

УДК 678.664:678.049.4

Поліуретани на основі гідроксильованої ріпакової олії: теплофізичні та динамічні механічні властивості

В.О. Віленський, Л.В. Кобріна, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, В.В. Бойко, О.О. Бровко, М.Г. Ткаліч, О.Ф. Лебедев

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

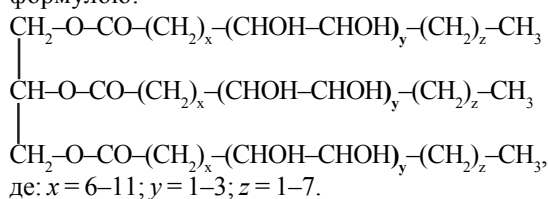
*Досліджені сегментовані поліуретани на основі синтетичної складової (олігооксипропіленгліколь та 2,4-толуїлендіізоціанат) і відновлюваної – поліол гідроксильованої ріпакової олії (ПРО) за різного співвідношення цих компонентів. Методами диференціальної сканувальної калориметрії, термогравімет-ричного та динамічного механічного аналізу досліджено вплив співвідношення складових поліуретану на його фізико-механічні властивості. Показано, що зміна структури поліуретану від лінійного до щільно зшитого впливає на теплофізичні властивості досліджуваних зразків. За результатами досліджень термодеструкції сегментованих поліуретанів встановлено оптимальне співвідношення їхніх складових (синтетичної та природної). Показано, що при зростанні у зразках частки (ПРО-*n*(ТДІ))-блоків не тільки знижується температура термодеструкції, а й процес руйнування зразків стає багатостадійним, температурний проміжок між стадіями зменшується, що підтверджується розрахунками залежності енергії активації термодеструкції від вмісту ПРО у складі полімерів.*

Ключові слова: поліуретан, гідроксильована рапсова олія, олігопропіленгліколь, 2,4-ТДІ, питома теплоємність, модуль пружності, модуль втрат, енергія активації, термодеструкція.

Полімери, зокрема поліуретани, в структурі яких наявні фрагменти відновлюваних природних сполук, є об'єктами багатьох наукових досліджень і впроваджень у медицині, електроніці (як діелектричні компаунди), для захисту навколишнього середовища тощо [1–4]. Особливості хімічної будови поліуретанів на основі окисненої ріпакової олії були досліджені методом піролітичної мас-спектроскопії [5]. Вивчення теплофізичних, динамічних механічних і термогравіметричних властивостей зазначених матеріалів актуальне, оскільки дає змогу розширити наші знання про можливості їх застосування без шкоди для довкілля, наприклад у виробництві пакувальних матеріалів і конструкційних компаундів.

Експериментальна частина.

У цьому дослідженні ріпакову олію модифікували через стадію формування епоксигруп із подальшим їх окисненням у гідроксильні групи [6], і таким чином отримували поліол ріпакової олії (ПРО) зі структурною формулою:



Як окиснювач використовували пероксид водню, як каталізатор – концентровану H_2SO_4 . Конверсія оксиранових циклів в ОН-групи підтверджена аналітичними і FTIR-спектроскопічними методами. ПРО – біла тверда воскоподібна речовина з такими характеристиками: кислотне число 1,68; епоксидне число 0,013; йодне число 7,18, які свідчать про високий ступінь розкриття подвійних зв'язків і практично повну конверсію оксиранових циклів у гідроксильні групи. Молекулярна маса ПРО ≈ 1040 .

