

УДК 539.2:541.64

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП
ПО ТИПУ ОБРАЗОВАННЫХ ИМИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ**

Т. В. Козлова, Н. И. Наймарк, В. В. Жарков

Методом ИК-спектроскопии для ряда линейных полиэфируретанов на основе простых полиэфиров количественно исследовано распределение уретановых групп по типу образованных ими водородных связей. Показано, что для исследованных полимеров концентрация самоассоциированных уретановых групп, образующих жесткий домен, пропорциональна концентрации жесткого (уретанового) сегмента. Высокотемпературный переход на термомеханической кривой, определяемый длиной и природой жесткого уретанового сегмента, не коррелирует с распадом доменной структуры полиуретана и интерпретируется как температура стеклования жесткого домена.

Известно, что свойства линейных полиэфируретанов (ПЭУ) в значительной степени определяются их пространственной спшивкой за счет физических связей [1]. Роль узлов такой сетки играют доменные структуры [2–7], образующиеся при пространственном расслоении полимера в результате ограниченной совместимости жестких (уретановых) сегментов с полиэфирной частью полиуретана.

Однако конкретные черты доменной структуры ПЭУ, в частности степень обособления уретановых сегментов в зависимости от химического состава, изучены еще недостаточно.

В настоящей работе сделана попытка методом ИК-спектроскопии количественно оценить распределение уретановых групп между доменами, образованными жесткими сегментами полимерной цепи, и полиэфирной частью полиуретана. Применение ИК-спектроскопии основано на том, что положение полосы валентных колебаний связи $C=O$ уретановой группы зависит от ее окружения: расположена ли уретановая группа внутри жесткоцепочного домена, где реализуются в основном водородные связи типа уретан — уретан, или она окружена полиэфирными цепями [8].

Линейные ПЭУ синтезировали двухстадийным «предполимерным» методом. В качестве исходных полиэфиров (ПЭ) использовали полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) и полиокситетраметиленгликоль (ПФ) различного молекулярного веса; в качестве диизоцианатов — 4,4'-дифенилметандиизоцианат (4,4'-МДИ), 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты (2,4- и 2,6-ТДИ). Синтезированный на первой стадии предполимер «удлинялся» 1,4-бутандиолом в растворе N,N-диметилформамида (ДМФА).

Содержание влаги в полиэфирах, 1,4-бутандиоле и ДМФА не превышало 0,04%. 2,6-ТДИ получали из смеси его с изомером 2,4-ТДИ. Чистоту разделения с 2,4-ТДИ контролировали спектроскопически по отсутствию в спектре полосы 2,4-ТДИ при 815 см^{-1} .

Содержание NCO во всех используемых диизоцианатах — 99,5% от теоретич.

Полиуретаны хорошо растворялись в тетрагидрофуране и ДМФА, что указывает на отсутствие заметной химической спшивки, и имели характеристическую вязкость $0,7\text{--}0,95 \text{ дL/g}$.

Применявшиеся для калибровки модельные диуретаны очищали перекристаллизацией из CCl_4 , CHCl_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Температуры плавления диуретанов, полученных из *n*-бутанола с 2,4-ТДИ, 4,4'-МДИ и 2,6-ТДИ, равны 79,5, 125 и 169° соответственно.

Спектры регистрировали на спектрометрах UR-20, Beckman IR-8 при стандартных для этих приборов рабочих условиях. Образцы ПЭУ готовили в виде пленок толщиной 5–15 мкм, которые отливали из 3–6%-ных растворов в ДМФА. При записи спектров пленки ПЭУ при повышенных температурах температуру контролировали с точностью $\pm 2^\circ$.

Температуры переходов определяли из термомеханических кривых (ТМК), которые снимали в режиме постоянного растягивающего напряжения на автоматической установке [9] при скорости нагрева образцов 2 град/мин. За температуру перехода принимали абсциссу пересечения касательных к двум смежным ветвям ТМК ниже и выше температуры перехода. В случае, если температура перехода существенно зависела от напряжения на образце, ТМК снимали для серии напряжений, и искомую температуру получали экстраполяцией на нулевое напряжение.

На рис. 1 приведено влияние природы дизоцианата и концентрации жесткого (уретанового) сегмента на контур полосы поглощения валентного колебания связи $C=O$ уретановой группы.

Высокочастотная компонента наблюдаемого дублета, положение которой не зависит от концентрации и природы дизоцианата ($\nu = 1733 \text{ см}^{-1}$), относится к поглощению уретановой группы, связанной своей группой NH

водородной связью с кислородом полиэфирной цепи [8] (рис. 1, б, кривая 4). Низкочастотная компонента, положение которой зависит от природы дизоцианата (1713 см^{-1} для 2,4-ТДИ, 1708 см^{-1} для 4,4'-МДИ и 1693 см^{-1} для 2,6-ТДИ), относится [8] к поглощению самоассоциированных уретановых групп и характеризует, таким образом, уретановые группы, находящиеся внутри жестких доменов.

