

УДК 541.64:678.664

**СЕГМЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНЫ
С N-ЦИАНЭТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИННЫМИ
ГРУППИРОВКАМИ**

Шевчук А. В., Матюшов В. Ф., Маслак Ю. В., Росовицкий В. Ф.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в полизэфируретанмочевинах на основе цианэтилированного этилендиамина, полиокситетраметиленгликоля, толуилендицианата независимо от длины жесткого блока наблюдается самоассоциация мочевинных групп. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии и динамической механической спектроскопии установлено, что микросегрегация блоков с образованием доменной структуры имеет место лишь в образцах с увеличенной длиной жесткого блока. Отмечено влияние длины жесткого блока на прочностные характеристики полимеров.

Разработка низкоплавких высокопрочных термопластичных полиуретановых эластомеров является актуальной задачей. В качестве таких полимеров представляют интерес полиуретанмочевины с N-алкилзамещенными мочевинными группировками.

В настоящей работе исследованы полиуретанмочевины на основе цианэтилированного этилендиамина (ЦЭД), полиокситетраметиленгликоля (ПОТГ) с $M=1000$ и 2,4-толуилендицианата. Синтез полимеров осуществляли фортополимерным методом. Величину жесткого блока m регулировали соотношением фортополимера, толуилендицианата и ЦЭД. Общую формулу конечного продукта схематически можно представить следующим образом:

$$[T - POTG - T - POTG - T(CED - T)_{m-1} CED]_n,$$

где T — толуилендицианат.

Фортополимер получали при мольном соотношении полизэфира к толуилендицианату 2:3. ЦЭД и полизэфируретанмочевины синтезировали по методике [1]. ИК-спектры полимеров снимали на приборе IRF-75. Динамические механические измерения проводили на приборе, описанном в работе [2]. Температурный диапазон измерений 93–353 К, частота вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц.

Термическое поведение полимеров изучали с помощью ТГА в режиме динамического прогревания со скоростью 4 град/мин на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдэй в интервале 293–873 К. Теплоемкость исследуемых полимеров определяли в интервале 173–393 К, при нормальном давлении на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М со скоростью сканирования 16 град/мин.

Свойства полизэфируретанмочевин определяются строением составляющих их блоков, их способностью к микросегрегации с образованием доменной структуры. Ранее [3] рентгенографическими исследованиями было показано, что полимер с $m=1$ является практически гомогенным, а в полимерах с $m=2$ и $m=3$ наблюдается микросегрегация гибких полизэфирных и жестких уретанмочевинных блоков.

Детальное выяснение характера образовавшейся структуры является существенно важным для понимания взаимосвязи свойств полимера с его строением. Известно, что степень микросегрегации гибких и жестких блоков в сегментированных полиуретанах можно оценить с помощью ИК-спектров по полосам, соответствующим связанным водородной связью и свободным карбонилам уретановых и мочевинных группировок [4, 5].

На спектрах образцов полимеров в конденсированном состоянии свободным уретановым карбонильным группам соответствует интенсивная

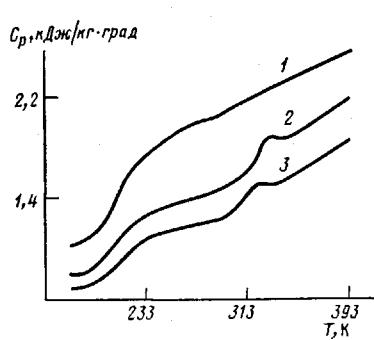


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости для полимеров с $m=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

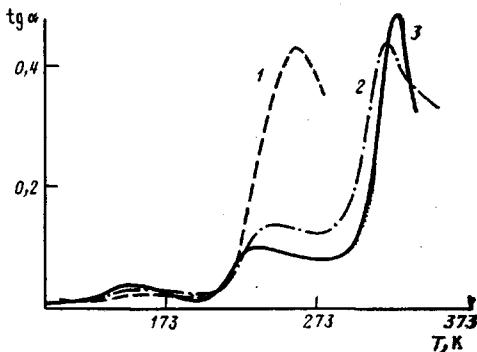


Рис. 2. Температурная зависимость механических потерь для полимеров с $m=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

