

УДК 542.913: 678.66.08/09: 543.54

Молекулярно-массовые характеристики наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров

Л.Н. Яценко, Т.Т. Тодосийчук, В.Н. Терещенко, Г.В. Дударенко, Л.А. Воронцова

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследовано влияние способа получения наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО) на молекулярные характеристики и структуру эпоксиуретанов (ЭУ) на их основе. Показано, что размеры и распределение SiO_2 -частиц определяются количеством введенного тетраэтоксисилана в исходную реакционную смесь и способом их получения. Установлено влияние концентрации тетраэтоксисилана на формирование органической и неорганической составляющих в эпоксиуретановой матрице. Молекулярно-массовые характеристики исходного эпоксиуретанового олигомера (ЭУО) и нЭУО оценивали методом эксклюзионной жидкостной хроматографии. Особенности сформированной структуры ЭУ оценивали оптическим методом.

Ключевые слова: эпоксиуретановые олигомеры, золь-гель метод, молекулярно-массовые характеристики.

Введение.

В последние годы внимание исследователей привлекают органо-неорганические нанокомпозиты (ОННК), синтезированные с помощью золь-гель метода, сочетающие преимущества органических (прочность, гибкость и технологичность) и неорганических полимеров (высокая термостойкость, хорошие механические и оптические свойства) [1–5]. Многие ОННК формируются путем включения функциональных органических соединений в неорганическую структуру, синтезированную гидролиз-конденсацией алкоксида металла. Авторами [4, 5] показано, что фазовая структура нанокомпозитов определяется характером взаимодействия неорганической и органической составляющих: что нанокомпозиты, в которых между органическим и неорганическим компонентами образуются водородные связи, представляют собой однородные, прозрачные стекловидные материалы. Образование ковалентной связи в таких системах приводит к фазовому расслоению в их структуре. Такие органо-неорганические гибриды активно исследуются многими авторами, т.к. характеризуются комплексом специальных свойств. Так, в работе [6] показано, что гибридные материалы на основе эпоксидной смолы типа бисфенола-А и алкоксисилана имеют очень высокую адгезионную прочность при склеивании силиконовой резины, поверхность которой является инертной.

Ханг с сотрудниками [7] показали, что структура и механические свойства гибридов зависят от условий процесса – количества катализатора, соотношения неорганического и органического соединений и молекулярной массы органической составляющей.

Целью данной работы является изучение влияния способа получения наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО) на их молекулярно-массовые характеристики и структуру эпоксиуретанов (ЭУ) на их основе.

Экспериментальная часть.

Объекты исследования.

В качестве объектов исследовали нЭУО и нЭУ на их основе.

Синтез исходного эпоксиуретанового олигомера проводили в две стадии без использования катализатора. На первой стадии по реакции уретанообразования получали форполимер на основе толуилендиизоцианата (2,4-2,6 ТДИ) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ ММ 1052). На второй стадии в форполимер вводили расчетное количество эпоксидного олигомера ЭД-20. Реакцию проводили до полного исчезновения NCO-групп в эпоксиуретановом олигомере.

Синтез неорганической составляющей проводили по реакции гидролиз-конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС, $\rho = 0,933 \text{ г/см}^3$) при температуре 25 °С и постоянном перемешивании в течение 24 ч. Для гидролиза использовали воду и соляную кислоту в качестве катализатора.

Введение нанонаполнителя в ЭУО проводили через полиоксипропиленгликоль (ПОПГ), в который SiO_2 -частицы вводили двумя способами: синтезируя нано- SiO_2 непосредственно в среде ПОПГ (нЭУО-1), и вводя в ПОПГ уже сформированный золь- SiO_2 (нЭУО-2). В обоих случаях реакция проходила при соотношении ТЭОС : $\text{H}_2\text{O} = 1:4$. Смеси вакуумировали в течение 5 ч при температуре 90 °С и вакууме 0,2 мм.

