

УДК 541(64+24) : 547.461

**В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, Л. А. Косенко, Д. Ф. Яковенко,
В. И. Штомпель**

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СЛОЖНЫХ
ОЛИГОЭФИРОВ НАСЫЩЕННЫХ α , ω -ДИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и сканирующей калориметрии исследованы сегментированные полиэфируретаны на основе олиготетраметиленгликоля, сложных соолигоэфиров, полученных синтезом низкомолекулярных гликолов со смесями α , ω -дикарбоновых кислот и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Показано, что изменением природы и ММ сложных соолигоэфиров можно направление увеличивать жесткость или пластифицировать структуру полимерного материала. Обсуждается процесс структурообразования с учетом неоднородности олигоефирных составляющих и фазового состава сегментированных полиэфируретанов.

Ранее [1] были исследованы свойства ряда сложных соолигоэфиров, полученных взаимодействием низкомолекулярных гликолов (этилен-, диэтиленгликоль и 1,4-бутандиол) со смесями α , ω -дикарбоновых кислот [2]. Исследования показали, что сложное строение цепи, природа низкомолекулярного фрагмента и ММ – основные факторы, определяющие свойства соолигоэфира. Полученные соолигоэфиры могут быть использованы в качестве исходного сырья для синтеза ПУ.

К моменту нашего исследования уже была сделана попытка использования подобных соолигоэфиров для синтеза сегментированных ПУ [3]. Изучение физико-механических свойств ПУ показало, что изменением природы и ММ гибкого блока можно на порядок изменять предельные значения напряжения и относительного удлинения полимеров.

В этой связи представлялось целесообразным исследовать свойства ПУ, структурообразование которых определялось бы структурными особенностями и ММ соолигоэфиров.

Для решения этой задачи был проведен синтез ПУ, гибким блоком которых был олигоокситетраметиленгликоль (ОТМГ) с $M=1050$, а в качестве жесткого блока использовали 4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ) и исследованные в работе [1] сложные соолигоэфиры (табл. 1). Сложные соолигоэфиры получали из низкомолекулярных гликолов (этанол, диэтанол- и 1,4-бутилгликоля) и смесей α , ω -дикарбоновых кислот – продуктов окисления керогена сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха¹ [2]. Смесь дикарбоновых кислот имела следующий состав, %: янтарная кислота – 2,5; глутаровая – 3; адипиновая – 55,9; пимелиновая – 16,8; субериновая – 17,5; азелайновая – 1,5 и себациновая – 2,5. Синтез ПУ проводили по предполимерному способу. На первом этапе получали макродиизоцианат на основе ДФМДИ и ОТМГ при 353–363 К. На второй стадии к макродиизоцианату добавляли остаток ДФМДИ и стехиометрическое количество соолигоэфира. Процесс осуществляли в течение 1,5 ч при 363 К, и после исчерпания свободных NCO-групп (полоса колебаний в ИК-спектре 2270 cm^{-1}) синтез считали завершенным. Соотношение компонентов во всем ряду сохранялось постоянным 1:2:1. Для исследования, как это следует из данных табл. 1, использовали полиэфируретаны с близкими значениями приведенной логарифмической вязкости. Все ПУ хорошо растворялись в ДМФА и ТГФ.

¹ Синтез соолигоэфиров осуществлен С. В. Кивиряхк.