Синтез уретановмісних полімерів на основі поліолів ріпакової олії (ПУРО) [5] проводили за двостадійною методикою, коли на першому етапі отримували ізоціанатний форполімер (ФП) складу: олігооксипропіленгліколь (ООПГ) ММ 1052 та 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) за мольного співвідношення 1:2. На другій стадії ФП подовжували (зшивали) реакційноздатним поліолом (ПРО) та надлишком 2,4-ТДІ, вміст якого зростає зі збільшенням масової частки природної сполуки в реакційній суміші відповідно до табл. 1. Як відомо [7], ріпакова олія – це суміш тригліцеридів жирних кислот, ступінь ненасиченості (n) якої може змінюватися від 3,2 до 4,0 залежно від виду сировини та кліматичної зони її вирощування. У гідроксильованій ріпаковій олії кількість ОН-груп зростає до 9–12, що й зумовило, наприклад, склад зразка ПУРО-6 (табл. 1). Синтезовані

Таблиця 1. Кількісний склад реагентів при синтезі поліуретанів на основі гідроксильованого ріпакового поліолу

Зразок	Кількість молей 2,4-ТДІ на 1 моль ФП	Мас. ч. ПРО в реакційній суміші, %
ПУРО-1	1,0	32,8
ПУРО-2	0,5	40,7
ПУРО-3	1,0	45,8
ПУРО-4	2,0	52,8
ПУРО-5	4,0	60,5
ПУРО-6	9,0	67,5

зразки нерозчинні в полярних розчинниках, зокрема в ДМФА через наявність міжланцюгових хімічних зв'язків, кількість яких визначається співвідношенням складових ПУРО.

Зразки досліджували методами ДСК і ТГА-ДТГ в атмосфері азоту на установках Universal V4.7A TA Instruments Q2000 (DSC), маса зразка становила 10–20 мг і TGA Q50 V20.10, маса зразка 2,5–7,0 мг, швидкість нагрівання зразків 20 К/хв.

В'язкопружні властивості ПУРО досліджували динамічним механічним аналізатором Q800 (TA Instruments USA) у режимі розтягу з частотою 10 Гц у температурному інтервалі 290–500 К. Швидкість нагрівання 2 К/хв. Температуру склування (T_g) визначали з розташування максимуму тангенса втрат ($\text{tg} \delta$) на його температурній залежності.

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 наведено термограми ДСК зразків ПУРО-1, ПУРО-5 та ПУРО-6, від яких апіорі ми очікували відмінностей теплофізичних властивостей, оскільки за молярним складом (табл. 1) це лінійний (ПУРО-1), частково зшитий (ПУРО-5) та щільно зшитий (ПУРО-6) полімери відповідно. Термограма ПУРО-1 демонструє типову для лінійних полімерів поведінку. В температурній області 231–261 К відбувається релаксаційний перехід зі склоподібного у високоеластичний стан. На кривих 2 і 3 зазначений перехід набуває складної форми, що свідчить про зміну гетерогенності зразків у ряду ПУРО-1→ПУРО-5→ПУРО-6. Розглянуті полімери

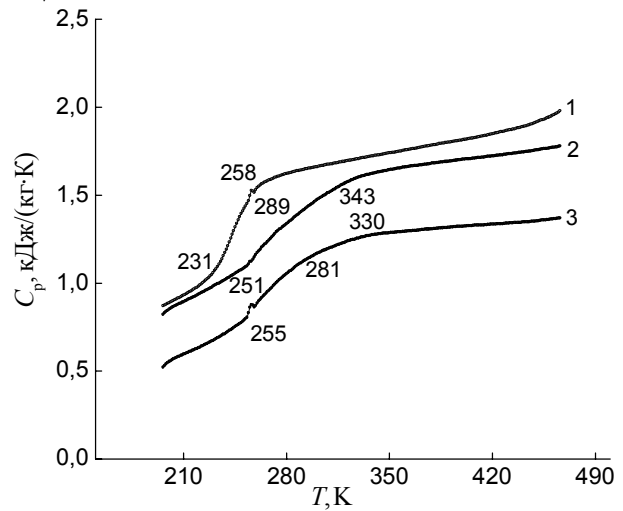


Рис. 1. Залежність питомої теплоємності зразків сегментованих поліуретанів на основі ПРО: 1 – СПУ-1; 2 – СПУ-6; 3 – СПУ-5

мають різні значення питомої теплоємності (C_p , кДж/(кг·К)) у дослідженому температурному інтервалі. У зв'язку з цим було систематизовано теплофізичні характеристики релаксаційних переходів та обчислено значення енергії активації (ΔE_a) процесу склування зразків ПУРО з використанням рівняння Арреніуса:

$$\tau = A' \exp[\Delta H_2 / (RT)],$$

де: $A' = (1/A) \exp(-\Delta S_2/R)$; A – константа; ΔS – ентропія; R – універсальна газова стала. Згідно з роботою [8], якщо в рівнянні Арреніуса замість характеристики τ , підставити значення C_p , то відбувається заміна ΔH_2 на ΔE_a . Результати обчислень наведено в табл. 2.