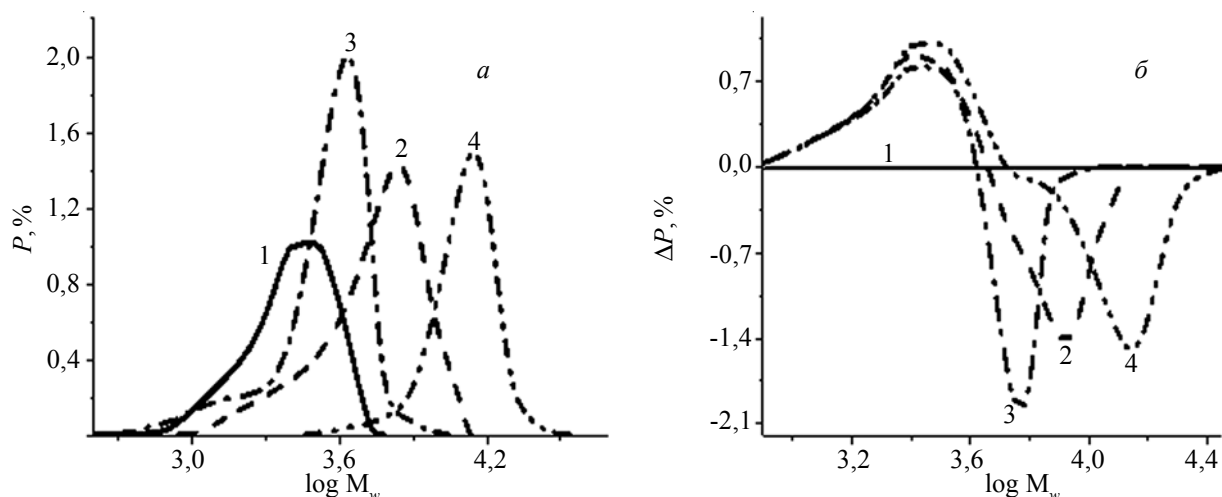


Рис. 1. Кривые ММР (а) и ΔP (б) для исходного (1) и наноструктурированного ЭУО-1 с содержанием ПСЧ: 0,001 (2); 0,500 (3) и 2,000 % мас. (4)

рт. ст.

Для синтеза нЭУО в систему вводили расчетное количество 2,4-2,6 ТДИ – для синтеза форполимера и эпоксидный олигомер ЭД-20 – для получения эпоксидуретанового олигомера. Содержание полисилоксановых частиц (ПСЧ) в пересчете на SiO_2 варьировали от 0,001 до 2,000 % мас.

ЭУ получали при смешении ЭУО с отвердителем, взятом в определенном соотношении. В качестве отвердителя использовали *изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид (*изо*-МТГФА), а ускорителя отверждения – 2,4,6-трис-(N, N-диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Эпоксидуретановые композиции выливали в тефлоновые формы для получения свободных пленок. Отверждение композиций проводили по ступенчатому режиму: 1 ч при температуре 80 °С + 2 ч – 100 °С + 2 ч – 125 °С.

По данным малоуглового рассеивания рентгеновских лучей размер полученных полисилоксановых частиц составляет 5–80 нм.

Методы исследования.

Исследование молекулярно-массовых характеристик олигомеров проводили методом эксклюзионной жидкостной хроматографии [8, 9] на хроматографе фирмы «Du Pont» США. Для определения молекулярных параметров использовали бимодальные колонки «Zorbax» PSM-100 и 1000. Выход олигомера из колонки фиксировали УФ-датчиком, настроенным на длину волны 280 нм – длина волны поглощения сопряженными связями бензольного кольца. В качестве элюента для используемого УФ-детектора был применен хлороформ марки «фармакопейный».

Для обработки экспериментальных данных при определении молекулярных характеристик олигомеров использовали программу «Chrom-1» фирмы «Insoftus Group» для Gel-Exclusive Liquid Chromatography, которая позволяет определить про-

центное содержание i -той фракции в исходном (P_i^0) и в наноструктурированном (P_i) образцах и рассчитать изменение молекулярно-массового распределения (ММР) по уравнению:

$$\Delta P = P_i^0 - P_i,$$

где: P_i^0 – содержание в процентах i -той фракции в исходном образце; P_i – то же для наноструктурированного олигомера; ΔP – отклонение в содержании данной фракции в наноструктурированном олигомере от исходного.

Погрешность определения времен удерживания составляет ± 1 %, 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 исходном и наноструктурированном олигомерах. При этом на приведенных зависимостях $\Delta P - \lg M_w$ положительные значения ММР – разность в процентном содержании данных фракций как в исходном олигомере, так и в нЭУО; отрицательные – разность в процентном содержании фракций в наноструктурированном олигомере.

Для определения влияния количества ПСЧ на структуру нЭУ был применен метод оптической микроскопии. Исследования проводили на оптическом микроскопе МБИ-6.

Результаты исследования и их обсуждение.

Молекулярно-массовые характеристики исходного и наноструктурированных ЭУО.

На рис. 1а представлены кривые ММР для исходного и наноструктурированных олигомеров, полученных при синтезе неорганической составляющей в среде ПОПГ, в зависимости от содержания ПСЧ. На рис. 1б – зависимости ΔP , позволяющие оценить изменение молекулярно-массовых характеристик ЭУО при его наноструктурировании.