Таблица 1

**Состав и некоторые характеристики исходных соолигоэфиров
и сополизифируретанов (СПЭУ) на их основе**

Соолиго- эфир	Исходный гликоль	ММ соолиго- эфира	Кислот- ное число	Весовая до- ля уретано- вых групп жесткого блока	$\lg \eta_{\text{пр}}$	Сополизифир- уретан
СОЭГ-1	Этиленгликоль	490	4,7	11,90	0,69	СПЭУЭ-1
СОЭГ-2	»	1100	2,4	7,36	0,67	СПЭУЭ-2
СОЭГ-3	»	3750	0,7	2,80	0,71	СПЭУЭ-3
СОЭГ-4	»	4600	0,4	2,31	0,76	СПЭУЭ-4
СОДЭГ-1	Диэтиленгликоль	430	5,8	12,80	0,73	СПЭУД-1
СОДЭГ-2	»	600	4,5	10,78	0,71	СПЭУД-2
СОДЭГ-3	»	850	3,5	8,71	0,68	СПЭУД-3
СОДЭГ-4	»	1880	1,8	4,95	0,75	СПЭУД-4
СОДЭГ-5	»	3240	1,24	3,15	0,70	СПЭУД-5
СОДЭГ-6	»	5150	0,68	2,09	0,65	СПЭУД-6
СОБГ-1	1,4-Бутандиол	460	5,40	12,24	0,68	СПЭУБ-1
СОБГ-2	»	640	3,80	10,30	0,75	СПЭУБ-2
СОБГ-3	»	900	2,30	8,71	0,63	СПЭУБ-3
СОБГ-4	»	1500	1,00	5,90	0,77	СПЭУБ-4
СОБГ-5	»	3500	0,32	2,95	0,69	СПЭУБ-5

ПУ исследовали методом сканирующей калориметрии на микрокалориметре, конструкция которого описана в работе [4]. Рентгенографические исследования проводили на малоугловом дифрактометре КРМ-1 в CuK_{α} -излучении, отфильтрованном Ni-фильтром. Кривые дифракции нормировали на величину рассеивающего объема полимера и поглощение образцом рентгеновских лучей. Большие периоды T оценивали по уравнению Вульфа – Брэгга применимо к малым углам.

Исходя из строения макроцепи ПУ, в которой олигоэфиры различной природы и ММ соединены мостиком с диизоцианатом, можно полагать, что основную роль в формировании структуры и свойств СПЭУ будут играть природа, степень сродства и ММ олигоэфиров, а роль диизоцианатного звена будет второстепенной. Обусловлено это тем, что максимальная доля уретановых групп в данном ряду СПЭУ составляет 12,6%, тогда как обычно в сегментированных ПУ она не менее 20% [5].

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сгруппировать полимеры в три ряда, объединенных близкими значениями ММ соолигоэфиров. Эти ряды имеют и отличительные признаки. Полиуретаны СПЭУЭ и СПЭУД объединены принадлежностью к ряду этиленгликолей, тогда как СПЭУБ – ряд, в котором основой соолигоэфиров является простой гликоль – 1,4-бутандиол. Далее сложные соолигоэфиры СОЭГ и СОБГ хорошо кристаллизуются, тогда как соолигоэфир СОДЭГ не кристаллизуется и при $M=3000–5000$. Таким образом, на данных рядах можно изучить влияние природы и ММ сложноэфирных фрагментов жестких блоков на характер структурообразования, а следовательно, на структуру и свойства сегментированных ПУ данного строения.

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУ с одинаковой ММ соолигоэфиров различной природы. По интенсивности рассеяния можно заключить, что плотность упаковки жестких доменов в ПУ на основе СОБГ невысока, тогда как жесткие домены на основе СОДЭГ определяют большую интенсивность рассеяния, и это позволяет считать структуру полиуретана СПЭУД более сегрегированной. В то же время рассеяние рентгеновских лучей подтверждает тот факт, что жесткие домены сформированы из диизоцианата и соолигоэфира. Кривые рассеяния на полиуретанах СПЭУЭ и СПЭУД, сложноэфирные фрагменты которых принадлежат к гомологическому ряду этиленгликолей, имеют практически идентичную угловую зависимость интенсивности.

Широкий набор соолигоэфиров СОБГ позволил рассмотреть влияние ММ на изменение гетерогенности структуры СПЭУ. Характер изменения

