

УДК 541.64:539.3

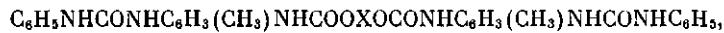
**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ
N,N'-ДИАРИЛМОЧЕВИН**

**Кроленко А. В., Матюшов В. Ф., Хмеленко Г. И.,
Липатов Ю. С.**

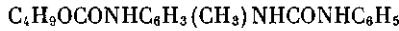
Исследована структура и свойства блочных олигоэфиуретанмочевин типа АБА, состоящих из гибких олигоэфирных или олигодиеновых блоков Б и жестких уретанмочевинных блоков А. Исследуемые олигомеры аморфны и микрогетерогенны. На степень микрофазового разделения жестких и гибких блоков существенное влияние оказывает природа исходного олигомерного диола. Обнаружены два высокотемпературных перехода, первый из которых отнесен к расстекловыванию жестких уретанмочевинных блоков. Высказано предположение о сохранении гетерофазной структуры в жидким состоянии, а область второго перехода является критической для существования гетерофазных структур в жидких олигомерах.

Олигоуретанмочевины (**ОУМ**) являются промежуточными продуктами синтеза практически ценных ПУ-материалов. Выявление закономерностей взаимосвязи строения олигомеров с их структурой и физико-химическими свойствами позволяет выявить специфические особенности процесса синтеза полимеров.

В настоящей работе исследованы ОУМ типа АБА, состоящие из гибкого олигоэфирного или олигодиенового блока Б и жестких уретанмочевинных блоков А следующего строения:



где Х – олигоэфирный либо олигодиеновый гибкий блок соответственно для ОУМ на основе полиоксипропиленгликоля (ППГ) с $M=400$ (1), 600 (2), 1000 (3), 2000 (4); полиокситетрамиленгликоля (ПТМГ) с $M=1000$ (5); полидизтиленгликольдицианата (ПДА) с $M=800$ (6); полибутиадиенгликоля (ПБГ) с $M=2000$ (7). Для исследования свойств жесткого блока А синтезировали модельное соединение строения



ОУМ синтезировали добавлением к 70%-ному раствору анилина в ДМФА стехиометрического количества раствора макродизицианата на основе 2,4-толуилидендицианата (ТДИ) той же концентрации в том же растворителе. Полноту превращения изоцианатных групп определяли с помощью метода ИК-спектроскопии. Из растворов олигомеров отливали пленки, которые сушили при 353 К до постоянного веса.

Модельное соединение получали по следующей методике. Проводили реакцию 1 моля первичного бутилового спирта с 1 молем ТДИ при 353 К. Продукт реакции растворяли в диоксане (60%-ной концентрации) и добавляли к эквивалентному количеству анилина. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали тексаном и сушили до постоянного веса. Реагенты и растворители очищали по известным методикам для синтеза ПУ.

Рентгеноструктурные исследования образцов в малых углах проводили на малоугловом рентгеновском дифрактометре КРМ-1. Использовали излучение $\text{CuK}\alpha$, которое монохроматизировали Ni-фильтром. Методику обработки данных проводили согласно работе [1].

Температурную зависимость теплоемкости определяли на микрокалориметре ДСМ-2 при скорости нагревания 1,5–2 град/мин.

Термомеханические исследования проводили на термомеханической установке УИП-70 конструкции ЦКБ УП АН СССР, описанной в работе [2], при постоянной нагрузке 0,05 и 0,2 МПа, скорости повышения температуры 2,5 и охлаждения – 5 град/мин в диапазоне 173–423 К.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы олигомеров исследовали в виде пленок, нанесенных на стекла из КВг. При исследовании

Температуры стеклования олигогликолов и гибких блоков в ОУМ

Образец, №	Олиго-гликоль	ММ	$T_{c\text{ н}}$, К	$T_{c\text{ к}}$, К	T_c , К	$T_{c\text{ср}}$, К	$T_{c\text{ н}}$, К	$T_{c\text{ к}}$, К	T_c , К	$T_{c\text{ср}}$, К
			олигогликоли			ОУМ				
1	ППГ	400	202	206	4	204	269	305	36	287
2	ППГ	600	202	208	6	205	263	293	30	278
3	ППГ	1000	202	208	6	205	243	283	40	263
4	ППГ	2000	203	211	8	207	213	248	35	228,5
5	ПТМГ	1000	—	—	7	186	199	243	44	221
6	ПДА	800	203	217	14	210	235	285	50	260
7	ПБГ	2000	193	211	18	202	183	206	23	194,5

Примечание. $T_{c\text{ н}}$ — температура начала процесса стеклования; $T_{c\text{ к}}$ — температура завершения процесса стеклования, $T_{c\text{ср}}$ — средняя температура процесса стеклования, T_c — температурный интервал процесса стеклования.

