

УДК 541.64:678.06

## Вплив температури тверднення і складу композицій на в'язкопружні властивості та густину зшивання поліуретанових оптично-прозорих матеріалів

*Н.В. Бабкіна, Л.Ф. Косянчук, Т.Т. Тодосійчук, О.І. Антоненко*

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

*Досліджено вплив температури тверднення, співвідношення форполімер-отверджувач і вмісту розчинника на в'язкопружні властивості та густину просторової тривимірної сітки поліуретанових оптично-прозорих матеріалів. За даними в'язкопружних властивостей встановлено, що підвищення температури тверднення, як і збільшення концентрації NCO-груп у реакційній суміші, сприяє формуванню більш щільної структури полімерного матеріалу. Виявлено оптимальну концентрацію розчинника для отримання поліуретанових оптично-прозорих матеріалів з найбільш високим значенням густини зшивання полімеру.*

**Ключові слова:** поліуретани, оптично-прозорі матеріали, в'язкопружні властивості, густина зшивки полімерної сітки.

Останнім часом стає актуальним використання оптично-прозорих полімерних матеріалів. Застосування полімерної хімічної оптики ефективно для вирішення нових технічних завдань, пов'язаних зі зменшенням маси, підвищенням міцності та технологічності конструкцій електронних приладів. Полімери, що мають високу оптичну прозорість, міцність, стійкість до деформації й впливу навколишнього середовища – перспективні матеріали для застосування їх як захисних покриттів електронної техніки. В зв'язку з розширенням галузей застосування оптично-прозорих покриттів стає актуальним розробка нових матеріалів, що забезпечують комплекс необхідних властивостей. Як такі пропонуються оптично-прозорі полімерні матеріали на основі поліуретан-акрилатних [1], акрилатних [2], кремнійвмісних сполук [3], кополімерів і полімерів стиролу [4, 5], полікарбонатів [6]. Розробляються оптичні матеріали на основі полікарбазолів [7], поліацетиленів [8], починають активно використовуватись полімерні суміші [9] і взаємопроникні полімерні сітки [10–12]. Але економічно обгрунтоване отримання оптично-прозорих матеріалів (ОПМ) із широким спектром властивостей на основі вже відомих полімерів і в межах одного класу сполук. З цією метою перспективне використання поліуретанів (ПУ), які поєднують у собі високу твердість з еластичністю, мають високу міцність та адгезію до різних субстратів, зносостійкість і стійкість до води та хімічних речовин [13, 14]. На основі ПУ отримують цінні композиційні матеріали і покриття.

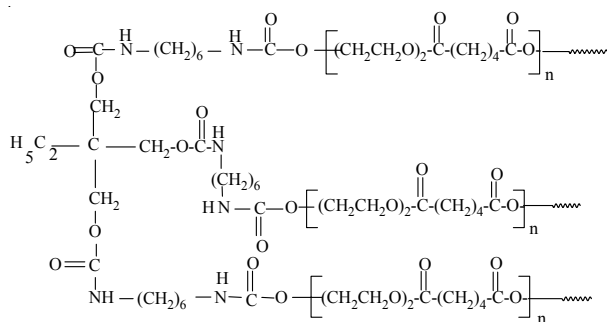
Відомо, що основний принцип отримання покриттів базується на використанні поліфункціональних сполук, які забезпечують утворення тривимірної просторової сітки [15]. Формування структури поліуретанової сітки залежить від багатьох чинників: хімічної будови та реакційної здатності вихідних компонентів, молекулярної маси й функціональності гідроксилвмісних олігомерів і поліізоціанатів, співвідношення й концентрації реакційноздатних груп, температурного режиму процесу тверднення і т.д. Природа хімічних зв'язків і міжмолекулярної взаємодії в ПУ, їх кількість, регулярність будови сітки – головні фактори, що зумовлюють фізико-механічні властивості полімеру [14]. Можливість отримання на основі ПУ різноманітних полімерних матеріалів закладена головним чином в особливостях їх хімічної будови та умов формування. Так, у роботі [16] показано, що демпфуючі властивості полімерного матеріалу на основі сітчастого ПУ можна цілеспрямовано регулювати варіюванням співвідношення компонентів і температури тверднення.

