

УДК 541.64:542.954

**МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ  
ОЛИГОЭФИРУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДАКРИЛАТЫ  
И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

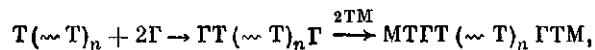
**Матюшов В. Ф., Синельников С. И., Демченко С. С.,  
Штомпель В. И.**

Синтезирован ряд олигоэфируретансемикарбазидакрилатов, в которых сильновзаимодействующие уретансемикарбазидные блоки и акрилатные группы расположены по концам цепи. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и рентгенографии в малых углах исследована структура олигомеров и полимеров на их основе в сравнении с близкими по химическому строению полимерами на основе олигоуретанакрилатов. Показано, что термодинамическая несогласованность блоков способствует образованию микрогетерогенной структуры в олигомерах. При полимеризации блочных олигомеров в конденсированном состоянии микрогетерогенная структура переносится в полимер. Полимеризация олигомеров в гомогенном состоянии приводит к получению микрогетерогенных полимеров с меньшей степенью микрофазового разделения блоков. Синтезируемые полимеры обладают значительно более высокими прочностными свойствами по сравнению с полимерными материалами на основе олигоуретанакрилатов.

Развитие химии реакционноспособных олигомеров в направлении синтеза блочных продуктов с микрогетерогенной структурой является эффективным путем создания новых практически ценных полимерных материалов.

В настоящей работе синтезированы и исследованы олигоэфируретансемикарбазидакрилаты (ОУСА), содержащие концевые акрилатные группы и сильновзаимодействующие уретансемикарбазидные блоки. Цель исследования — установление влияния микрогетерогенной структуры олигомеров на структуру и свойства полученных полимеров. Для сравнительной оценки синтезированы и исследованы полимеры на основе близких по строению гомогенных олигоуретанакрилатов (ОУА) [1].

ОУСА получали постадийным синтезом на основе полиокситетраметиленгликоля, с  $M=1000$ , 2,4-толуилendiциозианата (ТДИ), гидразина и монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ) по схеме



где  $\sim$  — полиокситетраметиленгликоль (ПТМГ); Т — ТДИ; Г — гидразин; М — МЭГ;  $n=2, 4, 5, 6$ .

Олигоуретанакрилаты общего строения М (Т  $\sim$ )<sub>n</sub>TM, где  $n=2, 4, 5, 6$ , синтезировали на основе тех же компонентов.

Очистку реагентов и синтез фортополимеров осуществляли по ранее описанной методике [2]. Реакцию фортополимера с гидразингидратом проводили в ДМФА при 293 К и 10-кратном избытке гидразина с целью исключения реакции удлинения цепи. К 10%-ному раствору гидразингидрата прибавляли 30%-ный раствор фортополимера в течение 30 мин. Реакционную смесь выдерживали 30 мин и образовавшийся олигоэфируретансемикарбазид (ОУС) выделяли, отгоняя в вакууме избыток гидразина и растворитель.

ОУСА получали реакцией ОУС с продуктом взаимодействия ТДИ с МЭГ (мольное соотношение 1:1) при 293 К. Реакцию проводили в диоксане, концентрация реагирующих компонентов 50%. Продукт взаимодействия ТДИ с МЭГ получали также в виде 50%-ного раствора в диоксане в присутствии 0,1% гидрохинона при 343 К. ОУА получали в виде 50%-ного раствора в диоксане взаимодействием фортополимеров с МЭГ при мольном соотношении 1:2 в присутствии 0,1% дигутилдилаурат олова и 0,1% гидрохинона. Молекулярную массу промежуточных и конечных продуктов опре-

