

## Повышение теплостойкости акрилового адгезива оксазолидонсодержащими олигоуретанами

### Increasing the heat resistance of acrylic adhesive with oxazolidone-containing oligourethanes

*О.А. СИНЕОКОВА, З.С. ХАМИДУЛОВА, Г.Н. ЧЕРВЯКОВА, Л.Н. БЕЛОДЕД*

*O.A. SINEOKOVA, Z.S. KHAMIDULOVA, G.N. CHERVYAKOVA, L.N. BELODED*

АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»,  
Россия, г. Дзержинск Нижегородской области  
JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant",  
Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region  
niip@nicpr.ru

Показана возможность модификации реакционноспособного акрилового адгезива термического отверждения на основе раствора полиэфирполиуретана в глицидилметакрилате оксазолидонсодержащими олигоуретанами для повышения теплостойкости клея.

**Ключевые слова:** уретаны, глицидилметакрилат, высокомолекулярные полиэфирполиуретаны, оксазолидонсодержащие соединения, реакционноспособный акриловый клей, гель-проникающая хроматография, ИК-спектроскопия, теплостойкость

The possibility of modifying the reactive acrylic thermocuring adhesive based on the solution of polyetherpolyurethane in glycidylmethacrylate with oxazolidone-containing oligourethanes to increase the heat resistance of the adhesive is shown.

**Keywords:** urethanes, glycidylmethacrylate, high molecular weight polyether polyurethane, oxazolidone-containing compounds, reactive acrylic adhesive, gel permeation chromatography, IR spectroscopy, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-45-48

В различных отраслях машиностроения становятся все более востребованными детали и изделия из алюминия и его сплавов, и существует настоятельная потребность в их прочном соединении. Ранее нами был разработан термоотверждаемый реакционно-способный акриловый клей Анагерм-222 для склеивания алюминиевых и других субстратов, сочетающий высокие прочностные характеристики при отслаивании, сдвиге и отрыве на необработанных (замасленных) поверхностях [1]. Основу клея составляет раствор термопластичного полиэфирполиуретана (ПЭПУ), представляющий собой продукт взаимодействия полиэфира на основе адипиновой кислоты и бутандиола с 2,4-толуолдиизоцианатом (2,4-ТДИ) в глицидилметакрилате (ГМА). Для обеспечения теплостойкости клеевых соединений при температурах до 180°C в состав клея вводились структурирующие агенты с аллильными и/или малеимидными двойными связями, которые способны сополимеризоваться с ГМА [2, 3].

В данной работе изучался альтернативный путь повышения теплостойкости клея за счет введения в его состав компонентов, содержащих 2-оксазолидоновые циклы. Известно, что 2-оксазолидоны используются для изготовления клеев, пен, покрытий, волокон, электроизоляционных и других материалов, обладающих хорошими физико-механическими свойствами и повышенной тепло- и термостойкостью [4].

Известны различные способы получения 2-оксазолидонов: циклизацией β-дифункциональных соединений, при взаимодействии мочевины с производными этаноламина [5], из гетероциклических соединений, в том числе α-окисей, при их взаимодействии с изоцианатами, изотиоцианатами, аминами, изоциануратами, мочевины, амидами и другими соединениями [4].

Изучению реакции эпосидов с изоцианатами, в том числе как способа синтеза полимеров, в структуру которых входят 2-оксазолидоновые циклы, посвящено большое количество работ. Данная реакция протекает при повышенных температурах в растворителях или без них, при наличии или при отсутствии катализаторов. Образование 2-оксазолидона сопровождается побочной реакцией

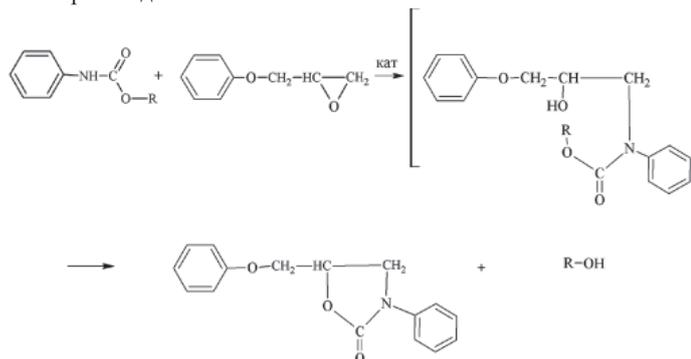
циклотримеризации изоцианатов с образованием изоциануратов, поэтому такие параметры реакции как температура реакции, растворитель, выбор подходящего катализатора и соотношение реагентов играют важную роль в синтезе 2-оксазолидонов. В работе [6] изучалось влияние мольного соотношения эпосид/изоцианат на термостойкость модифицированной оксазолидоновыми фрагментами эпосидной смолы. Методом ТГА было показано, что термостабильность модифицированной смолы увеличилась на 27,9–35,5% по сравнению с исходной эпосидной смолой.