Для количественной оценки распределения уретановых групп по типу образованных ими водородных связей использовали полосу 1733 см^{-1} , поскольку это упрощало количественные расчеты.

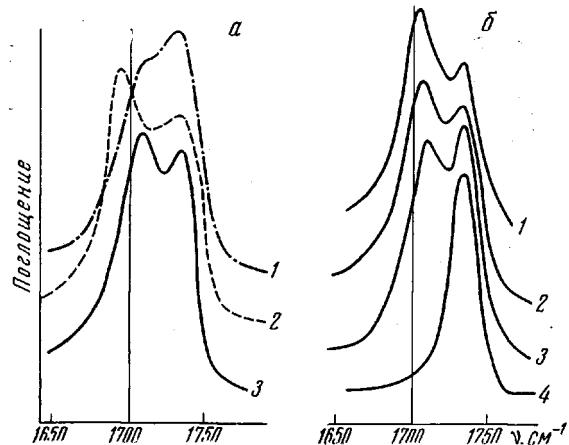


Рис. 1. ИК-спектры ПЭУ на основе ПФ с $M=2000$:

а — 2,4-ТДИ (1), 2,6-ТДИ (2), 4, 4'-МДИ (3) при мольном отношении ПФ : 1,4-бутандиол = 1 : 2; б — 4,4'-МДИ при мольном отношении ПФ : 1,4-бутандиол = 1 : 4 (1), 1 : 3 (2), 1 : 1 (3), 4 — раствор диуретана на основе 4,4'-МДИ и *n*-бутанола на ПФ

Если для полиуретановой системы, в которой исключена самоассоциация уретановых групп, измерить отношение оптических плотностей полосы поглощения $\nu(C=O)$ уретановой группы и полосы поглощения, не чувствительной к типу ассоциатов (D_a' и D_s' соответственно), то по результатам измерений оптических плотностей соответствующих полос поглощения в реальном полиуретане (D_a и D_s) нетрудно рассчитать содержание уретановых групп, свободных от самоассоциации (связанных водородной связью с полиэфиром)

$$c_a = \frac{D_a}{D_s} \cdot \frac{D_s'}{D_a'} \cdot c_s, \quad (1)$$

где c_s — содержание функциональной группы, полоса поглощения которой выбрана за стандарт. В нашем случае это полоса $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ арильного радикала дизоцианата, не изменяющая своей интенсивности при ассоциации уретановых групп.

Величины D_s'/D_a' определяли по ИК-спектрам разбавленных растворов диуретанов (ДУ) на основе соответствующих дизоцианатов и *n*-бутанола

в полиэфире; они оказались равными $0,26 \pm 0,01$, $0,23 \pm 0,02$ и $0,18 \pm 0,01$ для диуретанов на основе 4,4'-МДИ, 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ соответственно (в качестве погрешности указан интервал значений при 95%-ной доверительной вероятности). Концевые группы ОН полиэфира, использованного нами

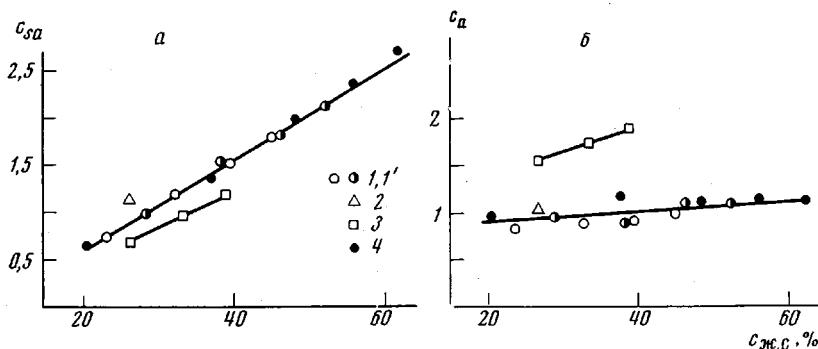


Рис. 2. Зависимость концентрации самоассоциированных (а) и связанных водородной связью с кислородом ПЭ уретановых групп (б) (в молях на 1000 г полимера) от концентрации жесткого сегмента c_{JSC} в ПЭУ на основе ПФ-2000, удлиненных 1,4-бутандиолом:

1, 1' — 4,4'-МДИ, 2 — 2,6-ТДИ, 3 — 2,4-ТДИ, 4 — ПФ-1000, 4,4'-МДИ

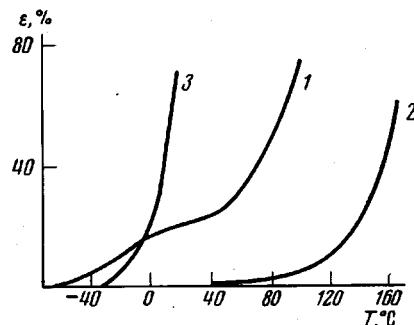
для приготовления растворов ДУ, были замещены винильными, чтобы избежать образования водородной связи $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$.