З даних табл. 1 і 2 можна зробити висновки про зміни, що відбулися зі структурою полімерів ПУРО-1 – ПУРО-4: по-перше, зміщення температури (T_g) зразків ПУРО-2 – ПУРО-4 відносно ПУРО-1 у високотемпературну область при одночасному розширенні інтервалу розсклування (ΔT) свідчить про обмеження кінетичної рухливості ланцюгів ПРО через утворення уретанових фрагментів з 2,4-ТДІ і одночасним включенням у процес формування структури ПУРО нових сегментів (фрагментів жирних кислот), які містяться між вузлами

Таблиця 2. Залежність теплофізичних характеристик поліуретанів від молярного співвідношення синтетичної та природної складових

Зразок	$T_{сн}$, К	$C_{рн}$, кДж/(кг·К)	$T_{ск}$, К	$C_{рк}$, кДж/(кг·К)	ΔT , К	ΔC , кДж/(кг·К)	T_c^* , К	ΔE_a , кДж·мол ⁻¹
ПУРО-1	231	1,048	258	1,588	27	0,540	273	7,60
ПУРО-2	237	0,955	277	1,474	40	0,519	280	5,90
ПУРО-3	241	0,877	274	1,339	33	0,464		7,25
ПУРО-4	239	1,033	278	1,559	39	0,526	297/348	5,83
ПУРО-5	251	0,821	289	1,165	34	0,344	320	5,10
	289	1,165	343	1,289	54	0,124		2,70
ПУРО-6	255	1,051	281	1,394	26	0,343	328	4,70
	281	1,394	330	1,624	49	0,230		2,91

*Температура склування визначена за даними $\text{tg} \delta = f(n, T)$.

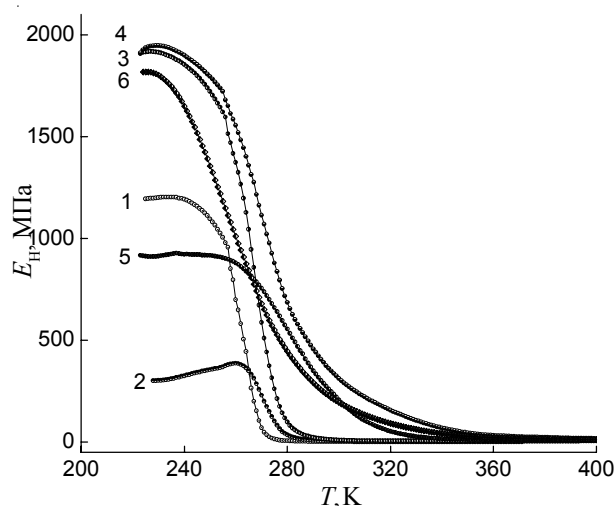


Рис. 2. Температурна залежність модуля пружності ПУРО від складу зразків: ПУРО-1 (1); ПУРО-2 (2); ПУРО-3 (3); ПУРО-4 (4); ПУРО-5 (5) і ПУРО-6 (6)

зшивання. Відсутність чіткої тенденції зміни параметрів ΔT , ΔC_p і ΔE_a може бути свідченням того, що співвідношення молекулярних мас ФП і ПРО-ТДІ ще недостатнє для прояву термодинамічної несумісності цих різних за природою блоків.