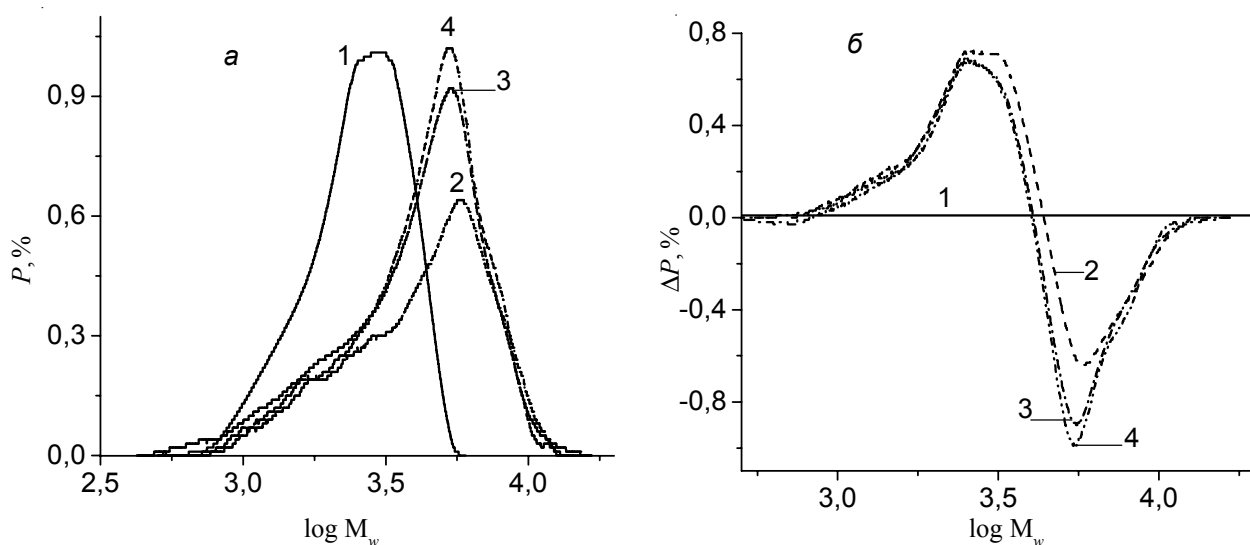


Рис. 2. Кривые MMP (а) и ΔP (б) для исходного (1) и наноструктурированного ЭУО-2 с содержанием SiO_2 : 0,001 (2); 0,500 (3) и 1,000 % мас. (4)

Как видно из рис. 1а, основная молекулярная фракция для исходного олигомера проявляется на кривой MMP в виде одного широкого максимума. При содержании 0,001–0,500 % масс. SiO_2 кривые MMP становятся бимодальными, соответствующими двум различным структурам: органической – на основе ПОПГ и органо-неорганической, включающей полисилоксановые частицы. Интенсивный пик соответствует сформированной в ЭУО органо-неорганической составляющей, менее интенсивный – органической на основе ПОПГ. При этом с увеличением содержания ПСЧ вклад органической составляющей уменьшается втрое по сравнению с исходной ЭУО, о чем свидетельствуют данные MMP.

Из рис. 1б более четко видны различия в молекулярно-массовых характеристиках исходного ЭУО и нЭУО-1.

С увеличением содержания ПСЧ до 2,0 % мас. основная молекулярная фракция в нЭУО-1 проявляется на кривой MMP в виде интенсивного максимума, смещенного в область более высоких молекулярных масс в результате образования органо-неорганической компоненты, что подтверждается проведенными ранее исследованиями нПОПГ методом ИК-спектроскопии: при введении 2,0 % мас. ПСЧ увеличивается интенсивность полос поглощения в области 3400–3500 и 914 cm^{-1} , отнесенных к Si–OH группам и появляется полоса поглощения при 954 cm^{-1} , отнесенная к Si–Et группам [10]. Такая перестройка структуры стала возможной, так как при получении

нПОПГ в растворе SiO_2 -геля в ПОПГ осталось незначительное количество Si–OH и Si–OEt групп, способных в дальнейшем к реакции переэтерификации с образованием органо-неорганической составляющей (кремнийорганического полиэфира), что позволило получить нЭУО-1 с 2,0 % мас. ПСЧ с узким молекулярным распределением.