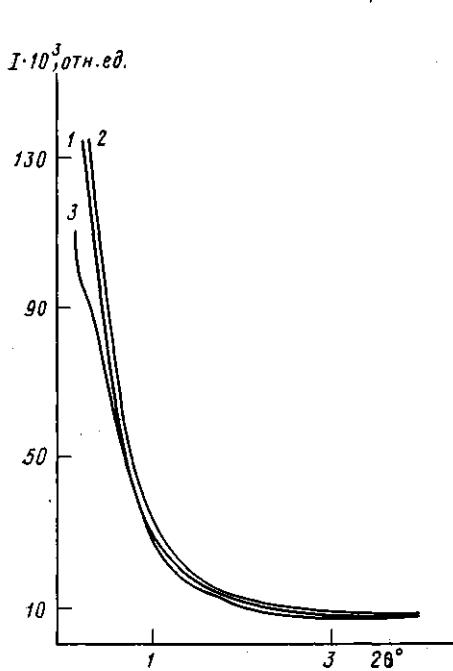


Рис. 1

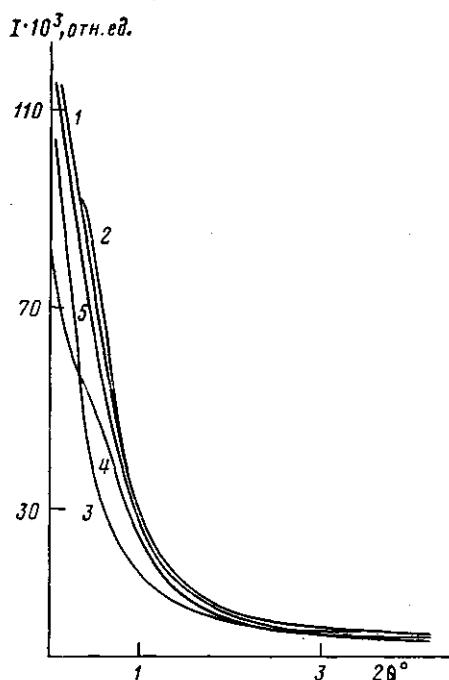


Рис. 2

Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы рентгеновского рассеяния на образцах сополиэфиуретанов СПЭУЭ-2 (1), СПЭУД-3 (2) и СПЭУБ-3 (3)

Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы рентгеновского рассеяния на образцах сополиэфиуретанов СПЭУБ-1 (1), СПЭУБ-2 (2), СПЭУБ-3 (3), СПЭУБ-4 (4) и СПЭУБ-5 (5)

интенсивности рассеяния в ряду кривых рис. 2 позволяет заключить, что изменение ММ соолигоэфира приводит к возникновению трех различных состояний структуры ПУ.

Видно, что изменение ММ в интервале 460–640 не приводит к изменению надмолекулярной структуры ПУ. Состоянию, когда молекулярные массы ОТМГ и соолигоэфира близки или практически равны, соответствует структурам полимера с наибольшей прозрачностью к рентгеновским лучам (рис. 2, кривая 3). Последующий рост ММ приводит к изменению структуры ПУ таким образом, что возрастающая способность сегментов СОБГ к кристаллизации диктует структурообразование в полимере (рис. 2, кривые 4, 5). Под влиянием этого процесса происходит изменение большого периода ПУ.

Таблица 2

Характеристики температурных переходов сополиэфиуретанов

Образец, №	ПУ	T_c , К	ΔT_c , (интервал стеклования)	ΔC_p , кДж/кг·К	T_{kp} , К	T_{II} , К	T_{III} , К	ΔH_{pp} , кДж/кг	% χ_{kp}
1	СПЭУЭ-1	232	12	0,480	—	—	318	0,157	—
2	СПЭУЭ-2	228	30	0,562	—	—	318	0,333	
3	СПЭУЭ-3	230,5	11	0,562	253	278	300	0,387	8
4	СПЭУБ-1	228	10	0,375	—	288	308	0,177	—
5	СПЭУБ-3	225,5	15	0,562	—	—	304	0,067	
6	СПЭУБ-5	221,5	11	0,313	—	289	303	1,659	21
7	СПЭУД-1	228,5	31	0,604	—	—	318	0,278	—
8	СПЭУД-2	228	40	0,669	—	283	—	0,415	5
9	СПЭУД-3	223	20	0,541	252	283	—	0,741	16
10	СПЭУД-4	223	30	0,531	248	280	—	0,433	10
11	СПЭУД-5	226	10	0,542	—	284	—	0,393	8
12	СПЭУД-6	224	7	0,536	—	290	—	0,244	5