Порівняння α -переходів ПУРО-4 і ПУРО-5, ПУРО-6 показує (табл. 2), що на відміну від однофазного зразка ПУРО-4, в останніх процес подальшого зшивання викликає мікрофазовий поділ структури, що підтверджується існуванням двох T_c . Перше, низькотемпературне T_c , відповідно до [8], пов'язано з гнучкими блоками цих ПУРО і може бути віднесене до фази ПРО-ТДІ, оскільки T_c вихідного ПРО становить 255–296 К і є близьке до обговорюваного. Друга T_c – це прояв сегментальної релаксації блоків ФП, жорсткість яких визначається типом ланцюга олігоетеру та впорядкованістю уретанових груп у синтетичній складовій ПУРО. Порівняння складу зразків ПУРО-5 і ПУРО-6 та

наявності в них двох T_c вказує на те, що саме зростання концентрації жорстких блоків у складі ПУРО визначальне у прояві термодинамічної несумісності між синтетичною і природною складовими поліуретанів.

Зменшення ΔE_a гнучких блоків зразків ПУРО-5 і ПУРО-6 порівняно з такою ПУРО-4 ми пояснюємо частковим руйнуванням водневих зв'язків між блоками різної природи при їх мікрофазовому розділенні, проте сумарна величина ΔE_a процесів розкльовання при цьому, як видно з табл. 2, залишається близькою до ΔE_a процесу скльовання зразка ПУРО-1.

Результати динамічного механічного аналізу зразків підтверджують зростання гетерогенності структури ПУРО в процесі зміни їх складу. На рис. 2 наведено криві температурної залежності модуля пружності (E') уретанвмісних полімерів. Криві 1–3 свідчать про визначальний вплив жорсткої складової ПУРО на величину E' і характер початку його переходу зі склоподібного у високоеластичний стан. Зміна гетерогенності зразків супроводжується змінами температурного інтервалу склоподібного стану, величини модуля та виду температурної залежності $E_c=f(T, K)$ (криві 4–6). Відмінність механічних властивостей зразків ПУРО-4 – ПУРО-6 ми пов'язуємо зі змінами співвідношення жорсткої та гнучкої складових (табл. 1) і відмінностями їхньої температуростійкості [2].

Показові результати вивчення температурної залежності модуля втрат механічної енергії при дисипації її зразками полімерів із різним фазовим складом. Модуль втрат ($E_{втр}$, МПа) зразків ПУРО-1 – ПУРО-4 (рис. 3а) корелює з величинами ΔE_a процесів дисипації механічної енергії структурою цих зразків (табл. 2) і свідчить, що поступова варіація складу блоків різної природи не сприяє формуванню рівноважного стану структури ПУРО. Структура, що знову утворюється, не встигає досягти рівноважного стану (зразок ПУРО-1 з $\Delta E_a \approx 7,6$ кДж·мол⁻¹) і тільки перехід через мікрофазове розшарування сприяє формуванню такої структури

