

УДК 541.64:542.94

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СПИВКИ НА ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В УРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

Козлова Т. В., Летуновский М. П., Жарков В. В.

Исследовали изменение степени самоассоциации уретановых групп и механических свойств полиуретанов в зависимости от длины гибких и жестких сегментов, природы и плотности сетки химической спивки. В полиуретанах, полученных на основе трифункциональных полизифиров с $M \geq 5000$, химическая спивка не изменяет степень самоассоциации по сравнению с линейными полиуретанами. Спивка при введении низкомолекулярных спивающих агентов снижает степень самоассоциации в большей степени, чем сетка той же плотности, образованная полизифиром. Полученные результаты свидетельствуют о структурной микрогетерогенности полиуретанов с высокой плотностью спивки.

Влияние химической спивки на физико-механические свойства полиуретановых эластомеров довольно широко рассмотрено в литературе [1–17]. Большое внимание уделено определению эффективной химической спивки в полиуретанах вследствие необходимости разделения вклада физической и химической пространственной сетки в определение свойств эластомеров, исследована зависимость свойств полиуретанов от плотности спивки и природы поперечных связей [8–17], рассмотрена роль реакционной способности функциональных групп в реакциях трехмерной полимеризации [18, 19]. Несколько меньше изучена связь между свойствами и морфологией спитых полиуретанов [6, 20–22].

Известно, что свойства полиуретановых эластомеров, особенно так называемых «сегментированных» полиуретанов, в значительной степени определяются не только химической, но и физической спивкой, в том числе и обусловленной водородными связями. Можно ожидать, что разветвление в жестком сегменте (диизоцианат + удлинитель) приведет к увеличению дефектности физической сетки, изменения условия самоассоциации уретановых групп. К сожалению, количественные данные о влиянии химической спивки на характер ассоциации уретановых групп в полиуретанах практически отсутствуют.

В данной работе методом ИК-спектроскопии исследовано влияние природы и плотности химической спивки на степень самоассоциации уретановых групп для ряда полиуретановых эластомеров. Полученные данные составлены с некоторыми физико-механическими характеристиками этих полимеров.

Для исследования синтезированы полизифируетаны (ПЭУ), имеющие длинный гибкий и сравнительно высокомолекулярный жесткий сегмент, моделирующие наиболее типичные рецептуры эластичных формованных пенополиуретанов, а также рецептуры полузэластичных интегральных пенополиуретанов. Полизифируетаны синтезировали одностадийным способом в растворе в ДМФ. Концентрация раствора полимера 25–30%. Полизифиры — полиоксипропилентириолы (ПОПТ) с $M=5000, 3000$ и 1000 и полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) с $M=2000$. Изоцианаты — 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и полизизоцианат (ПИЦ). Удлинителем служил 1,4-бутандиол (БД), спивающими агентами — триметилолпропан (ТМП) и диэтаполамин (ДЭА). Катализаторы синтеза ПЭУ — диазобициклооктан и октоат олова. Отношение NCO : OH = 1,09. Все соединения тщательно очищали от влаги, а ДМФ и от монофункциональных примесей.

Сначала синтез проводили в растворе в ДМФ, затем реакционную массу, не доводя до гель-точки, разливали на подложки. Дальнейшее отверждение с одновременным удалением растворителя проводили в термошкафу при 70° .

Состав синтезированных ПЭУ приведен в таблице. Концентрацию узлов химической спивки c_t рассчитывали, исходя из теоретического условия образования каждого молем полизифира и ТМП одного узла спивки.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Перкин – Эльмер» (модель 325). Деформационные кривые получали в режиме напряжение – растяжение, а термомеханические – в режиме проникновения.

Ранее было показано [23], что практически все уретановые группы в полизифир-уретанах, подобных исследованным полимерам, связаны водородными связями. Эта связь реализуется в виде ассоциатов типа уретан – кислород полизифира и уретан – уретан (самоассоциат). Соотношение этих типов водородных связей может быть определено по интенсивности полос поглощения уретановых групп амид I [24].

Поскольку положение полос в ИК-спектрах в области амид I для спицких и линейных сегментированных ПЭУ одинаково, в спицких ПЭУ для расчета концентраций уретановых групп, связанных водородной связью с кислородом полизифира (c_a , полоса 1731 см^{-1}) и самоассоциированных уретановых групп (c_{sa} , полоса $1705–1710 \text{ см}^{-1}$), применяли метод, разработанный для линейных сегментированных ПЭУ [24].

