

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 12

УДК 541.64:539.2

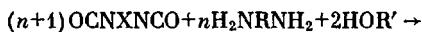
СТРУКТУРА ОЛИГОЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНАКРИЛАТОВ

Матюшов В. Ф., Дронов С. В., Ворона В. В.

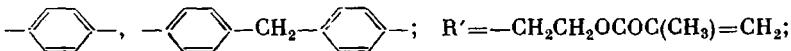
Методами ДТА и рассеяния рентгеновых лучей под большими и малыми углами исследована надмолекулярная структура сегментированных олигоэфируретанмочевин, содержащих концевые акрилатные группы, и проведено сравнение ее со структурой аналогичных по строению линейных полимеров. Показано, что высокотемпературные переходы на термограммах олигомеров и полимеров находятся в узкой области температур. Положение этих переходов в основном определяется химическим строением жестких блоков. Установлено, что в олигомерных продуктах, как и в полимерах, образуется доменная структура. При УФ-инициируемой полимеризации олигомеров в твердом состоянии структурные характеристики меняются лишь незначительно.

Олигомерные соединения, содержащие в молекуле уретановые и способные к полимеризации ненасыщенные группы, представляют большие возможности в плане варьирования химического строения и создания полимерных материалов с новым комплексом свойств [1–3]. Данная работа посвящена исследованию надмолекулярной структуры низкомолекулярных сегментированных олигоэфируретанмочевин, содержащих концевые акрилатные группы (**ОУМА**). Интерес к этим продуктам вызван тем, что сегментированные полиэфируретанмочевины по сравнению с аналогичными по строению полиэфируретанами обладают большей склонностью к микросегрегации с образованием доменной структуры [4]. Формирование такой структуры в олигомере позволяет, с одной стороны, в существенной мере изменять его физико-механические свойства, с другой — направленно изменять надмолекулярную структуру полимера еще на стадии реакционноспособного олигомера.

Синтез ОУМА осуществляли взаимодействием макродиизоцианатов (**МДИ**) с динамиами и монометакриловым эфиром этиленгликоля (**МЭГ**). В общем виде уравнение реакции и строение олигомерных продуктов можно представить следующим образом:



где $n=1-3$; $\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,



X— остаток МДИ.

Химический состав исследуемых олигомеров приведен в таблице.

МДИ получали из полиэфиров и 2,4-толуилендиизоцианата при мольном соотношении компонентов 1:2 с выдержкой реакционной смеси при 80° до постоянного содержания изоцианатных групп.

Полиэфиры — полиокситетраметиленгликоль (ПОТМГ) с $M=1000$ (ПОТМГ-1000) и 2000 (ПОТМГ-2000), полидизтиленгликольадипинат (ПДА) с $M=800$ (ПДА-800) сушили в вакууме при 100° до содержания влаги не более 0,1%; 2,4-толуилендиизоцианат и МЭГ очищали перегонкой в вакууме; этилендиамин (ЭДА) сушили над КОН и перегоняли ($T_{кпп}=116^\circ$); *n*-фенилендиамин (ФДА) $T_{п.п.}=140^\circ$ и 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) ($T_{п.п.}=93^\circ$) перекристаллизовывали из бензола и смеси бензола с гептаном (объемное соотношение 1:1) соответственно; ацетон сушили и перегоняли над прокаленным хлористым кальцием; ДМФ очищали перегонкой над дифенилметандиизоцианатом; тригонал-14 (смесь эфиров бензоина) использовали без очистки.

Синтез ОУМА осуществляли постадийно при комнатной температуре. Вначале проводили реакцию МДИ с МЭГ. Для снижения вязкости реакционную смесь разбавляли ацетоном до 80%-ной концентрации, добавляли 0,1% от веса реагирующих компонентов дибутилдистеарата олова и 0,5% гидрохинона. После реакции в течение 2 ч

содержание изоцианатных групп становилось равным теоретическому значению. Продукт реакции разбавляли ацетоном до 50%-ной концентрации и при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляли диамин. Через некоторое время раствор превращался в студень. Последний выдерживали до полного завершения реакции при комнатной температуре. Полноту прохождения реакции оценивали по исчезновению на ИК-спектрах полосы поглощения 2270 см^{-1} , соответствующей изоцианатным группам. Затем продукт измельчали до порошкообразного состояния с одновременным испарением ацетона и последующим высушиванием в вакууме до постоянного веса.