По данным хроматографического анализа были рассчитаны молекулярные массы для нЭУО-1 при различном содержании ПСЧ (табл. 1), которые показали, что при содержании 0,001–2,000 % мас. ПСЧ средневесовая молекулярная масса нЭУО-1 увеличивается по сравнению с таковой исходного олигомера. При содержании 2,0 % мас. ПСЧ наблюдается значительное повышение молекулярной массы и уменьшение полидисперсности, что определяется существенным вкладом неорганической составляющей.

Для нЭУО-2, полученных при введении сформированного золь в ПОПГ, при всех концентрациях ПСЧ кривые MMP (рис. 2а) бимодальные, соответствующие двум различным структурам: органической – на основе ПОПГ и неорганической, образованной полисилоксановыми частицами, что более четко видно на рис. 2б, где представлена разница в молекулярно-массовых характеристиках исходного и нЭУО-2.

Значения молекулярных масс нЭУО-2 при всех концентрациях ПСЧ отличаются незначительно, т. е. введенный в ПОПГ золь SiO_2 , как неорганическая составляющая, равномерно распределяется в эпоксиуретановом олигомере, не приводя к существенным

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики нЭУО-1

Молекулярно-массовые характеристики	$w(\text{SiO}_2)$, % мас.						
	0	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
M_w	2600	6000	5200	6200	6500	7900	13000
M_n	1900	5200	4400	5800	5300	7000	12000
M_w/M_n	1,37	1,15	1,18	1,06	1,23	1,13	1,08

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики нЭУО-2

Молекулярно-массовые характеристики	$w(\text{SiO}_2)$, % мас.					
	0	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
M_w	2600	3900	4800	4700	4500	4500
M_n	1900	2300	3500	3400	3200	3600
M_w/M_n	1,37	1,7	1,37	1,38	1,41	1,25

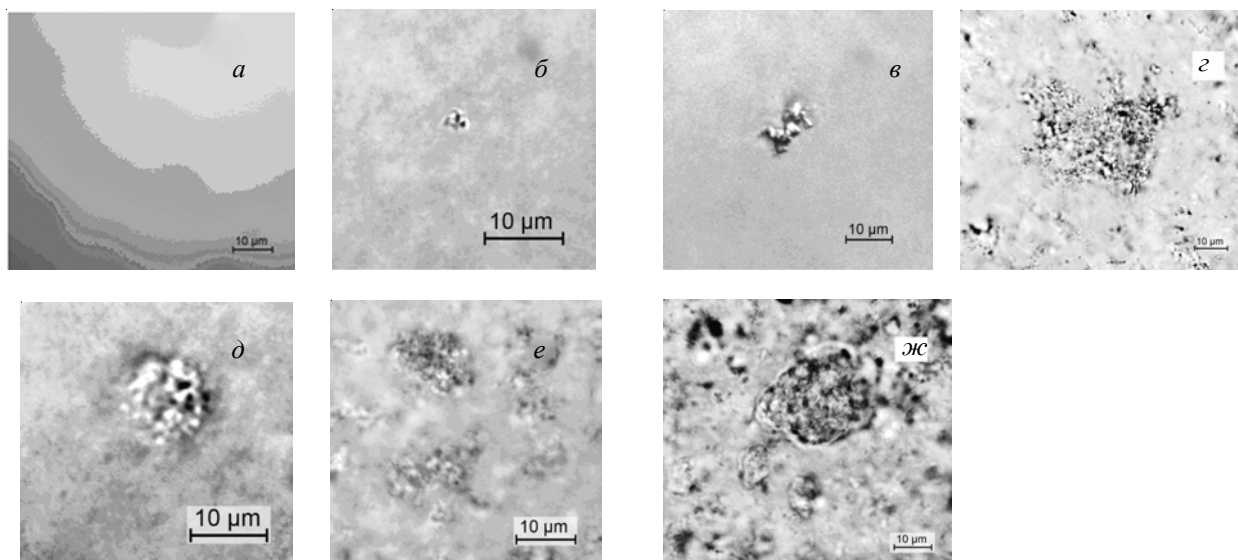


Рис. 3. Микрофотографии структуры наноструктурированных ЭУ, приготовленных разными способами: исходный ЭУ (а); ЭУ-1 0,001 % мас. (б); ЭУ-1 0,5 % мас. (в); ЭУ-1 2,0 % мас. (г); ЭУ-2 0,01 % мас. (д); ЭУ-2 0,5 % мас. (е); ЭУ-2 1,0 % мас. (ж)

изменениям его молекулярных характеристик (табл. 2).

Морфология.

