

УДК 678.(664+744)-13:541.64

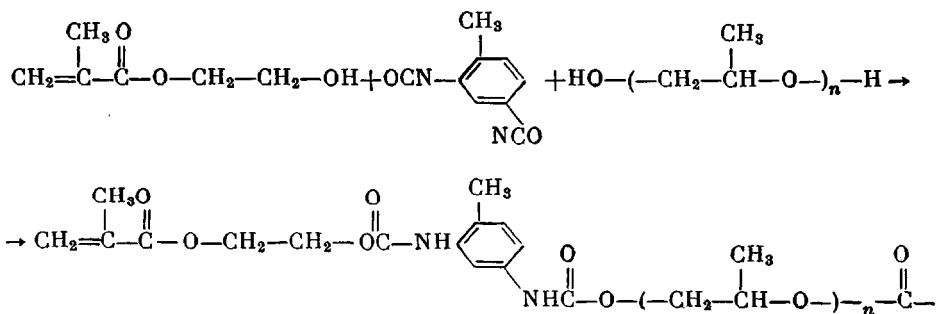
ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ,
ДИИЗОЦИАНАТА И МОНОМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

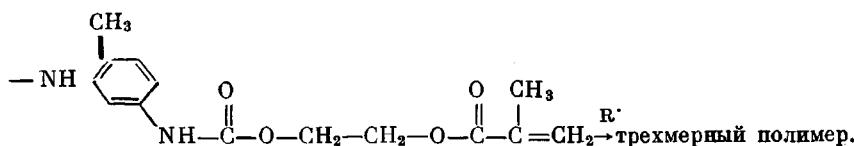
Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец,
Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко,
Л. Н. Виленская

Полиуретанакрилаты — класс полимерных материалов, получаемых совмещением реакции изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями и реакции полимеризации винильных соединений. На практике эти системы могут быть реализованы при смешении олигогликолей, диизоцианатов и винильных мономеров, содержащих функциональную группу с подвижным водородом, реагирующими с изоцианатной группой. Ранее [1] некоторыми из авторов была описана система, отверждаемая по изложенному принципу, но состоящая из олигогликоля и винильного мономера с изоцианатной группой (акрилизоцианат). Имеется также патент [2], в котором описано использование для вулканизации полиуретановых каучуков аллильных связей.

Можно ожидать, что совмещение реакций ступенчатой и радикальной полимеризации приведет к получению материалов с новыми свойствами, а также расширит возможности модификации полиуретанов сополимеризацией с винильными мономерами.

Для исследования нами была выбрана система из полиоксипропиленгликоля (ПОГ), толуилидендиизоцианата (ТДИ) и монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ). Отверждение системы осуществляли последовательным проведением реакции диизоцианата с гликолем (образование макродиизоцианата), макродиизоцианата с МЭГ и реакции полимеризации по двойным связям. В зависимости от состава эта система позволяла получать материалы со свойствами, изменяющимися в широких пределах — от стеклообразных до каучукоподобных полимеров. Приближенную схему процесса отверждения системы до трехмерного продукта можно представить следующим образом:





Таким образом, эта система при выбранном режиме отверждения реализует свойства систем, получаемых из полимеризационно-способных олигомеров [3], отличаясь от них возможностью использования любых гликолов.

Результаты и их обсуждение

Механические свойства полиуретанакрилатов существенно зависят от соотношения компонентов, взятых для синтеза (табл. 1).

Таблица 1
Механические свойства полиуретанакрилатов

Опыт, №	Мол. вес гликоля	Мольное соотношение компонентов			Прочность при растяжении, кГ/см ²	Разрывное удлинение, %
		ОН гликоля	NCO	ОН эфира		
1	1000	1	2,0	2,0	15,0	14,0
2	1000	1	1,5	1,0	10,0	15,0
3	1000	1	1,33	0,66	5,0	10,0
4	700	1	2,2	5,28	481,0	86,0
5	700	1	4,0	9,6	514,0	20,0
6	1000	1	2,2	5,28	187,0	57,0
7	1000	1	4,0	9,6	364,0	24,8
8	2000	1	2,2	5,28	57,4	67,1
9	2000	1	4,0	9,6	87,0	39,1
10	3000	1	2,2	5,28	35,4	75,7
11	3000	1	4,0	9,6	89,1	90,6

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при стехиометрическом соотношении изоцианатных и гидроксильных групп (опыты 1—3) получаются малопрочные материалы. Механические свойства значительно улучшаются при избытке ТДИ и МЭГ по отношению к ПОГ (опыты 4—11). Исходя из этого, дальнейшие физико-химические исследования проводились на материалах второго типа, представлявших собой сополимеры полиуретанакрилата с небольшим количеством МЭГ.