ИК-спектров образцов при повышенных температурах нагревание осуществляли со скоростью 1,5 град/мин с выдержкой при температуре изменения в течение 0,5 ч.

Реологические исследования расплавов олигомеров проводили на реовискозиметре «Реотест-2» с использованием приставки конус — плита в диапазонах скоростей сдвига 5,5–4860 с^{-1} и температур 300–453 К.

Известно, что аналогично блочным полимерам [3] олигомеры, состоящие из термодинамически несовместимых блоков, микрогетерогенны [4]. Введение в цепь олигомеров уретановых и мочевинных групп, склонных к сильному межмолекулярному взаимодействию, приводит к агрегации жестких блоков и формированию доменной структуры. Такая структура, в которой домены выполняют роль узлов физической сшивки, и определяет весь комплекс свойств этих олигомерных продуктов [5].

Рассматриваемые в настоящей работе ОУМ в зависимости от природы и длины олигоэфирного блока являются либо вязкими жидкостями (образцы 3, 4), либо твердыми нелипкими продуктами (образцы 1, 2, 5, 6, 7). Рентгеноструктурный анализ в больших углах показывает отсутствие кристаллической фазы для всех ОУМ и модельного соединения, что согласуется с известными литературными данными для полиуретанмочевин на основе ТДИ [6].

На зависимости их теплоемкости от температуры появляется ряд переходов (рис. 1), свидетельствующих о структурной неоднородности олигомеров. Очевидно, низкотемпературный переход соответствует расстекловыванию фазы гибких блоков. По сравнению с температурами стеклования исходных полиэфиров (таблица) наблюдаемые переходы смещены в область более высоких температур [7]. В ряду образцов на основе ППГ с увеличением ММ полиэфира разница в температурах стеклования исходных полиэфиров и ОУМ уменьшается. В отличие от полиэфиров введение уретанмочевинного блока в олигодиен не приводит к смещению средней температуры его стеклования. Интервал стеклования во всех образцах ОУМ расширяется.

В положительной области температур для большинства исследуемых олигомеров наблюдается появление двух слабо выраженных переходов в областях 320–355 и 415–435 К. На термограмме соединения, моделирующего концевой уретанмочевинный блок, проявляются четко выраженные переходы при 373 и 448 К. По данным исследования термомеханических свойств олигомеров 1, 2, 5, 6, 7, переход ввязкотекучее состояние наблюдается в области температур 320–355 К. Таким образом, первый переход в ОУМ можно отнести к расстекловыванию концевых уретанмочевинных блоков. О природе второго перехода будет упомянуто ниже. Раамягчение модельного соединения имеет место при температуре его второго перехода и соответствует его расстекловыванию. Отнесение более слабого первого температурного перехода затруднительно.

Рентгеноструктурный анализ в малых углах подтверждает микрогетерогенную структуру исследуемых олигомеров. Характер малоуглового

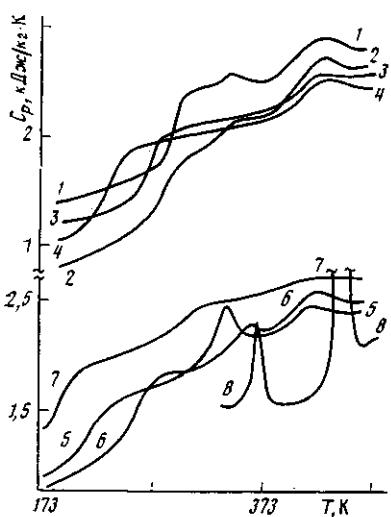


Рис. 1

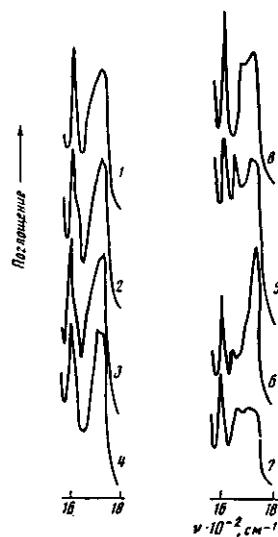


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости исследованных образцов. Цифры у кривых относятся к нумерации образцов. Кривая 8 относится к модельному соединению

