

УДК 547.1'1 824'421; 547.129

С.Н. Кузьменко, М.В. Бурмистр, Н.Я. Кузьменко

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСПИРТОВ С ВЫСШИМИ АЛКОСИРАДИКАЛАМИ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Получены и изучены свойства полиуретановых покрытий на основе карбофункциональных титаносодержащих олигоспиртов ряда $(R'O)_xTi(ORON)_{4-x}$, содержащих одновременно высшие алифатические (C_6-C_{23}) алкоксирадикалы, и аддукта ТДИ–ТМП. Покрытия отличаются глянцем, высокой относительной твердостью, адгезией к подложке, сопротивлением удару, изгибу, разрыву. Показатели физико-механических характеристик покрытий существенно зависят от структуры исходного олигоспирта, использованного в реакции полиизоцианатного полиприсоединения, соотношения взятых в реакцию $-NCO/-OH$ групп, температуры и времени отверждения. Введение к атому титана высших донорных алифатических радикалов способствует повышению влаго- и водостойкости покрытий.

Полиуретаны являются одним из немногих классов полимеров, свойствами которых можно управлять в широких пределах, регулируя соотношение исходных компонентов, используя изоцианатную и гидроксилсодержащую компоненты различной структуры или различные каталитические системы [1]. На основе одного и того же вида сырья можно получать полиуретаны, полиуретаномочевины, полиуретаноизоцианураты и т.д., свойства которых будут уже определяться не только присутствием в таких полимерах уретановых групп, но и сформированных групп другой природы и их количества: мочевиновых, амидных, изоциануратных и т.д. Особенно обширные возможности в формировании тех или иных заранее заданных свойств полиуретановых материалов связаны с использованием гидроксилсодержащей компоненты. Вводя в её структуру различные связи, группы атомов или функциональные группы, блоки (органические, неорганические или органонеорганические), удаётся осуществлять в широких диапазонах модификацию свойств полиуретановыми свойствами, присущими другим классам полимеров (простым или сложным эфирам, амидам, эпок-

сидам, мочевиновым, фенольным, фурановым и другим полимерам).

Одним из наиболее легко реализуемых и доступных направлений такой модификации является введение в структуру исходной гидроксилсодержащей компоненты атома титана, способного на молекулярном уровне кроме четырех химических связей, реализовать еще две координационных и тем самым усиливать когезионные взаимодействия в формируемой системе; повысить её физико-механические характеристики.

Ранее [2] были подробно рассмотрены вопросы взаимосвязи свойств формируемых полиуретановых покрытий (ПУП) на основе крестообразных карбофункциональных титаносодержащих олигоспиртов (ККТС) ряда $Ti(ORON)_4$ и олигоизоцианатного преполимера – аддукта ТДИ–ТМП (от структуры и длины цепи исходного олигоспирта, соотношения взятых в реакцию $-NCO/-OH$ групп, температуры и длительности процесса отверждения).

Представляло интерес, в продолжение начатых исследований, изучить свойства получаемых полиуретановых покрытий на основе карбофунк-

Структурные формулы исследуемых КТС ряда $(R'O)_xTi(OROH)_{4-x}$ и рецептуры исследуемых полиуретановых композиционных составов на их основе, в мас.ч.

№ п/п	Формула КТС	–OR'	г-экв.	Номера опытов									
				A	Б	В	Г	Д	Е	З	И	К	Л
				Соотношение –NCO/–ОН, г-экв./г-экв.									
				4/1	5/1	6/1	7/1	8/1	9/1	10/1	11/1	12/1	13/1
1	$Ti(OROH)_4$	–	510,9	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11
2	$(R'O)_xTi(OROH)_3$	–OC ₆ H ₁₃	548,4	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48
3		–OC ₉ H ₁₉	566,7	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67
4		–OC ₁₁ H ₂₃	573,0	5,73	5,73	5,73	5,73	5,73	5,73	5,73	5,73	5,73	5,73
5		–OC ₁₃ H ₂₇	582,3	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82
6		–OC ₂₃ H ₄₇	629,0	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29
7	$(R'O)_2Ti(OROH)_2$	–OC ₁₃ H ₂₇	723,1	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23
8	аддукт ТДИ–ТМП (60 мас.%)	–	363,1	14,5	18,2	21,8	25,4	29,1	32,7	36,3	39,9	43,6	47,2
*	сухой остаток композици, мас.%	–	–	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

Примечание: * – необходимое количество циклогексанона (для получения состава 55 мас.% концентрации) рассчитывали и вводили дополнительно; –OROH – во всех случаях остаток полиоксипропиленгликоля с ММ 500 г/моль; –OR' – остаток монофункционального спирта нормального строения ряда C₆–C₂₃

кциональных титансодержащих олигоспиртов той же природы, но отличающихся наличием у атома титана донорных высших алкоксирадикалов и их количества.

