

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ САМОАССОЦИАЦИИ МОЧЕВИННЫХ ГРУПП В ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНАХ

Китухина Г. С., Жарков В. В.

Методом ИК-спектроскопии исследована структурная микрогетерогенность некоторых полиэфируретанмочевин и поведение элементов разделенной структуры при деформации. На основании сопоставления полученных результатов с механическими свойствами полиэфируретанмочевин сделан вывод о том, что начальная величина модуля для этих полимеров в значительной степени определяется особенностями строения микроагрегатов жесткого уретанмочевинного сегмента. На конечные прочностные характеристики, полиэфируретанмочевин оказывает заметное влияние строение полиэфира, в частности его способность к вынужденной кристаллизации в процессе растяжения.

В настоящее время общепринято, что полиэфируретановые (ПЭУ) и полиэфируретанмочевинные (ПЭУМ) эластомеры, содержащие значительное количество связанного дизоцианата, представляют собой своеобразные блок-сополимеры с выраженным микрофазным расслоением [1–6]. Уретановые или мочевинуретановые («жесткие») сегменты, выделяясь из полиэфирной («мягкой») фазы, образуют самоассоциаты, за счет которых реализуется пространственная физическая спшивка эластомеров. Именно с этой сеткой связывают обычно особенности вязкоэластических свойств линейных ПЭУ и ПЭУМ: склонность к высоким обратимым деформациям и значительно более высокий, по сравнению с каучуком, модуль упругости.

Несмотря на то что исследованию микрогетерогенности ПЭУ и ПЭУМ эластомеров в последнее время уделяется большое внимание [1, 3–6], вопрос о конкретной роли физической сетки в определении механических свойств эластомеров в значительной степени остается открытым.

Мы попытались подойти к этой проблеме, исследовав для ПЭУМ степень и некоторые особенности характера «микрофазного» расслоения, а также поведение элементов такой разделенной структуры при деформации эластомера. Именно для ПЭУМ из-за исключительной склонности мочевинных групп к самоассоциации [7] можно было ожидать наиболее полное выделение жесткого сегмента в отдельную структурную фазу.

Исследовали линейные ПЭУ и ПЭУМ, синтезированные двухстадийным методом. В качестве исходных полиэфиров использовали полиоксипропиленгликоль (ШОПГ) и полиокситетраметиленгликоль (ПОТМГ) с $M=2000$ г/моль, в качестве дизоцианатов — 4,4'-дифенилметандизоцианат (МДИ) и 2,4-толуилендизоцианат (ТДИ).

Предполимеры с концевыми NCO-группами (мольное соотношение NCO : OH = 2 : 1) синтезировали при 343 К в атмосфере аргона, удлинение соответствующим удлинителем (этиленгликолем (ЭГ), этилендиамином (ЭДА), *n*-фенилендиамином (ФДА), пиперазином) проводили в растворе ДМФ с контролем удлинения по характеристической вязкости 0,5%-ных растворов полимера в ДМФ. Синтез заканчивался при достижении характеристической вязкости 0,8–1,0.

Содержание влаги в полиэфирах и ДМФ не превышало 0,03%; содержание основного вещества во всех использованных дизоцианатах и удлинителях составляло не менее 99,5%.

Спектральные измерения проводили на спектрофотометрах UR-20 и Н-800, поляризационные — с поляризатором ИПП-12 на спектрофотометре Н-800.

Механические измерения проводили на приборе «Instron». Для каждого из образцов полимера проводили 3 параллельных синтеза. Для каждого из синтезов механические показатели были получены не менее чем для 8 образцов. Разрывное напряжение σ_p , разрывное удлинение ε_p и модуль при 50%-ном удлинении E_{50} измеряли при скорости деформации 500 мм/мин. Ошибка в измерении σ не превышает 5%.

При построении деформационных кривых удлинение — напряжение для корреляции механических испытаний со спектроскопическими измерениями растянутых образцов в поляризованном свете напряжение при каждой заданной величине дефор-