Рис. 2. ИК-спектры олигомерных N,N' -диарилмочевин (1–7) и модельного соединения (8) в области Амид I при 298 К

рассеяния определяется природой исходного олигомерного диола. Для олигомеров на основе ППГ, как и для МС, имеет место лишь диффузное рассеяние. Для ОУМ 5–7 на основе ПТМГ, ПДА и ПБГ на кривых рассеяния наблюдаются максимумы. По положению максимумов были определены периоды макрорешетки d : $d_5=9,8$, $d_6=8,0$ и $d_7=8,0$ нм. Степень сегрегации α блоков, рассчитанная по мотодике [1], имеет следующие значения: $\alpha_2=0,075$, $\alpha_4=0,084$, $\alpha_5=0,340$, $\alpha_6=0,545$ и $\alpha_7=0,420$. Полученные результаты свидетельствуют о высокой степени совмещения блоков в образцах на основе ППГ, что подтверждает данные калориметрии. Однако значительно более высокая степень микросегрегации жестких блоков в матрице ПТМГ и ПДА, по данным малоуглового рассеяния, не соответствует большой величине сдвига температур стеклования. Подобное соответствие имеет место лишь для олигодиенового образца. В сегментированных ПУ на основе олигодиенов также наиболее высокая степень разделения блоков на фазы. В то же время в матрице сложных полизэфиров микросегрегация жестких блоков протекает в значительно меньшей степени, чем в матрице простых полизэфиров [8, 9]. Для исследуемых олигомеров эта закономерность не наблюдается.

Более детальное исследование структуры можно провести с использованием метода ИК-спектроскопии. Структурно-чувствительными являются полосы карбонилов уретанмочевинных группировок и полосы валентных колебаний в NH-группе [10]. При ассоциации концевых уретанмочевинных блоков полосы, отвечающие связанным H-связью карбонилам мочевинной группы $(CO)M_1$, лежат в области поглощения 1630 – 1650 cm^{-1} , карбонилам уретановой $(CO)U_1$ – 1695 – 1720 cm^{-1} . Полосы, характеризующие несвязанные H-связью карбонилы уретановой группы $(CO)U_2$, находятся в области 1725 – 1740 cm^{-1} , мочевинной – 1690 – 1720 cm^{-1} .

Для олигомеров на основе ППГ (рис. 2) с увеличением ММ наблюдается перераспределение интенсивностей полос в направлении увеличения концентрации карбонилов, свободных от H-связи. Полосы, соответствующие $v(CO)M_1$, проявляются в виде наплыва на полосе $(CO)U_1$. Для модельных соединений в ИК-спектре присутствует идентичная полоса $(CO)M_1$ и полосы $(CO)U_1$ высокой интенсивности и $(CO)U_2$ в виде наплыва. Подобное расположение полос свидетельствует о низкой степени ассоциации уретанмочевинных группировок [10].

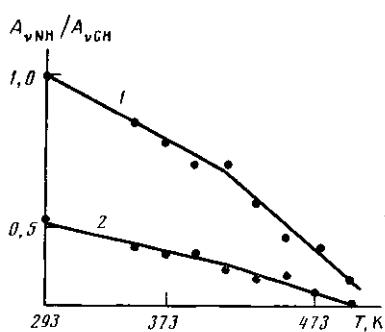


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость поглощения в максимуме полосы NH связанный для образцов 2 (1) и 4 (2)

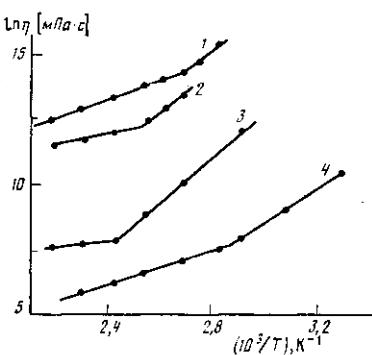


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость вязкости, полученной экстраполяцией к нулевой скорости сдвига, для образцов ОУМ 7 (1), 6 (2), 2 (3) и 4 (4)

В отличие от рассмотренных на ИК-спектрах олигомеров на основе ПТМГ, ПДА, ПБГ наблюдается появление полосы 1640 см^{-1} , которая отвечает мочевинным группам с высокой степенью ассоциации. Результаты спектральных исследований подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. Микросегрегация жестких блоков в матрице ППГ наименее завершена.

