

УДК 541.64:542.954

СЕГМЕНТИРОВАННЫЕ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНЫ С КОНЦЕВЫМИ И ВНУТРИЦЕПНЫМИ УРЕТАНМОЧЕВИННЫМИ БЛОКАМИ

Липатов Ю. С., Матюшов В. Ф., Кроленко А. В., Танцюра Т. П.

Методами рентгенографии, ДСК и ИК-спектроскопии исследованы сегментированные олигоэфируретанмочевины, включающие внутрицепные и концевые жесткие блоки различной длины, а также соединения, моделирующие эти блоки. Установлено, что олигомеры аморфны с характерной доменной структурой, которая образуется вследствие микросегрегации гибких и жестких блоков. На кривых ДСК процесс расстекловывания ассоциатов различных жестких блоков сопровождается появлением соответствующих эндотермических пиков. Для модельных соединений характерны более интенсивные эндотермы при более высокой температуре. Спектральный анализ показал, что появление эндотерм связано с наличием самоассоциированных за счет водородных связей мочевинных группировок. Высказано предположение, что причина эндотермического характера переходов — кооперативное протекание диссоциации протяженных агрегатов самоассоциированных групп, которое сопровождает процесс расстекловывания доменов.

Известно, что свойства сегментированных полиуретанов определяются строением чередующихся жестких и гибких блоков, условиями их сегрегации при микрофазном разделении [1]. Однако до настоящего времени в литературе мало освещен вопрос об аналогичных закономерностях для сегментированных олигоэфируретанов.

В настоящей работе была поставлена задача выяснить влияние природы жесткого блока и степени поликонденсации олигомера на его основные физико-химические характеристики.

Исследовали олигоэфируретанмочевины с концевыми аминогруппами, которые получают взаимодействием макродиизоцианатов с избытком диамина по следующей схеме:



где X — гибкий блок, n — степень поликонденсации, R и R' — остатки диамина и диизоцианата соответственно.

Были исследованы олигоэфируретанмочевины на основе полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) с $M=1000$, 2,4-толуилendiизоцианата (ТДИ) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДА) с $n=1, 2, 3$. Олигомеры с $n=1$ получали при соотношениях, указанных в уравнении реакции, а также при большом мольном избытке диамина с целью получения модельного олигомера (МО), не содержащего жестких блоков внутри цепи.

Поведение концевого жесткого блока этого олигомера сравнивали с моделирующим соединением $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCONHR'NHCONHRN}_2$ (I). Внутрицепной уретанмочевинный блок моделировали соединением $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCONHR'NHCONHRNHCNHR'NHO-COC}_4\text{H}_9$ (II). Для сравнения исследован также линейный полимер, полученный из тех же исходных компонентов. ДА очищали перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном (1 : 1). Форполимер растворяли в сухом ДМФА (концентрация 50%), к полученному раствору при перемешивании и охлаждении быстро приливали раствор ДА. При синтезе макродиаминов с $n=1, 2, 3$ брали стехиометрические соотношения макродиизоцианата к диамину. МО синтезировали при 20-кратном мольном избытке ДА для исключения образования внутренних уретанмочевинных группировок. Избыток ДА из продукта реакции отмывали толуолом, в котором олигоэфируретанмочевины нерастворимы.

Линейный полимер синтезировали при мольном соотношении макродиизоцианата и Да 1:1. Получили 20%-ный раствор полимера с $[\eta]=1$ дL/g (в ДМФА). Из раствора олигомеров и полимера отливали пленки, которые сушили при 353 K до постоянного веса.

Содержание концевых аминогрупп определяли потенциометрическим титрованием олигомеров, растворенных в уксусной кислоте 0,1 н. раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте. Соединение, моделирующее концевой уретанмочевинный блок, получали по следующей методике. Проводили реакцию 1 моля первичного бутилового спирта с 1 молем ТДИ при 353 K. Бутиловый спирт предварительно сушили окисью бария, затем перегоняли. Продукт реакции растворяли в ДМФА и обрабатывали 10-кратным избыtkом Да. Полученное модельное соединение высаждали в толуоле, отфильтровывали, промывали толуолом и сушили до постоянного веса.

Строение соединений подтверждало данными по содержанию N, NH₂-групп и ММ. Вычислено, %: N 3,13; NH₂ 3,58; M 446. Найдено, %: N 3,08, NH₂ 3,54, M=455 (криоскопия в уксусной кислоте).

