

УДК 541.64:544.162:544.23.022

**СШИТЫЕ БУТИЛЕНОКСИД-СИЛОКСАНУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРА<sup>1</sup>**

Никифорова Г.Г., Филимонова Л.В., Макарова Л.И., Белавцева Е.М.,  
Бузин М.И., Афанасьев Е.С., Васильев В.Г., Сеницына О.В.,  
Бурмистров А.А., Зенченко А.В., Волков И.О., Папков В.С.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: ggn@ineos.ac.ru*

Силоксануретановые блок-сополимеры представляют значительный интерес сочетанием уникальных свойств полиорганосилоксанов, таких как высокие гидролитическая и термическая стабильность, низкая температура стеклования, низкая поверхностная энергия, гидрофобность, биологическая инертность, с ценными свойствами органических полиуретанов: твердость, эластичность, механическая прочность, износостойкость.

Различные аспекты модификации полиуретанов полисилоксанами описаны в ряде работ, посвященных синтезу и свойствам сополимеров полиблочной структуры [1-6]. Авторами уделялось большое внимание сопоставительному анализу их фазового состояния, морфологии и механических свойств. Следует отметить, что, как правило, в этих работах предметом исследования были силоксануретановые блок-сополимеры, полученные сложным многостадийным синтезом в среде различных растворителей.

Цель настоящей работы – разработка одностадийного синтеза силоксануретановых эластомеров, обладающих высокими деформационно-прочностными характеристиками. Основой этого подхода является использование в качестве исходных компонентов как силоксановых, так и олигобутиленоксидных преполимеров с концевыми изоцианатными группами.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-04366.

### Экспериментальная часть

Ранее нами было исследовано влияние растворителей, удлинителей цепи, катализаторов и сшивающих агентов на ход синтеза сополимеров и их свойства [7]. В настоящей работе олигобутиленоксид был использован в виде промышленного преполимера с концевыми NCO-группами, а в качестве сшивающих агентов использовали ароматические диамины. При этом олигосилоксандиол применяли также в виде аддукта с 2,4-ТДИ, содержащего концевые NCO-группы.

Синтез вели в метилэтилкетоне (МЭК) при комнатной температуре. В качестве сшивающих агентов использовали 2,4-толуилен- и 1,3-фенилендиамины, которые, в отличие от метилен-бис-ортохлорфенилендиамина, применяемого в производстве полиуретановых эластомеров, лучше растворяются в МЭК. Формирование сетки в сополимерах происходило за счет образования мочевиновых, аллофанатных и биуретовых связей между цепями макромолекул. Практически во всех сополимерах гель-фракция, определяемая в МЭК, составляла более 90%.

На рис.1 представлены формулы исходных соединений и ход образования сшитой структуры сополимера.

Синтез бис ( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и  $\alpha,\omega$ -бис ( $\beta$ -оксиэтоксиметил)олигодиметилсилоксана (ОКД) проводили по известной методике [8]. Среднечисловые молекулярные массы ОКД определяли по содержанию концевых гидроксильных групп [9]. Содержание воды в олигомерах контролировали по Фишеру [10].

АДВ 17 ПФ 100 (I)– преполимер на основе олигобутиленоксида и 2,4-толуиленизоцианата (аналог СКУ-ПФЛ-100, ООО НПФ “Адгезив” г. Владимир). Концентрацию концевых NCO-групп определяли по методике [11].