Влияние состава ПЭУ на степень самоассоциации уретановых групп, количество и состав золь-фракции

Образец, №	$M \cdot 10^{-3}$ полизифира	Содержание, моль *		c_T моль/кг	c_0 моль/кг	α_{sa}	Потеря в весе, %	D_{Ar}/D_{CH_3}	D_{OH}/D_{NH}
		БД	ТМП						
1	5	6,0	—	0,13	1,95	0,62	—	—	—
2	5	2,1	—	0,16	1,17	0,45	—	—	—
3	3	0,8	—	0,26	1,16	0,36	—	—	—
4	3	2,9	—	0,21	1,89	0,54	—	—	—
5	3	8,3	—	0,15	2,95	0,56	—	—	—
8	3	12,5	—	0,12	3,41	0,63	—	—	—
7	1	0,2	—	0,65	2,20	0,42	—	—	—
8	1	0,5	—	0,61	2,42	0,43	—	—	—
9	1	2,0	—	0,45	3,19	0,50	—	—	—
10	1	2,7	—	0,41	3,40	0,50	—	—	—
11	.5	5,3	0,4	0,18	1,95	0,59	—	—	—
12	5	4,7	0,8	0,24	1,84	0,52	—	—	—
13	5	4,1	1,2	0,29	1,94	0,47	—	—	—
14	5	3,5	1,6	0,34	1,94	0,42	10,0	0,41	0,26
15	5	3,5	2,0	0,39	2,10	0,44	5,5	0,53	0,05
16	5	2,4	2,4	0,43	1,93	0,40	—	—	—
17	5	—	4,0	0,65	1,94	0,44	4,1	0,14	1,10
18	3	7,4	3,3	0,53	3,42	0,50	—	—	—
19	3	—	0,5	0,39	1,17	0,35	—	—	—
20	1	1,9	0,3	0,56	3,32	0,48	—	—	—
21	1	—	0,1	0,81	2,43	0,44	—	—	—
22	1	0,3	0,3	0,80	2,12	0,39	—	—	—
23 **	5	7,1	—	0,50	2,45	0,47	10,2	0,09	1,02
24 **	5	5,7	1,0	0,70	2,14	0,45	—	—	—
25	2	3,6	—	—	2,49	0,61	—	—	—
26	2	4,9	0,7	0,14	3,01	0,48	—	—	—
27	2	2,4	0,8	0,21	2,45	0,43	—	—	—
28	2	1,2	1,6	0,43	2,47	0,42	—	—	—

* В расчете на 1 моль полизифира.

** ПЭУ на основе ПИП.

Примечание. Золь-фракцию экстрагировали этилацетатом в аппарате Сокслета в течение 35 ч.

На рис. 1 представлена зависимость α_{sa} от общей концентрации уретановых групп (c_0) для ПЭУ, синтезированных на ПОПТ различной ММ, но без низкомолекулярного спицующего агента. На этом же рисунке приведены данные для линейных сегментированных ПЭУ аналогичного состава. Только для полизифира – триола достаточно высокой ММ ($5 \cdot 10^3$) концентрация самоассоциированных уретановых групп при одинаковых c_0 совпадает в спицких и линейных ПЭУ, т. е. применение триола с $M=5 \cdot 10^3$ не ограничивает возможности агрегации жестких сегментов.

Параллельно с уменьшением самоассоциации уретановых групп уменьшается модуль упругости ПЭУ (рис. 2), хотя общее содержание полярных уретановых групп остается постоянным ($c_0 \approx 1,9$ моль/кг).

