

УДК 541.64:547.459.1

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ N-АЦЕТИЛПОЛИУРЕТАНОВ

*Царёва Т. Е., Сидорович Е. А., Романовский Г. К.,
Рапопорт Л. Я., Шульдинер М. Д.*

Изучены реологические свойства и плотность энергии когезии полиуретанов с частично замещенным атомом водорода уретановой группы. У N-замещенных полиуретанов наблюдали по сравнению с исходным увеличение длины динамического сегмента, уменьшение температуры стеклования, снижение вязкости и плотности энергии когезии. Обсуждено влияние различных видов межмолекулярных взаимодействий на указанные параметры.

Как известно, комплекс свойств полиуретанов (ПУ) существенным образом зависит от системы межмолекулярных взаимодействий, в которых участвует уретановая группа, являющаяся одновременно донором и акцептором протонов при образовании водородных связей [1, 2]. Известны многочисленные попытки проведения корреляции между концентрацией уретановых групп в ПУ (и соответственно интенсивностью специфических межмолекулярных взаимодействий) и реологическими параметрами [3], величиной плотности энергии когезии [4] и поведением при низких температурах [5].

Однако в литературе за исключением отдельных работ, выполненных на одиночных полимерных моделях [6, 7], отсутствуют четкие данные о конкретной зависимости вышеизложенных свойств ПУ от степени замещения водорода уретановой группы, т. е. от ослабления эффекта специфических межмолекулярных взаимодействий. Это обусловлено тем обстоятельством, что известные до сих пор способы синтеза эластомерных N-замещенных ПУ применимы лишь к ограниченным структурным вариантам, например к реакции олигомерных бис-хлорформиатов с пиперазином [6].

Разработанный нами способ замещения водорода уретановых фрагментов путем каталитического ацетилирования уксусным ангидридом [8] позволяет получить систематический ряд полимеров на основе базового ПУ с переменным содержанием N-замещенных уретановых групп. Исследование ряда свойств таких полимеров и является целью настоящей работы.

Синтез исходных ПУ осуществляли взаимодействием полиэфира – полидизтиленгликольдипината ($M \approx 800$) с дифенилметандиизоцианатом при мольном соотношении компонентов 1:1. Процесс проводили в массе при 80°, контролируя его по убыли изоцианатных групп до их полного исчезновения.

Модификацию полученных полимеров (получение N-ацетилзамещенных ПУ) проводили при 20° в растворе хлороформа (концентрация полимера 20%) путем обработки ацетилирующей смесью (уксусный ангидрид – хлорная кислота в мольном соотношении 1:0,015) в количестве 0,35 мл на 1 г полимера [9]. Степень замещения G атома водорода уретановой группы на ацетильный радикал варьировали продолжительностью реакции (рис. 1). Реакцию прерывали введением этилового спирта, гидролизующего уксусный ангидрид. Выделившуюся уксусную кислоту нейтрализовали гидроокисью калия с последующим отделением ацетата калия центрифугированием, отгонкой растворителя и сушкой полимера при пониженном давлении (20–30 мм рт. ст.). Степень ацетилирования уретановых групп в образцах определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения валентных колебаний свободных и связанных NH-групп в области 3500–3300 cm^{-1} . ИК-спектры получали на двухлучевом ИК-спектрофотометре ИКС-14 с призмой из LiF с кюветами $d=1$ мм из растворов полимеров в хлороформе при концентрации 2–4 вес. %. Коэффициент экстинкции свободных NH-групп определяли из графика концентрационной зависимости оптической плотности полосы поглощения модельного соединения – фенилметилуретана (ФМУ) в хлороформе при 3430 cm^{-1} (рис. 2).

Для определения коэффициента экстинкции связанных NH-групп были сняты спектры ФМУ в хлороформе с добавлением 5 вес.% диэтиладипината, образующего водородные связи с NH-группами уретана. В этих спектрах имеются более широкие полосы связанных NH-групп при 3355 см^{-1} (рис. 2, б).

