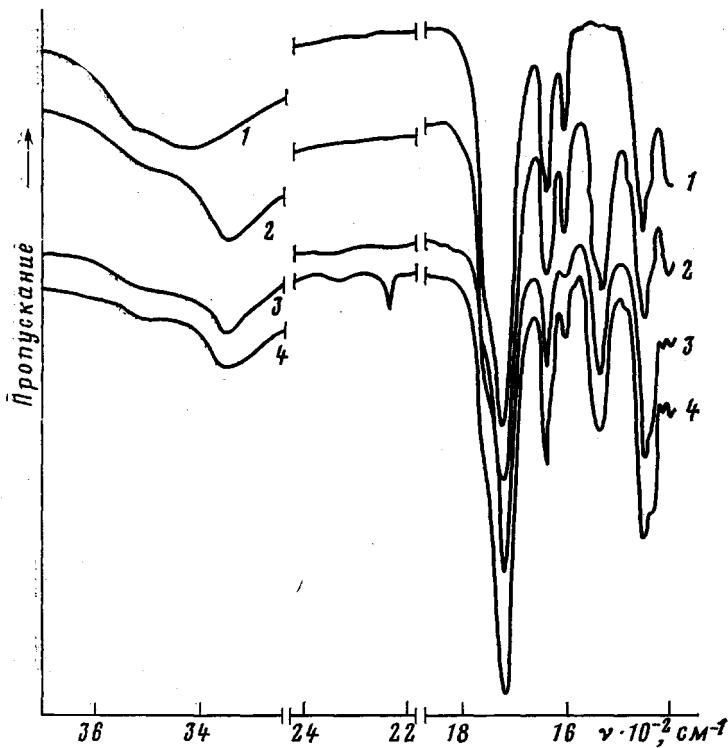


Рис. 1. ИК-спектры полиэфирной смолы ПН-63 (1) и олигоэфир-полиуретановых композиций ПН – ПУ₁ (2), ПН – ПУ₂ (3) и ПН – ПУ₃ (4)

Микрофотографии получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа УЭМВ-100В с одноступенчатыми угольно-золотых реплик поверхности скола образца, подвергнутой травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда. Релаксационные переходы в отверженных композициях определяли по температурным зависимостям показателей динамических механических свойств (относительной жесткости $1/p^2$ и показателя механических потерь Δ) в интервале температур 20–140° с помощью прямого крутильного маятника [15, с. 103]. Образцами служили стеклянные нити, пропитанные исследуемой композицией и отверженные по тому же режиму, что и образцы для электронно-микроскопических исследований.

Процессы, происходящие при отверждении олигоэфир-полиуретановых композиций, изучали по изменению объемной усадки и вязкоупругих свойств в изотермических условиях (при 130°). Объемную усадку оценивали методом гидростатического взвешивания образца, помещенного в пакет из тонкой лавсановой пленки, с помощью пружинных весов [15, с. 124]. Изменение вязкоупругих свойств в процессе изотермического отверждения определяли динамическим механическим методом с помощью крутильного маятника со стеклонитью, пропитанной исследуемой композицией, и оптической системой записи колебаний [15, с. 103].

На рис. 1 приведены ИК-спектры смолы ПН-63 и олигоэфир-полиуретановых композиций, содержащих 10 вес.% ПУ на основе ПФ, ТДИ и ТМП (ПУ₁), СКН-10, ТДИ и ТМП (ПУ₂) и ПДИ-К, ТДИ и ТМП (ПУ₃). В отличие от немодифицированной смолы ПН-63 в ИК-спектрах олигоэфир-полиуретановых композиций появляются характеристические полосы поглощения в области 1530 и 3350 cm^{-1} , которые можно идентифицировать как полосы поглощения связей N–H уретановых групп [11, 12]. Помимо этого, в спектрах олигоэфир-полиуретановых композиций отсутствует широкая полоса поглощения с максимумом при 3440 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп олигоэфира, вовлеченных в межмолекулярные водородные связи [13], что свидетельствует о взаимодействии изоцианатных групп с гидроксильными группами олигоэфира и об образовании олигоэфир-уретановых сополимеров. Следует также отметить, что в ИК-спектрах композиций ПН – ПУ₁ и ПН – ПУ₂ не наблюдается полос поглощения в области 2270–2240 cm^{-1} , приписываемых свободным изоцианатным группам [11], что говорит о достаточно полном их