Получение модифицированного оксазолидоновыми фрагментами полиуретана описано в статье [7]. Полиуретаны на основе полиолов различной молекулярной массы с концевыми эпосидными группами были получены реакцией соответствующих преполимеров с концевыми NCO-группами с глицидолом. Блокированный триизоцианат был синтезирован из триметилпропана, ТДИ и N-метиланилина. Блокирование изоцианатных групп было сделано для исключения влияния влаги, а также побочной реакции образования изоцианурата. Модификация полиуретана проводилась за счет реакции концевых эпосидных групп с изоцианатом, высвобожденным из блокированного триизоцианатного отвердителя при температурах выше 150°C, с образованием оксазолидоновых колец.

Включение гетероциклических оксазолидоновых групп в основную цепь полиуретана привело к улучшению как физико-механических свойств, так и термических характеристик, подтвержденных методом ТГА. Исследование влияния структуры эластомера на его свойства показало, что основными определяющими факторами были плотность шивки, кристалличность и содержание оксазолидоновых колец.

Особый интерес представляет реакция α-окисей с уретанами. Известны условия протекания реакции низкомолекулярных N-арилалкилуретанов и фенолглицидилового эфира [4, 8]. Установлено, что в уретановой связи NH-группа недостаточно нуклеофильна для реакции с эпосидным кольцом без катализатора. В то же время, в присутствии катализатора, в качестве которого используются,

например, третичные амины, такая реакция протекает даже при 25°C. Катализатор участвует в раскрытии эпоксидного цикла и образует с эпоксидом промежуточный комплекс, который затем взаимодействует с уретаном. При этом образуется N-(β-гидроксиалкил) уретан, циклизирующийся с образованием спирта и 2-оксазолидонового производного:



Предполагается, что по такому же механизму будет протекать реакция низкомолекулярных уретанов с ГМА, а взаимодействие входящего в состав клея высокомолекулярного полиэфирполиуретана с ГМА в присутствии катализатора приведёт к образованию олигомерных структур с оксазолидоновым циклом, что позволит улучшить термические свойства клеевой композиции.

#### Экспериментальная часть

Для подтверждения возможности протекания реакции ГМА с моно- и диуретанами в присутствии катализатора триэтиламина (ТЭА) были синтезированы модельные соединения: фенилметилуретан (ФМУ) и диуретан на основе 2,4-толуилеандиизоцианата и метанола (ДУ). Далее была проведена реакция ГМА с каждым из синтезированных уретанов.

ФМУ был получен взаимодействием фенилизоцианата с избытком метанола в растворе бензола в среде азота. Использовался свежеразогнанный метанол. Реакционную массу выдерживали при 50°C до исчерпания изоцианатных групп, которое контролировали методом ИК-спектроскопии. Отсутствие полосы 2270 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре, относящейся к валентным колебаниям изоцианатных групп, свидетельствовало о полном их исчерпании в реакционной смеси. После отгонки растворителя фенилметилуретан выкристаллизовывали из петroleйного эфира. Был получен продукт белого цвета с температурой плавления 50,2°C [8].

Диуретан был получен аналогичным способом из 2,4-толуилеандиизоцианата и избытка метанола в растворе бензола в присутствии катализатора триэтиламина. Реакционную массу выдерживали при перемешивании при 50°C в течение трех часов до отсутствия изоцианатных групп. После охлаждения реакционной массы выпадал белый осадок, который отфильтровывали и высушивали при 80°C. Температура плавления полученного ДУ составила 172°C, а температура кипения – 277°C при 760 мм. рт. ст. [9].

Температуры плавления и кипения полученных продуктов определяли методом ДСК на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH) при скорости нагрева 10°C в минуту.

Далее осуществляли реакцию ГМА с синтезированными уретанами.