Состоянию, когда ММ жесткого блока равна таковой ОТМГ, соответствует $T=21$ нм. Рост весовой доли жестких блоков и нарастающая способность к кристаллизационным процессам в сегрегированных микрообластях жестких блоков приводят к вытеснению части незакристаллизованных сложноэфирных сегментов из этих областей, что проявляется в уменьшении большого периода до $T=15,4$ нм в полимере СПЭУБ-4. Возникновение (наряду с жесткими доменами) кристаллической фазы, состоящей преимущественно из закристаллизованных цепей СОБГ, делает структуру СПЭУБ-4 и СПЭУБ-5 более плотно упакованной, в результате чего, по нашему мнению, проявляется интерференционный максимум на кривой 4 (рис. 2).

Рассмотрим, как отразились выявленные структурные особенности на температурной зависимости теплоемкости этих полимеров. В табл. 2 приведены основные характеристики релаксационных и фазовых переходов в исследованных ПУ, а на рис. 3 – термограммы некоторых полимеров. Сравнение термограмм и данных табл. 2 с данными для исходных соолигоэфиров [1] выявляет закономерное возрастание температуры стеклования T_c олигоэфирной составляющей как результата ограничения ее сегментального движения в составе ПУ цепи вследствие возрастания межмолекулярных взаимодействий.

Специфичность строения макроцепи сополиэфиуретанов создает определенные трудности в идентификации низкотемпературного релаксационного перехода, т. е. T_c . Как видно из табл. 2, T_c как температурное значение середины интервала стеклования приходится на область 233–221 К. Однако то, что различие между T_c отдельных ПУ, существенно отличающихся по ММ и природе соолигоэфиров, составляет только 3–6°, позволяет предположить, что низкотемпературный переход характеризует обе олигоэфирные составляющие ПУ. При этом если исходить из T_c ОТМГ с $M=1050$ и соолигоэфиров, которые соответственно равны 183 и 190–200 К, то начало процесса расстекловывания следует связывать с сегментальным движением ОТМГ, а завершение будет определяться соолигоэфиром. Интервал T_c будет определяться как степенью обособления сегментов простого олигоэфира, так и характером взаимодействия сложноэфирных групп соолигоэфира с уретановыми группами диизоцианатного фрагмента. Этот вывод согласуется как с большой величиной скачка теплоемкости ΔC_p при стекловании, так и сложным характером протекания самого процесса расстекловывания гибких сегментов (рис. 3).

Закономерным следует считать наличие кристаллической фазы в исследуемых образцах сополиэфиуретанов, поскольку исходные олигоэфиры, исключая СОДЭГ, являются кристаллизующимися веществами. Рост ММ сложных соолигоэфиров, как мы полагали, должен способствовать совершенствованию кристаллической структуры, вследствие того что число групп NCO в полимерной цепи, играющих роль дефектов кристалли-

ческой структуры в этом классе ПУ [5], будет уменьшаться. Действительно, энталпия плавления $\Delta H_{\text{пп}}$ кристаллической фазы симбатно возрастает с ММ сложноэфирного фрагмента цепи (табл. 2).

Из табл. 2 также видно, что большинству исследованных сополиэфиуретанов свойственно сосуществование двух типов кристаллической фазы, температуры плавления которых лежат в областях 278–289 и 300–318 К, тогда как для исходных соолигоэфиров СОЭГ и СОБГ это явление не характерно, и температура плавления наиболее высокомолекулярных образцов не превышает 311 К.

Поскольку высокотемпературная кристаллическая фаза существует практически во всех образцах СПЭУ (в том числе и в ряду на основе соолигоэфиров СОДЭГ), то причину ее возникновения мы объясняем процессами кристаллизации жестких фрагментов, под которыми понимаем диизоцианат и прилегающие к нему сегменты простого и сложного олигоэфиров. Инициатором этого процесса, как мы полагаем, выступают межмолекулярные водородные связи диизоцианатного звена. В пользу этого предположения можно отнести тот результат исследования, что в зака-