Специфической чертой полиуретанакрилата (ПУА) является наличие в их полимерных цепях сильно полярных уретановых, сложноэфирных и гидроксильных групп. Это обстоятельство должно обусловить возникновение в полимере, наряду с прочной химической сеткой также и добавочной физической, в первую очередь в результате возникновения водородных связей, образуемых как между отдельными уретановыми группами, так и между уретановыми, гидроксильными и сложноэфирными. Изменение концентрации и соотношения полярных групп, вызываемое изменением соотношения исходных компонентов ПУА, должно сильно сказываться на эффективных плотностях сеток. Эффективная плотность сшивки, характеризующаяся величиной среднего молекулярного веса между узлами сетки M_c и концентрацией эффективно спищих цепей v_e/v , определяли по методу Флори-Ренера [4]. Параметр взаимодействия полимер — растворитель ϕ , необходимый для расчета M_c , определяли из температурной зависимости объемной доли полимера в набухшем геле. Величина его для исследованных систем оказалась равной 0,38. Плотности полимеров и другие параметры, используемые для расчета M_c , находили по описанной ранее методике [5]. Для сравнения с экспериментальными M_c были рассчитаны

теоретические величины M_c , или химические, на основании стехиометрического состава, в предположении, что избыточные изоцианатные группы (по отношению к OH-группам ПОГ) служили трехфункциональными узлами сетки.

Данные о величинах эффективной плотности спшивки представлены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, наблюдается расхождение между

Таблица 2

Параметры, характеризующие сетку полиуретанакрилатов

Мол. вес олигомера	n^*	Плотность полимера	M_c найденное	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ найденное	$\frac{v_e}{v} M_c$ теоретич.	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$	Содержание уретановых групп, моль/1000 г
400	2,2	1,225	50	255,0	600	20,4	3,33
400	3,0	1,24	40	354,0	450	23,1	3,51
400	4,0	1,245	30	460,0	300	41,4	3,71
1000	2,2	1,168	230	52,0	800	14,9	2,24
1000	3,0	1,184	200	63,0	570	20,7	2,62
1000	4,0	1,208	150	80,5	470	25,7	2,90
2000	2,2	1,16	660	17,0	1000	11,1	1,14
2000	3,0	1,132	500	23,0	700	13,1	1,83
2000	4,0	1,158	300	35,0	580	20,0	2,20

* n — мольное отношение ТДИ : ПОГ.

теоретической величиной M_c и экспериментально найденным значением M_c , причем первая выше второй. Очевидно, как отмечалось выше, помимо химических, вводимых при синтезе, поперечных связей, в данных системах образуется большое число физических связей, вносящих определенный вклад в определяемую экспериментально густоту сетки. Для полиуретанов такое явление наблюдалось нами и ранее [5] и было объяснено взаимодействием уретановых групп соседних цепей друг с другом.

Таблица 3

Структурные составляющие эффективной плотности сетки

Мол. вес олигомера	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ химич.	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ физич.	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ общее	Содержание химических узлов, %	Содержание физических узлов, %
400	20,4	234,8	255,2	8	92
400	23,1	331,0	354,0	7	93
400	41,5	419,5	461,0	9	91
1000	14,6	37,3	51,9	28	72
1000	20,7	42,2	62,9	33	67
1000	25,7	54,8	80,5	32	68
2000	11,1	5,8	16,9	65	36
2000	13,1	7,0	23,1	70	30
2000	21,0	15,0	35,0	57	43

В исследованных системах возможно также образование большого числа водородных связей вследствие взаимодействия OH-групп МЭГ, находящегося в избытке, с различными полярными группами.

Это, без сомнения, должно увеличить эффективную плотность спшивки и, соответственно, различие экспериментального и теоретического M_c .