При расчете величины D_a графически учитывали наложение со стороны самоассоциатов, обычно не превышавшее 10%.

Концентрацию самоассоциированных уретановых групп в этом случае рассчитывали как разность между общей концентрацией уретановых групп c_o и c_a .

Как следует из рис. 2, а, концентрация самоассоциированных уретановых групп, которые, собственно, ответственны за пространственную спшив-

Рис. 3. Термомеханические кривые ПЭУ ($\sigma=10 \text{ кГ/см}^2$):
1 — ПФ-2000, 4,4'-МДИ и 1,4-бутандиол (ПФ : 1,4-бутандиол = 1 : 2), 2 — ПФ-1000, 4,4'-МДИ и 1,4-бутандиол (ПФ : 1,4-бутандиол = 1 : 4), 3 — ПФ-2000, 2,4-ТДИ и 1,4-бутандиол (ПФ : 1,4-бутандиол = 1 : 4)



ку полиуретанов [3], растет практически прямо пропорционально концентрации жесткого сегмента; параметры этой зависимости определяются для данного полиэфира природой диизоцианата. В то же время, по крайней мере, для ПЭУ на 4,4'-МДИ, концентрация уретановых групп, связанных водородной связью с полиэфирной частью ПЭУ, относительно мало зависит от общего содержания жесткого сегмента в ПЭУ. Если считать, согласно [3], что уретановые группы такого типа расположены на «поверхности» жесткого домена, то, очевидно, эта «поверхность» при увеличении общего содержания уретановых групп в полимере меняется незначительно; по-видимому, происходит увеличение размера жесткого домена.

На рис. 3, кривая 1 приведена типичная ТМК образца ПЭУ с четко выраженным доменным расслоением: в этом образце примерно 58% всех

уретановых групп самоассоциированы, находясь внутри жесткого домена, а молекулярный вес полиэфира достаточно велик для выделения ПЭ в отдельную структурную фазу.

На ТМК наблюдаются два перехода: низкотемпературный T_{c1} , связанный с расстекловыванием полиэфирного компонента, и высокотемпературный T_{c2} , наблюдаемый и на кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который некоторые исследователи [10, 11] связывают с диссоциацией самоассоциатов уретановых групп.

Если жесткий сегмент достаточно велик (молекулярный вес 1300—1600), а молекулярный вес ПЭ (1000) мал, что, с учетом дефектности полиэфирной фазы у поверхности жесткого домена, не позволяет выделяться ПЭ в отдельную структурную фазу, то образец получается, по-видимому, морфологически однороден, и на

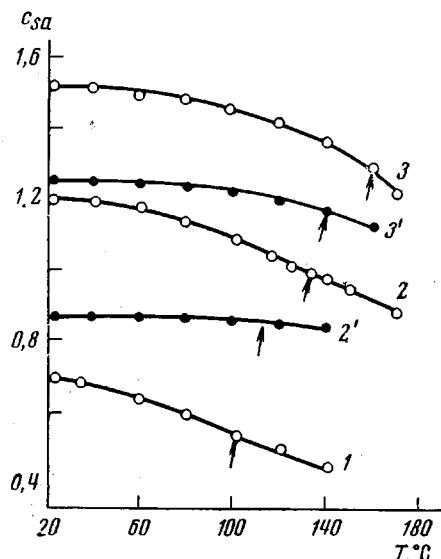


Рис. 4

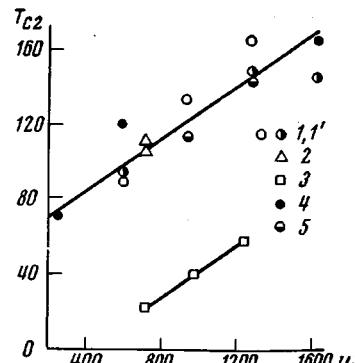


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость концентрации самоассоциированных уретановых групп (в молях на 1000 г полимера) от температуры для ПЭУ на основе 4,4'-МДИ, 1,4-бутандиола и ПФ-2000 (1—3) и ПОПГ-2220 (2', 3'). Мольное отношение ПЭ : 1,4-бутандиол = 1 : 1 (1); 1 : 2 (2, 2') и 1 : 3 (3, 3') (стрелками обозначены T_{c2} , полученные методом ТМА)

Рис. 5. Зависимость температуры T_{c2} от длины жесткого сегмента w для ПЭУ различного состава (обозначения те же, что и на рис. 2). 5 — ПЭУ на основе ПОПГ

ТМК наблюдается только один переход T_{c2} (рис. 3, кривая 2). Один переход наблюдается и в тех случаях, когда жесткий сегмент удовлетворительно совмещается с ПЭ, например ПЭУ на основе 2,4-ТДИ (рис. 3, кривая 3).