Исследование структуры отвержденных исходных и наноструктурированных ЭУ проводили с помощью метода оптической микроскопии. Исходный ЭУ (рис. 3а) имеет гомогенную структуру по всей площади образца. Распределение в нЭУ SiO_2 -частиц проиллюстрировано на рис. 3 б–ж. В наноструктурированных ЭУ, приготовленных разными способами, имеется много включений разной формы и размеров, состоящих из обогащенных SiO_2 -доменов, распределенных по всей площади ЭУ.

Для ЭУ-1 (рис. 3б–г) при содержании до 0,5 % мас. ПСЧ SiO_2 -частицы равномерно распределены в эпоксиуретановой матрице независимо от их размера, тогда как при увеличении содержания до 2,0 % мас. ПСЧ

наблюдается их агрегация. Очевидно, это связано со взаимодействием нано- SiO_2 с сегментами ПОПГ, т.е. в процессе подготовки наноструктурированного ПОПГ по первому способу некоторые сегменты ПОПГ были химически связаны с нано- SiO_2 частицами, что предотвратило их агрегацию [11].

Для ЭУ-2 (рис. 3д–ж) при всех концентрациях нано- SiO_2 наблюдается их агрегация, определяемая способом их введения в ПОПГ.

Таким образом, выполненные исследования позволили установить существенное влияние способа получения наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров на молекулярно-массовые характеристики и структуру эпоксиуретанов на их основе.

Литература

- Ochi M., Takahashi R., Terauchi A. // *Polymer*. – 2001. 42. – P. 5151-5158
- Ochi M., Takahashi R. // *J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*. – 2001. – 39. – P. 1071.
- Ochi M., Matsumura T. // *J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*. – 2005. – 43. – P. 1631-1639.
- Iami Y., Itoh H., Naka K., Chujo Y. // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – P. 4343-4346.
- Yang P., Wang G., Xia X., Takezawa Y., Wang H., Yamada S. // *Polymer Engineering and Sci.* – 2008. – V. 48. – P. 1214-1221.
- Piscitelli F. Epoxy-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials by Sol-Gel Method: Chemical Tailoring and Multi-Scale Characterization.: Ph.D. diss./ *Piscitelli F.* – Napoli, 2010. – 278. – P. 107.
- Xiang X.J., Qian J.W., Yang W.Y. [et al.] // *J. of Appl. Pol. Sci.* – 2006. – V. 100 – P. 4333-4337.
- Преч Э. Определение строения органических

соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

9. Рудаков О. Б., Востров И. А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.

10. Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Терещенко В.Н., Менжерес Г.Я. // Укр. хим. журн. – 2012. – 78, № 7. – С. 59-66.

11. Chen Y., Zhou Sh., Yang H., Gu G., Wu L. // J. of Colloid and Interface Sci. – 2004. – № ?. – P. 370-378.

Поступила в редакцию 28 сентября 2012 г.

Молекулярно-масові характеристики наноструктурованих эпоксиуретанових олігомерів

Л.М. Яценко, Т.Т. Тодосійчук, В.М. Терещенко, Г.В. Дударенко, Л.А. Воронцова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено вплив способу отримання наноструктурованих эпоксиуретанових олігомерів (нЕУО) на молекулярні характеристики та структуру эпоксиуретанів (ЕУ) на їх основі. Показано, що розміри та розподіл SiO_2 -частинок визначаються кількістю введенного тетраетоксисилану у вихідну реакційну суміш та способом їх отримання. Виявлено вплив концентрації тетраетоксисилану на формування органічної та неорганічної складових в эпоксиуретановій матриці. Молекулярно-масові характеристики вихідного эпоксиуретанового олігомеру (ЕУО) та нЕУО оцінювали методом ексклюзивної рідинної хроматографії. Особливості сформованої структури ЕУ оцінювали оптичним методом.

Ключові слова: эпоксиуретанові олігомери, золь-гель метод, молекулярно-масові характеристики.

Molecular characteristics of nanostructured epoxyurethane oligomers

L.M. Yashchenko, T.T. Todosiychuk, V.M. Tereshchenko, G.V. Dudarenko, L.A. Vorontsova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48. Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The influence of the obtaining way of nanostructured epoxyurethane oligomers (nEUO) on molecular characteristics and the structure of epoxyurethanes on its base was investigated. It is shown, that size and dispersion of SiO_2 - particles are determined by amount of tetraethoxysilane (TEOS) and of its obtaining way. The influence of concentration of TEOS on organic and inorganic components formation in epoxyurethane matrix was established. Molecular characteristics of net epoxyurethane oligomer (EUO) and nEUO were evaluated by exclusion liquid chromatography. Features of formed structure of epoxyurethane were evaluated by optical method.

Key words: epoxyurethane oligomers, sol-gel method, molecular characteristics.