

УДК 541.64:539.2

РОЛЬ СПОСОБА СИНТЕЗА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Липатов Ю. С., Штомпель В. И., Виленский В. А.,
Керча Ю. Ю., Шрубович В. А., Шевченко В. В.

Изучено влияние способа синтеза на структуру и свойства катионоактивных полиуретансемикарбазидов. Показано, что в полиуретановых иономерах, полученных одностадийным способом, в отличие от сегментированных полиуретанов качественно изменяются характер и природа гетерогенности структуры. В полиуретановых иономерах, полученных двух- и трехстадийными способами, гетерогенность структуры является результатом сегрегации жестких блоков за счет диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий.

В настоящее время рядом работ [1–4] показано, что микрофазовое разделение в полиуретановых иономерах (ПУИ) определяется диполь-дипольным взаимодействием ионных центров. Интенсивность этого взаимодействия, а следовательно, и степень микрофазного разделения зависят от типа обрамления противоиона, его физических характеристик, от соотношения между ионными и водородными связями в жестких блоках и других факторов. Роль этих характеристик в структурообразовании ПУИ обычно оценивалась на полимерах, полученных двухстадийным (предполимерным) способом синтеза. В настоящее время установлено, что способ синтеза сегментированных полиуретанов существенно влияет на их структуру и свойства [5–8]. Влияние способа синтеза на структурообразование в ПУИ до сих пор не рассматривалось. Поэтому цель настоящей работы — исследование влияния способа синтеза на структуру и свойства ПУИ, для которых сохранялись постоянными природа противоиона, химический состав полимера и условия его получения.

Катионоактивные полиуретансемикарбазиды синтезировали в ДМФА исходя из олигоокситетраметиленгликоля (ОТМГ) с $M=1000$, n, n' -дифенилметандизоцианата (ДФМДИ) и 1-(2-оксигидропиридин-2-ил)гидразинкарбонилметилпиридиний хлорида (ПХ). Концентрация конечного продукта составляла 40 вес.%, температура синтеза 20–22°, катализатор — дигидрофталевый ангидрид. Использовали три способа синтеза: одно-, двух- и трехстадийный. ПУИ-1 синтезировали одностадийным способом, т. е. в реакции одновременно участвовали ОТМГ, ДФМДИ и ПХ. По двухстадийному способу, включающему промежуточный синтез изоцианатного форполимера на основе ОТМГ и ДФМДИ в мольном соотношении 1:2 с последующей реакцией его с ПХ, синтезировали ПУИ-2. Синтез ПУИ-3 включал стадию получения изоцианатного форполимера из ОТМГ и ДФМДИ в мольном соотношении 1:2, стадию реакции его с ПХ в соотношении 0,5:1 и стадию взаимодействия образовавшегося олигомера с оставшимися половинным количеством изоцианатного форполимера. ПУИ высаждали ацетоном.

Во всех трех способах синтеза мольное соотношение ОТМГ, ДФМДИ и ПХ было постоянным и равным 1:2:1, приведенная вязкость синтезированных ПУИ находилась в пределах 0,30–0,33 дL/g. Для исследований использовали образцы полимеров в виде пленок, полученных методом полива из 20%-ных растворов в ДМФА и выдержанных в течение полугода при комнатной температуре. Методы исследования ПУИ были те же, что и в работе [4]. Механические испытания полимеров проводили на разрывной машине ZM-40.