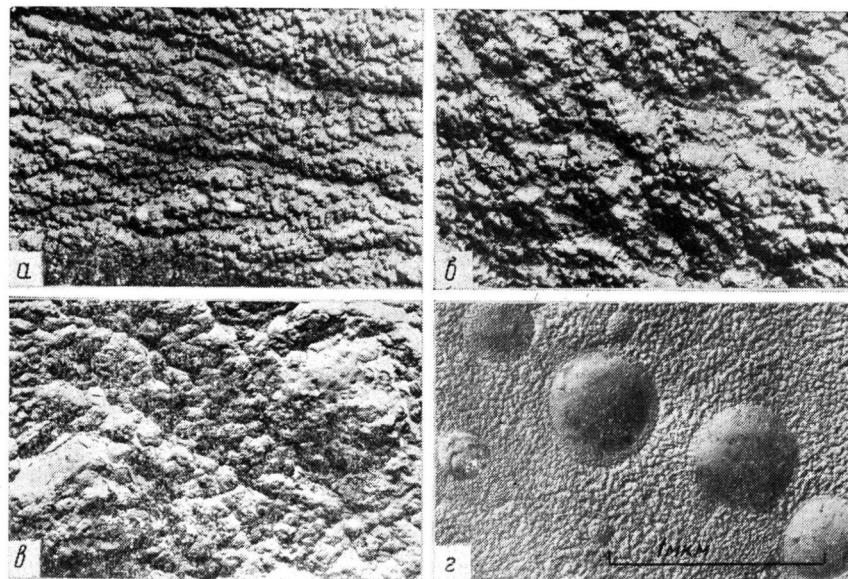


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности после травления отверженных полиэфирной смолы ПН-63 (а) и олигоэфир-полиуретановых композиций ПН – ПУ₁ (б), ПН – ПУ₂ (в) и ПН – ПУ₃ (г)

взаимодействии с гидроксильными группами гибкоцепного олигомера и ТМП, используемых при синтезе ПУ, а также с гидроксильными группами смолы ПН-63. В отличие от этого в спектре композиции ПН – ПУ₃ имеется четкая полоса поглощения малой интенсивности в области 2240 см^{-1} . Следовательно, при синтезе ПУ₃ на основе сополимера ПДИ-К, плохо растворимого в смоле ПН-63, некоторая часть изоцианатных групп остается свободной в готовой композиции.

Результаты исследований фазовой структуры неотверженных композиций обобщены в таблице. Они свидетельствуют об увеличении неоднородности композиций, размера и концентрации частиц, рассеивающих свет, в ряду ПН – ПУ₁, ПН – ПУ₂, ПН – ПУ₃, т. е. с ухудшением совместимости олигомеров, используемых при синтезе ПУ, со смолой ПН-63. Так, наблюдается увеличение среднего размера частиц от 0,13 мкм для композиции ПН – ПУ₁ до 0,25 мкм для композиции ПН – ПУ₃, уменьшение их содержания в 1 см³ от $2,1 \cdot 10^{14}$ до $9,0 \cdot 10^{12}$, увеличение объемной доли частиц от 2,28 до 7,59%. Так как объемная доля частиц, рассеивающих свет, много меньше объемной доли компонентов, вводимых при синтезе ПУ, лежащей в области 9–11 об.% (в зависимости от типа ПУ), а также учитывая, что при получении композиций ПН – ПУ образуются олигоэфир-уретановые сополимеры, очевидно, что значительная часть ПУ или его сополимеров, особенно в случае композиций ПН – ПУ₁ и ПН – ПУ₂, оказывается растворенной в ненасыщенной полиэфирной смоле ПН-63. Очевидно также, что микрогелевые частицы олигоэфир-уретановых сополимеров сильно набухают в компонентах дисперсионной среды, причем тем в большей степени, чем лучше совместимость гибкоцепного олигомера, используемого при синтезе ПУ, с ненасыщенным олигоэфиром.