В качестве изоцианатного структурирующего компонента, как и в предыдущей работе, использовали аддукт ТДИ–ТМП с содержанием свободных –NCO групп (на 60% по массе раствор в циклогексаноне) равном 11,57 мас.% и г-экв. – 363,1.

Формулы исследуемых карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов (КТС) с высшими алкоксирадикалами у атома титана и рецептуры исследуемых полиуретановых композиций на их основе приведены в табл. 1.

В качестве базового образца сравнения взят крестообразный карбофункциональный титансодержащий олигоспирт, с такой же молекулярной массой радикала –OROH (табл. 1). Поскольку в работе [2] было подробно рассмотрено влияние на свойства ПУП длины и природы карбофункционального радикала (–OROH) в структуре олигоспирта и показано, что оптимальным комплексом свойств обладают ПУП на основе ККТС с карбофункциональными радикалами молекулярной массы 500–600 г/моль, то в настоящем сообщении исследовали ряд КТС с молекулярной массой карбофункционального радикала (–OROH) равной 500 г/моль.

Условия синтеза таких КТС и их физико-химические константы описаны в [3].

Приготовление исходных исследуемых композиций, нанесение на подложки и методы испытаний по конкретным показателям изложены в [2]. Режим отверждения опытных составов ПУП принят аналогичным описанному в том же ис-

точнике (4 ч при 100^oC).

Предполагалось, что введение в структуру КТС, у атома титана высших алкоксирадикалов, скажется на физико-механических характеристиках ПУП, поскольку сам алкоксирадикал не принимает участия в структурных преобразованиях формируемой пространственной сетки в покрытии, а наоборот, должен способствовать её разрыхлению.

Совмещение исходных компонентов протекало легко и не вызывало затруднений. Жизнеспособность композиций составляла 60–80 мин, а наличие высшего алкоксирадикала в структуре исходного титансодержащего олигоспирта, как и разное их количество, особого влияния на жизнеспособность композиций не оказывало.

На рис. 1, на примере композиций 3.А–3.З, табл. 1, приведена зависимость изменения относительной твердости ПУП и прочности свободных пленок на разрыв от взятого в реакцию полиизоцианатного полиприсоединения соотношения –NCO/–ОН групп. Характер изменений исследуемых показателей аналогичен изменению тех же показателей для ПУП на основе ККТС № 1 (табл. 1) и подробно рассмотрен в [2], что свидетельствует об идентичности процессов, сопровождающих структурирование пленочного покрытия в обоих случаях. Точно также, кривые носят экстремальный характер, что характерно для процессов, протекающих по закономерностям реакций поликонденсации, а также и полиприсоединения.

Если в начале (от точки 3.А до точки 3.Г, табл. 1), при увеличении в композиции на основе КТС № 3 доли свободных изоцианатных групп (что регулируется соотношением –NCO/–ОН

групп) относительная твердость и прочность на разрыв формируемого ПУП возрастают (до значений 0,58 и 66,97 МПа соответственно; композиция 3.Г), что связано с образованием плотной сетки химических и физических связей, то при дальнейшем увеличении доли свободных $-NCO$ групп значения величин исследуемых показателей постепенно снижаются.