полоса 1735 см^{-1} со слабо выраженным плечом около 1720 см^{-1} , соответствующим связанным карбонилам. Связанным мочевинным карбонильным группам соответствует полоса 1640 см^{-1} . Оценка участия этих группировок в образовании водородных связей может быть проведена путем сравнения со спектрами разбавленных растворов полимеров. С этой целью сняты ИК-спектры растворов образцов в диоксане. При растворении образца с $m=1$ интенсивность полосы свободных уретановых карбонильных групп при 1735 см^{-1} возрастает и исчезает плечо на этой полосе, соответствующее связанным группам. Полоса мочевинных карбонильных групп не изменяется по интенсивности, однако смещается до 1670 см^{-1} . На ИК-спектрах полимеров с $m=2$ и 3 наблюдается аналогичное изменение полосы уретановых карбонильных групп, однако полоса мочевинных карбонильных групп изменяется более существенно: наблюдается ее смещение до 1660 см^{-1} , уменьшается интенсивность и увеличивается ширина. Происходящее при растворении образцов перераспределение полос соответствующих свободным и связанным карбонилам мочевинных и уретановых групп, в отличие от данных рентгеноструктурного анализа, свидетельствует о наличии во всех исследуемых образцах полимеров ассоциации между жесткими блоками.

В этой связи целесообразно исследовать полимеры другими методами, которые дают дополнительную информацию о их структурных особенностях. Согласно данным ТГА, термоокислительная деструкция указанных полимеров протекает при температуре выше 493 К. На рис. 1 показана температурная зависимость теплоемкости исследуемых полимеров. Как видно, для образца с коротким жестким блоком ($m=1$) наблюдается хорошо выраженный переход, соответствующий расстекловыванию гибких блоков (193–223 К), и следующий за ним слабо выраженный переход, заканчивающийся при 260 К. Для образцов с $m=2$ и 3 характерен хорошо выраженный переход расстекловывания гибких блоков (193–223 К) и более высокотемпературный переход при 323 К (для образца с $m=2$) и при 333 К (для образца с $m=3$), соответствующий, по-видимому, расстекловыванию доменов, состоящих из жестких блоков.

Для получения большей ясности переходы в полимерах исследованы методом динамической механической спектроскопии. На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \alpha$, модулей упругости E' и модулей потерь E'' . Для всех образцов наблюдается пик (особенно хорошо выраженный на температурной зависимости модуля потерь на рис. 3) при 153 К, соответствующий проявлению подвижности четырех метиленовых групп полиэфирного блока. При более высокой температуре у образца с $m=1$ имеет место один переход при 260 К, а для образцов с $m=2$ и 3 – два перехода при 223 и 323 К (при $m=2$) и 223 и 333 К (при $m=3$). В случае последних образцов очевидно, что первый пик относится к фазе расстекловывания полиэфирных блоков, а второй к расстекловыванию доменов, состоящих из жестких блоков.

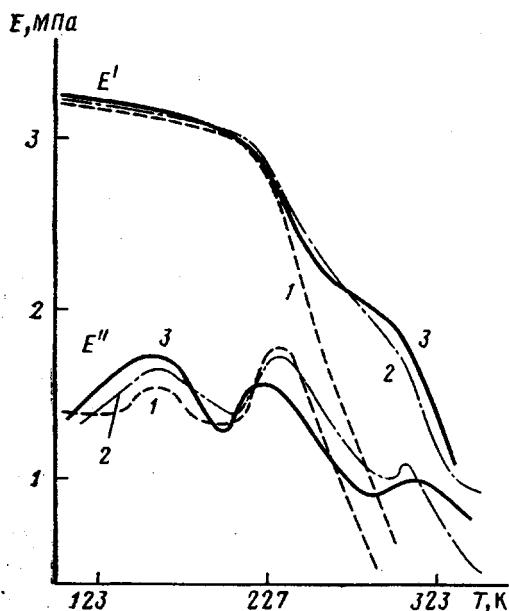


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость упругого модуля E' и модуля потерь E'' для полимеров с $m=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

Рис. 4. Температурная зависимость относительной интенсивности I полос 1640 ($1-3$) и 3323 см^{-1} ($4-6$) по отношению к полосе 2940 см^{-1} для полимеров с $m=3$ (1, 4), 2 (2, 5) и 1 (3, 6)