Отверждение олигоэфир-полиуретановых композиций в присутствии 1 вес. % третбутилпербензоата осуществляли при 130° в течение 2 ч с последующей термообработкой при 150° в течение 1 ч. Фазовую структуру отверженных композиций исследовали методом электронной микроскопии и определением релаксационных переходов по температурным зависимостям динамических механических свойств.

Полученные данные показывают, что в зависимости от природы гибкоцепного олигомера, используемого при синтезе ПУ, резко изменяется как характер частиц дисперсной фазы, так и структура дисперсионной среды. С ухудшением совместимости гибкоцепного олигомера с олигоэфиром более

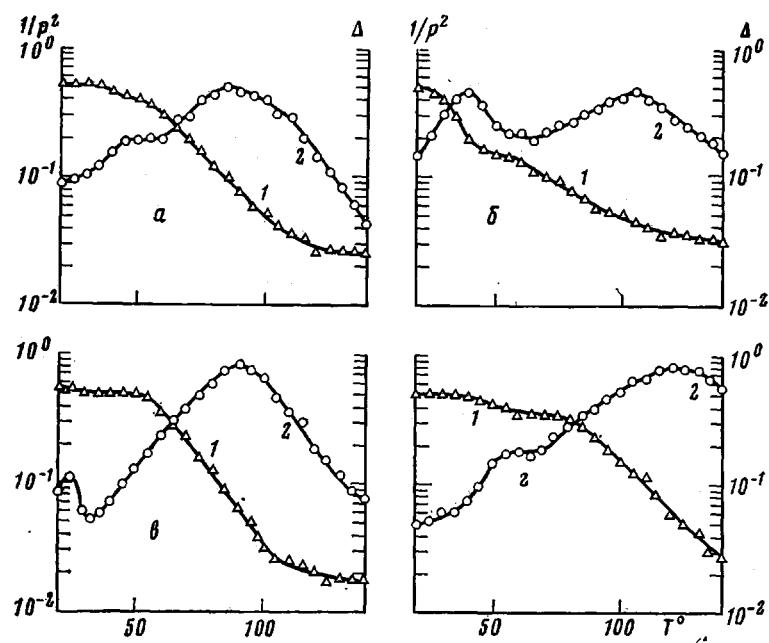


Рис. 3. Температурные зависимости относительной жесткости $1/P^2$ (1) и показателя механических потерь Δ (2) отверженных полиэфирной смолы ПН-63 (а) и олигоэфир-полиуретановых композиций ПН - PU₁ (б), ПН - PU₂ (в) и ПН - PU₃ (г)