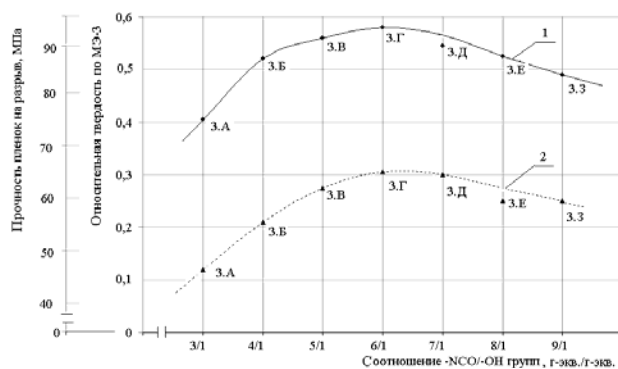


Рис. 1. Зависимость относительной твердости покрытий и прочности ПУП (на основе КТС № 3, табл. 1) от соотношения взятых в реакцию $-NCO/-OH$ групп: кривая 1 — относительная твердость; кривая 2 — прочность пленок на разрыв. Номера точек соответствуют номерам композиций по табл. 1

Формирование на участке рецептур (точки 3.А–3.Г, рис. 1) более плотной сетки химических и физических связей подтверждается расчетными данными, выполненными по методике [4] и составляющими: средняя величина молекулярной массы на узел сшивки (M_c) снижается от 2803 до 2162; доля уретановых групп [У] снижается от $4,26 \cdot 10^{-4}$ моль/г до $3,74 \cdot 10^{-4}$ моль/г; концентрация мочевиновых групп [М] растет от $0,96 \cdot 10^{-4}$ моль/г до $1,33 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Рост в ПУП концентрации мочевиновых групп обусловлен повышением количества свободных $-NCO$ групп, вводимых в исходную композицию, и участием все большего количества таких групп во вторичных реакциях, в том числе, и с влагой воздуха.

Поскольку когезионное взаимодействие мочевиновых групп, согласно [5], составляет 44,7 кДж/моль, против 36,6 кДж/моль для уретановых групп (т.е. на 8,1 кДж/моль больше), то рост доли формируемых мочевиновых групп в пространственной сетке покрытия, а также реализация атомами титана координационных связей с атомами кислорода и азота в различных группах и связях (уретановой, мочевиновой, биуретовой, аллофанатной, простой эфирной и т.д.) и обуславливает рост исследуемых показателей. Такая трактовка результатов экспериментов подтверждается также усилением в ИК-спектрах ПУП полосы поглощения в области 1637 см^{-1} , характерной, по данным [1], для колебаний мочевиновой группы.

Кроме того, более плотная сетка физических и химических связей в структуре формируемого ПУП может быть обусловлена и за счет реализации атомом титана координационных связей, оценить которые отдельно не представляется возможным.

Следует подчеркнуть, что перегиб на кривых зависимостей исследуемых показателей от соотношения взятых в реакцию $-NCO/-OH$ групп наблюдается для всего ряда рассматриваемых КТС при 6/1 г-экв./г-экв.

При дальнейшем росте в исходной композиции доли свободных изоцианатных групп (сверх оптимального соотношения от точки 3.Г до 3.З, рис. 1) за выбранный период термообработки наблюдается постепенное падение абсолютных величин исследуемых показателей, обусловленное жесткой фиксацией и снижением подвижности концевых сегментов с реакционноспособными группами, замедлением диффузии вглубь полимерной пленки влаги, «замораживанием» в системе части свободных $-NCO$ групп и, в тем большем количестве, чем больше их избыток введен в исходную композицию. В системе все в большей степени протекают реакции не структурирования, а олигомеризации.

Это подтверждается появлением в ИК-спектрах отвержденного ПУП, начиная с композиции 3.Д (а для последующих составов усилением) сначала слабой полосы поглощения в области 2270 см^{-1} , характерной для свободных изоцианатных групп, и снижением по абсолютной величине показателя «гель-фракция» с 96,7 до 89,4 мас.%, и т.д., хотя еще и остающегося на довольно высоком уровне.

Как и в работе [2], снижение на данном участке исследуемых показателей не носит ярко выраженный характер, как, например, в [7] и обусловлено тем фактом, что используемые КТС (за счет наличия в структуре атома титана) сами являются эффективными катализаторами взаимодействия свободных $-NCO$ групп с подвижным атомом водорода различных групп и связей. Кроме того, вопрос исчерпания фиксируемых, на данном участке отверждения, свободных $-NCO$ групп (при данном режиме отверждения) легко решается или повышением температуры отверждения, или увеличением длительности отверждения при такой температуре, или воздействием обоих этих факторов одновременно.