Для получения спищих полимеров ненасыщенные олигомеры растворяли в ДМФ, вводили инициатор фотополимеризации — тригонал-14 в количестве 3% от веса олигомера и из раствора отливали пленки толщиной 120–160 мкм. УФ-инициируемую полимеризацию проводили при облучении пленок ртутной лампой высокого давления

Химическое строение и структурные характеристики олигомеров и полимеров

Образец, №	Химическое строение			Гель-фракция спищего олигомера, %	Структурные характеристики				Интенсивность малоуглового рефлекса, имт/мин		
	полиэфир	диамин	n		период макро-решетки, нм		переходная зона, нм				
					олигомер из ацетона	олигомер из ДМФ	полимер				
1	ПОТМГ-1000	ЭДА	2	92	12,3	12,3	10,6	0,7	0,5		
2		ФДА	2	85	9,6	10,8	10,2	0,7	0,5		
3		ДАДФМ	1	89	9,1	10,8	9,5	0,7	1,0		
4		»	2	84	7,7	9,0	8,7	0,6	0,9		
5		»	3	77	7,5	8,5	8,2	0,6	0,8		
6	ПОТМГ-2000	ДАДФМ	2	81	11,3	14,7	14,7	1,0	580		
7	ПДА-800	»	2	87	5,3	—	—	—	100		
8	ПОТМГ-1000	ФДА ($[\eta] = 0,9^*$)	—	—	—	—	6,8	—	450		
9		ДАДФМ ($[\eta] = 1,0^*$)	—	—	—	—	8,9	—	540		

* Характеристическая вязкость в ДМФ.

ПРК-7 на расстоянии 20 см в течение 20 мин. Гель-фракцию в спищих полимерах определяли экстрагированием пленок ДМФ.

Синтез линейных полиэфируретанмочевин осуществляли реакцией МДИ с диаминами при мольном соотношении компонентов 1:1 в ДМФ. Получали растворы 20%-ной концентрации. Из растворов отливали пленки, которые сушили при 70–80° до постоянного веса.

Рентгеноструктурные исследования проводили на малоугловом рентгеновском дифрактометре КРМ-1 на широкоглавом дифрактометре ДРОН-0,5 с использованием CuK_α -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром при щелевой коллимации первичного пучка. Обработку данных проводили по методике, описанной в работах [5, 6]. Образцы исследовали в виде пленок толщиной 1,5 мм. Термограммы образцов снимали со скоростью нагревания 3 град/мин.

Все синтезированные олигомеры представляют собой порошкообразные продукты, растворимые в сильнополярных растворителях типа ДМФ. Аналогичные им по строению олигоэфируретаны, в которых в качестве «удлинителя» использован, например, бутандиол, являются вязкими жидкостями. Можно было предположить, что твердое состояние синтезированных ОУМА обусловлено микросегрегацией гибких полиэфирных и жестких уретанмочевинных блоков с образованием доменов из последних, выполняющих роль узлов шивки. Это предположение подтверждается данными дифференциального-термического и рентгеноструктурного анализов.

На рис. 1 приведены термограммы олигомеров и аналогичных им по строению линейных полимеров в области температур, где обычно наблюдаются переходы, связанные с разрушением доменов. Как видно, высокотемпературные переходы у олигомерных продуктов находятся в той же области, что и у полимеров (олигомеры 3,5 – полимер 9, олигомер 2 – полимер 8) (таблица). Олигомеры 3–6 на основе ДАДФМ разной степени поликонденсации, содержащие полиэфирные блоки различной ММ,