## Параметры структуры олигомеров и полимеров

| Образец                                    | Степень полимеризации $n$ | Расчетные параметры блоков |                      |                        |                          |                           |                           | Экспериментальные параметры | Расчетные параметры |                                       |                                 |
|--|---------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
|  |                           | $\rho_3 \cdot 10^{-3}$     | $\rho \cdot 10^{-3}$ | $\rho_T \cdot 10^{-3}$ | $\rho_{ж} \cdot 10^{-3}$ | $\rho_{ег} \cdot 10^{-3}$ | $\rho_{еж} \cdot 10^{-3}$ |                             | $d, \text{ нм}$     | $\bar{\Delta}\rho^2, e^2/\text{нм}^6$ | $\Delta\rho^2, e^2/\text{нм}^6$ |
|  |                           | кг/м <sup>3</sup>          | кг/м <sup>3</sup>    | е/нм <sup>3</sup>      | е/нм <sup>3</sup>        | е/нм <sup>3</sup>         | е/нм <sup>3</sup>         |                             | —                   | —                                     | —                               |
| Олигомер ОУС                               | 2                         | 1,050                      | 1,040                | 1,001                  | 1,280                    | 0,333                     | 0,405                     | 12,6                        | 271                 | 612                                   | 0,14 0,44                       |
| Олигомер ОУСА                              | 2                         | 1,120                      | 1,078                | 1,001                  | 1,252                    | 0,333                     | 0,396                     | 12,3                        | 381                 | 812                                   | 0,28 0,47                       |
| Полимер ОУСА<br>(полученный<br>в растворе) | 2                         | 1,130                      | 1,085                | 1,001                  | 1,306                    | 0,333                     | 0,414                     | 8,4                         | 425                 | 1285                                  | 0,27 0,33                       |
| Полимер ОУСА                               | 2                         | 1,130                      | 1,085                | 1,001                  | 1,306                    | 0,333                     | 0,414                     | 11,0                        | 489                 | 1285                                  | 0,27 0,38                       |
|  | 4                         | 1,107                      | 1,058                | 1,013                  | 1,306                    | 0,336                     | 0,414                     | 12,6                        | 359                 | 775                                   | 0,15 0,46                       |
|  | 6                         | 1,095                      | 1,048                | 1,017                  | 1,306                    | 0,337                     | 0,414                     | —                           | 241                 | 554                                   | 0,11 0,44                       |
| Полимер ОУА                                | 2                         | 1,088                      | 1,057                | —                      | —                        | —                         | —                         | —                           | 207                 | —                                     | —                               |
|  | 6                         | 1,063                      | 1,042                | —                      | —                        | —                         | —                         | —                           | 82                  | —                                     | —                               |

деляли анализом на содержание изоцианатных, семикарбазидных и акрилатных групп. Расхождение с теоретическими значениями составляло не более 5 отн. %.

Превращение олигомерных акрилатов в спиртные полимеры осуществляли УФ-инициируемой полимеризацией в присутствии 0,3% бензоина. Полимеризацию олигомеров проводили в конденсированном состоянии и в 50%-ном растворе в диоксане. В первом случае предварительно получали пленки олигомеров на стеклянной подложке, затем их защищали от ингибирования кислородом воздуха лавсановой пленкой, во втором — полимеризацию осуществляли в плоской стеклянной кювете. Растворитель удаляли сушкой в вакууме. Гель-фракцию в образцах определяли экстрагированием в ДМФА.

Теплофизические исследования проводили на приборе ДСМ-2М при скорости нагревания 16 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе «Specord IR-75». Рентгеноструктурные исследования осуществляли на малоугловом рентгеновском дифрактометре КРМ-1 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром при щелевой коллимации первичного пучка. Обработку данных, расчет экспериментальных значений среднего квадрата флуктуации электронной плотности  $\bar{\Delta}\rho^2$ , периода макрорешетки  $d$  проводили по методике [3, 4]. В качестве жестких блоков в ОУС приятия концевая группировка ТДИ — гидразин, в ОУСА — ТДИ — гидразин — ТДИ — МЭГ. Плотности гибких  $\rho_g$  и жестких  $\rho_s$  блоков рассчитывали по групповым вкладам для аморфных полимеров и известному значению плотности ПТМГ [5]. Для сравнения с расчетными были определены плотности полимеров экспериментально  $\rho_s$  взвешиванием в изооктане. Как видно из таблицы, расчетные значения  $\rho$  довольно близки к  $\rho_s$ . Для проверки правильности расчета плотности блока ТДИ — гидразин — ТДИ синтезировали подобное соединение с концевыми метильными группами и определили его плотность взвешиванием в изооктане. После вычета мольного объема метильных групп плотность блока ТДИ — гидразин — ТДИ близко совпала с расчетной (расхождение на 0,7%). Из полученных данных рассчитали электронные плотности блоков  $\rho_{ег}$ ,  $\rho_{еж}$ . Средний квадрат флуктуации электронной плотности находили по формуле

$$\bar{\Delta}\rho_c^2 = \varphi_{ж}(1 - \varphi_{ж}) [\rho_{еж} - \rho_{ег}]^2,$$

где  $\varphi_{ж}$  — объемная доля жестких блоков. Степень сегрегации блоков рассчитывали по формуле, описанной в работе [3]

$$\alpha = \bar{\Delta}\rho^2 / \bar{\Delta}\rho_c^2$$

Микрогетерогенная структура сегментированных полиуретанов определяется термодинамической несовместимостью составляющих блоков, их размерами, концентрацией, способностью к кристаллизации [6, 7]. Исследуемые ОУСА состоят из гибких блоков, построенных из ПТМГ и ТДИ, и жестких — из ТДИ и гидразина. Это типичные для полиуретанов термодинамически несовместимые некристаллизующиеся блоки [8].