Согласно литературным данным [11–13], отсутствует однозначная взаимосвязь между характером изменения Н-связей при температурном сканировании и морфологическими переходами. Исследование температурной зависимости ИК-спектров (рис. 3, образцы 2, 4) позволяет выявить некоторые закономерности в термической устойчивости Н-связей в ОУМ в области температур, при которых проявляются высокотемпературные переходы на кривых ДСК. Относительное количество Н-связей в образцах оценивали по интенсивности полосы валентных колебаний NH-групп, связанных Н-связью. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу валентных колебаний CH-групп [14].

Как видно из рис. 3, для исследуемых ОУМ в области расстекловывания жестких блоков наблюдается монотонное уменьшение концентрации водородных связей. В области температур, соответствующих началу появления вторых переходов, наблюдается перегиб на температурной зависимости поглощения в максимуме полосы NH-групп, связанной Н-связью. На ИК-спектрах образцов с $390\text{--}410 \text{ K}$ наблюдается понижение интенсивности полос $(\text{CO})_M$, $(\text{CO})_U$, связанных NH-групп и их смещение в высокочастотную область. Поскольку образцы в этой области температур находятся в вязкотекучем состоянии, можно заключить, что расстекловывание жестких блоков при более низких температурах не сопровождается полным исчезновением гетерофазной структуры. Критической областью их существования, по-видимому, можно считать область температур, при которых наблюдается проявление аномалий в температурном изменении характера Н-связей.

Можно было ожидать, что рассматриваемые переходы должны отразиться на изменении реологических свойств олигомеров. Было установлено, что в исследуемой области температур и скоростей сдвига ОУМ на основе ППГ (образцы 2, 4) являются ньютоновскими жидкостями. В то же время расплавы олигомеров 6 и 7 на основе ПДА и ПБГ характеризуются монотонным снижением вязкости при повышении скорости сдвига. По-видимому, такое различие в реологическом поведении рассматриваемых ОУМ объясняется разной степенью микрофазного разделения блоков, которая у последних двух образцов выше. Результаты исследования характера изменения вязкости ОУМ от температуры представлены на рис. 4. Для всех образцов наблюдается аномальное изменение вяз-

кости расплавов в области температур вблизи вторых высокотемпературных переходов.

На основании приведенного графика были определены энергии активации E вязкого течения. Выше точки перегиба прямых E для образца 2 составляет 77; 4–51; 6–68,4; 7–73,4 кДж/моль, ниже точек пересечения – 8,9; 30,4; 18,4 и 29,6 кДж/моль соответственно. Изменение энергии активации вязкого течения при этих переходах свидетельствует о структурных изменениях в олигомерах в жидком состоянии. Возможно, что в этой области происходит совмещение гибких и жестких блоков ОУМ. Полученные данные соответствуют результатам ИК-спектроскопических исследований, из которых следует, что в той же области температур существенно снижается степень ассоциации жестких блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
2. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. 234 с.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
4. Липатов Ю. С., Матюшов В. Ф., Кроленко А. В., Танцюра Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 850.
5. Липатов Ю. С., Матюшов В. Ф., Кроленко А. В., Демченко С. С. // Пласт. массы. 1985. № 6. С. 19.
6. Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 111.
7. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
8. Clouch S. B., Schneider N. S. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 4. P. 553.
9. Clouch S. B., Schneider N. S. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 4. P. 641.
10. Жарков В. В., Конусов Л. И., Козлова Т. В. // Пласт. массы. 1981. № 12. С. 41.
11. Seymour R. W., Cooper S. L. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 1. P. 48.
12. Seymour R. W., Cooper S. L. // J. Polymer Sci. 1971. V. 9. № 9. P. 689.
13. Wets R. W., Cooper S. L. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed. 1977. № 9. P. 127.
14. Cain A. R. // Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. P. 576.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.XII.1987

STRUCTURE AND PROPERTIES OF OLIGOMER N,N'-DIARYLUREAS

Krolenko A. V., Matyushov V. F., Khmelenko G. I., Lipatov Yu. S.

Summary

Structure and properties of block oligoesterurethane ureas of ABA type consisting of flexible oligoester and oligodiene B blocks and rigid urethane urea A blocks have been studied. These oligomers are amorphous and microheterogeneous. The degree of microphase separation of rigid and flexible blocks depends essentially on the nature of initial oligomer diol. Two high-temperature transitions have been discovered, the first one is related with devitrification of rigid urethane urea blocks. Retaining of the heterophase structure in the liquid state is assumed with the region of the second transition being critical for existence of heterophase structures in liquid oligomers.