Изучение фазово-агрегатного состояния ПУ проводили методом механической спектроскопии на маятниковом эластометре КС [10] в интервале температур – 100–100° при частоте ~2 Гц. Вязкость модифицированных уретановых полимеров определяли на ротационном вискозиметре «Ротовиско RV-12» с измерительной ячейкой типа «конус – плоскость», точность регулировки температуры $\pm 0,2^\circ$. Вязкость исходного ПУ определяли на модернизированном пластомете Муни, снабженном многоскоростным приводом вращения ротора и измерительной ячейкой типа «конус – плоскость». На обоих приборах измерения проводили в интервале касательных на-

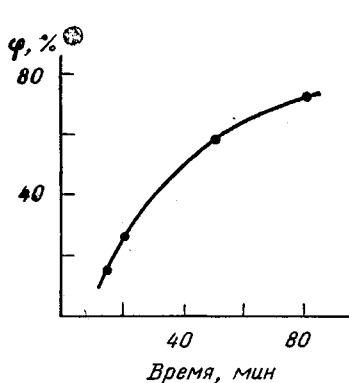


Рис. 1. Зависимость степени замещения ϕ уретановых групп от продолжительности реакции

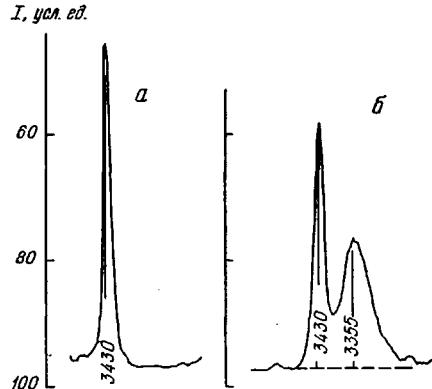


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ФМУ в хлороформе (а) и в смеси хлороформа с диэтиладипинатом (б) в области валентных колебаний NH-групп

пряжений 10^4 – $2 \cdot 10^5$ дин/см². Определение плотности энергии когезии проводили известным методом [11] по зависимости вязкости растворов полимеров в серии растворителей (или их смесей) с известными параметрами растворимости.

В линейных ПУ, в которых отсутствует трехмерная сетка, образованная химическими поперечными связями, основной вклад в физическую «сетку» вносят лабильные водородные связи. В связи с этим можно было полагать, что замещение атома водорода уретановой группы должно привести к частичному разрушению физической «сетки» межмолекулярных взаимодействий в полимере. Средняя ММ между двумя соседними узлами зацеплений M_e для полимеров без специфического межмолекулярного взаимодействия является постоянной величиной для полимергомологического ряда при достаточно больших ММ цепи.

В соответствии с кинетической теорией упругости параметр M_e может быть определен на основании измерений динамического модуля упругости в области плато. Знание величины M_e или динамического сегмента, как его иногда называют, позволяет определить ММ полимера на основании теории Марвина – Озера [12], модифицированной Ферри [13], из следующего соотношения:

$$\operatorname{tg} \delta_{\min} = 1,02 (M/2 M_e)^{-0,8}, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} \delta_{\min}$ – величина тангенса угла механических потерь в области минимума его температурной или частотной кривой. Отсюда следует, что расчет параметра M_e и ММ полимеров может быть проведен на основании измерений комплексного модуля упругости ПУ с различной концентрацией водородных связей в широком температурном или частотном интервале.