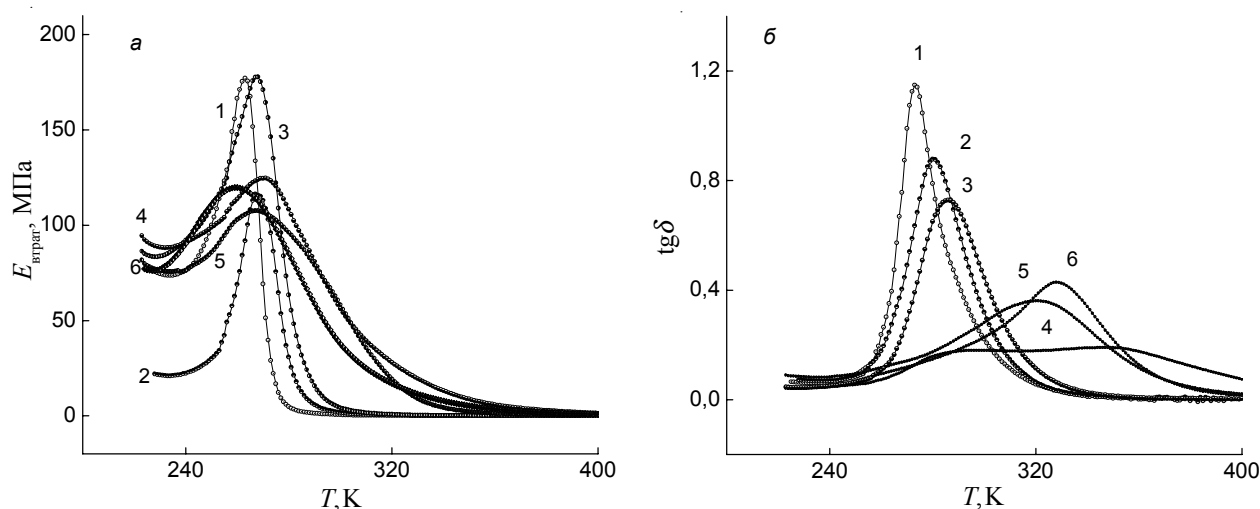


Рис. 3. Температурна залежність E (а) і $\text{tg} \delta$ (б) ПУРО від складу зразків. Нумерація кривих відповідає рис. 2

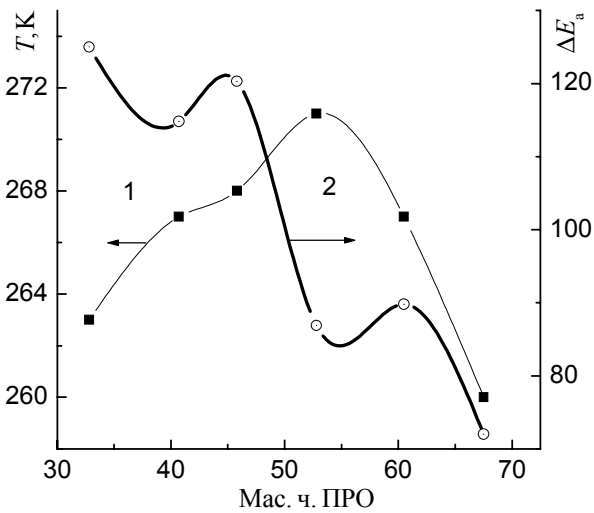


Рис. 4. Залежність температури склування (1) та енергії активації термодеструкції ПУРО (2) від частки гідроксильованого поліолу

ПУРО, де дисипація механічної енергії відбувається із залученням окремо кожної фази і сумарна величина ΔE_a залишається практично сталою (табл. 2).

Ми вважали за необхідне навести результати вивчення температурної залежності $\text{tg}\delta$ цих полімерів. На рис. 3б наведено криві $\text{tg}\delta=f(n, T)$, які не тільки узгоджуються з висновками теплофізичних і механічних досліджень ПУРО, а й показують поступовий перехід однофазної системи ПУРО-1 \rightarrow ПУРО-3 у двофазну ПУРО-4, де спостерігається перехідний стан полімеру (спостерігаються два максимуми $T_I=297$ і $T_{II}=348$ К на кривій $\text{tg}\delta$). Двофазний стан зразків ПУРО-5 і ПУРО-6, що підтверджено даними ДСК і характеристиками E'' , на рис. 3б характеризується дифузним максимумом $\text{tg}\delta$. Це цілком можливо, коли щільність фаз, утворених широким набором структурних елементів, які причетні до дисипації механічної енергії структурою зразків ПУРО-5 і ПУРО-6, достатньо близька. В табл. 2 наведено значення T_c зразків ПУРО, визначених з положення максимуму $\text{tg}\delta$ на температурній шкалі. З таблиці видно, що зміна молярних співвідношень синтетичної та