Более заметное влияние на степень самоассоциации ($\alpha_{sa}=c_{sa}/c_0$) уретановых групп оказывает введение низкомолекулярного триола ТМП (рис. 3, a). Для исключения влияния содержания жесткого сегмента на степень самоассоциации синтезировали полимеры на ПОПГ (рис. 3, a,

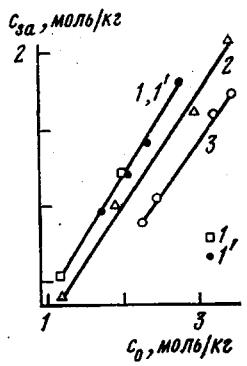


Рис. 1

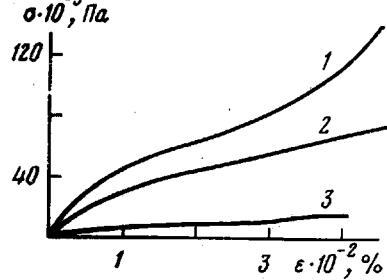


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость c_{sa} от c_0 для ПЭУ на основе МДИ, БД, ПОПГ с $M \cdot 10^{-3} = 2$ (1') или ПОПТ с $M \cdot 10^{-3} = 5$ (1), 3 (2) и 1 (3)

Рис. 2. Кривые растяжения образцов ПЭУ на основе МДИ, БД и ПОПГ с $M \cdot 10^{-3} = 5$ (1), 3 (2) и 1 (3); $c_0 \approx 1,9$ моль/кг; $c_t = 0,14$ (1), 0,21 (2) и 0,68 моль/кг (3)

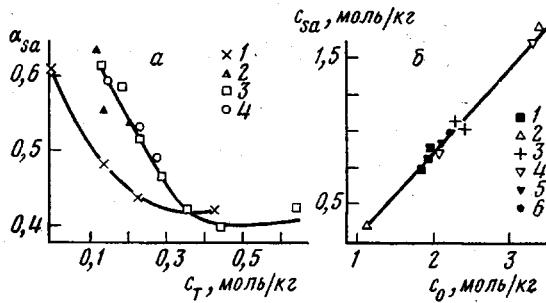


Рис. 3. Зависимость степени самоассоциации (а) и концентрации самоассоциированных уретановых групп (б) образцов ПЭУ 1–28 от концентрации химической спивки (а) и общего содержания уретановых групп (б). Полиэфиры и спивающие агенты: а – ПОПГ с $M \cdot 10^{-3} = 2$ и ТМП (1), ПОПГ с $M \cdot 10^{-3} = 3$ (2) и 5 с ТМП (3) или ДЭА (4); б – ТМП и ПОПГ (1, 2, 4–6) или ПОПГ (3) с $M \cdot 10^{-3} = 5$ (1), 3 (2), 1 (4), а также образцы 15 (5) и 24 (6)

точки 1) с $M=2 \cdot 10^3$ и ТМП с близким содержанием уретановых групп ($c_0 \approx 2,5$ моль/кг) и одинаковым теоретическим содержанием химических спивок с ПЭУ на ПОПТ с $M=3 \cdot 10^3$ без ТМП (рис. 3, а, точки 2). Из рис. 3, а следует, что в полиэфируретанах на ПОПГ с ТМП по сравнению с полиэфируретанами, спитыми только ПОПГ ($M=3 \cdot 10^3$), при близких значениях содержания спивок и $c_0=\text{const}$ получаются меньше величины α_{sa} . Таким образом, разветвление в жестком сегменте за счет низкомолекулярного спивающего агента (ТМП) в большей степени уменьшает самоассоциацию уретановых групп, чем разветвление в полимере. Замена ТМП на ДЭА в качестве спивающего агента не влияет на характер самоассоциации уретановых групп (рис. 3, а, точки 3 и 4). При достижении значений $c_t > 0,4$ моль/кг в композиции α_{sa} стабилизируется (рис. 3, а); и определяется только общим содержанием жесткого сегмента (рис. 3, б). При этом относительно высокая степень самоассоциации уретановых групп ($\alpha_{sa} \approx 0,4$) сохраняется даже при полной замене БД на ТМП. Характер термомеханических кривых (рис. 4) также свидетельствует об определенной структурной неоднородности этих образцов. Снижение сегментальной подвижности цепей полиэфира в спитых ПЭУ приводит к появлению нового низкомолекулярного перехода при -5° [25]. Температура размягчения при этом увеличивается со 180 до 210° вследствие замены значительной части физической сетки на химическую.

Введение в ПЭУ наряду с ПОПТ ($M=5 \cdot 10^3$) в качестве спивающего агента ПИЦ (таблица, образцы 23, 24), имеющего среднюю функциональность $\sim 2,5$, эквивалентно применению в композиции ~ 3 молей ТМП на

1 моль полиэфира. Как по величине α_{sa} , так и по характеру термомеханических кривых эти образцы мало отличаются от образцов на МДИ, спищих соответствующим количеством ТМП.