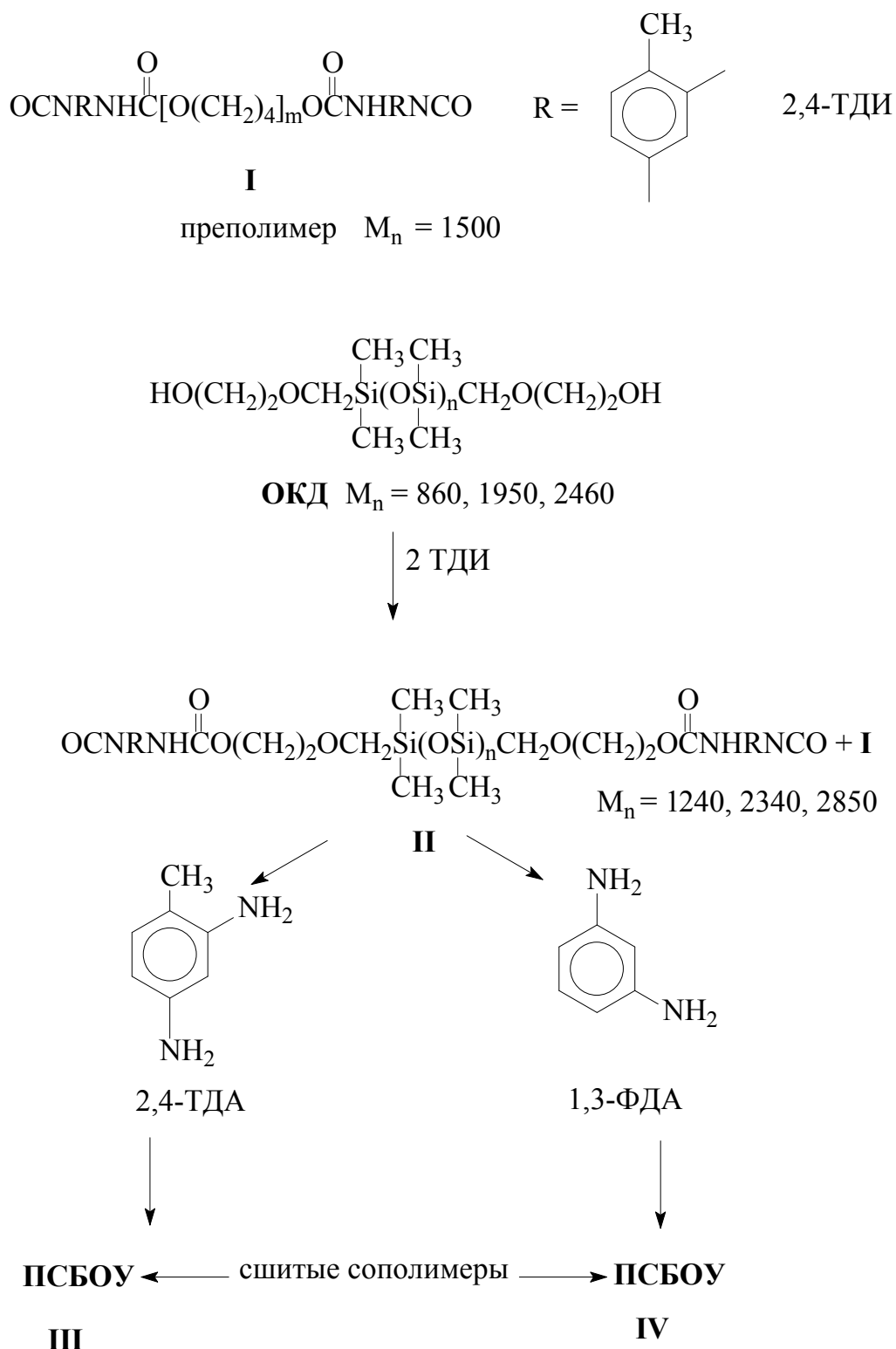


Рис. 1. Схема синтеза сшитых бутиленоксид-силоксануретановых блок-сополимеров.

Синтез силоксансодержащего аддукта (**II**) проводили следующим образом: к 2.2 молям 2,4-ТДИ прибавляли 1 моль ОКД, смесь перемешивали 2-3 минуты и выдерживали 24 часа при комнатной температуре.

Синтез сетчатых полисилоксан(бутиленоксид)уретанов (ПСБОУ) (III и IV) на основе преполимеров I и II вели в МЭК. В колбу последовательно загружали силоксансодержащий аддукт (II) и преполимер I, взятые в стехиометрическом соотношении, добавляли МЭК (концентрация смеси аддуктов в МЭК составляла 20 мас %). К полученному раствору при комнатной температуре при перемешивании приливали ~ 2 мас. % раствор 2,4-ТДА или 1,3-ФДА в МЭК, затем реакционную смесь фильтровали, отливали на тефлоновую подложку, сушили и прогревали 3 часа при  $T = 100^{\circ}\text{C}$ . Все полимеры были получены в виде прозрачных, слабоокрашенных пленок.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществляли на приборе DSC-822e (“Меттлер Толедо”, Швейцария) в атмосфере аргона при скорости нагревания  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  на образцах массой  $\approx 10$  мг.