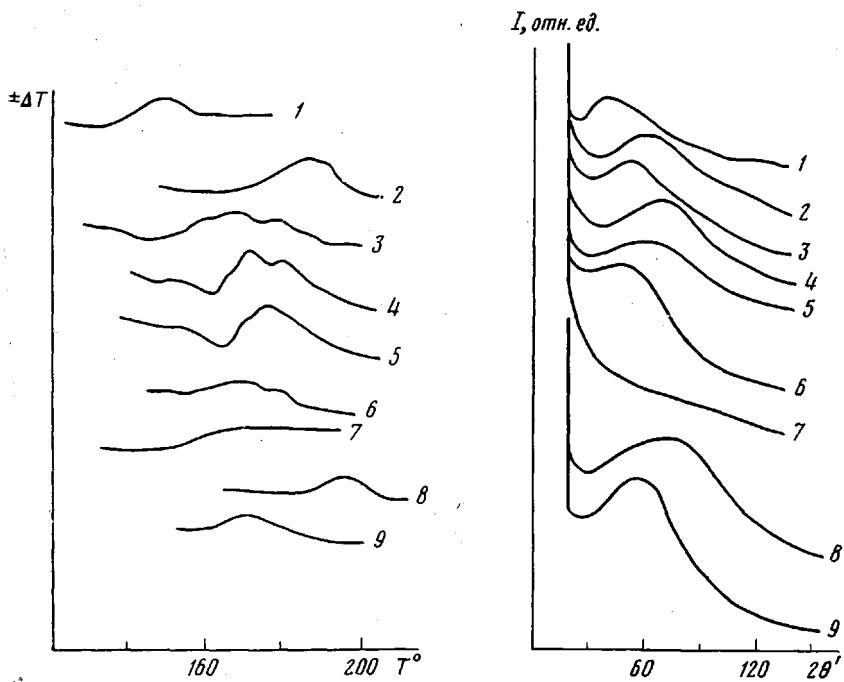


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы олиго- (1–7) и полиэфиуретанмочевин (8, 9)

Рис. 2. Относительная интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния олигомеров (1–7) и полимеров (8, 9) в зависимости от угла рассеяния

имеют переход в довольно узкой области температур. Наблюдается лишь небольшое смещение максимума к более низким температурам по мере уменьшения степени поликонденсации. Для олигомеров на основе ПОТМГ наблюдается довольно четкий эндотермический пик. В сложноэфирном продукте (образец 7) переход выражен менее интенсивно и имеет начало в области более низких температур. Таким образом, положение высокотемпературного перехода в рассматриваемых продуктах определяется в основном природой жесткого блока.

Изучение как олигомеров, так и полимеров методом рассеяния рентгеновых лучей на больших углах показывает, что все они аморфны (межплоскостное расстояние $\sim 0,44$ нм). Это является характерным для полиуретанов и полиуретанмочевин на основе 2,4-толуилидендиизоцианата. Информацию о доменной структуре дает малоугловой рентгеноструктурный анализ. На рис. 2 приведены кривые изменения интенсивности рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами. Все образцы на основе простого полиэфира (олигомеры 1–6, полимеры 8, 9) дают четкий рефлекс на углах рассеяния от $30'$ до $1^{\circ}30'$. Для образца на основе сложного полиэфира 7 рефлекс имеет размытый характер. Интенсивность малоуглового рефлекса у этого продукта значительно ниже (таблица). Большая интенсивность рефлекса свидетельствует о более совершенной микросегрегации гибких и жестких блоков.

Характеристикой образующейся доменной структуры является период макрорешетки L . Можно предположить, что при одинаковой природе и одинаковой величине гибкого блока, а также близкой величине жестких блоков должна наблюдаться пропорциональность между L и размером доменов. Как видно из данных, приведенных в таблице, в ряду олигомеров 1, 2, 4 на основе простого полиэфира L резко снижается по мере перехода от ЭДА к ФДА и ДАДФМ, что свидетельствует об уменьшении склонности к микросегрегации в этом ряду. С увеличением ММ олигомеров наблюдается уменьшение L вследствие снижения содержания гибких блоков (образцы 3–5).

Если олигомеры, синтезированные в ацетоне, растворить в ДМФ и получить из раствора пленки, то для всех образцов, кроме первого наблюдается увеличение L на 10–20%. По-видимому, из «хорошего» растворителя, каким является ДМФ, происходит формирование более равновесной структуры, чем при синтезе олигомеров в ацетоне, который не является их растворителем. Для ряда олигомеров с увеличением степени поликонденсации L уменьшается и становится близкой к L для полимера (образцы 3–5).