Влияние длины алкоксирадикала у атома титана в структуре исходного КТС на изменение относительной твердости и прочности получаемых ПУП на разрыв при оптимальном соотношении взятых в реакцию полиизоцианатного полиприсоединения $-NCO/-OH$ групп (6/1 г-экв./г-экв.) показано на рис. 2. Физико-механические показатели самих ПУП — в табл. 2.

Физико-механические свойства ПУП на основе ККТС № 2 (табл. 1). Отверждение в термошкафу: 100°C, 4 ч в контакте с влагой воздуха

№ п/п	Структурная формула исходного КТС	Оптимальное соотношение $-NCO/-OH$, г-экв./г-экв.	Относительная твердость покрытия по МЭ-3	Прочность плёнки на изгиб по ШГ-1, мм	Прочность покрытия на удар по У-1А, кН/м (прямой/обратный)	Прочность свободной плёнки на разрыв, МПа	Адгезия к подложке по методу решетчатого надреза, баллы	Содержание геле-фракции свободной плёнки, мас. %	Расчетные значения [4]		
									$[Y] \cdot 10^4$, моль/г	$[M] \cdot 10^4$, моль/г	M_c
1	$Ti(OROH)_4$	7/1	0,75	1	30/15	75,7	1	97,1	3,93	1,47	1737,72
2	$C_6H_{13}OTi(OROH)_3$	6/1	0,56	1	40/10	56,4	1	96,4	3,77	1,35	2098,18
3	$C_9H_{19}OTi(OROH)_3$	6/1	0,58	1	40/10	66,97	1	96,7	3,74	1,33	2112,60
4	$C_{11}H_{23}OTi(OROH)_3$	6/1	0,61	1	40/20	69,0	1	95,8	3,70	1,32	2121,6
5	$C_{13}H_{27}OTi(OROH)_3$	6/1	0,66	1	40/20	72,0	1	96,7	3,67	1,30	2140,00
6	$(C_{13}H_{27}O)_2Ti(OROH)_2$	9/1	0,72	3	35/20	59,4	1	96,3	3,72	1,49	2790,13
7	$C_{23}H_{47}OTi(OROH)_3$	6/1	0,75	1	30/15	75,5	1	96,3	3,61	1,29	2300,43

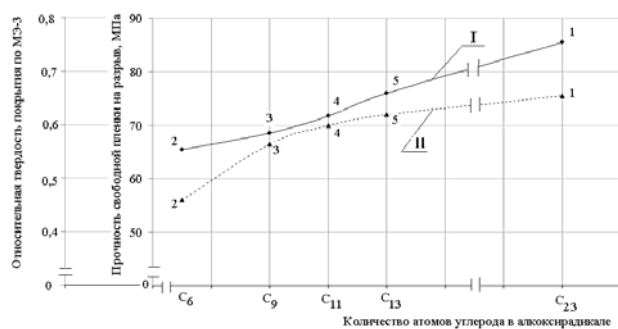


Рис 2. Зависимость максимальных значений относительной твердости покрытий (кривая I) и прочности свободных пленок на разрыв (кривая II) от величины алкоксирадикала исходного олигоспирта (КТС № 2–5, табл. 1). Соотношения $-NCO/-OH$ групп в г-экв./г-экв. и номера точек на кривых соответствуют номеру КТС по табл. 1

Следовало ожидать, что увеличение в структуре исходного КТС длины алкоксирадикала, который не участвует в реакциях формирования трехмерной пространственной сетки в покрытии, будет способствовать снижению физико-механических характеристик получаемых защитных покрытий за счет снижения межмолекулярных взаимодействий, обусловленных пространственными затруднениями.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обратном, что может быть связано с двумя одновременно, но противоположно действующими факторами:

– с одной стороны, увеличение длины алифатического гидроксидрадикала в структуре КТС «раздвигает» межузловые сегменты и тем самым снижает вероятность более полной реализации

сетки возможных физических взаимодействий, и, естественно, снижает когезионное взаимодействие в системе, способствуя повышению эластичности покрытия;

– с другой стороны, одновременно в структуре покрытия, насыщенного сформированными полярными группами (уретановыми, мочевиными, ароматическими радикалами) и координационными связями между атомами титана и атомами кислорода или азота, возникают сильные внутренние напряжения, существенно влияющие на снижение физико-механических характеристик ПУП.