Термомеханические испытания проводили на приборе TMA Q 400 фирмы TA Instruments. Скорость нагревания  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , скорость охлаждения  $\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Нагрузка на образец 1 Н, диаметр образца 2.54 мм.

Механические характеристики пленок сополимеров определяли на универсальной испытательной машине LR50KPlus (“LLOYD Instruments”, Англия) при скорости деформации 50-1000 мм/мин.

Микроструктуру поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Tescan Mira LMU (Чехия). Топографию поверхности полимера, закрепленного на токопроводящем скотче, изучали в режиме высокого вакуума с помощью стандартного детектора вторичных электронов Эверхарта-Торнли. Для предотвращения зарядки образца и сохранения тонкой поверхностной структуры ненапыленный образец исследовали в режиме низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного зонда (1 кВ и 20 пА соответственно).

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) образцы исследовали в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Сканирование

проводили на сканирующем зондовом микроскопе “ФемтоСкан” (Центр Перспективных Технологий, Россия). Использовали кантилеверы производства MikroMasch со средней резонансной частотой 325 кГц и радиусом скругления зонда около 10 нм. Полученные изображения обрабатывались в программе “ФемтоСкан Онлайн”.

### Результаты и обсуждение.

В таблице 1 представлены соотношения исходных реагентов и некоторые свойства синтезированных полисилоксан(бутиленоксид)уретанов.

Известно, что характерной чертой полисилоксануретанов является склонность к микрофазовому разделению, обусловленному термодинамической несовместимостью компонентов, существенно различающихся по параметрам растворимости (олигобутиленоксид -  $\delta = 19,2$  (МПа)<sup>0,5</sup> и олигодиметилсилоксан -  $\delta = 14,6$ (МПа)<sup>0,5</sup>) [3-6]. Было обнаружено, что в синтезированных нами ПСБОУ при содержании  $\geq 16$  мас.% силоксанового компонента также происходит микрофазовое разделение, о чем свидетельствует наличие двух  $T_c$  (III-7, III-8), близких к температурам стеклования обоих компонентов. Для ПСБОУ остальных составов методами ДСК и ТМА температуру стеклования силоксанового компонента определить не удалось, по-видимому, вследствие его низкого содержания.

Исследование механических свойств ПСБОУ различного состава показало, что все исследованные ПСБОУ обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками: напряжение при разрыве лежит в пределах 38-57 МПа, а относительное удлинение при разрыве отдельных образцов достигает 1000%. Следует отметить, что для образцов одного и того же состава с ростом ММ силоксанового блока возрастает деформация при разрыве (рис.2, табл.1).

Таблица 1. Характеристики полисилоксан(бутиленоксид)уретанов .

ПСБОУ	Аддукт II n/M <sub>n</sub>	Пре- полимер (I) m/M <sub>n</sub>	Мольное соотношение II: I:ТДА(ФДА)	W, %	Гель- фракция, %	T <sub>c</sub> , °C	ε, %	σ, МПа
III-1	0	21/1500	0:10.01:9.99	0	99	-	730	56
IV-1	0	21/1500	0:10.01:(9.99)	0	98	-	720	55
III-2	9/1240	21/1500	0.5 : 9.51 : 9.99	2.3	98	-61	740	57
IV-2	30/2850	21/1500	0.16:9.85:(9.99)	2.3	99	-55	900	56
III-3	9/1240	21/1500	1.77:8.24:9.99	7.0	98	-60	600	53
III-4	24/2340	21/1500	0.67:9.34:9.99	7.0	95	-	840	44
IV-3	30/2850	21/1500	0.51:9.5:(9.99)	7.0	92	-57	1050	40
III-5	9/1240	21/1500	3.04:6.97:9.99	14	99	-	560	38
III-6	24/2340	21/1500	1.52:8.49:9.99	14	99	-	670	40
IV-4	30/2850	21/1500	1.05:8.96:(9.99)	14	92	-55	970	47
III-7	9/1240	21/1500	3.34:6.67:9.99	16	98	-121* -66	560	57
III-8	9/1240	21/1500	5.005:5.005:9.99	24	96	-115* -78	680	45
III-9	24/2340	21/1500	2.79:7.22:9.99	24	98	-	560	38