Динамічні механічні дослідження є одним з ефективних методів визначення кореляцій між структурою та властивостями полімерних матеріалів [17, 18]. Відомо, що зростання густини зшивання в полімері з сітчастою топологією приводить до підвищення модуля пружності в області високоеластичності. В цій роботі з метою визначення оптимальних умов формування поліуретанових оптично-прозорих матеріалів вивчено вплив умов синтезу, а саме температури тверднення, складу та співвідношення реагуючих

компонентів на в'язкопружні властивості та густину просторової тривимірної сітки полімеру.

**Експериментальна частина.**

Об'єктами дослідження були поліуретанові композиції, отримані з форполімеру на основі полідіетиленглікольадипінату (ПДА, ММ 800) і гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) та отверджувача – триметилпропану (ТМП). Полімер, що утворюється, має таку структурну формулу:



Формування зразків здійснювали за умов:

- різних температур тверднення ( $T_{\text{тв}}$ ): 40 (ОПМ-1), 60 (ОПМ-2) та 80 °C (ОПМ-3);
- при різних співвідношень форполімер–отверджувач, а саме за умов, коли NCO:OH=1,0:1,0 (ОПМ-2); 1,5:1,0 (ОПМ-4) та 2,0:1,0 (ОПМ-5);
- без розчинника (ОПМ-2), а також при використанні етилацетату (ЕА) в кількості: 30 (ОПМ-6) і 50 % мас. (ОПМ-7).

Плівки поліуретанових зразків отримували нанесенням композиції на скляну поверхню. З плівок, які формували з суміші вихідних компонентів із розчинником, ЕА видаляли вакуумуванням і висушуванням за температури тверднення до постійної маси.

Оптичні властивості плівок оцінювали за спектрами пропускання на спектрофотометрі SL40-2. При дослідженні спектрів оптичного пропускання по двох каналах на спектрофотометрі були встановлені зразки підкладки (оптичне скло) і плівки полімеру,

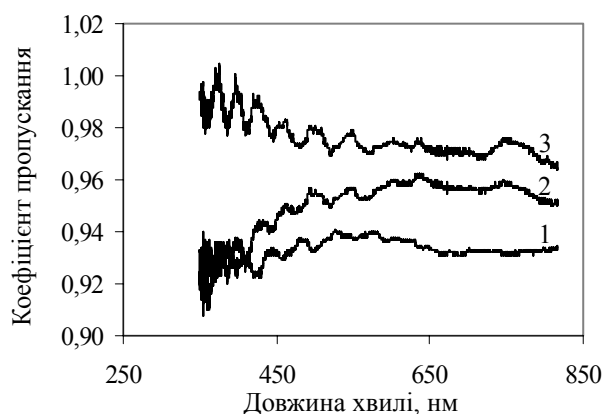


Рис. 1 Спектр пропускання для ОПМ, отриманих за температури тверднення: 40 (1), 60 (2) та 80 °C (3)

нанесеного на підкладку. Диференційний метод вимірювання дає змогу отримати спектральний розподіл оптичної прозорості плівки.

В'язкопружні властивості зразків ОПМ визначали методом динамічного механічного аналізу (ДМА), використовуючи релаксометр з частотою вимушених синусоїдальних коливань 100 Гц [19]. Вимірювання проводили в температурному інтервалі від -50 до +100 °C зі швидкістю 2 град/хв. Із залежностей  $\text{tg}\delta(T)$  за положенням релаксаційного максимуму визначали температуру склування ( $T_c$ ). Похибка вимірювання кута зсуву фаз ( $\delta$ ) становить  $\pm 0,5^\circ$ , відносна похибка визначення модуля пружності дорівнює 4,2 %.

Молекулярну масу полімерних ланцюгів між вузлами зшивання ( $M_c$ ) розраховували за рівнянням кінетичної теорії високоеластичності:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{в.е.}}, \quad (1)$$

де:  $\rho$  – густина полімеру;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – значення абсолютної температури;  $E_{в.е.}$  – значення рівноважного модуля високоеластичності, яке визначали із температурних залежностей модуля пружності ( $E'$ ) в області плато високоеластичності.