Для взаимодействия ФМУ с ГМА в реактор загружали 185 г (1 моль) ФМУ, 348 г (2 моль) ГМА, 5,3 г ТЭА в качестве катализатора и 0,17 г ингибитора полимеризации пара-метоксифенола и перемешивали реакционную смесь при температуре 60°C в течение 3 часов.

Для взаимодействия ДУ с ГМА в реактор загружали 103 г (0,5 моль) ДУ, 284 г (2 моль) ГМА, 2,8 г ТЭА и 0,14 г пара-метоксифенола и вели перемешивание при температуре 60°C в течение 3 часов.

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометре IRAffinity-1 в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Взаимодействие ПЭПУ с ГМА проводили следующим образом. В реактор загружали полимерный загуститель ПЭПУ, мономер ГМА и ингибитор радикальной полимеризации, выдерживали компоненты без перемешивания в течение 5–10 часов при температуре 50°C до набухания загустителя, после чего реакционную массу перемешивали при этой температуре 2–3 часа. Далее в реакционную массу добавляли ТЭА (1% масс.) и перемешивали при 60°C в течение 3 часов.

Молекулярно-массовое распределение полимерных продуктов (ММР) определяли на гель-хроматографической установке с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10<sup>5</sup>, 3·10<sup>4</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup> и 25 кА Waters. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и фотометр LCD 2563 с λ = 254 нм. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Из гель-хроматограмм рассчитывали среднечисловую (M<sub>n</sub>), средневесовую (M<sub>w</sub>) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>.

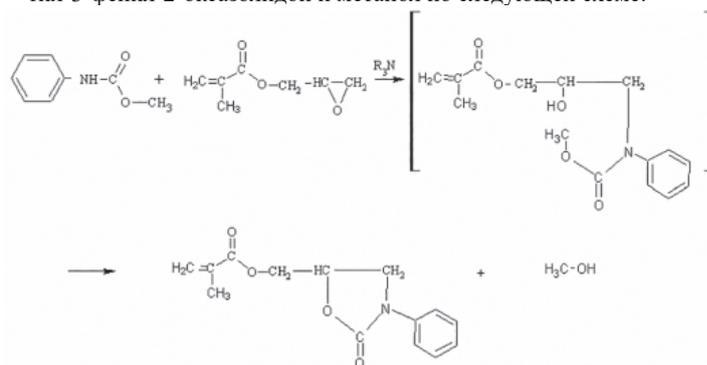
Акриловый адгезив готовили следующим образом. В реактор загружали полимерный загуститель ПЭПУ, мономер ГМА и ингибитор радикальной полимеризации, выдерживали компоненты без перемешивания в течение 5–10 часов при температуре 50°C до набухания загустителя, после чего густую массу медленно перемешивали при этой температуре 2–3 часа. Далее в композицию добавляли расчетное количество продукта взаимодействия ПЭПУ с ГМА и вводили при перемешивании необходимое количество неорганического наполнителя до получения однородной густотекучей массы. Затем в композицию добавляли инициатор радикальной полимеризации.

Критериями оценки прочностных свойств клеевой композиции были выбраны прочность при отслаивании и прочность при сдвиге. Испытания по определению прочности при отслаивании (T-peel) проводили по ASTM D1876-08 на образцах из алюминия марки Д16АТ размером 25×100×1 мм под углом отслаивания 180° при скорости перемещения подвижного захвата испытательной машины 300 мм/мин. Определение прочности при сдвиге проводили по ГОСТ 14759-69. Образцы отверждали по температурному режиму: +120°C – 1 час, +165°C – 1 час. Испытания проводили при температуре 23°C через 24 часа после охлаждения образцов до комнатной температуры и при температуре 180°C (горячими) после выдерживания образцов в термокамере в течение 1 часа.

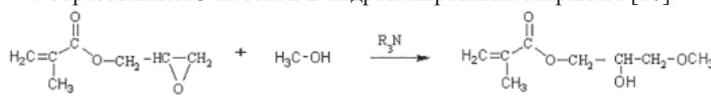
#### Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектра исходной реакционной смеси и конечных продуктов реакции показал исчезновение полос поглощения эпоксидного кольца 908 см<sup>-1</sup> (рис. 1, А) и связи –NH– в уретановой группе 1541 см<sup>-1</sup> (рис. 1, В), появление плеча 1751 см<sup>-1</sup>, что относится к валентным колебаниям карбонильной группы 2-оксазолидонов (1740–1760 см<sup>-1</sup>, рис. 1, С) [4] и широкой полосы поглощения в области 3200–3600 см<sup>-1</sup>, характерной для гидроксильной группы (рис. 1, D).

