

УДК 678.664:678.686:678.046.5

*Л.М. Ященко, Н.В. Ярова, Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко***СИНТЕЗ ЕПОКСИУРЕТАНОВОГО СПОЛУЧНОГО ДЛЯ БІОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ****Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, м. Київ**

Методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням досліджено взаємодію складових у модельних системах та в епоксиретановому сполучному на основі поліізоціанату, епоксидної смоли ЕД-20 та силікату натрію і у наповненому композиті на його основі. Показано, що при формуванні епоксиретанового сполучного у системі одночасно з реакцією уретаноутворення при взаємодії ізоціанатних груп поліізоціанату з гідроксильними групами відбувається тримеризація ізоціанатних груп та утворюються ізоціануратні фрагменти, як додаткові вузли зшивання тривимірної сітки. Вивчено вплив температури реакційного середовища на перебіг хімічних реакцій при формуванні епоксиретанового сполучного. На основі синтезованого епоксиретанового сполучного отримано полімерний композиційний матеріал, що містить як волокнистий наповнювач конопляну кострицю, як джерело целюлозних волокон, придатних для зміцнення полімерів, та як швидко відновлювальний природний ресурс для якого характерна дешевизна, легкість обробки та повторної переробки. Показана взаємодія між функційними групами епоксиретанового сполучного та гідроксильними групами конопляної костриці, наявними у її складі. Значення ступенів перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у пресованому зразку наповненого композиційного матеріалу показує практично повне їх вичерпання. Визначено оптимальну температуру формування полімерного композиційного матеріалу, яка становить 160°C.

Ключові слова: епоксиретани, силікат натрію, ізоціанурати, конопляна костриця, пресовані матеріали.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-73-79

Вступ

Епоксиретанові полімери (ЕУ) є перспективними сполучними для полімерних композиційних матеріалів. Наявність епоксидної та уретанової складової в епоксиретанах забезпечує поєднання твердості та еластичності, хімічної стійкості та стійкості до стирання в одному матеріалі і, як наслідок, відмінні пружно-деформаційні та інші експлуатаційні характеристики, такі як високі адгезія, міцність, атмосферостійкість [1,2]. Процес взаємодії епоксидів та ізоціанатів було досліджено в роботах С.І. Омельченко та співробітників [1,3,4]. Зокрема було показано, що наявність атомів третинного азоту в структурі одного з компонентів реакційної суміші в процесі синтезу може додатково ініціювати тримеризацію ізоціанату, а змінюючи температуру синтезу [4] та співвідношення компо-

нентів [1,4,5], можна впливати на перебіг тих чи інших реакцій в системі та у такий спосіб регулювати кінцеві властивості полімерів.

Цікавим є напрям, пов'язаний зі створенням епоксиретанових систем на основі сумішей олігомерів, що містять, крім епоксидних та ізоціанатних функційних груп, інші реакційноздатні групи. Наприклад, рідке скло (РС) може реагувати з органічними сполуками, зокрема поліізоціанатами, завдяки наявності гідроксильних груп та координаційній ненасиченості атому кремнію. Було показано [6], що РС, як джерело гідроксильних груп, скорочує тривалість формування полімеру та вдвічі зменшує розмір частинок дисперсної фази, збагаченої Si, – фазова структура системи стає більш однорідною та тонкодисперсною.

Крім того, такий спосіб одержання епок-

сиуретанів є ефективним при створенні композиційних матеріалів, армованих рослинними волокнистими наповнювачами [7]. Хоч композиції на основі штучних волокон характеризуються відмінною механічною міцністю, вони мають низку серйозних недоліків, серед яких висока густина, складність вторинної переробки, неспроможність розкладатися в природі, висока вартість тощо [8]. Натомість рослинні волокна завдяки своєму природному походженню мають чимало переваг: вони є доступними, дешевими, нетоксичними, неабразивними, здатними розкладатися в умовах довкілля. Водночас вони здатні забезпечити високу механічну міцність, легкість, гнучкість та відмінні звукоізоляційні характеристики композитів [6,9]. Саме через це природні волокна стали серйозною альтернативою синтетичним волокнам, зокрема у таких галузях, як автомобільна, будівельна, пакувальна, меблева та інші [9].