Таблиця. Параметри в'язкопружних властивостей та значення  $M_c$  для поліуретанових ОПМ

ОПМ	$T_{\text{тв}}$ , °C	NCO:OH	ЕА, % мас.	$T_c$ , °C	max tg $\delta$	$E_{T=20^\circ\text{C}}$ , МПа	$M_c$ , г/моль
<b>Вплив температури тверднення</b>							
ОПМ-1	40	1,0:1,0	0	-3	0,75	3,87	2700
ОПМ-2	60	1,0:1,0	0	-1	0,82	4,72	2300
ОПМ-3	80	1,0:1,0	0	-4	0,72	4,20	2100
<b>Вплив співвідношення NCO:OH</b>							
ОПМ-2	60	1,0:1,0	0	-1	0,82	4,72	2300
ОПМ-4	60	1,5:1,0	0	-1	0,96	6,10	1800
ОПМ-5	60	2,0:1,0	0	0	0,76	7,97	1500
<b>Вплив розчинника</b>							
ОПМ-2	60	1,0:1,0	0	-1	0,82	4,72	2300
ОПМ-6	60	1,0:1,0	30	0	0,80	5,06	2200
ОПМ-7	60	1,0:1,0	50	0	0,82	4,57	2400

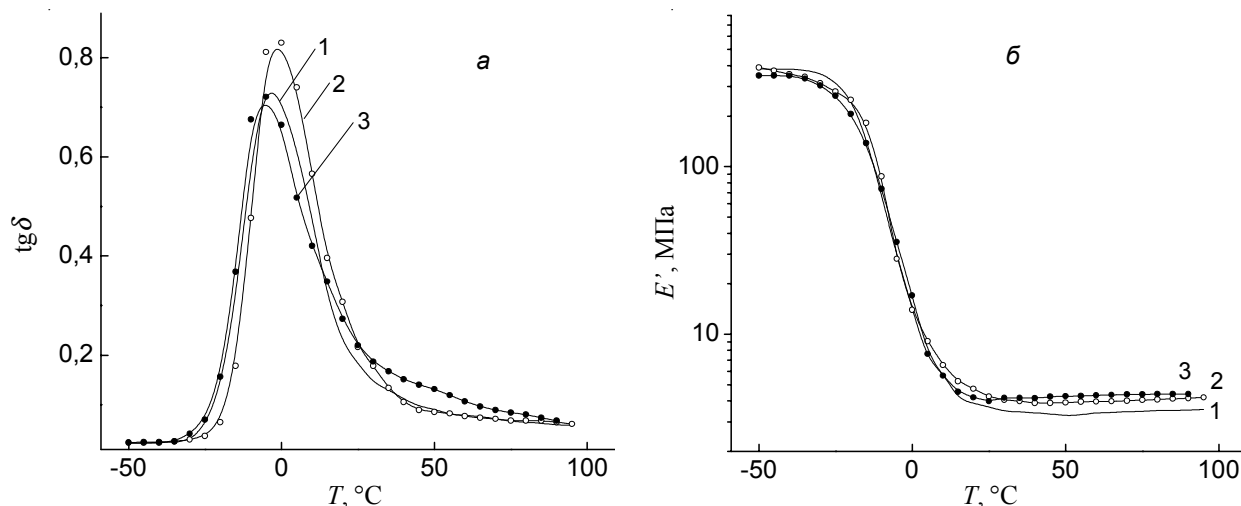


Рис. 2. Температурна залежність механічних втрат  $\text{tg} \delta$  (а) та модуля пружності  $E'$  (б) для поліуретанових ОПМ, отриманих за температур тверднення: 40 (1), 60 (2) та 80 °C (3)

### Результати дослідження та їх обговорення.

Всі отримані плівки ПУ зразків – оптично-прозорі матеріали з досить високим коефіцієнтом пропускання в видимій частині спектра (> 90 %). Як приклад, на рис. 1 наведені спектри пропускання ПУ зразків, що формувалися за різних температур тверднення. Показано, що пропускання світла підвищується зі зростанням  $T_{\text{тв}}$ , що зумовлено утворенням більш регулярної структури полімерної сітки [20].