При рассмотрении температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПУ с различной степенью замещения (рис. 3, а) обнаружены две релаксационные области при -45 – -50° и при $\sim 0^\circ$. Низкотемпературный переход связан с проявлением локальной подвижности карбонильных групп и не представляет особого интереса в связи с рассматриваемым вопросом. Переход в области -7 – 0° связан с проявлением сегментальной подвижности. Замещение водорода уретановой группы приводит к снижению температуры α -перехода

(и соответственно температуры стеклования) и к возрастанию $\operatorname{tg} \delta$ в максимуме и области положительных температур. С увеличением степени замещения уретановых групп наблюдается (рис. 3, б) систематическое понижение динамического модуля упругости. Закономерное снижение температуры α -перехода t_α° (таблица) связано с уменьшением концентрации протонодонорных уретановых групп, которое, однако, компенсируется введением полярных ацетильных групп, усиливающих неспецифические межмолекулярные взаимодействия. Это обстоятельство, а также высокая

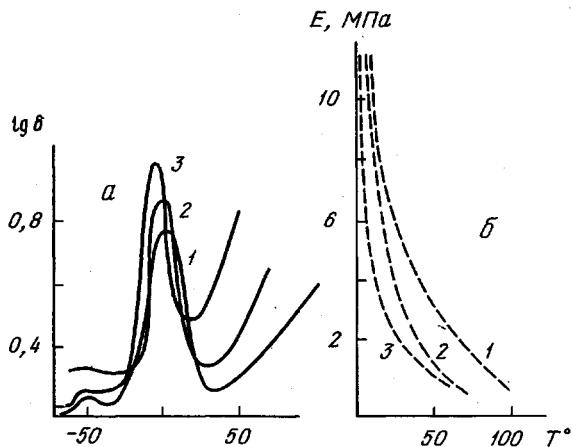


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и динамического модуля упругости E (б) исходного ПУ (1) и образцов со степенью замещения 26 (2) и 57% (3)

массовая доля карбоксильных групп и ароматических ядер приводит к тому, что суммарный эффект снижения t_α° оказывается не столь уж большим. Эти данные хорошо согласуются с результатами определения плотности энергии когезии, приведенными ниже. Расчет параметра M_e показывает (таблица), что динамический сегмент закономерно возрастает с ростом степени замещения.

Величина $\operatorname{tg} \delta_{\min}$ для линейных полимеров без специфического межмолекулярного взаимодействия обычно является функцией ММ полимера.

Результаты изучения ПУ методом механической спектроскопии

$\Phi, \%$	$M_e \cdot 10^{-3}$	$M \cdot 10^{-3}$	$\operatorname{tg} \delta_{\min}$	$t^\circ \alpha$
0	1,5	10,5	0,31	0
26	1,9	11	0,43	-5
57	2,3	8,5	0,60	-7

Поэтому на первый взгляд может показаться, что при снижении концентрации уретановых групп уменьшается ММ полимера, поскольку величина $\operatorname{tg} \delta_{\min}$ резко увеличивается. Однако расчет ММ в соответствии с уравнением (1) показывает, что она остается практически неизменной (таблица). Это кажущееся противоречие связано с изменением размера динамического сегмента. При этом обращает на себя внимание относительно низкая ММ ПУ, составляющая $\sim 10^4$, которая оказывается близкой по порядку величины к M_e .

Исходный ПУ, а также продукты его замещения проявляют заметную аномалию вязкости (рис. 4). В применении к полимерам достаточно большой ММ происхождение аномалии вязкости объясняют равновесным разрушением узлов зацеплений макромолекул под действием градиента скорости. Сравнительно небольшая ММ изученных полимеров при высокой

жесткости цепей не позволяет предположить наличие в них большого количества топологических узлов. Поэтому по аналогии с общепринятыми представлениями неньютоновские свойства исходного и N-замещенных ПУ можно объяснить наличием структурной «сетки», образованной в основном специфическими межмолекулярными взаимодействиями, разрушающейся при течении под действием сдвиговых напряжений. В этом случае нивелирование неньютоновских свойств N-замещенных ПУ, проявляющееся в тем большей мере, чем больше степень замещения, объясняется уменьшением концентрации «узлов», образованных специфическими межмолеку-