Соединение, моделирующее внутрицепной уретанмочевинный блок, получали при взаимодействии 1 моля Да с 2 молями продукта взаимодействия 1 моля ТДИ с 1 молем бутилового спирта. Последний растворяли в диоксане, предварительно перегнанном над натрием, и к нему добавляли раствор Да в ДМФА. Выпавший осадок отфильтровывали, отмывали гексаном и сушили до постоянного веса. Вычислено, %: N 2,01 M=695. Найдено, %: N 1,95, M=704 (криоскопия в уксусной кислоте).

Рентгенодифракционные исследования образцов в больших и малых углах проводили на установках ДРОН-2 и ДРАМ соответственно. Использовали излучение Cu K α , которое монохроматизировало Ni-фильтром. Юстировку автоматического малоуглового рентгеновского дифрактометра ДРАМ и методику измерения дифрагированного излучения проводили согласно [2].

Температурную зависимость теплоемкости определяли на микрокалориметре ДСМ-2 при скорости нагревания 16 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы олигомеров исследовали в виде пленок, нанесенных на стекло из бромистого калия.

Известно, что аналогично блочным полимерам [3] олигомеры, состоящие из достаточно протяженных несовместимых блоков, склонны к микрофазному расслоению [4, 5]. В случае сегментированных олигоэфиуретанмочевин наблюдается образование доменной структуры, в которой домены, состоящие из сильно взаимодействующих уретанмочевинных блоков, выполняют роль узлов физической сшивки [6]. Такая структура определяет агрегатное состояние полученных олигомеров. Как правило, даже при низкой ММ они находятся в твердом агрегатном состоянии.

Рассматриваемые в настоящей работе макродиамины состоят из гибких полиэфирных и жестких уретанмочевинных блоков. Однако они содержат два вида жестких блоков: внутрицепные, состоящие из 2 молей ТДИ и 1 моля Да, и концевые, состоящие из 1 моля ТДИ и 1 моля Да. Блоки отличаются длиной и количеством сильно взаимодействующих уретановых и мочевинных групп. Очевидно, что подобное строение жестких блоков должно существенным образом сказываться на структуре и физико-химических свойствах олигомеров.

Необходимо в первую очередь отметить, что исследуемые олигомеры являются неподвижными эластичными продуктами с низкой механической прочностью. Рентгеноструктурный анализ в больших углах показывает отсутствие кристаллической фазы во всех олигомерах, полимере и в соединениях, моделирующих жесткие блоки. Эти данные соответствуют литературным, согласно которым уретанмочевинные блоки на основе ТДИ и блоки полиокситетраметиленгликоля с M=1000 в сегментированных полипропиленах не кристаллизуются [7].

На кривых зависимости интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для олигомеров наблюдается размытый максимум вблизи 1° (рис. 1). По положению максимума были определены периоды макрорешетки L: L_{n=3}=9,8, L_{n=2}=10,9, L_{n=1}=9,8 нм, для МО L=8,8 нм, для полимера L_n=8,2 нм. Наиболее высокий уровень рассеяния наблюдается для олигомеров с внутрицепными жесткими блоками. Модельный олигомер, содержащий концевые короткие уретанмочевинные блоки, характеризуется низким уровнем рассеяния и несколько меньшим значением L.

Таким образом, исследуемые макродиамины микрогетерогенны и аморфны. Для подобных продуктов на кривых зависимости теплоемкости

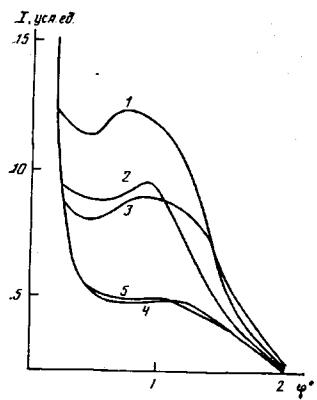


Рис. 1

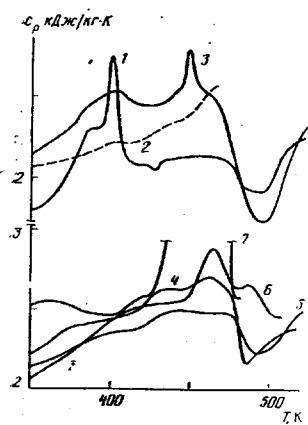


Рис. 2

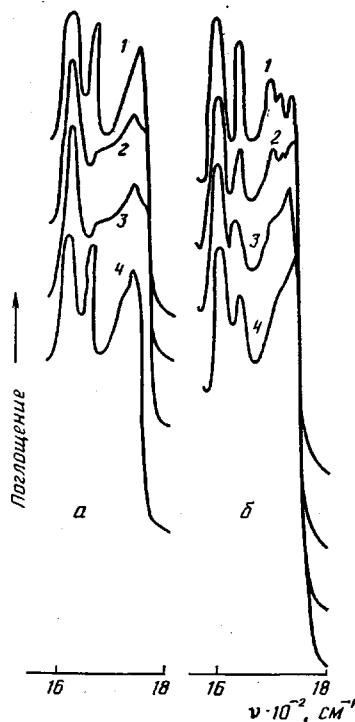


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния: $n=2$ (1), 1 (2), 3 (3); МО (4); МО, термообработанного при 410 К (5)