Исходя из результатов работ [5–8], можно полагать, что микрофазовое разделение будет наиболее сильно проявляться в полимере ПУИ-3, тогда как ПУИ-1 должен характеризоваться совмещением фаз. Это пред-

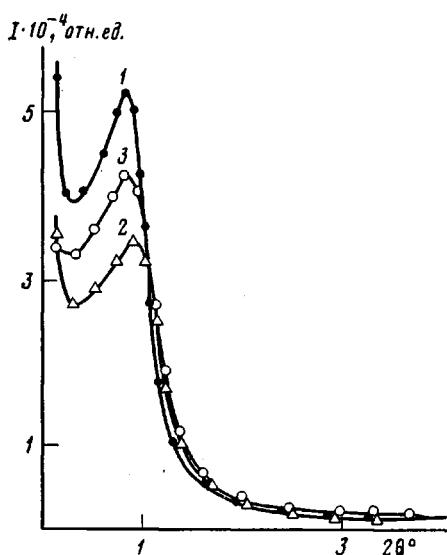


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей на образцах ПУИ-1 (1), ПУИ-2 (2) и ПУИ-3 (3)

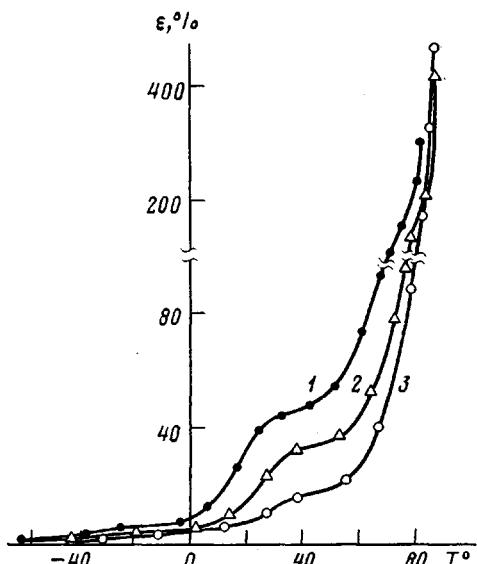


Рис. 2. Термомеханические кривые ПУИ-1 (1), ПУИ-2 (2) и ПУИ-3 (3), $\sigma_{ud}=0,8$ МПа

положение основывалось на том, что при одностадийном способе синтеза формирование микроструктуры цепи определяется в основном реакционной способностью концевых групп, вследствие чего образующийся полимер будет характеризоваться статистическим распределением жестких блоков по макрочепи. В отличие от одностадийного способа при синтезе полимеров по предполимерному способу (в нашем случае по двух- и трехстадийному) условия формирования микроструктуры цепи достаточно жесткие и одновременно благоприятные для межмолекулярных взаимодействий жестких блоков, т. е. развития микрофазового разделения уже в процессе синтеза [7].

Однако вопреки этим предположениям, результаты исследования малоуглового рассеяния рентгеновых лучей на образцах изученных полимеров показывают, что полимер ПУИ-1 характеризуется максимальным упорядочением жестких блоков в домены по сравнению с ПУИ-2 и ПУИ-3 (рис. 1). Сопоставление углового положения и интенсивности максимумов на кривых рассеяния рентгеновых лучей образцами ПУИ показывает, что домены в полимерах ПУИ-1 и ПУИ-3 одинаковы (большой период равен 104 Å) и обладают высокой плотностью упаковки. В свою очередь жесткие домены ПУИ-2 имеют несколько меньшие размеры (большой период равен 96 Å) и относительно диффузны. Кроме того, максимумы рассеяния образцами полимеров ПУИ-2 и ПУИ-3 более уширены по сравнению с максимумом на кривой рассеяния образцом ПУИ-1, свидетельствуя о большей дисперсии размеров жестких доменов в этих полимерах.

Результаты исследования структуры ПУИ показали, что количество стадий синтеза влияет на характер микрофазового разделения, а также плотность упаковки и размеры доменов, образовавшихся в результате сегрегации жестких блоков.