С увеличением молекулярного веса исходного олигоэфира при одном и том же мольном содержании ТДИ эффективная плотность спшивки уменьшается (M_c увеличивается). Это видно из табл. 2 и особенно наглядно из рис. 1, в котором приведена зависимость экспериментального

значения M_c от молекулярного веса ПОГ при различных мольных содержаниях ТДИ. Возможно, уменьшение эффективной плотности сшивки с увеличением молекулярного веса ПОГ связано с уменьшением содержания уретановых групп в единице веса при изменении длины

олигоэфирного блока и, следовательно, с уменьшением концентрации физических связей, обусловленных взаимодействием уретановых групп друг с другом. Такое явление наблюдалось нами и для полиуретанов [6]. Об уменьшении кон-

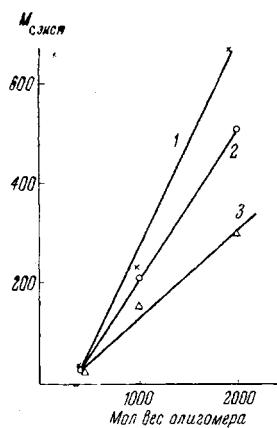


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость M_c (экспериментального) от молекулярного веса ПОГ при различном содержании ТДИ:

1 — 2,2; 2 — 3; 3 — 4 моля ТДИ

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (T_c) от мольной концентрации уретановых групп (c):

1 — полиуретанакрилатов; 2 — для полиуретана на основе 2,4-толуилидендиизоцианата и олигооксипропиленгликоля [7]

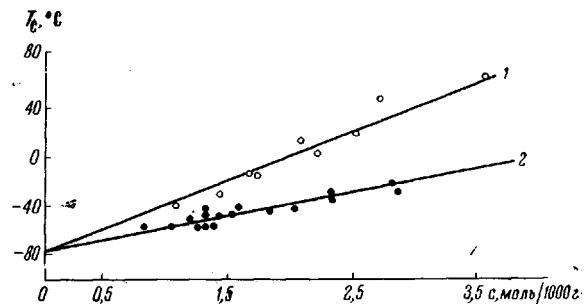


Рис. 2

центрации физических узлов в сетке с увеличением молекулярного веса олигоэфира свидетельствуют данные табл. 3, в которой представлено соотношение между физическими и химическими узлами.

Из рис. 1 также видно, что для большего молекулярного веса ПОГ различие между M_c для разного мольного содержания ТДИ становится заметнее. При большем молекулярном весе олигоэфира концентрация уретановых групп в единице веса, как видно из табл. 2, изменяется в большей степени с увеличением содержания ТДИ, чем при меньшем молекулярном весе, что приводит к более резкому различию в количестве вторичных физических связей в первом случае.

Эффективные плотности сетки должны отразиться на подвижности отрезков между узлами пространственной сетки. Изменения этих подвижностей могут быть охарактеризованы температурами стеклования ПУА (T_c), определяемыми по методике, описанной в [7]. Было показано [9], что T_c полизэфируретанов определяется главным образом концентрацией уретановых групп и линейно растет с увеличением мольной концентрации последних. При этом такая закономерность наблюдается для полиуретанов с различной природой диизоцианата и олигоэфирного блока. Зависимость T_c от мольной концентрации уретановых групп для ПУА приведена на рис. 2 (кривая 1); кривая 2 характеризует полиуретан на основе олигооксипропиленгликоля и взята нами для сопоставления из работы [8]. Природа диизоцианата и олигоэфирного блока сравниваемых полимеров одинакова. Из этого рисунка видно, что и для ПУА наблюдается линейное возрастание T_c с ростом мольной концентрации уретановых групп (c). При этом характерно, что угол наклона кривой 1 больше угла наклона кривой 2. Это свидетельствует о том, что ПУА при той же концентрации уретановых групп обладает меньшей подвижностью полимерных цепей, чем взятый для сопоставления. Такое явление безусловно связано с нали-

чием в ПУА, кроме водородных связей между уретановыми группами, также и прочных связей между другими функциональными группами.

Из рис. 2 видно также, что экстраполяция и для ПУА $T_c - c \text{ к } c = 0$ дает T_c , соответствующую T_c высокомолекулярного полиоксипропиленгликоля. Отметим попутно, что такое явление наблюдалось нами и для

полиуретановых эластомеров с олигодизтиленгликольадипинитными блоками [9].