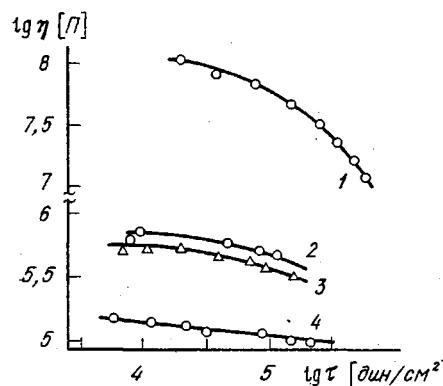


Рис. 4. Зависимости эффективной вязкости η от напряжения сдвига τ исходного ПУ (1) и образцов со степенью замещения 9 (2), 15 (3) и 26% (4)

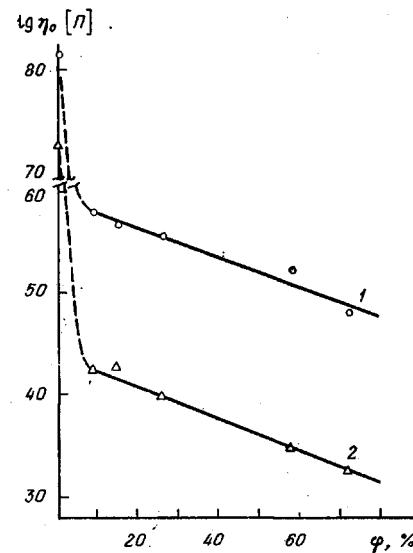


Рис. 5. Зависимость наибольшей ньютонаовской вязкости η_0 ПУ от степени замещения φ уретановых групп при 50 (1) и 80° (2)

лярными взаимодействиями, что подтверждается увеличением значений M_e , приведенных в таблице.

Измеряемые значения эффективной вязкости были экстраполированы к «нулевому» касательному напряжению, и в дальнейшем обсуждается наибольшая ньютонаовская вязкость образцов η_0 . Логарифм η_0 модифицированных ПУ линейно зависит от степени замещения уретановых групп (рис. 5). Эти результаты в целом согласуются с ранее полученными данными по реологическим свойствам олигоуретанов с изменяющейся концентрацией уретановых групп (т. е. Н-связей) [14, 15]. При этом если уменьшение вязкости модифицированных ПУ можно объяснить только эффектами, связанными со свободным объемом системы, не делая предположений о конкретном виде существующей в полимере структуры, то резкое уменьшение вязкости модифицированных образцов по отношению к вязкости исходного ПУ, по-видимому, требует для своего объяснения привлечения понятия пространственной «сетки», образуемой в исходном образце специфическими межмолекулярными взаимодействиями и резко разрушающейся в результате частичной модификации уретановых групп.

Наиболее общим показателем, характеризующим изменения энергии взаимодействия макромолекул, является, как известно, плотность энергии когезии [4]. Ее определение для ряда ПУ с последовательно уменьшающимся количеством протонодонорных уретановых групп представляет большой интерес, поскольку до настоящего времени нет единого мнения о вкладе собственно Н-связей в этот параметр. И не случайно широко используемые методы расчета плотности энергии когезии по инкрементам дают в некоторых случаях заметную ошибку по сравнению с экспериментом именно для полимеров со специфическим межмолекулярным взаимо-