Серед доступних у наших кліматичних умовах рослин для формування волокнистих композитів варто виокремити технічну коноплю як джерело целюлозних волокон, придатних для зміцнення полімерів, та як швидко відновлювальний природний ресурс [10,11]. Відомо [7], що конопляні волокна мають високу твердість та міцність, які зрівняні з такими для скловолокна, а також дешевизною, легкістю оброблення та повторного перероблення.

Добре відомо, що волокнисті наповнювачі у полімерних композиційних матеріалах забезпечують жорсткість і механічну міцність, а полімерні сполучні – передачу навантажень, сталість орієнтації цих волокон і захист їх від можливого пошкодження та негативного впливу довкілля [8,9]. При цьому важливе значення має взаємодія на межі поділу полімер – наповнювач, тобто адгезія полімерної матриці до волокна. Тому важливо дослідити реакції, які відбуваються як при формуванні полімерного сполучного, так і при його взаємодії з наповнювачем, підібрати оптимальний режим тверднення, що дозволить цілеспрямовано регулювати процеси та отримувати полімерні матеріали з необхідними властивостями.

Отже, метою роботи є дослідити хімізм реакцій, які відбуваються при синтезі епоксиретанового сполучного та при формуванні полімерного композиційного матеріалу на його основі; визначити оптимальні умови його тверднення.

Експериментальна частина

Для синтезу епоксиретанового сполучного використали такі складові:

– поліізоціанат марки «Lupranat M 20S» IsoPMDI 92140 – суміш ізомерів дифенілметандіізоціанату та олігомерних сполук (ПІЦ) (масова частка ізоціанатних груп 30,0%, густина 1,2446 г/см³);

– епоксидна смола ЕД-20 (ГОСТ 10587-84, $M_n=390$, вміст епоксидних груп 19,8%, вміст гідроксильних груп 1,9%);

– рідке натрієве скло з силікатним модулем 2,9–3,0, відсоток вільної води становив 56,0% (РС).

Епоксиретанова композиція містить компоненти в еквівалентному співвідношенні.

Спосіб виготовлення епоксиретанового сполучного складався з декількох етапів: спочатку в поліізоціанат вводили епоксидну смолу, суміш перемішували зі швидкістю 900 об./хв протягом 3 хв, потім додавали рідке скло й одержану суміш перемішували зі швидкістю 900–1000 об./хв протягом 3 хв. Температуру реакції під час експерименту змінювали від 100 до 140 та 160°C.

Як волокнистий наповнювач використовували конопляну кострицю (подрібнена частина рослинного стебла коноплі, одержана під час його первинного оброблення). Конопляна костриця являла собою частинки розміром 0,05–5,0 мм. Форму і розміри частинок оцінювали за допомогою оптичного мікроскопа МБИ-6 в прохідному світлі за збільшення $\times 2250$ (об'єктив з числовою апертурою $A=1,25$, роздільна здатність $R \approx 300$ нм). Відбір фракцій частинок потрібного розміру здійснювали шляхом фракціонування наповнювача на ситовому аналізаторі (модель 029) зі змінним набором сит. Композиційні полімерні матеріали з 60%-вим вмістом наповнювача, яким була конопляна костриця, виготовляли за температури 140°C під пресом.

Хімічний склад костриці було ідентифіковано методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є перетворенням. В ІЧ-спектрі костриці (рис. 1) спостерігається інтенсивна широка смуга поглинання валентних коливань ν_{OH} з максимумом при 3400 см⁻¹; смуги поглинання в діапазонах 2900–2800 см⁻¹ та 1460–1370 см⁻¹, віднесені до валентних і деформаційних коливань аліфатичних CH₂– та CH₃–груп, відповідно. Спектральна ділянка 1350–1050 см⁻¹ характеризується наявністю смуг поглинання, віднесених до валентних коливань C–O–C-угруповань складних та простих ефірів, фенолів і спиртів. В діапазоні 1700–1370 см⁻¹ спостерігали смуги поглинання, характерні для симетричних та асиметричних коливань карбоксильних груп гемі-