Відомо, що  $T_{\text{тв}}$  сітчастих композиційних матеріалів істотно впливає на структуру полімерної сітки. Для ПУ вплив  $T_{\text{тв}}$  на їхні властивості та структуру просторової сітки значною мірою визначається хімічною будовою вихідних компонентів. Підвищення  $T_{\text{тв}}$  істотно змінює процес формування поліуретанової сітки. В деяких випадках за збільшення  $T_{\text{тв}}$  ПУ спостерігається утворення більш регулярної сітчастої структури [15]. Це пояснюється тим, що за вищих температур

тверднення досягається більша глибина перетворень вихідних сполук і значно зменшуються міжмолекулярні взаємодії в системі, що приводить до більш рівномірного зростання частинок мікрогеля і їх подальшого зв'язування в полімерну сітку [21]. Іноді за збільшення  $T_{\text{тв}}$  утворюється більш дефектна ПУ сітка, що пов'язано з кінетичними особливостями формування [22], а саме зі значно вищою швидкістю уретаноутворення за більш високих температур, що може сприяти утворенню менш зшитої структури сітки і підвищенню її дефектності [16]. Для поліуретанових композицій, що досліджуються в цій роботі, раніш було встановлено екстремальний характер залежності міцності від  $T_{\text{тв}}$  [20]. Таким чином, істотно важливим є визначення оптимальних температур тверднення для формування полімерних матеріалів цільового призначення, в даному випадку – оптичного.

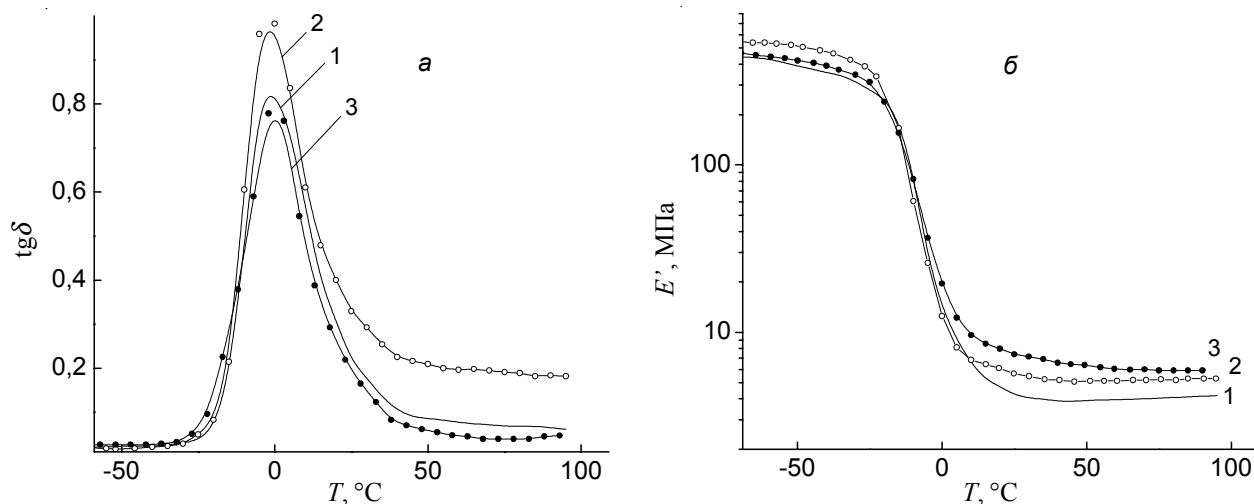


Рис. 3. Температурна залежність механічних втрат  $\text{tg} \delta$  (а) та модуля пружності  $E'$  (б) для ОПМ, отриманих за співвідношення NCO:OH, рівного: 1,0:1,0 (1); 1,5:1,0 (2) та 2,0:1,0 (3)