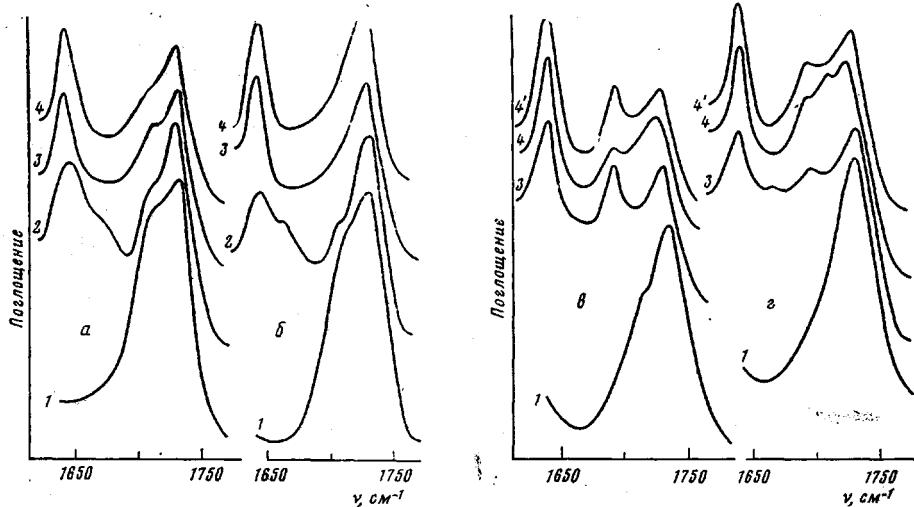


Рис. 1. ИК-спектры в области поглощения карбонильной группы ПЭУ и ПЭУМ на основе МДИ и ПОТМГ (а), МДИ и ПОПГ (б), ТДИ и ПОТМГ (в), ТДИ и ПОПГ (г). Удлинители: 1 — ЭГ, 2 — циперазин, 3 — ЭДА, 4 — ФДА, 4' — образец 4 после продолжительного отжига (15 ч при 373 К и 8 ч при 393 К)

мации измеряли после 3-минутной выдержки — времени, необходимого для получения информации по дихроизму исследуемых полос поглощения.

Пленки полимеров для спектральных исследований толщиной 10–20 мкм отливались из 4–5%-ных растворов в ДМФ; для механических испытаний пленки толщиной 100–120 мкм отливались из 20–25%-ного раствора. Образцы сушили 7–8 ч при 343 К; последние 2 ч в вакууме.

Распределение мочевинных и уретановых групп между «микрофазами» контролировали по полосе валентных колебаний карбонильной группы (рис. 1).

В спектрах как чистых ПЭУ, так и ПЭУМ наблюдали общие для всех полимеров полосы с максимумами при 1690–1708 и 1735 см⁻¹, которые относятся соответственно к самоассоциированным уретановым группам и группам, связанным водородной связью с полиэфириным кислородом [8]. Полоса 1735 см⁻¹ достаточно интенсивна во всех исследованных нами образцах, что свидетельствует о заметной дефектности областей надмолекулярных образований, включающих уретановые группы.

Характерной особенностью спектров ПЭУМ является полоса поглощения при 1640 см⁻¹, отвечающая самоассоциированным мочевинным группам [7].

В ПЭУМ, удлиненных первичными диаминами, полоса 1640 см⁻¹ при высокой интенсивности узкая и симметричная, что позволяет сделать вывод о весьма ограниченном наборе типов самоассоциатов N,N'-дизамещенных мочевинных групп.

Свободные от самоассоциации N,N'-дизамещенные мочевинные группы поглощают в области 1690–1708 см⁻¹. Однако как показали измерения, поглощение в этой области для ПЭУМ определяется практически исключительно поглощением уретановых групп (в полимерах на основе

ТДИ после отжига при 393К) с учетом их коэффициента поглощения по спектрам чистых ПЭУ.

По-видимому, для ПЭУМ, удлиненных первичными диаминами, характеристика полная самоассоциация мочевинных группировок, что, впрочем, и можно было ожидать, учитывая, что N,N'-дизамещенные мочевины относятся к одним из наиболее прочно самоассоциирующих соединений [7].

Если для ПЭУМ на основе МДИ достаточно полное, по-видимому, равновесное микрофазное разделение происходит уже после стандартной процедуры подготовки пленки для измерений, то при дополнительном отжиге ПЭУМ на основе ТДИ при 373—393К происходит увеличение интенсивности полосы самоассоциата при 1640 см⁻¹ и упрочнение самоассоциатов уретановых групп. Последнее проявляется в исчезновении полосы в области 1710 см⁻¹ (в некоторых образцах фиксируется как наплыв со стороны низкочастотного склона полосы 1735 см⁻¹) и в значительном увеличении интенсивности полосы при 1695 см⁻¹. Особенno эти процессы заметны в ПЭУМ на основе ПОТМГ (рис. 1, в, г).