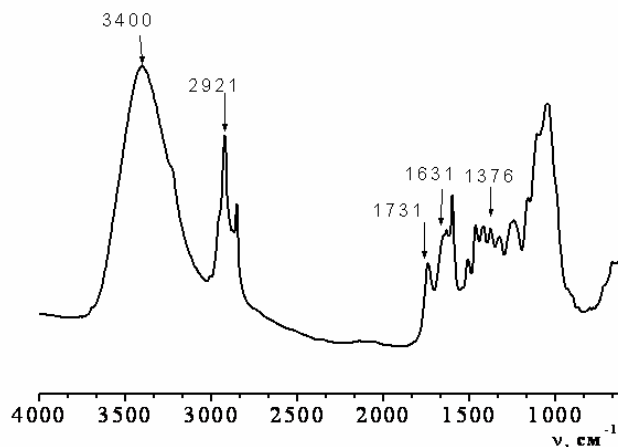


Рис. 1. ІЧ-спектр конопляної костриці

целюлози (1731 cm^{-1}) та лігніну (1631 cm^{-1}). Всі смуги поглинання є типовими для целюлози [8].

Кінетику формування епоксиретану досліджували методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням. Спектри зразків реакційної суміші, нанесеної тонким шаром на пластину NaCl , та готових композиційних матеріалів, попередньо перемелених і спресованих в таблетку з KBr , реєстрували через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі «Tenzor 37» фірми Brucker Optics (Німеччина) у діапазоні частот від 4000 до 600 cm^{-1} . Окремо було досліджено модельні системи ПЦ/РС і ПЦ/ЕД-20.

Результати та їх обговорення

Спершу за даними ІЧ-спектроскопічних досліджень проаналізували взаємодію складових у модельних системах – ПЦ/РС і ПЦ/ЕД-20, а потім, враховуючи отримані результати, у епоксиретановому сполучному ПЦ/ЕД-20/РС і у наповненому композиті на його основі.

Дослідження реакцій у системі ПЦ/РС

У даній системі між ізоціанатними групами ПЦ і гідроксильними групами РС можуть паралельно протікати реакції утворення поліуретану, полісечовини, а також реакція утворення ізоціануратних фрагментів.

На ІЧ-спектрах, поданих на рис. 2, спостерігається характерне зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{as}}\text{ NCO}$ групи на частоті 2275 cm^{-1} , зростання інтенсивності широкої смуги поглинання $\nu\text{ NH}$ у складі уретанової групи з максимумом при 3348 cm^{-1} ; також з'являється смуга поглинання $\nu\text{ C=O}$ у складі амідної групи при 1660 cm^{-1} [12]. На ділянці $1740\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ виникає широка смуга характеристичних коливань карбонільної групи C=O . При розділенні піку з максимумом 1720 cm^{-1} за методом Гауса виділити одиничний пік, характерний для утво-

рення полісечовин діапазону 1730 cm^{-1} не вдалося. Максимум смуги поглинання $\nu\text{ C=O}$ ізоціанатної групи, перетворюючись в смугу Амід І уретанової групи з одночасним зростанням її інтенсивності, розширюється та зсувається з 1720 до 1714 cm^{-1} (рис. 2, криві 1–4), а за температури 160°C – до 1710 cm^{-1} [13]. Високочастотний максимум при 1720 cm^{-1} (рис. 2, крива 1) пов'язують з поглинанням карбонільних груп уретанового фрагмента [12,13]. Збільшення інтенсивності смуги коливання з частотою 1712 cm^{-1} та одиничного піка при 1412 cm^{-1} свідчить про формування в системі ПЦ/РС ізоціануратних циклів (рис. 2, криві 2–4) [14].

Також змінюються деякі дублетні профілі: смуги поглинання $\nu\text{ C=C}$ бензенівих кілець перерозподіляються, утворюючи одну з максимумом поглинання при 1595 cm^{-1} ; форма дублету NH -групи з максимумами поглинання при $1510\text{--}1537\text{ cm}^{-1}$ змінюється внаслідок появи смуги поглинання Амід ІІ при 1520 cm^{-1} [13]. Перебіг реакції уретаноутворення підтверджують також коливання $\nu\text{ CN}$, $\nu\text{ C-O}$ у складі C(O)-O групи та $\nu\text{ C-O}$ біля уретанової групи, які викликають появу смуг з максимумами поглинання при 1309 cm^{-1} , 1234 cm^{-1} і 1184 cm^{-1} , відповідно [2,12].

Розраховуючи ступені перетворення функційних груп як у цій, так і в інших досліджуваних системах, як внутрішній стандарт використовували смугу $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$ груп при 2920 cm^{-1} , оскільки, як зазначено вище, інтенсивність смуг коливання бензенівих кілець, які часто використовують як стандартні для ІЧ-спектроскопічного аналізу ароматичних сполук, істотно перерозподілялася.