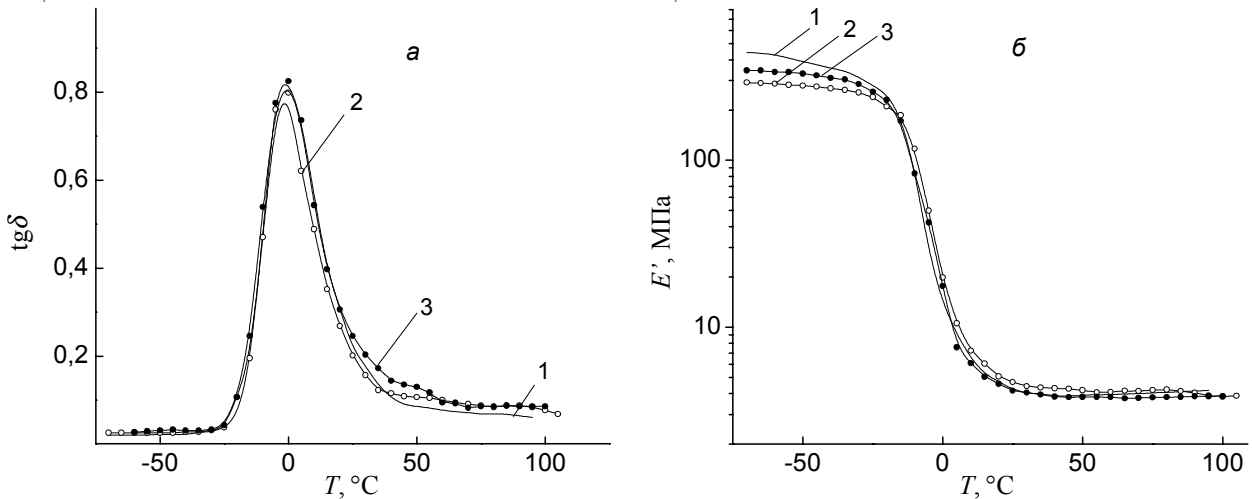


Рис. 4. Температурна залежність механічних втрат  $\text{tg}\delta$  (а) та модуля пружності  $E'$  (б) для поліуретанових ОПМ, отриманих з кількістю ЕА: 0 (1), 30 (2) та 50 % мас. (3)

В'язкопружні властивості для поліуретанових оптично-прозорих матеріалів, отриманих за різних температур тверднення, представлені на температурних залежностях механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) (рис. 2а) та модуля пружності ( $E'$ ) (рис. 2б). У таблиці наведені параметри в'язкопружних властивостей ( $T_c$ ,  $\text{max tg}\delta$ , значення  $E'$  за  $T=20^\circ\text{C}$ ) та значення  $M_c$  для всіх досліджених ОПМ. Показано, що підвищення  $T_{\text{тв}}$  майже не змінює  $T_c$  поліуретанових ОПМ (рис. 2а, таблиця), а також загальний вигляд температурних залежностей  $E'$  (рис. 2б). У той же час, за збільшення  $T_{\text{тв}}$  зменшується значення  $M_c$ , що свідчить про зростання ефективної густини зшивання полімерної сітки. Можливо, це пов'язане з тим, що з підвищенням  $T_{\text{тв}}$  відбувається зменшення в'язкості реакційної суміші, де формується просторова сітка, і це сприяє утворенню більш регулярної її структури. Однак в роботі [20] було показано, що за збільшення  $T_{\text{тв}}$  поліуретанових ОПМ вище  $100^\circ\text{C}$ , навпаки, утворюється більш дефектна просторова сітка в результаті занадто великої швидкості процесу тверднення. Отже, для тверднення поліуретанового оптично-прозорого матеріалу оптимальне використання температур у межах від  $60$  до  $80^\circ\text{C}$ . За таких умов тверднення формується ОПМ найбільш регулярної сітчастої структури з високими значеннями густини зшивання.