Параллельно с увеличением содержания ТМП (или с заменой МДИ на ПИЦ) и уменьшением α_{sa} происходит уменьшение модуля упругости и снижение прочностных характеристик полимеров (особенно содержащих ПИЦ), что отмечалось и ранее в работах [20, 21]. При введении ДЭА или ПИЦ несущая способность и гистерезисные потери в эластичных ППУ [26, 27] изменяются примерно так же, как идет зависимость α_{sa} от c_{st} . Авторы работ [26, 27] связывают такой характер изменения свойств с уменьшением числа водородных связей [26] или с нарушением последо-

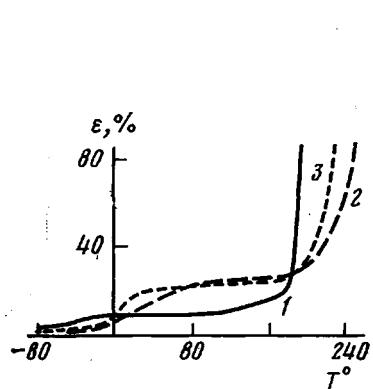


Рис. 4

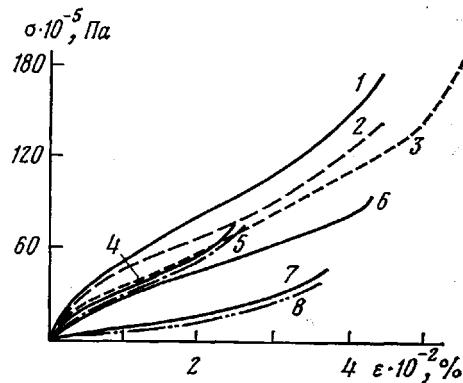


Рис. 5

Рис. 4. Термомеханические кривые образцов ПЭУ на основе ПОПТ с $M=5 \cdot 10^3$, БД, (ТМП), МДИ (1, 3) или ПИЦ (2). Содержание ТМП 0 (1, 2) и 100% (3)

Рис. 5. Кривые растяжения образцов ПЭУ на основе ПОПТ с $M=5 \cdot 10^3$, БД, МДИ (1-3, 6-8) или ПИЦ (4, 5). Кривые относятся к образцам 1 (1), 12 (2), 15 (3), 23 (4), 24 (5), 14 (6), 16 (7), 17 (8)

вательностей дизамещенной мочевины, вызывающим уменьшение их способности образовывать сильные водородные связи [27].

Как следует из наших данных, изменение свойств ПЭУ связано с изменением возможности самоассоциации жестких сегментов при введении химической смывки, а не с изменением общего числа водородных связей или только ассоциатов мочевины.

По-видимому, определенную роль в ухудшении свойств полимера может играть известная дефектность химической сетки [18, 19], образующейся при одностадийном методе синтеза. Действительно, такие ПЭУ имеют заметную долю золь-фракции (таблица), причем при возрастании содержания низкомолекулярного спивающего агента (ТМП) или ПИЦ увеличивается доля полиэфира в золь-фракции. Об этом свидетельствует большое отношение оптических плотностей полос поглощения OH- и NH-групп D_{OH}/D_{NH} при малой величине отношения оптических плотностей полосы бензольного кольца изоцианата и группы CH₃ полиэфира D_{Ar}/D_{CH_3} .

Для уточнения влияния дефектности на механические свойства ПЭУ был синтезирован ПЭУ двухстадийным форполимерным методом, сводящим дефектность сетки к возможному минимуму: синтезированные на первом этапе форполимер на основе ПОПТ ($M=5 \cdot 10^3$) и МДИ ($NCO:OH = 2,2:1$) и аддукт БД и МДИ ($NCO:OH = 1,36:1$) спивались ТМП (образец 15). По сравнению с близким по составу одностадийным образцом ПЭУ (образец 14) действительно уменьшилась золь-фракция и заметно изменился ее состав: почти отсутствовали свободные OH-группы. Для этого образца наблюдали некоторое увеличение жесткости и заметное увеличение прочностных характеристик ПЭУ (рис. 5, кривые 3, 6). Однако и в этом случае наблюдали заметное снижение модуля упругости по сравнению с модулем ПЭУ, имеющего линейный жесткий сегмент (рис. 5, кри-