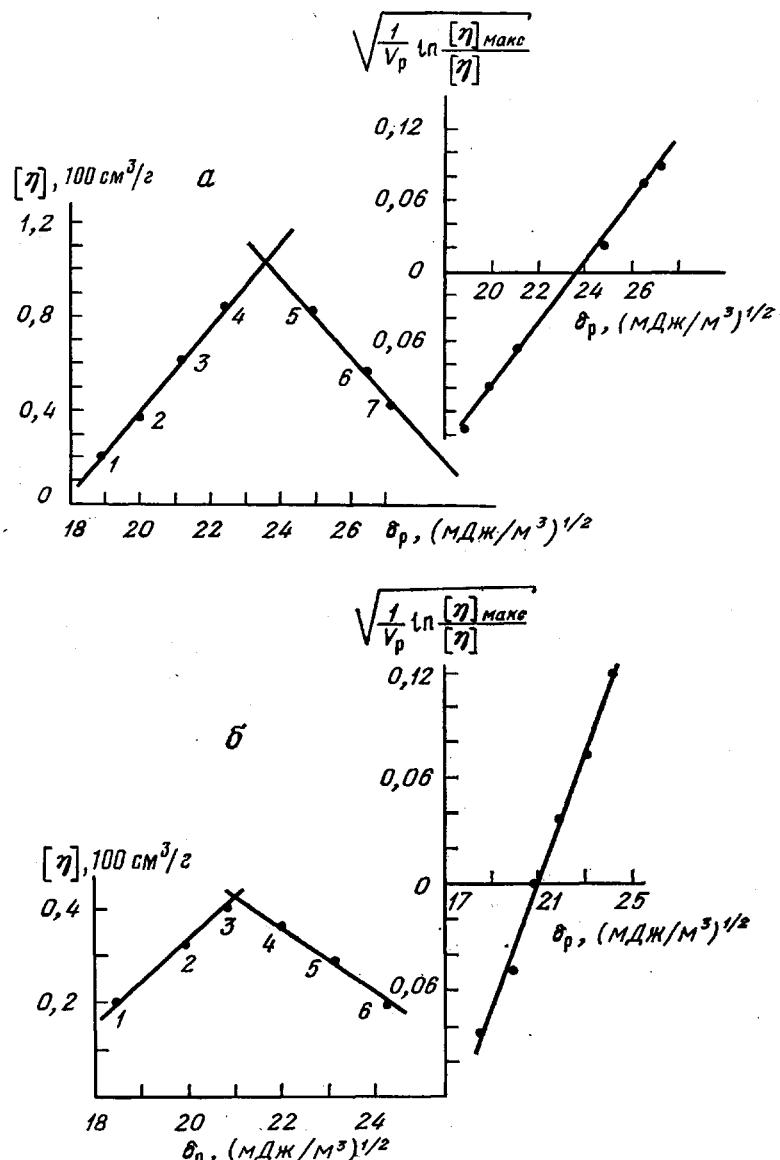


Рис. 6. Определение параметра растворимости исходного (а) и замещенного (72%) ПУ. а: 1 – хлороформ; 2 – дихлорэтан (ДХЭ); 3 – ДХЭ : ДМФ = 3 : 1; 4 – ДХЭ : ДМФ = 1 : 1; 5 – ДМФ; 6 – ДМСО; 7 – пропиленкарбонат; б: 1 – этилацетат; 2 – ДХЭ; 3 – ДХЭ : ацетонитрил = 4 : 1; 4 – диоксан : ацетонитрил = 3 : 2; 5 – диоксан : ацетонитрил = 3 : 7; 6 – ацетонитрил

действием. Нами было проведено сопоставление величины плотности энергии когезии двух ПУ – исходного и со степенью замещения 72% (рис. 6). Экспериментально найденная величина плотности энергии когезии для исходного ПУ равна 547,6 мДж/м³, что соответствует параметру растворимости $\delta_n = 23,6$ (мДж/м³)^{1/2} (рис. 6, а). Найденное значение δ_n хорошо совпадает с аналогичной характеристикой сложноэфирных ПУ, определенной в работе [16].

Расчетная величина δ_n , полученная по формуле $\delta = \sum_i \frac{F_i}{V_i}$ [4], где

F_i – мольные константы притяжения структурных единиц (по Ван-Кривелену); $V_i = 22,6$ (мДж/м³)^{1/2} – мольные объемы структурных единиц, т. е. на 1,0 (мДж/м³)^{1/2} меньше экспериментально найденной величины.