Для системи ПЦ/РС значення ступенів перетворення ізоціанатних груп за різних тем-

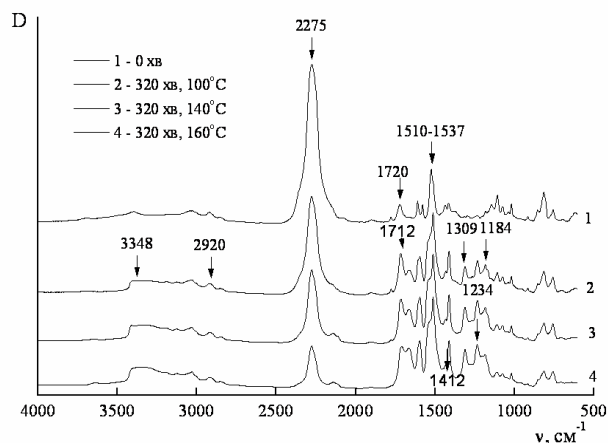


Рис. 2. ІЧ-спектри системи ПЦ/РС

ператур надано в табл. 1. Як видно з табл. 1 найвищий ступінь перетворення ізоціанатних груп спостерігається при температурі 160°C.

Таблиця 1
Ступені перетворення функційних груп у системі ПЦ/РС

Час, хв	Температура, °C	Ступінь перетворення ізоціанатних груп, %
320	100	35,4
320	140	49,0
320	160	69,6

Дослідження реакцій у системі ПЦ/ЕД-20

У досліджуваній системі ПЦ/ЕД-20 реакція уретаноутворення можлива не лише внаслідок взаємодії ізоціанатних груп ПЦ з гідроксильними групами, наявними у структурі ЕД-20, але й з вторинними гідроксильними групами, які утворилися внаслідок розкриття епоксидних груп [3,14]. У відповідних ІЧ-спектрах, які наведено на рис. 3, окрім описаних вище змін, притаманних для реакції уретаноутворення у системі ПЦ/РС, помітні й деякі інші.

Зокрема, характерним є зниження інтенсивності смуги поглинання епоксидних груп з максимумом при 914 см⁻¹ (рис. 3, криві 1–4). У системі ПЦ/ЕД-20, порівняно з системою ПЦ/РС, дещо змінюється контур широкої смуги 3440–3220 см⁻¹ з максимумом при 3355 см⁻¹ (рис. 3, криві 1–4), яка в даному випадку є ще ширшою та інтенсивнішою, оскільки відображає накладання смуг коливань аміних і гідроксильних груп. Останні можуть виникати внаслідок реакцій розкриття епоксидних кілець під впливом вторинних гідроксильних груп, та під впливом уретанових груп зі слабкими кислотними властивостями [2,3].

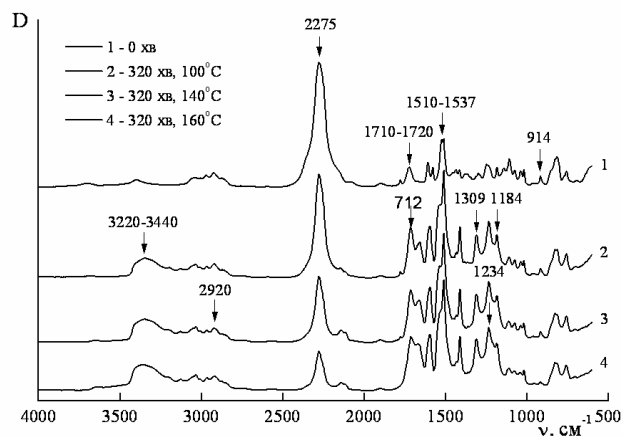


Рис. 3. ІЧ-спектри системи ПЦ/ЕД-20

Інтенсивність смуги поглинання ν C=O при 1720 см⁻¹ також зростає, а її максимум поступово зміщується до 1712 см⁻¹, як і у системі ПЦ/РС. Оскільки смуга з частотою 1712 см⁻¹ також характеризує валентні коливання карбонілу ізоціанату [5,6], то для системи ПЦ/ЕД-20 такою може бути тримеризація ізоціанатних груп. Протікання реакції тримеризації в системі ПЦ/ЕД-20 обумовлена як наявністю третинного атома Нітрогену в олігомерній складовій поліізоціанату, так і досить високими температурними режимами (160°C, рис. 3, крива 4) [1–4,14].