Очевидно, в ПЭУМ микрофазное расслоение, задаваемое стандартной процедурой подготовки пленок для спектральных измерений, далеко от равновесного состояния. «Замораживание» равновесия определяется высокой жесткостью уретаномочевинного сегмента, в котором уретановые и мочевинные группы связаны арильным радикалом без «шарниров» типа —CH₂— в МДИ.

В ИК-спектре ПЭУМ на основе пиперазина наплыв с высокочастотной стороны полосы самоассоциированных N,N'-замещенных мочевинных групп при 1640 см⁻¹ свидетельствует о присутствии заметного количества относительно слабых водородных связей и заметной дефектности жесткого домена.

При общем сравнении степень завершенности микрофазного разделения увеличивается в ряду ПЭУ<ПЭУМ с N,N,N'-замещенной мочевиной <N,N'-дизамещенной мочевиной (рис. 1), что совпадает с последовательным увеличением в этом же ряду констант устойчивости и энергии водородной связи, определенной для соответствующих группировок на модельных соединениях [7].

Сравнительно низкая степень самоассоциации уретановых групп в ПЭУМ, удлиненных первичными диаминами при практически полной самоассоциации симметричных дизамещенных мочевинных групп, по-видимому, связана с тем, что первичный структурный элемент самоассоциатов жестких блоков представляет собой своеобразную плоскую ленту, ширина которой определяется длиной жестких сегментов, а длина — их числом в самоассоциате. В том случае, если бы агрегация имела объемный характер, должно было бы наблюдаться большее содержание самоассоциированных уретановых групп.

Особенности поведения первичных структурных ассоциатов при деформации ПЭУМ могут быть изучены при исследовании методом ИК-дихроизма [9] ориентации отдельных звеньев макромолекулы в процессе деформации полимера.

Ориентацию функциональных групп оценивали по величине функции ориентации, рассчитываемой по формуле [2]

$$F = \frac{R_0+2}{R_0-1} \cdot \frac{R-1}{R+2},$$

где R и R₀ — дихроичные отношения, измеренное R и соответствующее полной ориентации R₀ для характеристической полосы поглощения исследуемой функциональной группы полимерной цепи.

$$R_0 = 2 \operatorname{ctg}^2 \alpha,$$

где α — угол между вектором момента перехода колебания и осью полимерной цепи.

$R=D_{\parallel}/D_{\perp}$, где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности характеристических полос поглощения при поляризации параллельно и перпендикулярно направлению растяжения образца.

Ориентацию мягкого сегмента контролировали по полосе валентных колебаний группы СН при 2930 см^{-1} , а жесткого — по полосе валентных колебаний (С=О) при 1640 см^{-1} .

Согласно работе [9], для валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CH})$ $\alpha=\pi/2$ ради. Функция ориентации условно характеризует долю функци-

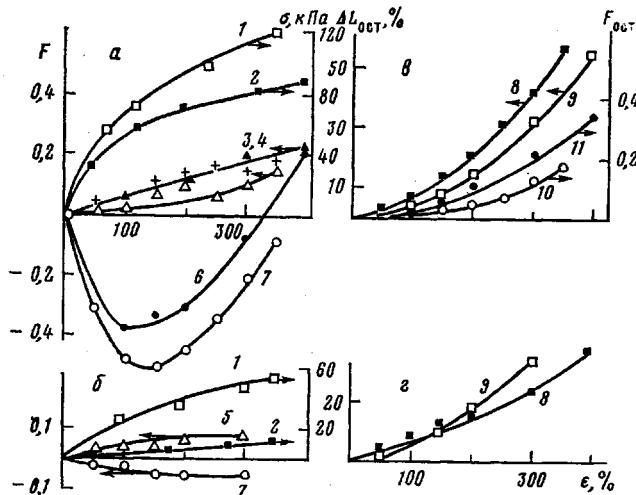


Рис. 2. Зависимость напряжения (деформационные кривые) и функции ориентации (*a*, *b*), а также остаточной ориентации и остаточного удлинения (*в*) от величины деформации для ПЭУМ на основе ПОТМГ (1, 3, 5, 7, 9, 11), ПОПГ (2, 4, 6, 8, 10) и МДИ и удлинятелей: *a*, *в* — ФДА; *б* — пиперазин; 1, 2 — деформационные кривые, 3 — полоса 2930 см^{-1} , 4, 5 — полоса 1735 см^{-1} , 6, 7 — полоса 1640 см^{-1} , 8, 9 — остаточное удлинение, 10, 11 — остаточная ориентация

нальных групп, полностью ориентированных параллельно или перпендикулярно оси вытяжки; остальные группы считаются полностью дезориентированными. Если сегмент, в состав которого входит группа СН или СО, ориентируется преимущественно вдоль оси растяжения, $F>0$, если поперек — $F<0$.