Полученные данные позволяют предположить, что при взаимодействии ФМУ с ГМА в присутствии ингибитора полимеризации и ТЭА в качестве катализатора образуются 5-метакрилоксиметил-3-фенил-2-оксазолидон и метанол по следующей схеме:



Образующийся в ходе реакции метанол также реагирует с ГМА с образованием 3-метокси-2-гидроксипропилметакрилата [10].



Таким образом, в ходе описанной реакции возможно образование смеси метакриловых мономеров как с 2-оксазолидоновыми циклами, так и с гидроксильными группами.

Аналогичная картина наблюдалась и при взаимодействии ГМА с диуретаном, синтезированным на основе 2,4-ТДИ и метанола. При этом образуется смесь, состоящая из метакрилатов с гидроксильными группами и диметакрилатов с 2-оксазолидоновыми циклами.

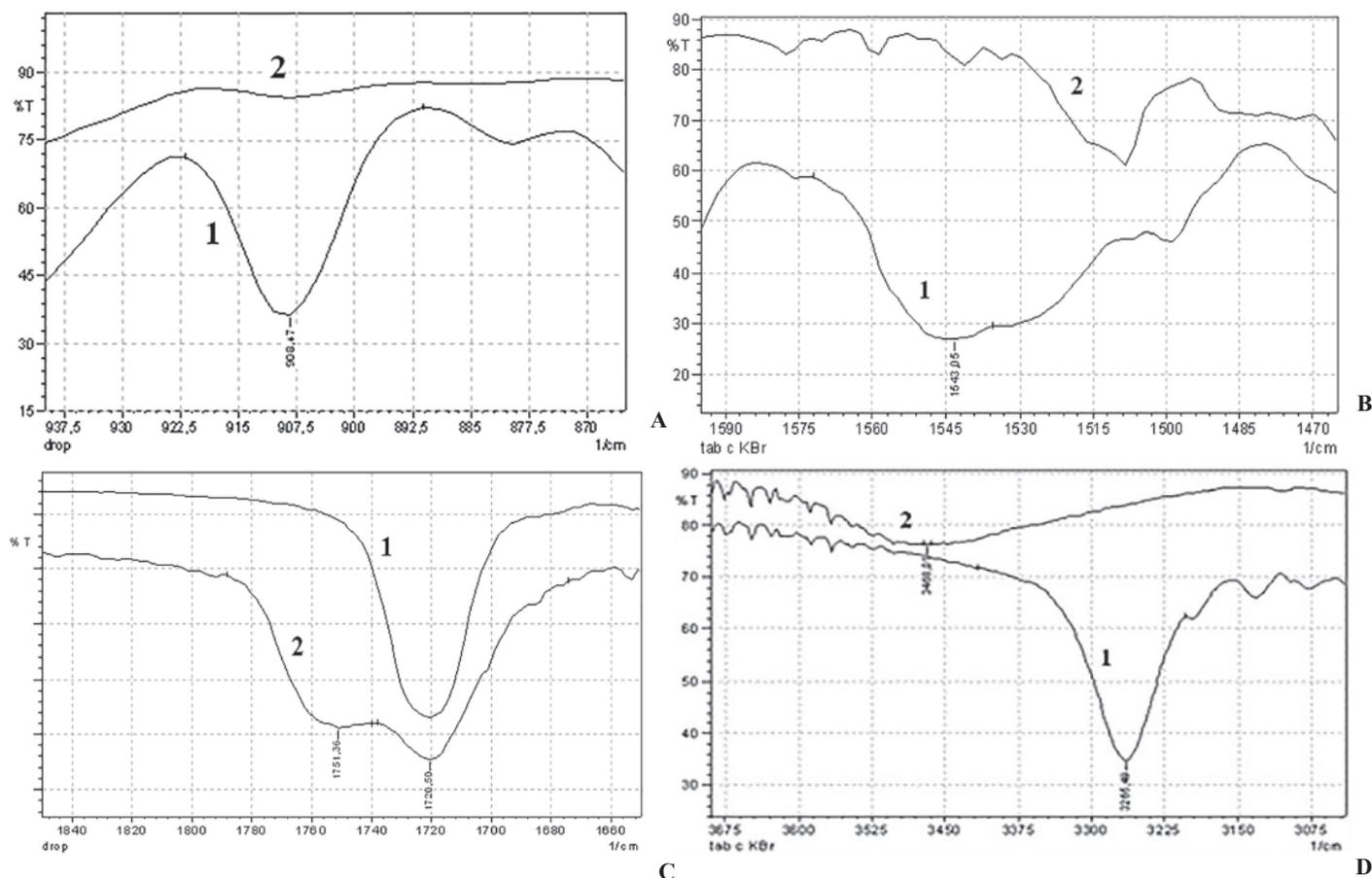


Рис. 1. ИК-спектры исходной реакционной смеси (1) и продуктов реакции (2). Пояснения в тексте.

В случае использования вместо модельных уретанов полиэфирполиуретана ПЭПУ в растворе ГМА, составляющего основу клеевой композиции, следовало ожидать расщепления полимерной цепи по уретановой связи с образованием олигомерных структур с 2-оксазолидоновыми циклами и гидроксилсодержащими фрагментами.

Для доказательства данного процесса методом гель-проникающей хроматографии было изучено изменение молекулярно-массового распределения (ММР) чистого ПЭПУ, его раствора в ГМА (40:60% масс.) в процессе термообработки по температурным режимам, используемым при отверждении клея.