Вивчаючи реакції, які відбуваються в епоксиретанових системах, тримеризацію ізоціанатних груп спостерігали також і інші дослідники [2,14]. Важливо, що наявність циклічного фрагмента у структурі полімеру сприяє підвищенню його жорсткості та термічної стійкості, а також фізико-механічних властивостей [2].

Водночас, на відміну від деяких досліджень синтезу епоксиретанів [1], у даних системах не утворюються оксоалідони – продукти взаємодії ізоціанатних і епоксидних груп, що підтверджується відсутністю характерної для цих сполук смуги валентних коливань карбонільної групи при 1760 см⁻¹ [5]. Однак, така поведінка досліджуваної нами системи є закономірною, оскільки, як відомо [1,3], реакція між ізоціанатами та епоксидами можлива лише після досягнення температури 180–200°C, тобто зміна температурного режиму формування полімерного матеріалу дозволяє змінювати його властивості, контролюючи можливість перебігу тих чи інших реакцій. До того ж, наявність ароматичних кілець у структурі діанового епоксиду ЕД-20 знижує реакційну здатність епоксигруп при утворенні оксоалідонів [1], а сама реакція часто потребує використання амінного каталізатора [1,2].

Таблиця 2

Ступені перетворення функційних груп у системі ПЦ/ЕД-20

Час, хв	Температура, °C	Ступінь перетворення функційних груп, %	
		Ізоціанатних	Епоксидних
320	100	13,6	2,6
320	140	42,3	9,3
320	160	67,0	51,4

Ступені перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у модельній системі ПЦ/ЕД-20 наведено в табл. 2. Як видно з ІЧ-спектрів (рис. 3, крива 2) і табл. 2, за температури 100°C епоксидні групи є практично неактивними, по-

чинаючи інтенсивно розкриватися за температури 160°C. Водночас, взаємодіючи з гідроксильними групами, продовжують (починаючи з 140°C) інтенсивно витрачатися ізоціанатні.

Дослідження реакцій у системі ПЦ/ЕД-20/РС

Дослідивши модельні системи ПЦ/РС і ПЦ/ЕД-20, вивчали перебіг хімічних реакцій в епоксиретановій системі ПЦ/РС/ЕД-20 та в пресованому зразку наповненого композиційного матеріалу, ІЧ-спектри яких наведено на рис. 4 (криві 1–5).

Подібність отриманих ІЧ-спектрів (рис. 4, криві 1–4) з ІЧ-спектрами модельних систем (рис. 2, 3) дозволяє зробити висновок, що в епоксиретановій системі ПЦ/РС/ЕД-20 наявні усі сумарні хімічні взаємодії, що і у модельних системах. Ступені перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у системі ПЦ/РС/ЕД-20 наведено в табл. 3, аналіз яких показує, що за той самий час і за тієї самої температури ізоціанатні та епоксидні групи, на відміну від модельних систем, вичерпуються значно швидше. Це підтверджує наявність сумарної хімічної взаємодії ізоціанатних груп з гідроксильними гру-

пами у складі РС і ЕД-20, а також їхню участь у розкритті епоксидних циклів.

Проте, важливо було не лише дослідити хімізм тих реакцій, які відбуваються під час синтезу полімерного сполучного, але й тих, які виникають під час формування композиційного матеріалу. Як видно з рис. 4 (крива 5), має місце значне зниження інтенсивності смуги поглинання 2275 см⁻¹ (залишкові ізоціанатні групи), смуги поглинання епоксидних груп з максимумом при 916 см⁻¹, та наявна широка смуга з прихованими максимумами, що накладаються один на одного, у діапазоні 3200–3400 см⁻¹, що вказує на взаємодію між епоксиретановим сполучним і гідроксильними групами конопляної костриці. Для підтвердження цього в ІЧ-спектрі композиційного матеріалу в діапазоні 3600–3000 см⁻¹ (рис. 5), при розділенні якого за допомогою методу Гауса, виділено піки при 3445 та 3345 см⁻¹, які характеризують вільні та зв'язані водневими зв'язками NH-групи, відповідно [1]. Відсутність смуги поглинання валентних коливань ν_{OH} з максимумом при 3400 см⁻¹ конопляної костриці (рис. 1) дає змогу підтвердити взаємодію між функційними групами епоксиретанового сполучного та гідроксильними групами, наявними у її складі. Аналіз наведених в табл. 3 значень ступеня перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у пресованому зразку, наповненого композиційного матеріалу, показує практично повне вичерпання ізоціанатних та епоксидних груп.