В этой связи представляло интерес исследование свойств данного ряда ПУИ. В таблице и на рис. 2 приведены результаты этих исследований. Из данных таблицы следует, что в отличие от результатов малоугловой рентгенографии физико-механические свойства ПУИ изменяются в соответствии с предполагаемой схемой. Действительно, лучшими характеристиками обладает полимер ПУИ-3, причем предел прочности на разрыв σ и относительное удлинение его при разрыве ϵ превышают таковые для ПУИ-1 более чем в 3 раза. Эти результаты являются подтверждением различий в характере структурообразования ПУИ, синтезированных одностадийным и предполимерными способами. Из рассмотрения термо-

механических кривых также следует, что в области перехода олигоэфирной матрицы в высокоэластическое состояние ($5\text{--}35^\circ$) деформируемость полимеров ПУИ-2 и ПУИ-3 имеет меньшую величину, чем деформируемость ПУИ-1, а температура начала текучести их более высокая. Полученные термомеханические характеристики данного ряда ПУИ находятся в полном согласии с результатами [9–12], указывающими на то, что переход от одностадийного способа синтеза к предполимерному должен приводить к увеличению плотности сетки физических связей полимера.

Описанные выше результаты исследования структуры и свойств ПУИ одного и того же состава, но полученных различными способами, икажущееся отсутствие взаимосвязи между структурой и свойствами может быть объяснено в рамках предлагаемой ниже модели процессов структурообразования в этих полимерах.

Обозначим для удобства изложения гибкие блоки, дизоцианатные фрагменты и четвертичную соль аммония буквами Г, Д и У соответственно. Из формулы ПХ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{NH}_2)\text{COCH}_2^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$ видно, что это соединение содержит две различные по реакционной способности (в реакциях с группами NCO) группы NH_2 и OH [13]. Вследствие этого при одностадийном способе синтеза в первую очередь будет протекать реакция взаимодействия между группами NH_2 и NCO, приводящая к образованию последовательностей типа УД и УДУ. В то же время (но с меньшей скоростью) и после исчерпания групп NH_2 наблюдается реакция между группами OH и NCO с образованием последовательностей ГД, ГДГ, ДГД и т. д. Одновременно с процессом образования последовательностей первого типа и вследствие наличия в них ионных и водородных связей за счет ион-ионных, диполь-дипольных и другого типа взаимодействий в системе образуются «жесткие» самоассоциаты (домены). По мере увеличения количества последовательностей второго типа указанные домены удлиняются ими, образуя при этом систему относительно обособленных жестких доменов с примыкающими к ним последовательностями ГДГ, ДГД и т. д. Физическая сетка связей в этом случае не реализуется.

При двух- и трехстадийном способах синтеза процесс структурообразования имеет свои особенности. В отличие от ПУИ-1 вследствие ион-ионных, диполь-дипольных и других взаимодействий жесткие блоки ассоциируют в домены, являясь уже составными элементами макроцепей этих полимеров, в результате чего в ПУИ-2 и ПУИ-3 реализуется сетка физических связей. В свою очередь незначительные различия в структуре и свойствах полимеров ПУИ-2 и ПУИ-3 предопределяются тем, что при трехстадийном способе синтеза исключается возможность нерегулярности в расположении полярных групп, которая обусловлена присоединением ПХ к дизоцианатному фрагменту за счет реакций его с группой NH_2 или OH.

О том, что предложенная модель процессов структурообразования в ПУИ близка к реальности, свидетельствуют и результаты калориметрических исследований. Из рис. 3 и таблицы следует, что кривые изменения C_p , характеризуются различным количеством температурных переходов, проявляющихся при нагревании данных полимеров с постоянной скоростью. Сопоставление кривой нагревания ПУИ-1 с кривыми нагревания ПУИ-2 и ПУИ-3 показывает, что строение макроцепей этих полимеров

Зависимость физико-механических и термических свойств катионактивных полиуретансемикарбазидов, полученных разными способами