На рис. 3 приведены термомеханические кривые двух образцов ПУА, значительно отличающихся концентрациями уретановых групп (c). Кривые подобны кривым, характерным для эластомерных полимеров, однако небольшие значения обратимых деформаций, которые понижаются с ростом c , позволяют нам полагать, что ПУА следует отнести к материалам, занимающим промежуточное место между эластомерами и стеклообразными материалами. Температуры разложения всех исследованных образцов ПУА лежат в интервале 220—250° и не зависят от мольной концентрации уретановых групп.

Изложенные в настоящей работе результаты позволяют считать, что ПУА являются системами, обладающими одновременно как свойствами полиуретанов, так и свойствами трехмерных полимеризационных пластиков, что создает возможность получения материалов с различными свойствами путем изменения соотношения реагентов.

Экспериментальная часть

Полиоксипропиленгликоли с мол. весом 700, 1000, 2000 и 3000 сушили в вакууме при перемешивании (3 мм, 110—120°) в течение одного часа.

Толуилендиизоцианат, представляющий собой смесь 2,4—(65%) и 2,6—(35%) изомеров, очищали перегонкой в вакууме.

Монометакриловый эфир этиленгликоля получен взаимодействием метакриловой кислоты (0,66 моля) с окисью этилена (0,73 моля) в присутствии пиридинина (0,6 мл), ацетата меди (0,14 г) в среде бензола (60 мл) в запаянной ампуле при нагревании до 78—80° в течение 24 час. При разгонке в вакууме отбирали фракцию с т. кип. 86—92° / 6—7 мм; выход 60—70% от теоретич.

	Бромное число (бромид-броматный метод)	Гидроксильное число (ацетилирование)
Найдено, %	121,8; 122,0	13,8; 13,9
Вычислено, %	122,0	13,06

Полиуретанакрилаты получали при перемешивании ПОГ и ТДИ в присутствии 1% триэтилендиамина в течение 30—40 мин., после чего прибавляли МЭГ и 0,3% от его веса динитрила азоизомасляной кислоты. Перемешивание в вакууме продолжали еще 20—30 мин., после чего содержимым заполняли стеклянные кюветы.

Отверждение проводили при 65—70° в течение 6—8 час. В результате получали структурированный ПУА с содержанием экстрагируемых толуолом 2—4%.

Выводы

1. Разработаны методы получения нового класса полимерных материалов — полиуретанакрилатов при совмещении реакций диизоцианатов с полиэфирами и полимеризации винильных мономеров, содержащих функциональную группу с подвижным водородом, реагирующего с изоцианатной группой.

2. Полиуретанакрилаты, полученные при применении избыткаmono-метакрилового эфира этиленгликоля, обладают удовлетворительными механическими свойствами и незначительными упругими деформациями, проявляющимися в широком интервале температур.

3. Исследованы температуры стеклования полиуретанакрилатов и установлена их связь с эффективной плотностью пространственной сетки, а также выяснен вклад в их свойства поперечных физических и химических связей.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Н. Виленская, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирин, В. А. Храновский, В. В. Магдинец, Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967.
- Пат. ФРГ 1085671, 1961.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, В. Г. Королев, Химич. пром-сть, 12, 870, 1962.
- P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
- Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькович, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967.
- Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькович, Высокомолек. соед., А9, 2672, 1967.
- Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Н. К. Ивченко, Высокомолек. соед., А9, 798, 1967.
- T. L. Smith, A. B. Magnusson, J. Polymer Sci., 40, 391, 1960.
- Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., А9, 1341, 1967.

POLYMERS ON BASIS OF POLYOXIPROPYLENEGLYCOLE, DIISOCYANATE AND MONOMETHACRYLIC ESTER OF ETHYLENEGLYCOLE

*Yu. L. Spirin, Yu. S. Lipatov, V. V. Magdinets, L. M. Sergeeva,
Y. Y. Kercha, T. T. Savchenko, L. N. Vilenskaya*

Summary

New way of setting of polyurethane materials by radical polymerization of oligomers with terminal double bonds prepared from oligodiisocyanates and monomethacrylic ester of ethyleneglycole has been developed. The prepared resins based on toluilenediisocyanate and ethers with slight excess of ethylene glycole monomethacrylic ester have satisfactory mechanical behavior. Relation of glass temperature of polymethaneacrylates with effective density of network and contribution of physical and chemical crosslinks to polymer behavior have been studied.