\*ТМА, W – массовое содержание силоксанового фрагмента

Отдельного внимания заслуживает поведение ПСБОУ при циклических нагрузках. Из циклических испытаний пленок ПСБОУ (IV-1; IV-2; IV-3; IV-4) на растяжение до 300 % была определена площадь гистерезисной петли для пяти циклов (рис. 3). Показано, что для всех исследованных пленок происходит резкое уменьшение площади гистерезисной петли на 2-ом цикле, далее ее значение снижается незначительно, достигая квазиравновесного значения на 4-ом цикле. Резкое уменьшение площади гистерезисной петли в полиуретанах и полиуретан-мочевинах на основе полипропиленгликоля различной массы и в полиуретан-мочевинах на основе полидиметилсилоксана описано в работах [12, 13].

Следует отметить, что наиболее значительное снижение гистерезиса 2-го и последующих циклов происходит при минимальном содержании силоксанового компонента - 2.3 мас.% (образец IV-2), т.е. при добавлении незначительного количества силоксанового компонента способность к упругому восстановлению возрастает, что позволяет предположить, что такие образцы способны выдерживать большое число циклических нагрузок.

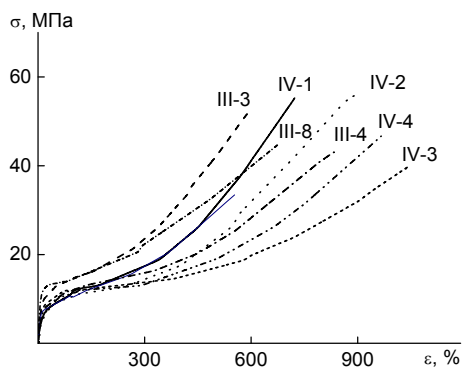


Рис.2 Кривые растяжения пленок ПСБОУ различного состава. Номера у кривых соответствуют номерам образцов в таблице 1.

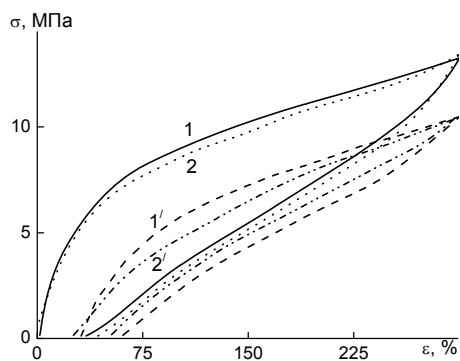
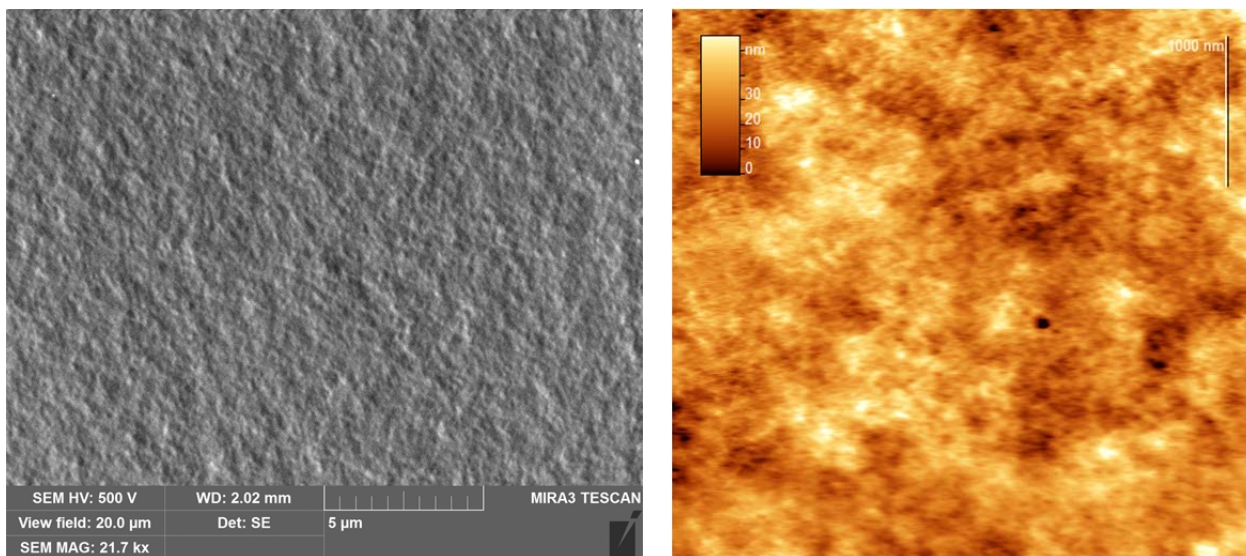