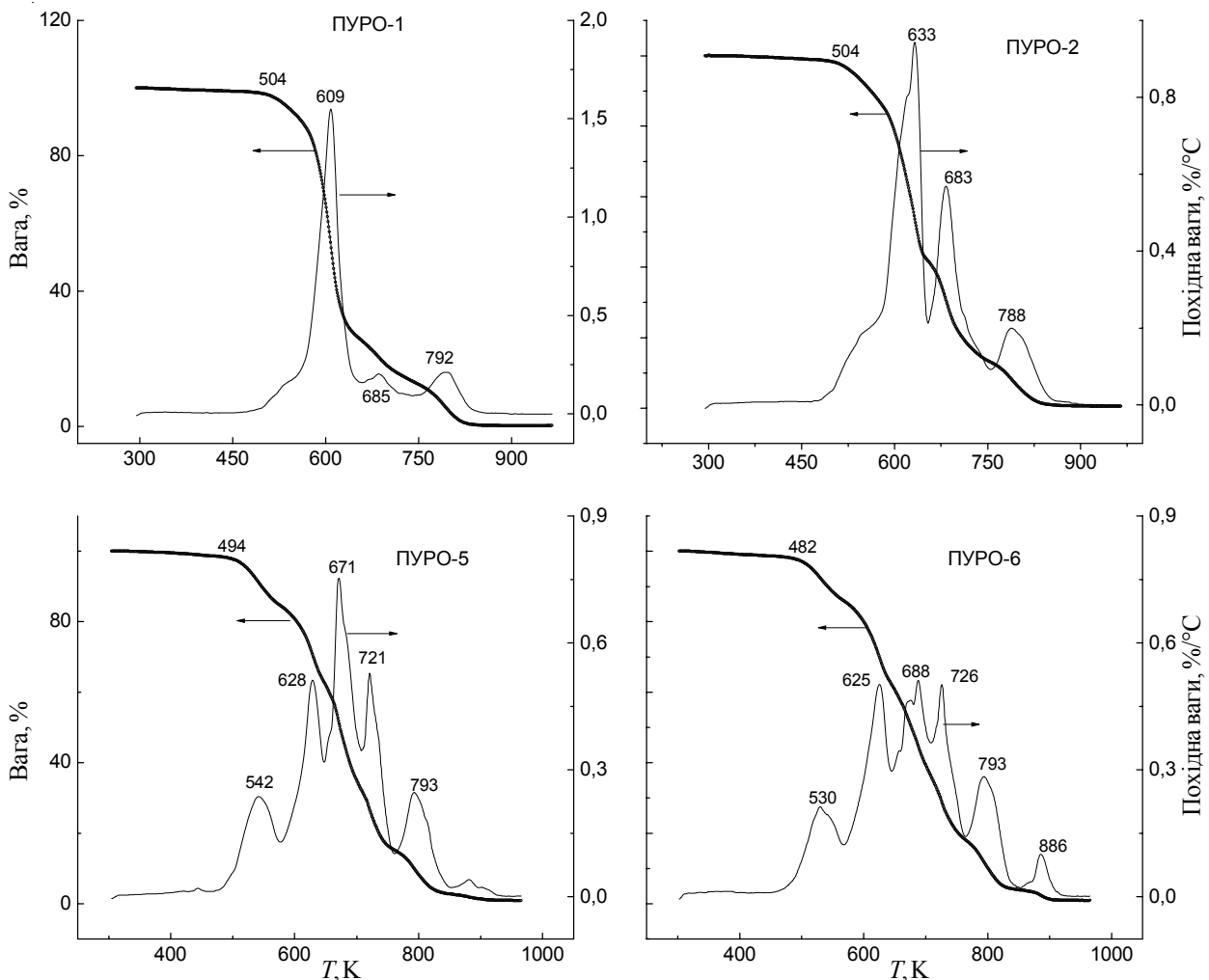


Рис. 5. Результати дослідження термогравіметрії (1) і диференціальної термогравіметрії (2) зразків залежно від частки гідроксильованого поліолу в: ПУРО-1 (а); ПУРО-2 (б); ПУРО-5 (в) і ПУРО-6 (г)

відновлюваної складових сприяє поступовому зростанню T_c у ряду цих поліуретанів. Структура ПУРО-4 перехідна до виникнення мікрофазого розшарування.

Відмінності значень T_c , визначені методами ДСК і ДМА, зумовлені відмінностями методів активації процесу релаксації кінетичних сегментів уретановмісних полімерів (слід зауважити, що зберігається тенденція зміни $T_c = f(n)$).