При синтезі поліуретанових матеріалів, як правило, здійснюють підбір вихідних компонентів з урахуванням їхньої будови таким чином, щоб при формуванні полімерної сітки реалізувалось оптимальне співвідношення хімічних і фізичних зв'язків [14]. Наші попередні дослідження показали, що синтез сітчастих ПУ з надлишком аддукту приводить до формування полімеру із більшою густиною сітки [22]. У цій роботі показано, що для поліуретанових ОПМ, синтезованих за різних співвідношень форполімеру та отверджувача ( $T_{\text{тв}}=60^\circ\text{C}$ ), при зростанні співвідношення

NCO : OH практично не змінюється температура склування матеріалу (рис. 3а, таблиця), але збільшується значення модуля пружності як в області високоеластичності (рис. 3б), так і в області кімнатних температур (таблиця).

Розрахунок значень молекулярної маси між вузлами зшивання показав зменшення значень  $M_c$  за збільшення співвідношення NCO : OH. При цьому підвищення цього співвідношення з  $1,0 : 1,0$  до  $1,5 : 1,0$  приводить до більш істотного зменшення  $M_c$ , ніж подальше зростання співвідношення NCO : OH до  $2,0 : 1,0$  (таблиця). Отже, дослідження в'язкопружних властивостей свідчить про те, що синтез поліуретанових ОПМ з надлишком форполімеру приводить до формування структури полімерного матеріалу з більшою густиною зшивки. Причиною цього можуть бути додаткові вторинні взаємодії між уретановими та ізоціанатними групами при надлишку форполімеру в реакційній суміші, що сприятиме збільшенню кількості хімічних зшивок в полімерній системі.

Найбільш перспективним застосуванням поліуретанових оптично-прозорих матеріалів може бути їх використання як покриттів. Однак відомо, що з підвищенням густини зшивання, незалежно від того, яким чином це досягається, зростає поверхнева твердість поліуретанових плівкоутворюючих покриттів, що може погіршувати адгезійні властивості матеріалу [15]. Отже, при синтезі поліуретанових ОПМ вибір оптимального співвідношення між форполімером та отверджувачем цілком залежить від цільового призначення полімерного матеріалу.

Найчастіше при синтезі плівкоутворюючих полімерних композицій для зниження вихідної в'язкості реакційної суміші використовують розчинник. З цією метою синтез поліуретанових оптично-прозорих матеріалів проводили за наявності етилацетату в

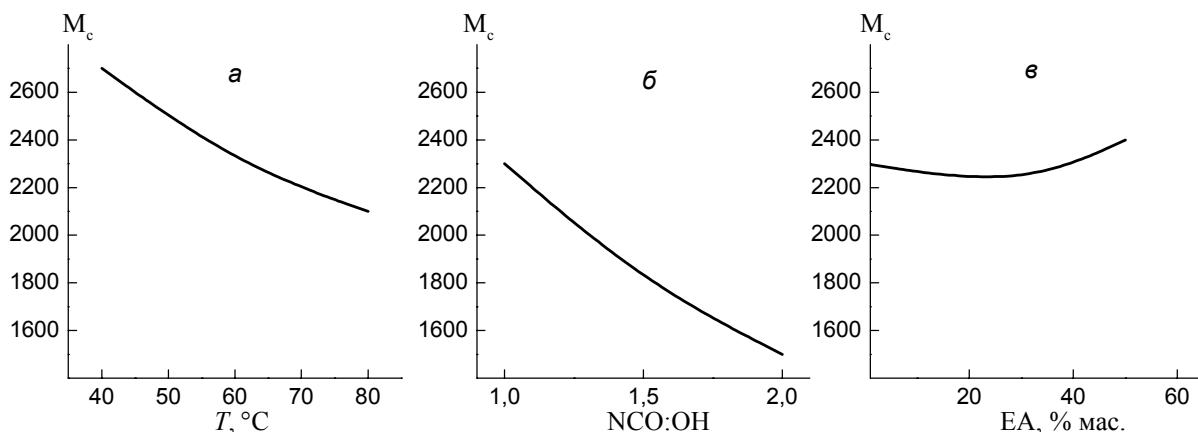


Рис. 5. Залежність  $M_c$  поліуретанових ОПМ від температури тверднення (а), співвідношення NCO:OH у реакційній суміші (б) і концентрації розчинника (в)