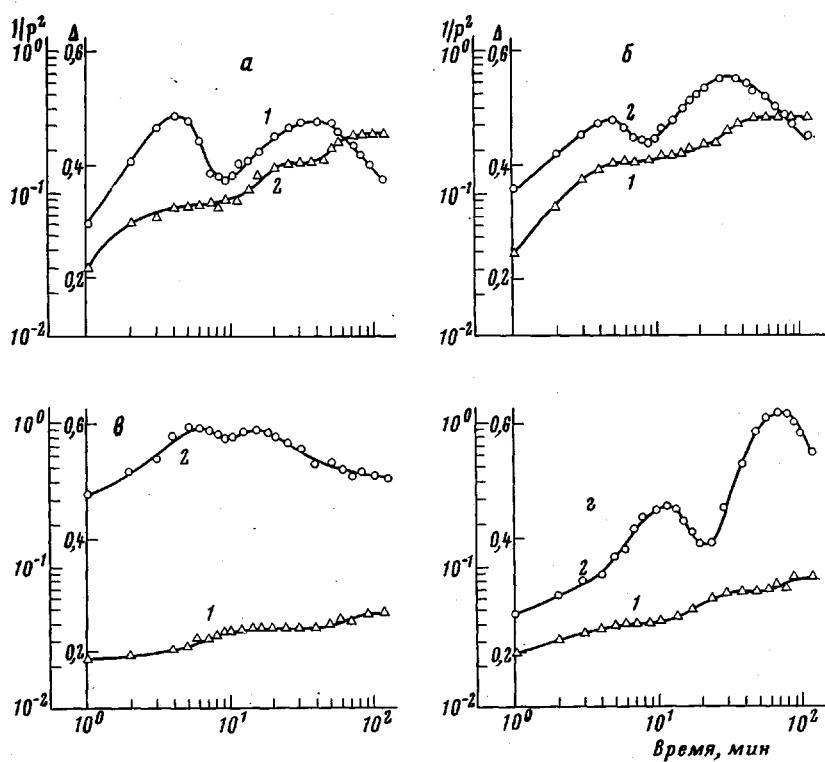


Рис. 4. Изменение относительной жесткости $1/P^2$ (1) и показателя механических потерь Δ (2) в процессе изотермического отверждения при 130° полиэфирной смолы ПН-63 (а) и олигоэфир-полиуретановых композиций ПН - PU₁ (б), ПН - PU₂ (в) и ПН - PU₃ (г)

резко выделяются частицы дисперсной фазы и граница раздела их с непрерывной фазой (рис. 2). При этом снижается микрогелевогенность последней, по-видимому, вследствие уменьшения в ней количества растворимых компонентов синтеза ПУ и, следовательно, меньшего их влияния на микрогелевый характер полимеризации ненасыщенных олигозифиров. Это подтверждается также данными о релаксационных переходах в непрерывной среде исследованных систем (рис. 3). Различие в температурах стеклования T_c межглобуллярных и глубокоглобуллярных областей дисперсионной среды и в высоте соответствующих им максимумов на кривых механических потерь (в интервалах 30–60 и 90–120° соответственно) связано с различным количеством и природой модифицирующих компонентов, распределенных в них. Отсутствие данных об изменении динамических механических

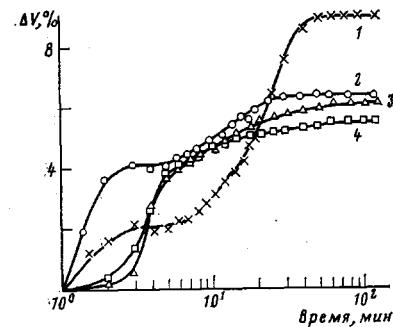


Рис. 5. Изменение объемной усадки при изотермическом отверждении при 130° полиэфирной смолы ПН-63 (1) и олигозифир-полиуретановых композиций ПН-ПУ₁ (2), ПН-ПУ₂ (3) и ПН-ПУ₃ (4)

сих свойств в низкотемпературных областях затрудняет оценку состава и структуры дисперсных частиц.

Кинетические изотермы вязкоупругих свойств приведены на рис. 4. а объемной усадки — на рис. 5. Поскольку отверждение проводили при 130°, существенно превышающей T_c предельно отверженных композиций (рис. 3), характерные области изменения их объема и вязкоупругих свойств в процессе отверждения должны быть связаны только с процессами гелеобразования и жидкостного разделения фаз, сопровождающих химические превращения, в первую очередь, в непрерывной фазе олигозифир-полиуретановых дисперсий. Поэтому два максимума и два перегиба на кривых Δt и $1/p^2 - t$ при $t=5-10$ мин и $50-100$ мин (рис. 4), вероятнее всего, обусловлены образованием и коагуляцией в ней микрогелей соответственно. Присутствие в дисперсионной среде олигозифир-полиуретановых дисперсий растворимых компонентов синтеза ПУ изменяет как длительность, так и интенсивность прохождения этих процессов. При этом существенную роль играет возможность участия этих компонентов в процессе полимеризации. В частности, в случае ПУ на основе олигомеров СКН-10 и ПДИ-К, содержащих малоактивные двойные связи, наблюдается замедление скорости образования микрогелей.