Вище йшлося про теплофізичні та динамічні властивості ПУРО в так званому експлуатаційному температурному інтервалі, а саме від 273 до 323 К. Не менш важливе встановлення температури початку руйнування зразків і стадій перебігу цього процесу. На рис. 5 наведено результати термогравіметричного (крива 1) і диференціального термогравіметричного аналізу (крива 2) досліджуваних полімерів. Аналіз кривих ТГА дає змогу встановити, що межа початку термодеструкції, тобто втрата 2 % маси, у зразках ПУРО-1 і ПУРО-2, де переважає частка синтетичної складової, припадає на 504 К (рис. 5а, б). Зростання вмісту відновлюваної складової зменшує термостійкість полімерів, і в зразку ПУРО-6 температура початку термодеструкції знижується до 482 К. ДТГ-крива (рис. 5а, крива 2) показує, що процес деструкції зразка ПУРО-1 відбувається за одну стадію з максимумом за температури 609 К. З порівняння кривих ДТГ зразків ПУРО-1 і ПУРО-2 (рис. 5а, б, криві 2) видно, що зміна співвідношення синтетичної та природної складових у ПУРО-2 ініціює два протилежні процеси, а саме максимум термодеструкції зміщується у високотемпературну область, що позитивно у збереженні цілісності зразка, але істотно зростає кількість максимумів термодеструкції і їхня інтенсивність. Це наводить на думку, що співвідношення складових (синтетичної та відновлюваної) в ПУРО-2 оптимальне. Цей висновок узгоджується з оцінкою ΔE_a процесу термодеструкції зразків ПУРО-1 і ПУРО-2 на

рис. 4 (крива 2). Дані про зміни термодеструкції зразків ПУРО-5 і ПУРО-6 свідчать, що зростання частки ПРО-ТДІ знижує температуру термодеструкції зразків і перетворює її на ряд послідовних процесів, температурний проміжок між якими зменшується. Це підтверджується розрахунками залежності ΔE_a від вмісту ПРО в полімерах.

Досліджено ряд сегментованих поліуретанів на основі олігооксипропіленгліколю, 2,4-толуїлендіізоціанату і гідроксильованої ріпакової олії методами диференціальної сканувальної калориметрії, динамічного механічного аналізу та термогравіметрії. Встановлено, що зміною співвідношення синтетичного олігоетеру та поліолу на основі природної сировини можна прогнозувати змінювати фазовий стан ПУРО з однофазного на двофазний, що позначається на температурі склування, питомій теплоємності та енергії активації процесу розклування. Результати дослідження температурної залежності динамічних механічних властивостей підтверджують формування сегрегованої двофазної структури ПУРО в процесі зміни їх складу.

Результати дослідження термодеструкції сегментованих поліуретанів ПУРО показали, що співвідношення складових (синтетичної та природної) в ПУРО-1 оптимальне, при цьому зростання частки (ПРО-*n*(ТДІ))-блоків не тільки знижує температуру термодеструкції зразків, а й перетворює її на ряд послідовних процесів руйнування, температурний проміжок між якими зменшується. Це підтверджується розрахунками залежності енергії активації термодеструкції від вмісту ПРО у складі полімерів.

Автори висловлюють подяку співробітникам ЦККП НАН України «Теплофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення теплофізичних досліджень методами ДСК, ТГА та ДМА.