Полимер	σ , МПа	ε , %	T_{cI}°		$\Delta C_{pI} \cdot 10^{-3}$, Дж/кг·град	T_{cII}°		$\Delta C_{pII} \cdot 10^{-3}$, Дж/кг·град
			начало	конец		начало	конец	
ПУИ-1	10,3	550	-86	-51	0,66	42	59	0,26
ПУИ-2	23,3	1480	-75	-50	0,47	35	62	0,35
ПУИ-3	39,4	1680	-79	-49	0,53	46	63	0,28
ОТМГ	-	-	-93	-85	0,78	-	-	-

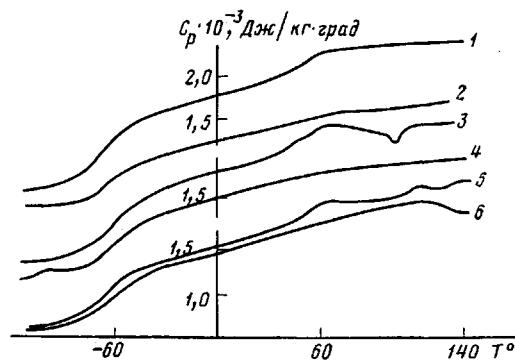


Рис. 3. Кривые температурной зависимости теплоемкости исходных (1, 3, 5) и закаленных (2, 4, 6) образцов ПУИ-1 (1, 2), ПУИ-2 (3, 4) и ПУИ-3 (5, 6)

существенно различно. На термограммах исходных полимеров в областях $-86\text{--}50^\circ$ и $30\text{--}60^\circ$ имеются два температурных перехода, которые, согласно работам [13–15], относятся к релаксации олигоэфирной матрицы полимера сегментного строения при переходе ее из стеклообразного в высокоэластическое состояние (первый переход) и к релаксации гибких блоков, находящихся в переходных слоях с жесткими доменами (второй переход).

Из данных таблицы следует, что последовательность изменения характеристик первого перехода (температурная область стеклования и величина C_p , его проявления) коррелируют с характером изменения структуры полимеров, вытекающим из результатов малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. В свою очередь сравнение T_{c1} начала перехода и величины скачка ΔC_p при переходе полимера ПУИ-1 с аналогичными характеристиками закаленного образца индивидуального ОТМГ указывает на близость этих величин, что свидетельствует о слабом взаимодействии в ПУИ-1 между гибкой матрицей и ее внутренним «наполнителем» — жесткими доменами.

Переход к более жестким способам формирования макроцепи при получении ПУИ-2 и ПУИ-3 отражается и на характере поведения гибкой фазы по отношению к жестким доменам. Из таблицы следует, что как повышение температуры начала процесса стеклования гибких блоков T_{c1} , так и меньшая величина скачка теплоемкости ΔC_p при переходе для ПУИ-2 и ПУИ-3 по отношению к ПУИ-1, свидетельствуют о большей взаимосвязи олигоэфирной матрицы с жесткими доменами в этих полимерах. Следует отметить, что в ПУИ-3 величины T_{c1} начала перехода и ΔC_p данного перехода находятся несколько ближе к таковым в ПУИ-1, чем для ПУИ-2. Это объясняется тем, что как было показано в работе [16], более глубокая сегрегация жестких блоков способствует большему обособлению олигоэфирной матрицы. Особенностью указанного ряда ПУИ является то, что при одностадийном способе синтеза обособление олигоэфирной матрицы является результатом слабой взаимосвязи ее с жесткими доменами, а для полимеров, синтезированных по предполимерному способу, обособленность олигоэфирной матрицы зависит от глубины сегрегации жестких блоков.

Рассмотрение второго релаксационного перехода на термограммах образцов ПУИ позволяет охарактеризовать переходные слои между жесткими доменами и гибкой матрицей в этих полимерах. Наличие самого перехода, а также его температурная область и величина скачка теплоемкости ΔC_{p2} этого перехода указывают на то, что переходные слои характеризуются смесью гибких и жестких блоков и в свою очередь рыхлостью упаковки. Относительно высокие значения температуры начала перехода T_{c2} в полимерах ПУИ-1 и ПУИ-3, а также узкий температурный интервал при переходе, являются свидетельством большей плотно-

сти упаковки переходных слоев и меньшего количества гибкой фазы в них по сравнению с ПУИ-2.