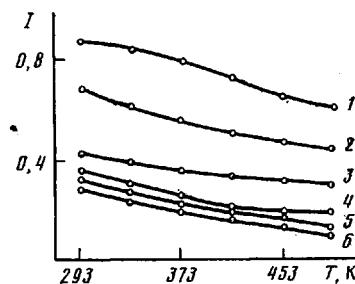


Рис. 4

Дополнительную информацию о процессах плавления и расстекловывания фазы жестких блоков дает исследование ИК-спектров в широкой области температур. С этой целью были сняты ИК-спектры полимеров в интервале температур от комнатной до 473 К. Рассчитана температурная зависимость относительной интенсивности полос, соответствующих связанным карбонилам мочевинных групп (1640 см^{-1}) и связанным группам NH (3323 см^{-1}) по отношению к полосе 2940 см^{-1} . Для всех образцов с ростом температуры (рис. 4) монотонно падает относительная интенсивность полос, т. е. в температурной области расстекловывания не наблюдается резкого изменения интенсивности полос и соответственно водородные связи не разрушаются.

Таким образом, детальное исследование полимеров различными методами позволяет сделать вывод о том, что в образцах с большими жесткими блоками ($m=2$ и 3) имеет место микросегрегация гибких и жестких блоков. В образце с коротким жестким блоком ($m=1$) наблюдается лишь слабо выраженная тенденция к микросегрегации.

Полимер, аналогичный образцу с $m=1$, без боковых цианэтильных групп, в котором в качестве удлиниителя использован этилендиамин [6], характеризуется хорошо выраженной микросегрегацией блоков и высокой температурой (453 К) расстекловывания доменов жестких блоков. Полимеры на основе этилендиамина, подобные образцам с $m=2$ и 3 , не плавятся до температуры деструкции, т. е. введение цианэтильных групп позволило получить полимеры с низкими температурами расстекловывания доменов жестких блоков. Соответственно и температура начала течения, определенная по термомеханическим кривым, для этих полимеров является достаточно низкой, что позволяет перерабатывать их как низкоплавкие термоэластопласти.

Величина жесткого блока

	$m=1$	$m=2$	$m=3$
Характеристическая вязкость, $\text{кг}/\text{м}^3$	0,75	0,75	0,74
Температура начала течения, К	283	340	373
Условная прочность при растяжении, МПа	12,0	76,0	74,0
Относительное удлинение при разрыве, %	1400	630	530
Остаточное удлинение при разрыве, %	4	0	20
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	0,81	6,1	10,4
Динамический модуль упругости, МПа	6,2	60,2	69,2
Твердость по Шору, усл. ед.	54	80	91

Введение боковых цианэтильных групп привело к улучшению растворимости полимеров. В отличие от своих аналогов без таких группировок, растворимых лишь в сильно полярных растворителях типа ДМФА, исследуемые полимеры хорошо растворимы в растворителях средней полярности (кетоны, хлорированные углеводороды, сложные эфиры).

Структурные особенности исследуемых полимеров проявляются в их физико-механических свойствах. При переходе от образца с $m=1$ к образцу с $m=2$ наблюдается резкое увеличение прочности, модуля упругости и снижение относительного удлинения при разрыве. Дальнейшее увеличение длины жесткого блока (переход к образцу с $m=3$) вызывает гораздо меньшее изменение указанных характеристик. При этом наблюдается рост остаточного удлинения при разрыве, что характерно для сегментированных полиуретанов с высокой концентрацией жестких блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1147730 СССР // Б. И. 1985. № 12. С. 95.
2. Розовицкий В. Ф., Шифрин В. В. // Физические методы исследования полимеров. Киев. 1981. С. 82.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Ворона В. В., Матюшов В. Ф., Шевчук А. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 3. С. 634.
4. Козлова Т. В., Козлов Н. А., Жарков В. В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 2110.
5. Козлова Т. В., Жарков В. В. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 225.
6. Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S. // Macromolecules. 1980. № 13. Р. 111.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7.VIII 1986

SEGMENTED POLYURETHANE-UREAS HAVING N-CYANOETHYL-SUBSTITUTED UREA FRAGMENTS

Shevchuk A. V., Matyushov V. F., Maslak Yu. V., Rosovitskii V. F.

Summary

Self-association of urea groups independent on the rigid block length in polyester-urethane-ureas obtained from cyanethylated ethylene diamine, polyoxetetramethylene glycol and toluylene diisocyanate has been shown by IR-spectroscopy method. Microsegregation of blocks with formation of the domain structure was observed only in samples with increased length of the rigid block with the aid of DSC and dynamic mechanical spectroscopy methods. The effect of the rigid block length on the strength characteristics of polymers was mentioned.