Література

1. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Дмитрієва Т.В. Реакційноздатні похідні ріпакової олії для полімерних композитів // Доп. НАН України. – 2011. – № 6. – С. 135-142.
2. Ali Nabipour Chakoli, Jiehe Sui, Maryam Amirian, Wei Cai. Crystallinity of biodegradable polymers reinforced with functionalized carbon nanotubes // J. of Polymer Research. – 2011. – 18, Issue 6. – P. 1249-1259.
3. Yingkui Yang, Chi Pong Tsui, Chak Yin Tang, Functionalization of carbon nanotubes with biodegradable supramolecular polypseudorotaxanes from grafted-poly(ϵ -caprolactone) and β -cyclodextrins // Europ. Polymer J. – 2010. – 46, Issue 2. – P. 145-155.
4. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є. Поліуретан як плівковий та конструкційний матеріал. Патент України № 42120, Бюл. № 12 від 25.06.2009.
5. Бойко В.В., Кобріна Л.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. Особливості хімічної будови уретановмісних полімерів, отриманих із використанням ріпакового поліолу // Доп. НАН України. – 2014. – № 11. – С. 1160-120.
6. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Дмитрієва Т.В., Гончаренко Л.А. Дослідження реакційноздатних напівпродуктів поліепоксидів і поліуретанів на основі ріпакової олії. // Полімер. журн. – 2011. – 33, № 2. – С. 165-170.
7. Georgogianni K. G., Katsoulidis A. K., Pomonis P. J., et al. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalyst // Fuel Processing Technology. – 2006. – Vol. 90. – P. 1016-1022.
7. Bover David. An Introduction to Polymer Physics. Chapter 6. Mechanical properties 1- time-independent elasticity. – Cambridge University Press, 2002. – P. 162-166.

8. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.С. Синтез олігоуретанів на основі ріпакової та лляної олій. // Доп. НАН України. – 2008. – № 6. – С. 149-153. Надійшла до редакції 24 лютого 2015р.

Полиуретаны на основе гидроксильированного рапсового масла: теплофизические и динамические механические свойства

В.А. Виленский, Л.В. Кобрина, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, В.В. Бойко, А.А. Бровко, М.Г. Ткалич, А.Ф. Лебедев

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

Исследованы сегментированные полиуретаны на основе синтетической составляющей (олигооксипропиленгликоль и 2,4-толуилеңдиизоцианат) и возобновляемой – полиол гидроксильированного рапсового масла (ПРО) с различным соотношением этих компонентов. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и динамического механического анализа исследовано влияние соотношения составляющих полиуретана на его физико-механические свойства. Показано, что изменение структуры полиуретана от линейного к сильносшитому влияет на теплофизические свойства исследуемых образцов. По результатам исследований термодеструкции сегментированных полиуретанов установлено оптимальное соотношение их составляющих (синтетической и природной). Показано, что при увеличении в образцах количества (ПРО-и(ТДИ))-блоков не только снижается температура термодеструкции, но и процесс разрушения образцов становится многостадийным, при этом температурный промежуток между стадиями уменьшается, что подтверждается расчетами зависимости энергии активации термодеструкции от содержания ПРО в составе полимеров.

Ключевые слова: полиуретан, гидроксильированное рапсовое масло, олигопропиленгликоль, 2,4-ТДИ, удельная теплоемкость, модуль упругости, модуль потерь, энергия активации, термодеструкция.

Polyurethanes based on hydroxylated rapeseed oil: thermal and dynamic mechanical properties

V.A. Vilensky, L.V. Kobrina, S.V. Riabov, Y.Y. Kercha, V.V. Boyko, A.A. Brovko, M.G. Tkalych, A.F. Lebedev

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

Investigations of the synthesized segmented polyurethanes (PU) based on synthetic component (polypropylene glycol, PPG and 2,4-toluene diisocyanate, TDI) and renewable one - polyol hydroxylated rapeseed oil (PRO) with different ratios of the components involved were conducted. The influence of the ratio of polyurethanes' components onto PU physical and mechanical properties was investigated by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and dynamic mechanical analysis. It is shown, that changes in the structure of polyurethanes from linear to cross-linked affect to their thermal properties. The optimal ratio between the components (synthetic and natural) in polyurethane samples was found according to the data of thermal destruction of segmented polyurethanes. It is determined, that the thermal degradation temperature reduces with the growth of (PRO-n (TDI)) – blocks' part, also the process of the samples destruction becomes a multi-step, the temperature interval between the stages is reduced, which is confirmed by calculations of the ΔE_a function of thermal destruction depending from the PRO content in the polyurethanes.

Keywords: polyurethane, hydroxylated rapeseed oil, oligopropylenglikol, 2,4-TDI, elastic modulus, loss modulus, activation energy, thermodestruction.