Рис.3 Кривые циклических испытаний образцов **IV-1** (1,1') и **IV-2**(2,2'). 1цикл (1,2) и 5 цикл (1',2').

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности предложенной нами методики одностадийного синтеза для получения ПСБОУ с высокими деформационно-прочностными характеристиками.

Морфология двухфазного ПСБОУ может быть проиллюстрирована на примере образца **III-8**. Исследование морфологии ПСБОУ методами СЭМ и АСМ показало, что структурным элементом всех изученных образцов является глобула. Глобулярные частицы образуют агломераты различных размеров. Обнаружено, что размеры глобулярных частиц составляют 0.1 – 0.3 мкм; размеры агломератов достигают 1 – 4 мкм.

СЭМ- и АСМ-изображения образца **III-8** приведены на рис. 4.



а б  
Рис. 4. СЭМ (а) и АСМ (б) изображения образца **III-8**.

Таким образом, разработан метод синтеза силоксануретановых блок-сополимеров, при котором реакция протекает при комнатной температуре в одну стадию с последующим прогревом сформированных пленок для завершения процесса сшивки. Использование олигосилоксандиолов и олигобутиленоксида в виде макродиизоцианатов, а ароматических диаминов в качестве сшивающих агентов, позволило синтезировать ряд эластомерных полисилоксан(бутиленоксид)уретанов, физико-механические показатели которых сравнимы или во многих случаях превосходят показатели, характерные для полиуретановых эластомеров, выпускаемых в промышленности [14,15].

### Литература

1. *K. Madhavan, B. S. R. Reddy* // J. Pol. Sci., Part A: Pol. Chem.. 2006. [V. 44. № 9](#). P.2980.
2. *И.М. Райгородский, В.С.Рабкин, В.В. Киреев* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
3. *R. Benrashid, G L. Nelson* // J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem., 1994.V. 32. № 10. P.1847.
4. *V. Y. Chukhlanov, M. Ionova* // American J. Pol.Sci.2012. V.2. №5. P. 129.
5. *F. Askari, M. Barikani, M. Barmar* // J. Appl. Pol. Sci. 2013. V. 130. №3. P.1743
6. *R. Hernandez, J.Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 15. P.5441.
7. *Л.В. Филимонова, Л.И. Макарова, Г.Г. Никифорова, Е.М. Белавцева, М.И. Бузин, Е.С. Афанасьев, В.Г. Васильев, О.В. Сеницына, А.А. Бурмистров, И.О. Волков, Л.Н. Булатникова, Б.Г. Завин, В.С. Папков* // Материалы XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», 2015. С. 154
8. *К.А. Андрианов, Л.И. Макарова* // Докл. АН СССР, 1960, Т. 135. С. 595.
9. *K.W. Han* // Analyst. 1967. V. 92. № 1094. P. 316.
10. *G.Wieland* // Theory and Applications. Darmstadt: GIT Verlag Gmbh, 1987.



11. *A.Marand, J. Dahlin, D.Karlsson, G.Skarping, M. Dalene* // J. Environ. Monit. 2004. V. 6. P. 606.
12. [\*S. P. Ertem, E. Yilgor, C. Kosak., G. L. Wilkes, M. Zhang, I. Yilgor\*](#) // Polymer. 2012. V.53. № 21. P.4614.
13. *I. Yilgor , T. Eynur , S. Bilgin , E. Yilgor , G. L. Wilkes* // Polymer. 2011.V.52. № 2. P.266.
- 14 *В. П. Дорожкин, П. А. Кирпичников* // Успехи химии.1989. Т.58.№ 3.Р.521.
15. *М.П. Летуновский* // Полиуретановые технологии. 2005.№1.С.14.