Зменшення кількості гідроксильних груп у складі конопляної костриці, витрачених на взаємодію з функційними групами сполучного, зумовлює поліпшення їх фізико-хімічних властивостей завдяки зниженню гідрофільності полі-

Таблиця 3

Ступені перетворення функційних груп у системі ПЦ/РС/ЕД-20 та пресованому зразку

Час, хв	Температура, °C	Ступінь перетворення функційних груп, %	
		Ізоціанатних	Епоксидних
320	100	46,2	7,6
320	140	75,9	42,7
320	160	89,5	79,4
Пресований композит		95,8	97,3

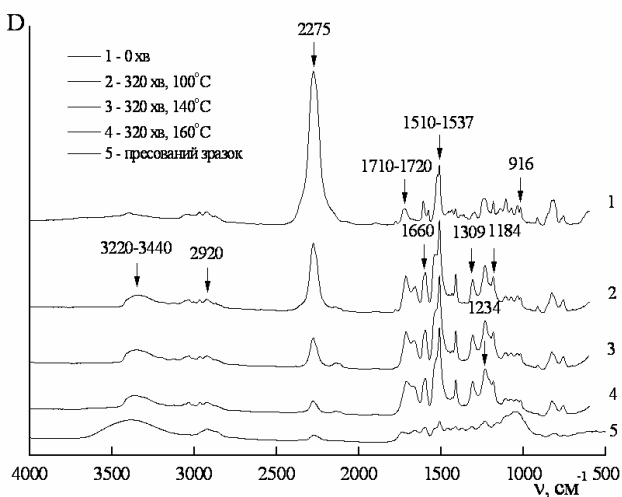


Рис. 4. ІЧ-спектри системи ПЦ/РС/ЕД-20 і пресованого композита

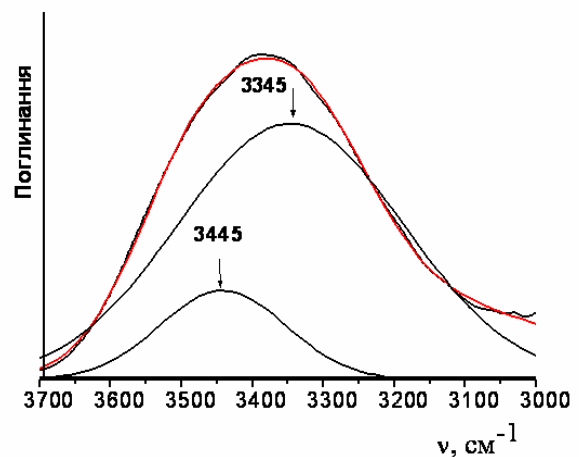


Рис. 5. ІЧ-спектр пресованого композита на ділянці 3700–3000 см⁻¹ після розкладання за методом Гауса

мерних композитів, яка, як відомо [10,15], є найважливішою перешкодою на шляху до їх широкого практичного використання.