В таблице 1 приведены средние молекулярные массы (ММ), полученные в процессе термообработки исследуемых композиций.

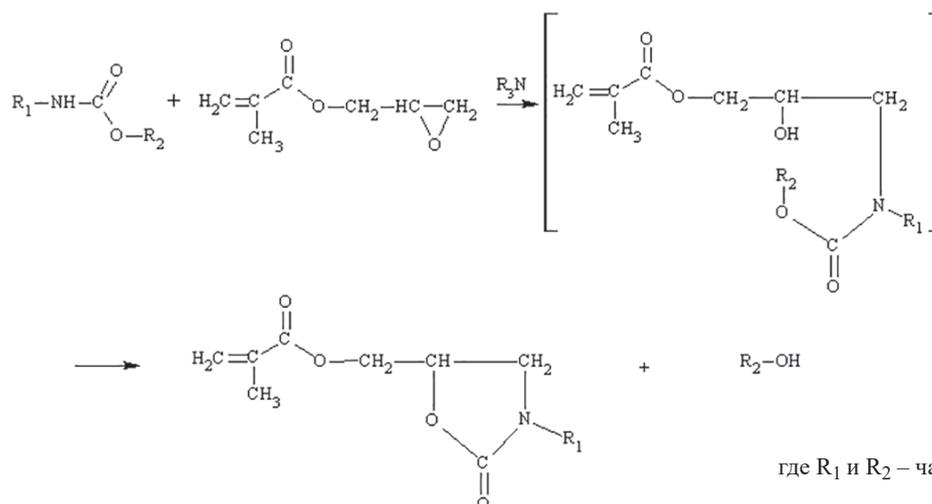
Из таблицы 1 видно, что для чистого ПЭПУ с повышением температуры прогрева наблюдалось небольшое снижение  $M_n$  и  $M_w$ , а в режиме 180°C 1 час падение  $M_w$  достигло 25%.

Термообработка ПЭПУ с ГМА привела уже к более значительному понижению средних ММ полимера, что свидетельствует о расщеплении ПЭПУ в присутствии ГМА, не наблюдаемого в такой степени при отсутствии мономера.

После введения в раствор полиэфирполиуретана в глицидилметакрилате катализатора триэтиламина в количестве 1% велось наблюдение за динамикой ММР исследуемой композиции при перемешивании при 60°C в течение времени (табл. 1). Через 1 час падение средней ММ составило 23%, через 2 часа – 41%, а уже трехкратное падение наблюдалось через 3 часа.

ИК-спектры конечного продукта (раствора ПЭПУ в ГМА, прогретого при 60°C в течение 3 часов) показали снижение интенсивности полос поглощения эпоксидной и –NH– связи уретановой групп по сравнению с исходной композицией, появление полосы поглощения гидроксильной группы и смещение полосы поглощения C=O связи в более длинноволновую область. Таким образом, было показано протекание процесса расщепления ПЭПУ в ГМА в присутствии третичных аминов.