Присутствие растворимых компонентов синтеза ПУ наиболее резко проявляется в изменении объема в процессе изотермического отверждения композиций (рис. 5) после начала коагуляции микрогелей, причем чем хуже совместимость гибкоцепного олигомера, используемого при синтезе ПУ, с ПН-63, тем выше этот эффект. Он аналогичен эффекту снижения усадки при отверждении ненасыщенных олигозифиров, модифицированных растворимыми в исходном состоянии термопластичными полимерами, что связано с обогащением межгелевого пространства модифицирующим полимером [6]. Кроме того, общее снижение усадки при отверждении олигозифир-полиуретановых композиций обусловлено также присутствием частиц дисперсной фазы, действующей аналогично полимерному наполнителю. На стадии образования микрогелей растворимые компоненты синтеза ПУ, наоборот, несколько увеличивают усадку, что, очевидно, связано с увеличением в их присутствии глубины полимеризации до момента выделения микрогелей в виде самостоятельной фазы и их коагуляции. Наличие в этих компонентах двойных связей замедляет скорость полимеризации на стадии образования микрогелей (рис. 5, кривые 3, 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаевский П. Г. В кн.: Термопласти конструкционного назначения/Под ред. Тростянской Е. Б. М.: Химия, 1975, с. 141.
2. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Пер. с англ./Под ред. Лицанского И. С. Л.: Химия, 1981. 328 с.
3. Бабаевский П. Г., Тростянская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 906.
4. Бабаевский П. Г. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 37.
5. Бабаевский П. Г. В кн.: Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве. М.: Моск. Дом научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1981, с. 90.
6. Бабаевский П. Г., Бельник А. Р., Чалых А. Е., Степанова М. И. Пласт. массы, 1981, № 3, с. 13.
7. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Кулик С. Г. А. с. 720004 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 9.
8. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Кулик С. Г. Пласт. массы, 1981, № 11, с. 31.
9. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Кулик С. Г., Бабаевская Н. Я., Матвеев В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1456.
10. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ./Под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1976. 416 с.
11. Липатов Ю. С., Керча А. А., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 37.
12. Жарков В. В., Колусов Л. И., Козлова Т. В. Пласт. массы, 1981, № 12, с. 41.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул/Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
14. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977. 177 с.
15. Практикум по полимерному материаловедению/Под ред. Бабаевского П. Г. М.: Химия, 1980. 256 с.

Московский авиационный технологический
институт им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию
5.X.1982

FORMATION OF PHASE STRUCTURE OF UNSATURATED OLIGOESTER-POLYURETHANE DISPERSIONS DURING CURE

*Trostyanskaya Ye. B., Babaevskii P. G., Kulik S. G.,
Stepanova M. I.*

Summary

Formation of phase structure of oligoester-polyurethane compositions prepared by synthesis of polyurethane in unsaturated oligoester has been studied. In initial state such compositions are dispersions of microgel particles of oligoester-urethane copolymers in unsaturated oligoester modified by soluble products of synthesis of polyurethane. With decrease of compatibility of unsaturated oligoester with flexible oligomer used for polyurethane synthesis the dimensions and concentration of microgel particles are increased, while the amount of products of polyurethane synthesis is decreased. Cure of unsaturated dispersions is accompanied by formation and coagulation of polyester microgels in continuous medium enriched with soluble products of polyurethane synthesis. Distribution of these components in intergel space and the presence of disperse phase particles acting as a polymer filler promote the decrease of shrinkage during cure of unsaturated oligoesters.