Для ПУ со степенью замещения 72% плотность энергии когезии равна 441 мДж/м³, а $\delta_{\text{п}}=21,0$ (мДж/м³)^{1/2} (рис. 6, б). Таким образом, величина $\delta_{\text{п}}$ N-ацетилполиуретана на 2,6 (мДж/м³)^{1/2} меньше, чем у исходного ПУ. Эта разница указывает на значительное ослабление межмолекулярного взаимодействия при замещении атома водорода уретановой группы. Однако расчетная величина $\delta_{\text{п}}$ N-ацетилполиуретана составляет 22,4 (мДж/м³)^{1/2} и уже на 1,4 (мДж/м³)^{1/2} больше экспериментально найденной и практически не отличается от $\delta_{\text{п}}$ исходного ПУ. Это лишний раз свидетельствует о том, что групповые константы молекулярного притяжения не в полной мере учитывают вклад молекулярных сил притяжения, в том числе и обусловленных водородными связями. Понятие плотности энергии когезии Джи применил к высокополимерам по аналогии с этим показателем для низкомолекулярных жидкостей [16]. Для последних плотность энергии когезии прямо связана с теплотой испарения и определяется как величина энергии, требуемой для отрыва данной молекулы от соседних в конденсированной среде с переводом ее в газообразное состояние. Применительно к полимерным молекулам, образующим квазиструктурную сетку, это означает отрыв макромолекулы от общей структуры, что облегчается частичным разрушением «сетки». Полученные результаты убедительно подтверждают это предположение.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что замещение атома водорода уретановой группы на ацетильный радикал приводит к значительному ослаблению энергии взаимодействия макромолекул, что проявляется в снижении вязкости и температуры стеклования ПУ, причем относительно большие эффекты наблюдаются при степени замещения уретановых групп, равной ~25%.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева А. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1978, 279 с.
- Жарков В. В. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 24, с. 71.
- Романовский Г. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С. В. Лебедева, 1977.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химические строения полимеров / Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1976, с. 86.
- Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Сидорович Е. А., Курлянд С. К., Апухтина Н. П. В кн.: Синтез и свойства уретановых эластомеров. Л.: Химия, 1976, с. 59.
- Snyder C. E., Losell J. A. Polymer Preprints, 1968, v. 9, № 2, p. 1541.
- Anton A., Beachell H. I. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 3, p. 215.
- Царева Т. В., Варфоломеева Н. В. А. с. 732251 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 17, с. 86.
- Царева Т. В., Раппопорт Л. Я., Романовский Г. К. А. с. 863597 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 34, с. 126.
- Сидорович Е. А., Марей А. И. В кн.: Физические свойства эластомеров. Л.: Химия, 1975, с. 97.
- Тагер А. А., Калмыкова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 483.
- Oser H., Marvin R. S. J. Res. Natl. Bur. Standards B, 1963, v. 67, № 2, p. 87.
- Högberg H., Lovell S. E., Ferry J. D. Acta chem. scand., 1960, v. 14, № 6, p. 1424.
- Романовский Г. К., Читохин В. А., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2512.
- Будтов В. П., Романовский Г. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 700.
- Апухтина Н. П., Эренбург Е. Г., Раппопорт Л. Я. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 1057.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27.IV.1982

ON SOME PROPERTIES OF N-ACETYL POLYURETHANES
Tsareva T. V., Sidorovich Ye. A., Romanovskii G. K.,
Rappoport L. Ya., Shul'diner M. D.

Summary

Rheological properties and density of the cohesion energy of polyurethanes with partially substituted hydrogen atom of the urethane group have been studied. For N-substituted polyurethanes an increase of the length of the dynamic segment, a decrease of glass transition temperature, viscosity and density of the cohesion energy comparing with initial polyurethane are observed. The influence of various types of intermolecular interactions on these parameters is discussed.