Распад макромолекул ПЭПУ при прогреве в растворе ГМА, катализируемого ТЭА, можно объяснить возможной реакцией между уретановыми группами и эпоксидом с образованием промежуточного продукта, последующим отщеплением спирта и получением оксазолидонового производного по схеме:



где  $R_1$  и  $R_2$  – части ПЭПУ.

**Таблица 1. Молекулярные характеристики исследуемых полимеров в зависимости от условий термообработки образцов.**

Образец, режим обработки	ММ, полученные с использованием детекторов			
	рефрактометрического			фотометрического
	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_w \cdot 10^{-3}$
ПЭПУ				
исходный	93	185	2,0	194
120°C 1 час	91	184	2,0	192
165°C 1 час	73	151	2,1	160
180°C 1 час	71	137	1,9	144
Раствор ПЭПУ в ГМА				
исходный	99	188	1,9	196
120°C 1 час	90,4	185	2,0	191
165°C 1 час	66	138	2,1	144
180°C 1 час	48	95	2,0	97
Раствор ПЭПУ в ГМА+1%ТЭА				
60°C 1 час	72	144	2,0	146
60°C 2 часа	56	111	2,0	108
60°C 3 часа	33	66	2,0	67

Оксазолидонсодержащий олигомер был использован для модификации акрилового адгезива Анатерм-222 с целью повышения его теплостойкости. В таблице 2 приведены результаты испытаний по определению прочностных характеристик клея на алюминиевых субстратах.

**Таблица 2. Прочностные характеристики клея.**

Наименование показателя	Акриловый клей Анатерм-222	Акриловый клей Анатерм-222 + оксазолидонсодержащий олигомер
1. Прочность при отслаивании, Н/м		
- при 23°C	9500	12600
- при 180°C	600	1900
2. Прочность при сдвиге, МПа		
- при 23°C	16	21
- при 180°C	4	8

При определении прочностных характеристик клеевого соединения наблюдалась повышенная теплостойкость клея при 180°C: прочность при сдвиге выросла в два раза, а прочность при отслаивании – в три раза по сравнению с исходным адгезивом, что, возможно, объясняется наличием в системе олигомерных структур с оксазолидоновым циклом, придающих полимеру улучшенную теплостойкость.

**Выводы**

Показана возможность протекания реакции как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных N-арилалкилуретанов с глицидилметакрилатом в присутствии катализатора триэтиламина с образованием 2-оксазолидоновых производных. Предложен способ повышения теплостойкости акриловых адгезивов с применением олигомерных структур с 2-оксазолидоновыми циклами.

**Литература**

1. Синеокова О.А., Хамидулова З.С., Жданова О.Г., Синеоков А.П. Термоотверждаемый структурный акриловый адгезив // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 9. С. 5–8.
2. Пат. 2544691 РФ. Термоотверждаемая акриловая клеевая композиция // Оpubл. 20.03.2015.
3. Пат. 2561967 РФ. Термоотверждаемая акриловая клеевая композиция (варианты) // Оpubл. 10.09.2015.
4. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. 2-Оксазолидоны // Успехи химии. 1983. Т. LII. № 6. С.1018–1052.
5. George Bratulescu. An Excellent Procedure for the Synthesis of Oxazolidin-2-ones // Synthesis. 2007, No. 20. pp. 3111–3112.
6. Rashmi Mohan Mathur, Kiran Prajapati and Anuradha Varshney. Synthesis and characterization of oxazolidones with improved thermal stability// Advances in Applied Science Research. 2012. 3 (5). P. 2553–2560.
7. Hamid Yeganeh, Sadegh Jamshidi, Pejman Hojati Talemi. Synthesis, characterization and properties of novel thermally stable poly(urethane-oxazolidone) elastomers//European Polymer Journal. 2006. 42. P. 1743–1754.
8. Iwakura Y., Izawa S. J. Glycidyl Ether Reactions with Urethanes and Ureas. A New Synthetic Method for 2-Oxazolidones // Org. Chem. – 1964. – V. 29, P. 379–382.
9. URL: [https://www.chemsrc.com/en/cas/6935-99-5\\_1038094.html](https://www.chemsrc.com/en/cas/6935-99-5_1038094.html)
10. Пайк Р., Лэмм Ф. Перспективные анаэробные и конструкционные адгезивы на основе полиэфиров, модифицированных акрилатами // Адгезивы и адгезионные соединения. – М., 1988. С. 111–119.