На рис. 2, *a*, *b* приведены деформационные и ориентационные кривые для ПЭУМ на основе ПОТМГ, ПОПГ и МДИ, удлиненных ФДА и пиперазином. Аналогичные по характеру кривые получены и для ПЭУМ на основе ТДИ. Как видно из рис. 2, *a*, в ПЭУМ, удлиненных первичными диаминами, максимальная ориентация жесткого сегмента происходит при растяжении на 100–150%. При высокой степени ориентации жесткого сегмента в образцах ПЭУМ, деформированных на 100–150%, полимерный сегмент ориентирован незначительно.

При удлинении $\Delta L/L>300\%$ начинается переориентация групп С=О. Аналогичную картину для подобных ПЭУМ на основе полифурита и МДИ качественно наблюдал методом малоуглового рентгеновского рассеяния Бонарт [4].

При $\Delta L/L>150\%$ для ПЭУМ с четко выраженным микрофазным расслоением заметно возрастает остаточное удлинение и одновременно появляется заметная остаточная ориентация жестких сегментов (рис. 2, *в*). Очевидно, увеличение нагрузки приводит к вынужденному

«течению» образца по наиболее дефектным областям разделенной структуры, вследствие чего происходит ее перестройка, которая после снятия нагрузки закрепляется («застекловывается»). Перестройка исходной структуры, приводящая к увеличению числа проходных полиэфирных цепей, воспринимающих приложенную к образцу нагрузку, создает более благоприятные условия для ориентации мягких сегментов. Действительно, как видно из рис. 2, а, ориентация звеньев — $(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ в образцах ПЭУМ на основе ПОПГ, растянутых $>150\%$, становится более заметной. Кристаллизация этого полиэфира закрепляет ориентацию, препятствуя релаксации, и приводит к тому, что напряжение, прикладываемое к образцу при $\Delta L/L > 150\%$, в значительной степени распределается и на полиэфирную фазу ПЭУМ.

На рис. 3 приведена зависимость от растяжения функции ориентации полосы 750 см^{-1} (маятниковые колебания группы $-\text{CH}_2-$), связанной с кристаллическими областями полиэфирной фазы [10]. Из рисунка видно, что при удлинениях $>150\%$ наблюдается резкое возрастание кристалличности полиэфирной части. Отсутствие ориентации ПОПГ-звеньев в деформированных образцах объясняется, по-видимому, тем, что к моменту записи спектра «растянутая» полиэфирная цепь успевает релаксировать.

В таблице приведены некоторые механические показатели ряда ПЭУ и ПЭУМ, свидетельствующие о том, что замена некристаллизующегося ПОПГ на ПОТМГ приводит к резкому увеличению предельных разрывных нагрузок ПЭУМ. В то же время предельные прочностные показатели ПЭУМ на основе ПОТМГ мало зависят от особенностей строения диамина и определяются, по-видимому, в ос-

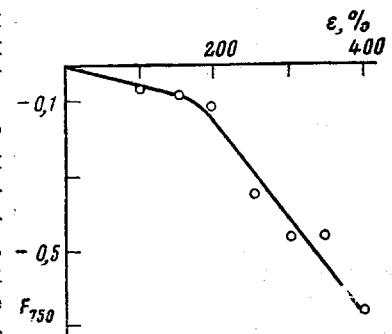


Рис. 3. Зависимость функции ориентации полосы 750 см^{-1} от величины деформации для ПЭУ и ПЭУМ на основе ПОПГ и МДИ с удлинителем ЭДА

Некоторые механические показатели полиэфируретанмочевин

Полиэфир	Дизоцианат	Удлинитель	$\delta_p \cdot 10^{-2}$, кПа	σ_p , %	$E_{50} \cdot 10^{-2}$, кПа
ПОПГ	МДИ	ФДА	275	920	100
	МДИ	ЭДА	230	920	80
	МДИ	ЭГ	215	680	30
	МДИ	ФДА	570	580	150
	МДИ	ЭДА	540	540	150
	МДИ	Пиперазин	510	540	60
	ТДИ	ЭДА	540	590	160

новном упрочнением полимера за счет вынужденной кристаллизации ПОТМГ, особенно в области предельных деформаций. Даже для ПЭУ в этом случае наблюдали относительно высокое значение σ_p (сравнимое с σ_p для ПЭУМ на основе ПОПГ), несмотря на отсутствие заметного микрофазного расслоения в этом полимере.