кількості 30 (ОПМ-6) та 50 % мас. (ОПМ-7). Дослідження в'язкопружних характеристик показали, що наявність розчинника практично не змінює  $T_c$  полімеру (рис. 4а, таблиця). Однак для поліуретанових ОПМ, що формувалися з ЕА, спостерігається зменшення значень  $E'$  за температур нижчих  $-30^\circ\text{C}$ , тобто в склоподібному стані (рис. 4б, криві 2 та 3), що може свідчити про зменшення щільності упаковки [18]. Можливо, синтез поліуретанових ОПМ за наявності розчинника приводить до послаблення міжмолекулярних зв'язків в полімерному матеріалі.

Розрахунок значень  $M_c$  для поліуретанового ОПМ, що синтезований з використанням 30 % мас. етилацетату, вказує на незначне зростання густини зшивки ( $M_c$  зменшується). Підвищення концентрації ЕА до 50 % мас. приводить до утворення більш рідкої просторової сітки, про що свідчить зростання  $M_c$  для ОПМ-7 (таблиця). Така нелінійність впливу розчинника на густину просторової сітки поліуретанових ОПМ пов'язана з умовами синтезу. Наявність розчинника в кількості 30 % мас. зменшує в'язкість реакційної суміші, і при цьому може утворюватися більш регулярна структура поліуретанової сітки для ОПМ-6. Але при подальшому збільшенні кількості розчинника до 50 % мас. концентрація компонентів у реакційній суміші може стати занадто низькою, що приводитиме до умов, коли утворення полімерної

сітки значно уповільнюється і зростає можливість виникнення більшої кількості дефектів, що сприяє формуванню більш дефектної полімерної сітки для ОПМ-7. Отже, при синтезі поліуретанових ОПМ за наявності 30 % мас. етилацетату утворюються більш оптимальні умови для формування регулярної тривимірної сітки полімерного матеріалу.

Загальний підсумок проведених досліджень демонструє рис. 5, на якому подана залежність  $M_c$  синтезованих поліуретанових ОПМ від температури тверднення (а), співвідношення NCO : OH в реакційній суміші (б) і концентрації розчинника (в). Такий порівняльний аналіз впливу умов отримання ОПМ на концентрацію вузлів в просторовій сітці показує, що за збільшення  $T_{\text{тв}}$  (з 40 до 80  $^\circ\text{C}$ ) і співвідношення NCO:OH (з 1:1 до 2:1) густина полімерної сітки зростає (зменшується  $M_c$ ). Використання розчинника при синтезі ОПМ істотно не змінює густину сітки, але за підвищення кількості розчинника більш 30 % мас. утворюється більш дефектна структура полімерної сітки, що істотно позначається на властивостях полімерного матеріалу.

Отже, при формуванні поліуретанових оптично-прозорих матеріалів варіювання умов синтезу дає змогу змінювати густину зшивання тривимірної сітки, що дає можливість цілеспрямовано регулювати фізико-механічні та функціональні властивості полімеру.

## Література

1. Tarasiur B., Podkoscielny W. // Abstracts 38-th Macromolecular UPAC Symposium, Warsaw, 9-14 July, 2000. — 2. — P. 911.
2. Пат. США № 7001930, МПК<sup>7</sup> С 08 F 2/46. Acrylic resin formulations curable to clear, heat-resistant bodies / J.R.Arnold., A.A.Fe — Опубл. 21.02.2006.
3. Заявка № 1396516 ЕПР, МПК<sup>7</sup> С 08 G 77/60. Optically active polysilane, optically active film, and method of controlling optical characteristics of solid thin film / M.Fujiki, M.Kunitake, A.Ohira. — Опубл. 10.03.2004.
4. Li Y., Wang G., Yan D. // J.Appl.Polym.Sci. — 2001. — 79, №4. — P. 674-679.
5. Aerts G., Wuyts C., Dermaut W. // Macromolecules. — 2004. — 37, № 14. — P. 5406-5414.
6. Пат. США №6759452, МПК<sup>7</sup> С 08 К 7/16. Polycarbonate nanocomposite optical plastic article and method of making same / J.Border, M.R. McGovern. — Опубл. 06.07.2004.
7. Zhang Z.-B., Motonaga M., Fujiki M., McKenna C.E.