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости теплоемкости наиболее характерных из исследуемых олигомеров и полимеров. В случае низкомолекулярных олигомеров ( $n=2, 4$ ) и полимеров на их основе (кривые 1–4) наблюдаются ярко выраженные эндотермические температурные переходы в области 345, 404, 395 и 370 К. Очевидно, эти переходы относятся к расстекловыванию микрофазы жестких блоков. При сравнении температурных зависимостей теплоемкости олигомеров ОУС и ОУСА

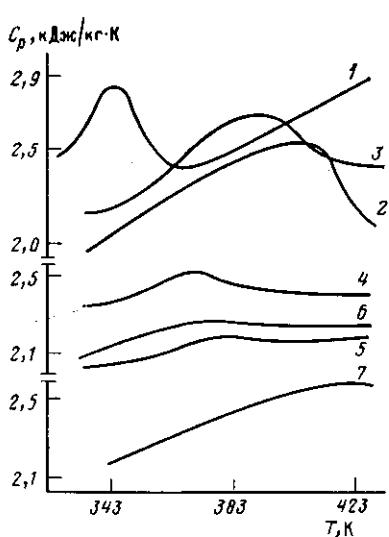


Рис. 1

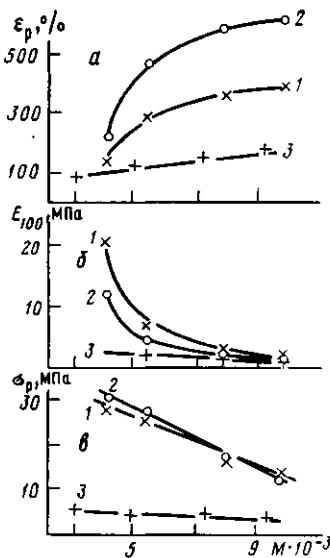


Рис. 3

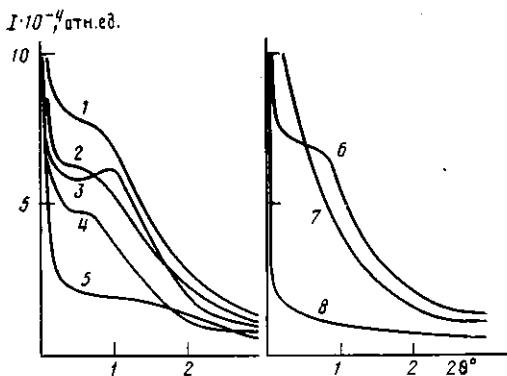


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости: 1 – олигомер ОУС; 2 – олигомер ОУСА,  $n=2$ ; 3 – полимер ОУСА,  $n=2$ ; 4 – полимер ОУСА,  $n=4$ ; 5 – полимер ОУСА,  $n=5$ ; 6 – полимер ОУСА,  $n=6$ ; 7 – полимер ОУА,  $n=2$

Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния: 1 – полимер ОУСА; 2 – олигомер ОУСА; 3 – полимер ОУСА, полученный в растворе; 4 – олигомер ОУС; 5 – полимер ОУА; 6 – полимер ОУСА; 7 – полимер ОУСА, 8 – полимер ОУА.  $n=2$  (1–5), 4 (6) и 6 (7, 8)

Рис. 3. Зависимость предела прочности при растяжении  $\sigma_p$  (а), модуля 100%-ного растяжения  $E_{100}$  (б) и удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  (в) полимеров от молекулярной массы исходного олигомера. 1 – ОУСА; 2 – ОУСА, полученные полимеризацией в растворе; 3 – ОУА

(кривые 1, 2) видно, что увеличение длины жесткого блока приводит к сдвигу эндотермического перехода в сторону высоких температур. С увеличением длины гибкого блока ( $n=4$ ) переход становится менее выраженным (кривая 4), смещается в сторону низких температур и далее практически исчезает ( $n=5, n=6$ , кривые 5, 6). Полученные закономерности характерны для сегментированных микрогетерогенных полиуретанов.