С другой стороны, модуль при 50%-ной деформации при прочих равных условиях весьма чувствителен к строению жесткого сегмента и растет с увеличением его склонности к самоассоциации (ЭГ < пиперазин < ФДА, ЭДА). При замене ПОТМГ на ПОПГ его величина уменьшается в заметно меньшей степени, чем предельная разрывная нагрузка.

Сопоставление деформационных $\sigma=f(\Delta L/L)$ и ориентационных $F=f(\Delta L/L)$ кривых (рис. 2, а, б) с данными таблицы позволяет сделать

некоторые выводы о вкладе различных элементов химической структуры ПЭУМ в определение формы деформационных кривых этих полимеров. Высокие абсолютные значения функции ориентации жесткого сегмента в области $\Delta L/L < 100\%$ при относительно слабой ориентации полиэфирного для ПЭУМ с высокой степенью микрофазного расслоения (на основе первичных диаминов) в сочетании с высокими значениями модуля позволяют сделать вывод, что наклон высокомодульного участка деформационной кривой в значительной степени определяется особенностями строения именно жесткого сегмента. По-видимому, в этой области деформации основная нагрузка приходится на ассоциаты жестких блоков при участии ограниченного числа «проходных» полиэфирных цепей. Как деформация, так и ориентация в области $\Delta L/L \leq 50\%$ носят обратимый характер (рис. 2, б). Для ПЭУМ на основе ПП с заметной дефектностью жесткой «микрофазы» деформационная кривая не имеет четко выраженного высокомодульного участка, несмотря на высокие конечные прочностные показатели полимера.

При деформациях $\Delta L/L > 100-150\%$ вследствие перестройки исходной разделенной структуры ПЭУМ (с чем связаны, очевидно, большие механические потери при циклических деформациях полимеров) все большая часть приложенной к полимеру нагрузки распределяется по полиэфирной «микрофазе», особенно если полиэфирная составляющая способна к кристаллизации. В последнем случае именно полиэфирная часть определяет высокие предельные прочностные свойства полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kimura I., Suzuki H., Saito K., Watanabe K., Ishihara H., Ono H. Structure and Mechanical Properties of Segmented Polyurethane Elastomers.— J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. 1970, v. 73, № 7, p. 1541.
2. Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L. Infared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. II. Infrared Dichroism.— Macromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 452.
3. Seymour R. W., Cooper S. L. Thermal Analysis of Polyurethane Block-Polymers.— Macromolecules, 1973, v. 6, № 1, p. 48.
4. Bonart R. X-Ray Investigations Concerning the Physical Structure of Cross-linking in Segmented Urethane Elastomers.— J. Macromolec. Sci. Phys. B, 1968, v. 2, № 1, p. 115.
5. Samuels S. L., Wilkes G. L. Comments on the Multiple Endothermic Behaviour Observed in Segmented Urethane Systems.— J. Polymer Sci., 1973, v. 11, № 4, p. 807.
6. Seymour R. W., Cooper S. L. Orientation Studies of Polyurethane Block-polymers.— ACS Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 1046.
7. Козлова Т. В., Козлов Н. А., Жарков В. В. Некоторые особенности водородных связей в замещенных мочевинах.— Ж. физ. химии, 1971, т. 45, № 8, с. 2110.
8. Жарков В. В., Рудневский Н. К. Изучение водородной связи в полиуретанах методом ИК-спектроскопии.— Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 1, с. 29.
9. Эбнден Р. ИК-спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, 360 с.
10. Imada K., Tadokoro H., Umetohara A., Murahashi S. Normal Vibration of the Polymer Molecules of Helical Conformation.— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 8, p. 2807.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19.VI.1980

FEATURES OF SELF-ASSOCIATION OF UREA GROUPS IN POLYESTER URETHANE UREAS

Kitukhina G. S., Zharkov V. V.

Summary

The structural micro-heterogeneity of some polyester urethane ureas (PEUU) and the behaviour of elements of divided structure under strain have been studied by IR-spectroscopy method. From comparing of results obtained with mechanical properties of PEUU it was concluded that the initial value of the modulus for these polymers was essentially determined by the features of the structure of micro-aggregates of the rigid urethane urea segment. The resulting strength characteristics of PEUU are significantly affected by the structure of polyester, particularly by its capacity to the forced crystallization under stretching.