Висновки

Результати проведених досліджень показали, що при формуванні епоксиретанового сполучного у системі одночасно з реакцією уретанування при взаємодії ізоціанатних груп ПЦ з гідроксильними групами РС відбувається циклотримеризація ізоціанатних груп та утворюються ізоціануратні фрагменти, як додаткові вузли зшивання тривимірної сітки; реакції взаємодії ізоціанатних груп ПЦ з гідроксильними групами, наявними у структурі ЕД-20 та ізоціанатних груп ПЦ з вторинними гідроксильними групами, які утворюються внаслідок розкриття епоксигруп ЕД-20 з утворенням уретанових; тримеризації ізоціанатних груп з утворенням фрагментів ізоціануратів, а також взаємодії епоксидних груп з гідроксильними з утворенням етерних і вторинних гідроксильних груп. Наявність циклічного фрагмента у структурі епоксиретанового полімеру має сприяти підвищенню його жорсткості та термічної стійкості, а також фізико-механічних властивостей. Визначено оптимальну температуру формування полімерного композиційного матеріалу, яка становить 160°C і при якій відбувається практично повне вичерпання функційних груп епоксиретанового сполучного та конопляної костриці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Омельченко С.И., Кадурина Т.И.* Модифицированные полиуретаны. – К: Наукова думка, 1983. – 228 с.
2. *Буй Д.М.* Разработка композиционных материалов на основе эпоксиретановых олигомеров с улучшенными эксплуатационными свойствами: Дис...канд. техн. наук: 05.17.06. – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2014. – 140 с.
3. *Новикова Т.И., Кадурина Т.И., Лаевская Л.И.* Кинетика реакции толуилндиизоцианата с замещенным 3, 4-эпоксидциклогександиглицидиловым эфиром // Укр. хим. журн. – 2003. – Т.69. – № 6. – С.124-128.
4. *Влияние условий синтеза на формирование гетероциклических эпоксиретанов / Т. И. Кадурина, Т. И. Новикова, С. И. Лобок и др. // Композиц. полим. матер. – 2000. – Т.22. – № 2. – С.140-145.*
5. *Oxazolidin- 2- one ring, a popular framework in synthetic organic chemistry: part 1. The construction of the oxazolidin-2-one ring / G. Zappia, E. Gacs-Baitz, G. Delle Monache, Misiti D., Nevola L., Botta B. // Curr. Org. Synth. – 2007. – Vol.4. – P.81-135.*
6. *Модификация гибридных связующих эпоксидным олигомером / Халикова Р.А., Старовойтова И.А., Муртазина А.И., Абдулхакова А.А., Хадеев Э.П. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16. – № 15. – С.68-70.*
7. *Investigation on mechanical properties of Hemp-E glass fiber reinforced polymer composites / Somashekar S.M., Manjunath V., Gowtham M.J., Balasubramaniam N.S. // Int. J. Mech. Eng. Technol. – 2016. – Vol.7. – No. 3. – P.182-192.*
8. *Saheb D.N., Jog J.P.* Natural fiber polymer composites: a review // Adv. Polym. Technol. – 1999. – Vol.18. – No. 4. – P.351-363.
9. *Begum K., Islam M.A.* Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: a review // Res. J. Eng. Sci. – 2013. – Vol.2. – No. 3. – P.46-53.
10. *Long-term water absorption behaviour of hemp hurds composites / Stevulova N., Cigasova J., Purcz P., Schwarzova I. // Chem. Eng. Trans. – 2014. – Vol.39. – P.559-564.*
11. *Evaluation of Hemp (Cannabis Sativa L.) quality parameters for building material from foam gypsum products / Preikss I., Skujans J., Adamovics A., Iljins U. // Chem. Eng. Trans. – 2013. – Vol.32. – P.1639-1644.*
12. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. под ред. А.А.Мальцева. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
13. *Дехант И., Данц Р., Киммер В.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Наука, 1976. – 472 с.
14. *Саундерс Д., Фриш К.* Химия полиуретанов / Пер. с англ. под ред. С.Г. Энтелеса. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
15. *Lopez J.L., Sain M., Cooper P.* Performance of natural fiber-plastic composites under stress for outdoor applications: effect of moisture, temperature, and ultraviolet light exposure // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol.99. – P.2570-2577.

Надійшла до редакції 16.04.2018

SYNTHESIS OF EPOXY-URETHANE POLYMER MATRIX FOR BIOCOMPOSITE MATERIALS

*L.M. Yashchenko**, *N.V. Iarova*, *T.F. Samoilenko*, *O.O. Brovko*
Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: lara.yashchenko@gmail.com

The interaction of the components both in the model systems and in the epoxy-urethane matrix, based on the polyisocyanate, epoxy resin ED-20 and sodium silicate, as well as in the filled composite based on the epoxy-urethane matrix was investigated by the FTIR spectroscopy method. It was shown that trimerization of isocyanate groups occurs during the formation of the epoxyurethane polymer matrix in the system simultaneously with the reaction of urethane formation at the interaction of isocyanate groups of polyisocyanate with hydroxyl groups, isocyanurate fragments being formed as additional cross-links units of a three-dimensional network. The influence of the temperature of the reaction medium on the course of chemical reactions of epoxy-urethane matrix formation was studied. On the basis of synthesized epoxy-urethane matrix, the polymer composite material containing hemp chaff as a fiber filler was prepared. Hemp chaff is a source of cellulose fiber suitable for strengthening of polymers and as rapidly renewable natural resource, which is characterized by cheapness, ease of working and recycling. The interaction between the functional groups of the epoxy-urethane matrix and hydroxyl groups of hemp chaff was shown. Almost complete conversion rates of isocyanate and epoxy groups in the pressed sample of the filled composite material was revealed. It was determined that the optimal temperature of polymer composite material forming is 160°C.