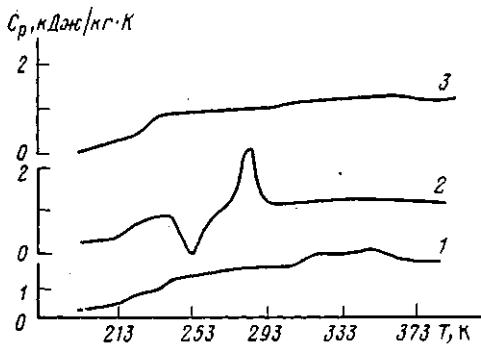


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы нагревания образцов сополиэфиуретанов СПЭУЗ-2 (1), СПЭУД-3 (2) и СПЭУБ-3 (3)

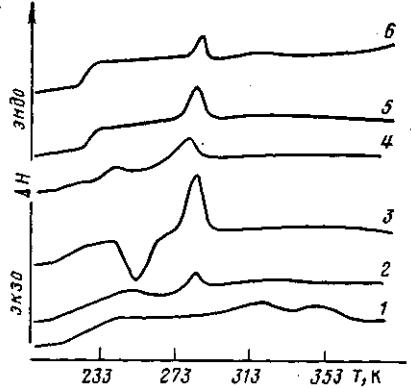


Рис. 4

Рис. 4. Термограммы нагревания образцов сополиэфиуретанов СПЭУД-1 (1), СПЭУД-2 (2), СПЭУД-3 (3), СПЭУД-4 (4), СПЭУД-5 (5) и СПЭУД-6 (6)

ленных образцах СПЭУ для восстановления кристаллической структуры необходим индукционный период, величина которого возрастает с ростом ММ сложного соолигоэфира. С ростом ММ ухудшается и качество структуры, если об этом судить по $T_{\text{пл}}$.

Низкотемпературную кристаллическую фазу мы вначале идентифицировали как образованную кристаллизацией сложноэфирного фрагмента, что в общем согласуется с результатами работы [1]. Однако существование кристаллической фазы в СПЭУ на основе СОДЭГ во всем интервале изменения его ММ было полной неожиданностью. При этом, как видно из рис. 4, кристаллическая фаза существует не только в каждом ПУ, но и проявляет определенную тенденцию изменения в зависимости от молекулярной массы СОДЭГ. Эта тенденция проявляется и в изменении интервала T_c и характера протекания процесса расстекловывания.

Объяснение природы кристаллической фазы в ряду полиуретанов СПЭУД усугублялось тем, что СОДЭГ — аморфный олигоэфир, в то же время авторы работ [6, 7] идентифицировали кристаллизацию олигодиэтилengликольадипината с $M=2000$ в составе ПУ, когда ограничивали сегментальную подвижность его цепей. Известно также, что ОТМГ с $M=1050$ может частично кристаллизоваться в составе ПУ [5, 8], но при условии, что сегрегация фаз достигает большого значения. В данном случае, если судить по температурным значениям T_c , интенсивности процессов расстекловывания ΔC_p и особенностям рассеяния рентгеновских лучей образцами СПЭУД, можно утверждать, что сегрегация звеньев ОТМГ не прошла глубоко.

Природу кристаллической фазы в полимерах серии СПЭУД можно идентифицировать, если проследить взаимосвязь между ММ соолигоэфира и такими характеристиками СПЭУ, как температурная область и скачок ΔC_p процесса расстекловывания гибких блоков, температурный интервал T_c и $\Delta H_{\text{пл}}$ кристаллической фазы ПУ.

Из данных табл. 2 следует, что изменение молекулярной массы СОДЭГ и фазового состава ПУ практически не отражается на значении T_c , тогда как такая зависимость существует и связана с понятием кинетического сегмента [5, 9]. Показательно и практическое постоянство величин ΔC_p и $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы. Чувствительными к изменению ММ соолигоэфиров являются $\Delta H_{\text{пл}}$ и связанная с ней кристалличность $\chi_{\text{кр}}$. Отсутствие взаимосвязи между ММ и характеристиками сополиэфиуретана с учетом последнего замечания позволяет считать, что кристаллическую структуру в ряду СПЭУД образуют сегменты ОТМГ. Важным аргументом в пользу этого предположения является характер изменения $\Delta H_{\text{пл}} = f(M_{\text{одэг}})$. Из табл. 2 также следует, что максимальной величины $\Delta H_{\text{пл}}$

достигает при $M=850$. $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы в данном случае равна 283 К и соответствует таковой для ОТМГ с $M=600-700$ К.