Поскольку переход T_{c2} связывается с диссоциацией водородных связей уретан — уретан [10, 11], мы попытались исследовать температурную зависимость содержания самоассоциированных уретановых групп в наших полиуретанах. При измерении одной и той же пленки полимера содержание самоассоциированных уретановых групп (c_{sa}) можно выразить так

$$c_{sa} = c_o \cdot \frac{D_{sa}}{D_{sa} + \alpha D_a}, \quad (2)$$

где D_{sa} и D_a — оптические плотности полос поглощения, отвечающих поглощению самоассоциированных уретановых групп ($\nu_{sa}=1708 \text{ см}^{-1}$ для полиуретана на 4,4'-МДИ) и поглощению уретановых групп, связанных водородной связью с ПЭ ($\nu_a=1733 \text{ см}^{-1}$); $\alpha = \epsilon_{sa}/\epsilon_a$ — отношение коэффициентов поглощения полос при 1708 и 1733 см^{-1} .

Для ряда образцов ПЭУ с различным содержанием уретановых групп, у которых отношение D_a/D_{sa} менялось от 0,5 до 1,8, было измерено отно-

шение $(D_a + D_{sa})/D_a$. Оказалось, что измеренная величина, равная $3,85 \pm 0,15$, не зависит от величины отношения D_a/D_{sa} , что возможно лишь при $\varepsilon_a = \varepsilon_{sa}$. Таким образом, в уравнении (2) величина $\alpha \approx 1$.

На рис. 4 для ряда образцов ПЭУ на основе 4,4'-МДИ приведена зависимость $c_{sa} = f(T)$, рассчитанная по уравнению (2) при допущении, что α не зависит от температуры в исследованном температурном интервале. Как видно из рис. 4, концентрация самоассоциированных уретановых групп в широком диапазоне температур, включающем температуру высокотемпературного перехода T_{c2} , меняется слабо. Особенно незначительны изменения с температурой концентрации самоассоциированных уретановых групп для ПЭУ на основе ПОПГ. При этом даже при температурах выше T_{c2} образцы содержат значительное количество самоассоциированных уретановых групп.

Поэтому, вероятно, высокотемпературный переход T_{c2} в ПЭУ нельзя непосредственно связывать с диссоциацией водородных связей уретан — уретан или с гомогенизацией разделенной структуры ПЭУ.

На рис. 5 представлена зависимость температуры T_{c2} от длины уретанового сегмента (выраженной в величинах его молекулярного веса) для ряда образцов ПЭУ. Оказалось, что температура перехода T_{c2} определяется строением и размером жесткого сегмента и мало зависит от полиэфирной части полимера (образцы на ПФ и ПОПГ с 4,4'-МДИ укладываются в общую зависимость). Изомер 2,6-ТДИ в определении «теплостойкости» полимера эквивалентен 4,4'-МДИ; очень низка «теплостойкость» жесткого домена на основе 2,4-ТДИ.

По-видимому, в наиболее общем виде переход T_{c2} в ПЭУ отвечает температуре стеклования жесткого домена [12], которая определяется по движностью составляющего его уретанового сегмента, и задается, вероятно, его длиной и особенностями химической природы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
15 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
2. S. L. Cooper, A. V. Tololsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.
3. R. Bonart, L. Morbitzer, H. Rinke, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 240, 807, 1970.
4. J. A. Koutsky, N. V. Hien, S. L. Cooper, J. Polymer Sci., B8, 353, 1970.
5. S. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, Macromolecules, 3, 579, 1970.
6. G. W. Miller, J. H. Saunders, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1923, 1970.
7. G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper, Macromolecules, 4, 452, 1971.
8. В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Высокомолек. соед., Б10, 29, 1968.
9. Б. А. Фоменко, Н. И. Неймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
10. S. B. Clough, N. S. Schneider, J. Macromolec. Sci., B2, 553, 1968.
11. R. D. Andrews, J. Polymer Sci., C14, 261, 1966.
12. R. W. Seymour, S. L. Cooper, Macromolecules, 6, 48, 1973.