Keywords: epoxy-urethane; sodium silicate; isocyanurate; hemp chaff; pressed materials.

REFERENCES

1. Omel'chenko S.I., Kadurina T.I., *Modifitsirovannye poliuretany* [Modified polyurethanes]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv 1983. 228 p. (in Russian).
2. Buj D.M., *Razrabotka kompozitsionnykh materialov na osnove epoksiuretanovykh oligomerov s uluchshennymi ekspluatatsionnymi svoistvami* [Development of composite materials basis on the epoxyurethane oligomers with improved performance properties]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Moscow, 2014. (in Russian).
3. Novikova T.I., Kadurina T.I., Laevskaja L.I. Kinetika reaktsii toluilendiizotsianata s zameshchennym 3,4-epoksitsiklogeksandiglycidilovym efirom [The kinetics of the reaction of toluilenediisocyanate with substituted 3,4-epoxycyclohexanediglycidyl ether] *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2003, vol. 69, no. 6, pp. 124-128. (in Russian).
4. Kadurina T.I., Novikova T.I., Lobok S.I., Laevskaja L.I. Vliyanie uslovii sinteza na formirovanie geterotsiklicheskich epoksiuretanov [Influence of synthesis conditions on the formation of heterocyclic epoxyurethanes]. *Kompozitsionnye Polimernye Materialy*, 2000, vol. 22, no. 2, pp. 140-145. (in Russian).
5. Zappia G., Gacs-Baitz E., Delle Monache G., Misiti D., Nevola L., Botta B. Oxazolidin-2-one ring, a popular framework in synthetic organic chemistry: part 1. The construction of the oxazolidin-2-one ring. *Current Organic Synthesis*, 2007, vol. 4, pp. 81-135.
6. Khalikova R.A., Starovoitova I.A., Murtazina A.I., Abdulkhakova A.A., Khadeev Y.P. Modifikatsiya gibrnidnykh sv'yazuyushchikh epoksidnym oligomerom [Modification of hybrid binders by an epoxy oligomer]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2013, vol. 16, no. 15, pp. 68-70. (in Russian).
7. Somashekar S.M., Manjunath V., Gowtham M.J., Balasubramaniam N.S. Investigation on mechanical properties of Hemp-E glass fiber reinforced polymer composites. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 2016, vol. 7, no. 3, pp. 182-192.
8. Nabi Saheb D., Jog J.P. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*, 1999, vol. 18, pp. 351-363.
9. Begum K., Islam M.A. Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: a review. *Research Journal of Engineering Science*, 2013, vol. 2, no. 3, pp. 46-53.
10. Stevulova N., Cigasova J., Purez P., Schwarzova I. Long-term water absorption behaviour of hemp hurds composites. *Chemical Engineering Transaction*, 2014, vol. 39, pp. 559-564.
11. Preikss I., Skujans J., Adamovics A., Iljins U. Evaluation of hemp (*Cannabis Sativa* L.) quality parameters for building material from foam gypsum products. *Chemical Engineering Transactions*, 2013, vol. 32, pp. 1639-1644.
12. Smith A., *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied IR-spectroscopy]. Mir Publishers, Moscow, 1982. 328 p. (in Russian).
13. Dehant I., Danc R., Kimmer V., *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers]. Nauka Publishers, Moscow, 1976. 472 p. (in Russian).
14. Saunders D., Frish K., *Khimiya poliuretanov* [Chemistry of polyurethanes]. Khimiya Publishers, Moscow, 1968. 470 p. (in Russian).
15. Lopez J.L., Sain M., Cooper P. Performance of natural-fiber-plastic composites under stress for outdoor applications: effect of moisture, temperature, and ultraviolet light exposure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 99, pp. 2570-2577.