Увеличение длины алифатической цепочки между гидроксильными группами в структуре КТС способствует частично снижению внутренних напряжений в ПУП и, как следствие, приводит к повышению физико-механических свойств покрытий, приближая их по свойствам к покрытиям на основе базового варианта (ККТС № 1, табл. 1; точки 1 на кривых № 1 и № 2, рис. 2).

Суммарное влияние таких противоположно действующих факторов и обуславливает достигаемый уровень показателей получаемых пленочных покрытий.

Что касается физико-механических свойств ПУП на основе дифункционального КТС формулы $(H_{27}C_{13}O)_2Ti(OROH)_2$ (№ 6 табл. 2) в сравнении со свойствами ПУП на основе трёхфункционального КТС формулы $(H_{27}C_{13}O)Ti(OROH)_3$ (№ 5, табл. 2), то они отличаются друг от друга (по некоторым показателям) более существенно.

Прежде всего, максимум достигаемых значений физико-механических свойств ПУП для дизамещенного титансодержащего олигоспирта сдвигается в сторону более повышенного соотношения $-NCO/-OH$ групп в исходной компози-

ции (до 9/1 г-экв./г-экв.). Этот факт связан с более длинным межузловым расстоянием между функциональными группами ($-\text{OROH} - 1000$), участвующими в реакции трехмерного полиприсоединения, что одновременно способствует повышению длины межузлового отрезка цепи (M_c) до 2790,13 и снижению прочности пленок на разрыв до 59,4 МПа против 72,0 МПа для ПУП на основе КТС № 5, табл. 2.

Наличие у атома титана КТС № 6 двух алкоксирадикалов усиливает пространственные затруднения при упорядочивании в формируемой системе ПУП отрезков цепей и сегментов, то есть разрыхляет структуру, снижая когезионные взаимодействия. С другой стороны, гораздо больший избыток введенных в композицию $-\text{NCO}$ групп (9/1 г-экв./г-экв.) для достижения оптимальных свойств способствует формированию большего количества жестких, способных к реализации более сильных физических взаимодействий, мочевиновых и других групп и связей.

Одновременно с избытком вводимых в композицию $-\text{NCO}$ групп в систему вводится большее количество жестких ароматических радикалов (остатков 2,4- или 2,6-толуилдиизоцианата, участвующего в синтезе исходного аддукта ТДИ-ТМП), что также оказывает влияние на конечные свойства ПУП.

Взаимовлияние рассмотренных факторов и приводит к формированию на основе КТС № 6 ПУП с комплексом характеристик, приведенных в табл. 2.

Таким образом, выполненные исследования показывают:

- карбофункциональные титансодержащие олигоспирты с высшими алкоксирадикалами у атома титана в структуре могут быть с успехом использованы в реакциях полиизоцианатного полиприсоединения;

- полиуретановые покрытия на основе таких спиртов и аддукта ТДИ-ТМП отличаются прекрасными свойствами, но вместе с тем характеристики их находятся на несколько меньшем уровне в сравнении с характеристиками аналогичных покрытий на основе крестообразных карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов;

- с увеличением длины высшего алкоксирадикала в структуре такого олигоспирта различия в свойствах полиуретановых покрытий на их основе существенно сокращаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лунатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева М.М.* Структура и свойства полиуретанов. – К: Наук. думка, 1970. – 279 с.
2. *Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я.* Исследование свойств полиуретановых покрытий на основе крестообразных карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 4. – С.57-62.
3. *Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я.* Синтез и свойства карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов с высшими алкоксирадикалами в структуре // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2006. – № 5 – С.138-142.
4. *Sandridge R.L.* Properties of a semiflexide urethane foam system // *Chem. And Engage Data.* – 1960. – Vol.5. – № 4. – С.495-498.
5. *Шуц Л.А.* Энциклопедия полимеров // Большая сов. энцикл. – М. – 1972. – Т.1. – 1040 с.
6. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry // Cornell unit press. – New-York: Ithaca, 1953. – 602 p.
7. *Кузьменко А.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я.* Свойства полиуретановых покрытий на основе карбофункциональных кремнийорганических спиртов с полифенилсилоксановым блоком в структуре // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2005. – № 3. – С.121-127.

Поступила в редакцию 8.10.2012