вая 1). Таким образом, химическая спивка ПЭУ, осуществляемая путем введения низкомолекулярных полифункциональных спивающих агентов, не компенсирует снижения некоторых физико-механических характеристик, обусловленного ухудшением возможности образования ассоциатов жестких сегментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов / Под ред. Энтилеса С. Г. М.: Химия, 1968. 469 с.
2. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
3. Мисюк К. Г., Фальковский М. Г., Кривошепов А. Ф., Лагутин М. А., Плещаков В. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, № 12, с. 72.
4. Сидорович Е. А., Можжухина Л. В., Фомченко И. И. Промышленность синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979, № 5, с. 10.
5. Штейнберг В. Г., Ольхов Ю. А., Мелентьев А. Г., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 243.
6. Липатова Т. Э., Бабич В. Ф., Шейнина Л. С., Венгеровская Ш. Г., Коржук Н. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2051.
7. Сметанкина Н. П., Опрая В. Я., Омельченко С. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, № 19, с. 76.
8. Давыдова Е. В., Еремеева Т. В., Карагина М. И., Липатов Ю. С., Уваров А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1951.
9. Опрая В. Я., Сметанкина Н. П., Мисюк К. Г., Фальковский М. Г. В кн.: Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, с. 48.
10. Walsh D. J., Higgins J. S., Hall R. H. Polymer, 1979, v. 20, № 8, p. 951.
11. Minoura Yuji, Yamashita Shinzo, Okamoto Hiroshi, Matsuo Tadao, Izawa Michiaki, Kohmoto Shun-Ichi. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 4, p. 1137.
12. Dzierża W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 693.
13. Yokoyama T. In: Advances in Urethane Science and Technology Westport: Technomic Publishing Co., 1978, v. 6, p. 30.
14. Дульцева Л. Д., Тагер А. А. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, № 7, с. 21.
15. Зимина М. Г., Апухтина Н. П., Марей А. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, № 7, с. 29.
16. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Ивченко Н. Н. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, № 6, с. 118.
17. Липатников Н. А., Сергеева Л. М., Бинькевич Н. И., Грищенко Т. М. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, № 6, с. 134.
18. Батурина С. М., Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Энтилес С. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, № 12, с. 61.
19. Назарова И. И., Ольхов Ю. А., Назаров В. Б., Батурина С. М., Энтилес С. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 78; Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
20. Fulcher K. U., Corbett G. E. Brit. Polymer J., 1975, v. 7, № 2, p. 225.
21. Wilkes G. L., Dziedzianowicz T. S., Ophiz Z. H., Artz E., Wildnauer R. J. Biomed. Mater. Res., 1979, v. 13, № 2, p. 189.
22. Rutkowska M., Foks J. In: Mainz: Prepr. Short Commun. 26-th Intern. Symp. Macromol. IUPAC Macro, Mainz, 1979, p. 1, p. 711.
23. Yokoyama T. In: Advances in Urethane Science and Technology, Westport: Technomic Publishing Co., 1978, v. 6, p. 1.
24. Козлова Т. В. Дис на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1978. 185 с.
25. Легуновский М. П., Зеленев Ю. В., Pannoport Л. Я., Савинский П. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 19, № 2, с. 352.
26. Hull G. K. J. Cellular Plast., 1977, v. 13, № 3, p. 198.
27. Seefried C. G. Jr., Whitman R. D., Pollart D. F. J. Cellular Plast., 1974, v. 10, № 4, p. 171.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
14.IV.1982

INFLUENCE OF CHEMICAL CROSSLINKING ON HYDROGEN BONDS IN URETHANE BLOCK COPOLYMERS

Kozlova T. V., Letunovskii M. P., Zharkov V. V.

Summary

The change of degree of self-association of urethane groups and mechanical properties of polyurethanes has been studied as a function of the length of flexible and rigid segments, nature and density of the network. In polyurethanes synthesized from trifunctional polyesters and having $M > 5000$ chemical crosslinking does not change the degree of self-association comparing with linear polyurethanes. Crosslinking with low-molecular agents decreased the degree of self-association more, than in the network of the same density formed by polyester. These results prove the structural microheterogeneity of polyurethanes having high density of crosslinking.