Таким образом, в олигомерах образуется структура довольно близкая к структуре их полимерных аналогов. Исходя из этого можно предположить, что при синтезе склонных к микросегрегации сегментированных полиуретанов ниже температуры плавления доменов и в отсутствие полярных растворителей доменная структура формируется уже на ранних стадиях получения полимера. Естественно, что этот процесс должен влиять на скорость и главное на полноту протекания реакции в сторону их снижения, так как уменьшается доступность реакционных группировок. В связи с этим представляло интерес проследить за изменением структуры олигомеров при их превращении в спицевые полимеры при сравнительно «мягких» условиях инициирования полимеризации УФ-облучением, а также оценить полноту превращения. Для устранения ингибирующего влияния кислорода воздуха олигомеры защищали лавсановыми пленками. Как видно из таблицы, превращение в спицевые полимеры приводит лишь к некоторому уменьшению L у большинства продуктов. При этом размер переходной зоны изменяется незначительно, т. е. доменная структура, сформированная в олигомере, лишь с малыми изменениями переносится в спицкий полимер.

Степень превращения исследуемых продуктов в спицевые полимеры несколько ниже, чем у близких им по строению жидких олигууретанакрилатов (последние обычно образуют полимеры с гель-фракцией выше 90%), а также зависит от природы жесткого блока. Так, гель-фракция у полимеров на основе ЭДА (таблица, образец 1) выше, чем у аналогичных по строению полимеров на основе ароматических диаминов (образцы 2, 4). Природа гибкого блока практически не оказывается на содержании гель-фракции. Однако наиболее значительное влияние на полноту отверждения оказывает количество акрилатных группировок. С увеличением ММ олигомера (образцы 3–5) концентрация концевых функциональных групп уменьшается, при этом существенно снижается содержание гель-фракции в спицом полимере. Увеличения этой характеристики можно достичь при введении в олигомеры ненасыщенных мономеров. Целесообразно было использовать нелетучие мономеры типа диакрилатов диолов. Так, при добавлении диметакрилата диэтиленгликоля в количестве до 20% от веса олигомера гель-фракция спицовых полимеров увеличивается на 5–10%. Мономер вводили на стадии синтеза взамен части растворителя. Интересно, что при введении и больших количеств мономера описанные олигомеры получаются в виде неслипающихся порошков, что обусловлено сохраняющейся доменной структурой. Такие термопрессивные порошкообразные композиции можно перерабатывать прессованием, литьем под давлением, экструзией, из них можно получать покрытия напылением. Реакцию полимеризации можно проводить либо непосредственно в процессе формования изделия в присутствии инициаторов термической полимеризации, либо УФ-облучением сформованного изделия. Эти композиции в виде листовых материалов являются перспективными также для получения печатных форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спирин Ю. Л., Липатов Ю. С., Магдинец В. В., Сергеева Л. М., Керча Ю. Ю., Савченко Т. Т., Виленская Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 9, с. 2126.
2. Земскова З. Г., Матеева Н. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 724.
3. Пронина И. А., Крылова И. П., Леонтьева Л. Я., Жидкова Л. Д. Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 2, с. 82.

4. *Paik Sung C. S., Hu S. B., Wu C. S.* Macromolecules, 1980, v. 13, p. 111.
5. *Bonart R., Müller E. H. J.* Macromolec. Sci. Phys., 1974, v. 10, № 1, p. 177.
6. *Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S. J. Appl. Cryst.* 1980, v. 13, № 1, p. 34.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.VI.1981

STRUCTURE OF OLIGOESTERURETHANE UREA-ACRYLATES

Matyushov V. F., Dronov S. V., Vorona V. V.

S u m m a r y

The supermolecular structure of segmented oligoesterurethane ureas containing end acrylate groups has been studied by DTA, wide- and small-angle X-ray methods and compared with the structure of analogous linear polymers. The high-temperature transitions on thermograms of oligomers and polymers were found to dispose in the narrow temperature range depending on the chemical structure of rigid blocks. The formation of the domain structure in oligomer and polymer products was found. When oligomers are polymerized by UV-irradiation in solid state the structural characteristics of products are changed insignificantly.