Ассоциаты жестких блоков выполняют роль узлов физической связки. Их устойчивость определяет агрегатное состояние олигомеров. Олигомеры с  $n=2, 4$  – твердые вещества, с  $n=5, 6$  – полутвердые продукты.

В полимерах, полученных полимеризацией ОУСА в растворе, а также для ОУА и полимеров на их основе, характерных переходов в рассматриваемой области температур не обнаружено (кривая 7). Причины

этих изменений будут рассмотрены далее при обсуждении результатов рентгеноструктурного анализа.

Микросегрегация уретансемикарбазидных блоков и образование из них устойчивых ассоциатов находит свое отражение на ИК-спектрах. В ОУА и полимерах на их основе наблюдается одна интенсивная полоса карбонила уретановой группы  $1735 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии в достаточно большой концентрации самоассоциатов уретановых групп [9]. В образце ОУС с  $n=2$  наблюдается полоса  $1665 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая карбонилам самоассоциированных семикарбазидных групп, и появляется полоса  $1720 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая карбонилам самоассоциированных уретановых групп. Очевидно, что эти группы принадлежат к концевому жесткому блоку. Для ИК-спектра ОУСА с  $n=2$  характерны те же полосы, что и для ОУС с  $n=2$ , полоса  $1665 \text{ см}^{-1}$  имеет меньшую интенсивность. С увеличением  $n$  интенсивность полос  $1720 \text{ см}^{-1}$  и  $1665 \text{ см}^{-1}$  убывает. На ИК-спектрах полимеров наблюдаются аналогичные полосы, что отражает тот факт, что структура олигомера при полимеризации существенно не изменяется.

На рис. 2 приведены малоугловые рентгенограммы наиболее характерных образцов, а в таблице — расчетные и экспериментальные данные параметров структуры.

Кривые малоуглового рассеяния свидетельствуют о микрогетерогенности образцов. Интенсивность и характер рассеяния, параметры структуры зависят от химического строения и метода получения полимеров.

ОУА практически не рассеивают рентгеновское излучение в малых углах из-за отсутствия стабильных ассоциатов между уретановыми группировками. Полимеры на их основе дают слабое рассеяние, интенсивность которого возрастает с уменьшением молекулярной массы олигомера. Микрогетерогенность в полимерах ОУА может быть результатом концентрирования в отдельные микрообласти концевых группировок, обладающих повышенной по отношению к полизэфирной цепи электронной плотностью. Концентрирование этих группировок происходит при полимеризации по акрилатным группам. Может иметь место также дальнейшая микросегрегация фрагментов акрилатной цепи в полизэфирной матрице вследствие их термодинамической несовместимости.

Рентгенограммы низкомолекулярных олигоэфиуретансемикарбазидов ОУС и полимеров на их основе характерны для сегментированных полипропиленов с хорошо выраженной доменной структурой. Наличие максимумов на кривых свидетельствует о периодичности в расположении ассоциатов жестких блоков. Периодичность гетерогенной структуры, однако, исчезает у полимера на основе высокомолекулярного олигомера. Интенсивность рассеяния возрастает при переходе от ОУС к ОУСА, вследствие роста длины концевого жесткого блока. Степень микросегрегации и период макрорешетки изменяются незначительно.

Полимеризация олигомера в конденсированном состоянии приводит к возрастанию интенсивности рассеяния и некоторому уменьшению периода макрорешетки и степени микросегрегации. Причинами таких изменений могут являться, с одной стороны, уплотнение ассоциатов жестких блоков, с другой — их частичное дробление. Увеличение молекулярной массы олигомера снижает интенсивность рассеяния и несколько повышает степень микросегрегации.