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образцов МО (1); МО после термообработки при 410 К (2); $n=1$ (3), 2 (4), 3 (5); полимира (6); соединения I (7)

Рис. 3. ИК-спектры МО (а) и линейного полимера (б) в области Амид I при 298 К. а: исходный образец (1); образец после выдержки при 410 К (2), отжига (3), повторного растворения отожженного образца в диоксане (4); б: исходный образец (1); образец после термообработки при 490 К в течение 5 (2), 15 (3) и 30 мин (4)

C_p от температуры должны наблюдаться переходы, соответствующие по-очередному расстекловыванию составляющих фаз. На рис. 2 приведены эти зависимости в положительной области температур, поскольку для низкотемпературного перехода, соответствующего расстекловыванию полизэфирной фазы, зависимость имеет форму, характерную для такого типа переходов, и поэтому в данной работе не рассматривается.

Для исследуемых олигомеров в области температур 380–480 К характерно появление эндотермического перехода. Для МО наблюдается один эндотермический пик при 400 К. Выше этой температуры олигомер находится в жидком агрегатном состоянии. Олигомеры, синтезированные при стехиометрическом соотношении исходных реагентов, дают два пика. С ростом степени поликонденсации низкотемпературный пик смещается в область повышенных температур, и затем оба пика сливаются в один, характерный для линейного полимера. Поскольку выше температуры этих переходов олигомеры переходят в вязкотекучее состояние, можно полагать, что им соответствует диссоциация доменов жестких блоков. Более низкотемпературный пик соответствует диссоциации агрегатов концевых

уретанмочевинных блоков, высокотемпературный — внутренних жестких блоков, как характеризующихся более сильным межмолекулярным взаимодействием. Соединения, моделирующие эти блоки, имеют переходы при значительно более высоких температурах соответственно при 455 и 520 К. Поскольку второе соединение имеет переход в области начала интенсивной деструкции уретановых и мочевинных групп, далее оно не рассматривается.

К рассматриваемому переходу примыкает экзотерма с минимумом при 490 К, отсутствующая у полимера. По данным ТГА, деструкция полимера наблюдается лишь при температуре выше 500 К. Можно предположить, что в этой области температур в олигомерах протекает реакция аминолиза уретановых и мочевинных групп. Следствием аминолиза должны быть падение концентрации аминогрупп и возрастание вязкости продукта реакции. Так, например, в исходном макродиамине с $n=2$ содержание NH_2 -групп составляет 0,97 %, после выдержки его при 495 К в течение 15 мин — 0,607 %.

Для выяснения причины появления эндотермического перехода необходимо в первую очередь отметить, что при вторичной записи зависимости C_p образцов олигомеров и полимера от температуры, эндотермический пик отсутствует. На рис. 2 приведена эта зависимость для МО. Образец предварительно перевели в расплав при температуре на 10 К выше температуры, соответствующей появлению максимума на эндотерме, выдерживали в течение 10 мин и затем охлаждали. Как видно, после такой термообработки на термограмме образца эндотерма не появляется. В то же время по данным малоугловой рентгенографии, гетерогенность в образце сохраняется (рис. 1). Период макрорешетки практически не изменяется и составляет 9,4 нм.

В этой связи представлялось целесообразным провести исследование изменений, происходящих в исследуемых объектах, методом ИК-спектроскопии. Известно, что процессы микросегрегации блоков в уретановых полимерах можно эффективно оценить по наличию связанных и свободных NH - и карбонильных групп [8]. На рис. 3 представлены ИК-спектры пленок модельного макродиамина и линейного полимера, полученных из растворов в диоксане и ДМФА соответственно. Сушку пленок проводили при 353 К в течение 10 ч. На спектрах наблюдается характерная для замещенных мочевин полоса при 1640 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп, принадлежащим самоассоциированным мочевинным группировкам [9].