Нагревание образцов ПУИ до 130° с последующей их закалкой приводит к тому, что интенсивность второго перехода находится на уровне температурной флуктуации теплоемкости (рис. 3, кривые 2, 4, 6). Исчезновение на термограммах второго перехода после нагревания и закалки ПУИ позволяет заключить, что в результате больших напряжений вследствие этих воздействий структура переходных слоев полностью разрушается. Выдержка закаленных образцов ПУИ при комнатной температуре в течение месяца приводит к восстановлению структуры переходных слоев и появлению на термограммах второго перехода.

Таким образом, исследование структуры и свойств иономерных полиуретансемикарбазидов, синтезированных различными способами, позволило впервые выявить особенности структурообразования в них, не присущие неионным полиуретансемикарбазидам.

При одностадийном способе синтеза ПУИ гетерогенность является результатом образования жестких самоассоциатов из индивидуальных жестких фрагментов под влиянием диполь-дипольных, ион-ионных и других взаимодействий. В ПУИ, полученных двух- и трехстадийными способами синтеза, как и в неионных сегментированных полиуретанах, гетерогенность — результат сегрегации жестких блоков, входящих в состав полимеров. Отличие сегрегационных процессов в ПУИ состоит в том, что ассоциация жестких блоков инициируется в них не водородными связями, а диполь-дипольными, ион-дипольными и другими взаимодействиями ионных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гончарова Л. Б., Грекова А. П., Вишневский Е. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 6. С. 1390.
2. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Цукрук В. В., Дмитрук Н. В., Шевченко В. В., Василевская Г. А., Поляцкова Н. В. // Докл. АН УССР. Б. 1982. № 7. С. 53.
3. Vilensky V. A., Kercha Yu. Yu., Lipatov Yu. S., Shtompel V. I., Yakovenko A. G., Grekova A. P. // Angew. Makromolek. Chemie. 1984. B. 126. № 1965. S. 125.
4. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Штompель В. И., Шрубович В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1137.
5. Райт П., Каминг А. Полиуретановые эластомеры. Л., 1973. 304 с.
6. Уретановые эластомеры/Под ред. Агухтиной Н. П., Мозжухиной Л. В. Л., 1971. 206 с.
7. Hager S. L., MacRury T. B., Gerkin R. H. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 2. Р. 298.
8. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова Н. В. Л., 1983. 560 с.
9. Peebles L. H., jr. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. Р. 872.
10. Peebles L. H., jr. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 1. Р. 58.
11. Abonzahr S., Wilkes G. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 9. Р. 2695.
12. Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Анухтина Н. П., Губанов Э. Ф., Язтаров М. Ш., Тейтельбаум Б. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 129.
13. Шевченко В. В., Греков А. П., Василевская Г. А. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1971. № 8. С. 54.
14. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
15. Saxena P. K., Mathur G. N. // Popular Plast and Rubber. 1981. V. 26. № 6. Р. 7.
16. Виленский В. А. Дис... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1976.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.VII.1985

THE ROLE OF THE METHOD OF SYNTHESIS IN FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SEGMENTED POLYURETHANE IONOMERS

Lipatov Yu. S., Shtompel' V. I., Vilenskii V. A., Kercha Yu. Yu.,
Shrubovich V. A., Shevchenko V. V.

Summary

The influence of the method of synthesis on the structure and properties of cation-active polyurethanosemicarbazides has been studied. The character and nature of structural heterogeneity in polyurethane ionomers obtained by the one-stage method are shown to be different from those in segmented polyurethanes. In polyurethane ionomers obtained by two- and three-stage methods the structural heterogeneity is a result of segregation of rigid blocks due to dipole-dipole and ion-dipole interactions.