Полимер, полученный полимеризацией в растворе, дает менее интенсивное рассеяние и характеризуется более низкой степенью микросегрегации. Таким образом, при полимеризации структурно-гетерогенных образцов ( $n=2, n=4$ ) происходит в значительной мере сохранение структуры, сформированной в олигомере. Полимеризация практически гомогенного образца ОУСА с  $n=6$  способствует также образованию структурно-гетерогенного полимера, т. е. процесс образования гетерогенной структуры в результате полимеризации, который для ОУА выражен лишь в слабой мере, в случае блочного олигомера представлен в явном виде. Характер структурных образований существенно различен в зависимости от того, сформировались ли ассоциаты жестких блоков в олиго-

мере или произошло концентрирование жестких блоков за счет полимеризации. В первом случае образуются хорошо сформированные ассоциаты семикарбазидных группировок, при диссоциации которых на кривых ДСК имеет место эндотермический переход (рис. 1). Однако подобные ассоциаты не образуются во втором случае, что подтверждается отсутствием подобного перехода при полимеризации ОУСА с  $n=2$  в растворителе.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые предположения о характере структурных образований в исследуемых объектах. Период макрорешетки мало зависит от длины гибкого и жесткого блоков и составляет для олигомеров ОУС и ОУСА с  $n=2, 4$  и полимеров на их основе 11,0–12,6 нм. Длина жесткого блока, рассчитанная для предельно вытянутой конформации, в ОУС составляет 1,07 нм, в ОУСА – 3,03 нм. Расстояние между концами цепи ПТМГ с  $M=2000$  и 4000 составляет 3,86 и 5,49 нм соответственно [5]. Известно, что расстояние между концами гибкого блока при микросегрегации жестких блоков в матрице гибких для сегментированных полиуретанов, увеличивается на ~50%. Таким образом, период макрорешетки превышает возможную длину цепи олигомера. Это различие можно объяснить тем, что периодически расположенные области с повышенной электронной плотностью включают наряду с жесткими блоками существенную долю гибких. Смешение блоков подтверждается также относительно низкими значениями степени микросегрегации.

Структурирование блочных олигомеров отражается на процессе их полимеризации. Полимеризация ОУА в конденсированном состоянии и ОУСА в растворе приводит к образованию трехмерных полимеров с высокой гель-фракцией 97–98%. При полимеризации структурированных олигомеров гель-фракция полимеров составляет лишь 83–87%, т. е. некоторая часть концевых акрилатных групп не вступает в реакцию вследствие ограничения их подвижности.

Интересным является сравнение макропрочности исследуемых полимеров. На рис. 3 приведены их деформационные свойства при растяжении. В первую очередь следует отметить резкое возрастание прочности полимеров при введении уретансемикарбазидных группировок даже при малой их концентрации. Деформационные свойства полимеров связаны с их структурными характеристиками. Образцы с большей концентрацией жестких блоков имеют более высокие значения модуля и соответственно большую величину  $\Delta r^2$ . Полимеризация в растворителе приводит к образованию более мягких полимеров с более высоким удлинением, меньшими значениями параметра  $\Delta r^2$  и степени микросегрегации блоков. Однако различие в свойствах полимеров может определяться не только сеткой лабильных физических связей, но и менее напряженной химической сеткой, образующейся при полимеризации блочных олигомеров, на что указывает пониженное содержание гель-фракций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Магдинец В. В. // Успехи химии полиуретанов. Киев, 1972. С. 67.
2. Матюшов В. Ф., Дронов С. В., Ворона В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2509.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Г. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 296.
4. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
5. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 414.
6. Wilkes C., Jusek C. // J. Macromolec. Sci. B. 1973. V. 7. № 1. P. 157.
7. Bonart R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. B. 58/59. S. 259.
8. Paik C. S., Sung C. B., Hu C. B., Wu C. S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 111.
9. Жарков В. В., Козлова Т. В., Конусов А. И. // Пласт. массы. 1981. № 12. С. 157.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
9.IX.1987

**MICROHETEROGENEOUS OLIGOESTERURETHANE SEMICARBAZIDE  
ACRYLATES AND POLYMERS ON THEIR BASIS**

**Matyushov V. F., Sinel'nikov S. I., Demchenko S. S.,  
Shtompel' V. I.**

**S u m m a r y**

Some oligoesterurethane semicarbazide acrylates having the intensively interacting urethane semicarbazide blocks and acrylate groups on the ends of a chain have been synthesized. The structure of oligomers and polymers on their basis has been studied by DSC, IR-spectroscopy and small-angle X-ray analysis methods and compared with that of polymers on the basis of alike oligourethane acrylates. Thermodynamic incompatibility of blocks is shown to result in formation of the microheterogeneous structure in oligomers. After polymerization of block oligomers in the condensed state the microheterogeneous structure is transferred into a polymer. Polymerization of oligomers in the homogeneous state results in formation of microheterogeneous polymers having the lower degree of the microphase separation of blocks. Synthesized polymers have the improved strength properties comparing with those on the basis of oligourethane acrylates.