ИК-спектры соединений I и II, моделирующих жесткие блоки, в области полос поглощения Амид I и Амид II практически идентичны ИК-спектрам модельного олигомера и линейного полимера. Пленку олигомера, нанесенную на стекло из КВг, нагревали до 413 К, т. е. выше температуры перехода, расплав выдерживали в течение 10 мин и затем охлаждали до комнатной температуры в течение 1 ч. На ИК-спектре таким образом обработанного образца резко уменьшается интенсивность полосы 1640 см^{-1} . Наряду с этим появляется полоса 1730 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильных групп, не связанных водородными связями, т. е. происходит перераспределение водородных связей во вновь образующихся ассоциатах. При отжиге образца в течение 8 ч при 353 К его ИК-спектр не изменяется. Однако если термообработанный образец затем повторно растворить в диоксане и отлив из раствора пленку, то его ИК-спектр полностью восстанавливается с появлением интенсивной полосы 1640 см^{-1} .

Таким образом, резкому снижению количества самоассоциированных мочевинных групп соответствует исчезновение эндотермического перехода при сохранении в образце микрогетерогенности. По-видимому, диссоциация протяженных агрегатов самоассоциированных мочевинных группировок, связанных водородными связями, происходящая кооперативно и сопровождающая процесс расстекловывания аморфных доменов, является причиной появления эндотермического пика на термограмме олигомера. При получении пленки из растворителя облегчается процесс

образования длинных последовательностей самоассоциированных мочевинных группировок. Из расплава образуются менее упорядоченные диффузные домены с широким набором водородных связей между NH-группами и акцепторами протона в уретановых, мочевинных, простых эфирных группах.

При термообработке линейного полимера при 490 К, несколько превышающей максимум эндотермы, в ИК-спектре образца полоса 1640 см⁻¹ уменьшается по интенсивности, однако не столь резко, как в случае олигомера. При этом по мере увеличения времени выдержки понижение интенсивности полосы наблюдается лишь до определенного предела.

Представлялось целесообразным сопоставить значения теплоты перехода исследуемых соединений с имеющимися литературными данными. Согласно последним, энергия разрушения водородных связей самоассоциированных мочевинных групп для ряда N,N-дизамещенных мочевин составляет 14,7–33,6 кДж/моль [10]. При калориметрическом определении энталпии перехода для модельного олигомера и соединения, моделирующего его концевой жесткий блок, в расчете на 1 моль мочевинной группы получены значения соответственно 5,4 и 32,8 кДж/моль. Полученное значение для соединения I сопоставимо с приведенными выше. Тепловой эффект перехода для МО существенно ниже.

Таким образом, введение в цепь жестких блоков, различающихся по склонности к образованию доменов и по энергиям межмолекулярного взаимодействия, вносит существенные изменения в структуру и свойства блочного олигомера. Принцип создания сегментированных полиуретанов с жесткими сегментами различной природы, образующими домены различной структуры, до сих пор не был реализован и, по нашему мнению, позволяет существенно расширить класс полимеров этого типа, возможность регулирования их свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
2. Сосфенов Н. И., Фейгин Л. А., Бондаренко К. П., Горюнов Е. С., Манычкин А. М., Миленский А. В., Терещенко И. П., Атапков Н. К., Садников А. А. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 5. Л., 1969. С. 53.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
4. Прибылова Л. М., Альтер Ю. М., Морозов Ю. Л., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 144.
5. Морозов Ю. Л., Моисеенко В. М., Занегин В. Д., Альтер Ю. М., Прибылова Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 707.
6. Матюшов В. Ф., Дронов С. В., Ворона В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2509.
7. Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 111.
8. Пиментел Д., Мак-Келлан О. Водородная связь. М., 1964. 462 с.
9. Козлова Т. В., Козлов Н. А., Жарков В. В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45, № 8. С. 2110.
10. Козлова Т. В., Жарков В. В. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 225.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30.IX.1985

SEGMENTED OLIGOESTERURETHANE UREAS HAVING END AND INTRACHAIN URETHANE-UREA BLOCKS

Lipatov Yu. S., Matyushov V. F., Krolenko A. V., Tantsyura T. P.

Summary

Segmented oligoesterurethane ureas containing intrachain and end rigid blocks of various length and compounds simulating these blocks have been studied by X-ray analysis, DSC and IR-spectroscopy methods. The characteristic domain structure of amorphous oligomers is observed being formed as a result of microsegregation of flexible and rigid blocks. The devitrification of associates of various rigid blocks is accompanied by appearance of corresponding endothermal peaks on DSC curves. The model compounds are characterized by more intensive endotherms at higher temperature. The spectral analysis shows the relation of appearance of endotherms with the presence of self-associated by hydrogen bonds urea fragments. The reason of the endothermal character of transitions is assumed to be the cooperative proceeding of dissociation of extented aggregates of self-associated groups accompanying the devitrification of domains.