- // *Macromolecules*. – 2003. – **36**, №19. – P. 6956-6958.
8. *Umeda T., Tatura T., Nishihara Y., Fujii F., Masuda T., Yoshino K.* // *Synth. Metals*. –2003. – № 135-136. – P. 385-386.
9. *Horibe H., Baba T., Nippon R. R.* // *J. Chem. Soc. Jap.* – 2000. – № 2. – P. 115-120.
10. *Greco R., Iavarone M., Fiedlerova A., Borsig E.* // *Polymer*. – 2001. – **42**, № 12. – P. 5039-5095.
11. *Greco R., Iavarone M.* // *J. Macromol. Sci. A*. – 2000. – **37**, №5. – P. 433-446.
12. *Greco R., Iavarone M., Fiedlerova A., Borsig E.* // *J. Mater. Sci.* – 2002. – **37**, №16. – P. 3389-3395.
13. *Саундерс Дж.Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
14. *Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М.* Структура и свойства полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1970. – 280 с.
15. *Омельченко С.И., Сметанкина Н.П., Кузнецова В.П.* // В кн. «Успехи химии полиуретанов». – Киев: Наук. думка, 1972. – С.151-193.
16. *Бабкіна Н.В., Алексеева Т.Т., Редькіна Н.С., Стрелько І.І.* // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 43 – 48.
17. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. – 536 с.
18. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
19. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* // Физические методы исследования полимеров – Киев: Наук. думка, 1981. – С. 82-91.
20. *Тодосийчук Т.Т., Косянчук Л.Ф., Антоненко О.И., Яценко Л.Н, Менжерес Г.Я., Гетманчук И.П., Горбатенко А.Н.* // Пласт. массы. – 2012. – № 2. – С. 49-52.
21. *Липатова Т.Э., Нестеров А.Е., Иващенко В.К., Липатов Ю.С.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1970. – **12**, № 5. – С. 1039-1043.
22. *Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкіна Н.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1989. – **31**, № 7. – С. 1493-1497.

*Надійшла до редакції 24 квітня 2012 р.*

## **Влияние температуры отверждения и состава композиций на вязкоупругие свойства и плотность шивки полиуретановых оптически-прозрачных материалов**

*Н.В. Бабкина, Л.Ф. Косянчук, Т.Т. Тодосийчук, О.И. Антоненко*

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

*Исследовано влияние температуры отверждения, соотношения форполимер-отвердитель и содержания растворителя на вязкоупругие свойства и плотность пространственной трехмерной сетки полиуретановых оптически-прозрачных материалов. По данным вязкоупругих свойств установлено, что повышение температуры отверждения, как и увеличение концентрации NCO-групп в реакционной смеси, способствует формированию более сшитой структуры полимерного материала. Определена оптимальная концентрация растворителя для получения полиуретановых оптически-прозрачных материалов с наиболее высоким значением плотности шивки полимера.*

**Ключевые слова:** полиуретаны, оптически-прозрачные материалы, вязкоупругие свойства, плотность сшивания полимерной сетки.

## **Influence of curing temperature and system composition on viscoelastic properties and crosslink density of polyurethane optically-transparent materials**

*N.V. Babkina, L.F. Kosyanchuk, T.T. Todosiichuk, O.I. Antonenko*

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

*Influence of the curing temperature, the ratio prepolymer – curing agent and the solvent content on the viscoelastic properties and the crosslink density of the spatial three-dimensional network of the polyurethane optically-transparent materials was studied. According to the viscoelastic properties data it was established, that increase of the curing temperature, as well as an increase of the concentration of NCO-groups in the reactionary mixture is favourable for forming of the more crosslink structure of the polymer material. The optimum concentration of the solvent for obtaining of the polyurethane optically-transparent material with the highest value of the crosslink density of the polymer was determined.*

**Key words:** polyurethane, optically-transparent materials, viscoelastic properties, crosslink density of polymer network.