В пользу того, что в ряду СПЭУД кристаллическую фазу образует простой олигоэфир, по-видимому, можно отнести отсутствие или слабую ее выраженность в рядах полиуретанов СПЭУЭ и СПЭУБ, когда ММ олигоэфиров равны или близки. Наличие в составе полимера двух способных к кристаллизации олигоэфиров определяет возникновение конкуренции между ними за реализацию кристаллической структуры. Поскольку термодинамическая гибкость олигоэфиров ОТМГ и СОЭГ, ОТМГ и СОБГ различается незначительно [1, 10], решающим фактором будет способность к кристаллизации и ММ олигоэфира.

Отсутствие способности к кристаллизации и преимущество в образовании межмолекулярных водородных связей между СОДЭГ и диизоцианатным звеном создают благоприятные условия для кристаллизации ОТМГ-сегментов. Наличие определенной зависимости между $\Delta H_{\text{пл}}$ и молекулярной массой СОДЭГ не исключает возможности того, что морфология жестких доменов [11, 12] повлияла на ограничение сегментальной подвижности ОТМГ цепей и тем самым на их способность к кристаллизации. Следовательно, наблюдаемые фазовые переходы в области 278–288 К в рядах полиэфируретанов СПЭУЭ и СПЭУБ следует идентифицировать как плавление кристаллической фазы закристаллизованного простого олигоэфира. Доля и характер возникшей кристаллической фазы ОТМГ будут определяться свойствами второго олигоэфирного компонента сополиэфируретана.

В заключение отметим, что синтез сополиэфируретанов показал дополнительную возможность расширения спектра ПУ-материалов, которые можно получать использованием смесей полиэфиров. При этом если использовать соолигоэфиры, как это предложено в работе [2], то сегментированные ПУ характеризуются как эластомеры или термопласти, аморфные или кристаллические, непрозрачные или прозрачные. Структурная пластификация ПУ, как это предложено нами, привела к тому, что были получены эластичные пены, пасты и клеи, свойства которых не изменились на протяжении четырех лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Кивиляхк С. В., Фомина С. А. // Физикохимия полиуретанов. Киев, 1981. С. 93.
2. Кивиляхк С. В., Керча Ю. Ю., Фомина С. А. // Изв. АН ЭССР. Химия и геология. 1974. Т. 23. № 1. С. 31.
3. Кивиляхк С. В. // Изв. АН ЭССР. Химия и геология. 1976. Т. 25. № 2. С. 126.
4. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976.
5. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. 1979. 224 с.
6. Губанов Э. Ф., Тейтельбаум Б. Я., Синайский А. Г., Апухтина Н. П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 3. С. 621.
7. Ягфаров М. Ш., Губанов Э. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1155.
8. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Крафчик С. С., Виленский В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН УССР. Б. 1974. № 8. С. 714.
9. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. 231 с.
10. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
11. Meier D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. C. 1969. V. 26. P. 81.
12. Block copolymers/Ed. by Alport D. C., Jenes W. H. L., 1973. 620 р.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 29.02.88

V. A. Vilenskii, Yu. Yu. Kercha, L. A. Kosenko, D. F. Yakovenko,
V. I. Shtompel'

INFLUENCE OF NATURE AND MOLECULAR MASS OF OLIGOESTERS OF SATURATED α , ω -DICARBOXYLIC ACIDS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF SEGMENTED POLYESTER URETHANES

Summary

Segmented polyester urethanes on the basis of oligotetramethylene glycol, cooligoesters obtained by synthesis of low-molecular glycols with mixtures of α , ω -dicarboxylic acids and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate have been studied by small-angle X-ray scattering. Polymer material is shown to be reinforced or plasticized by the change of the chemical nature and MM of cooligoesters. Structurization process is discussed taking into account the heterogeneities of oligoester components and phase composition of segmented polyester urethanes.