

УДК 541(183.12+64)

© 1990 г. В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, В. И. Штомпель,
С. А. Сухорукова, Н. И. Левченко, А. П. Греков

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АНИОНОМЕРНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Проведено исследование карбоксилсодержащих аниономерных полиуретанов в зависимости от количества нейтрализующего агента. Нейтрализация не ведет к усилению процессов микрофазового разделения в иономерах. Избыток нейтрализующего агента приводит к возникновению ионных пар типа $N^- \dots K^+$, в результате чего разрушается сетька межмолекулярных водородных связей и как следствие этого понижается термостойкость иономеров.

В настоящее время еще нет ответа на вопрос, в какой мере природа ионного центра влияет на процессы структурообразования в полиуретановых иономерах (ПУИ). Работы Лоренца [1, 2] по влиянию степени нейтрализации групп COOH на изменение модуля упругости и величины водопоглощения и Аль-салеха [3] по возрастанию T_g гибких сегментов с ростом заряда катиона дают основание полагать, что в аниономерных ПУ появление ионного центра не способствует процессам микрофазового разделения сегментов различной жесткости.

В работе [4] показано, что переход из кислотной в солевую форму аниономерного полиуретансемикарбазида приводит к частичному подавлению способности сегментов ПУ к микрофазовому разделению. В работах Хванга [5, 6] с уретановыми цвиттер-аниономерами выявлена способность к микрофазовому разделению ПУИ в зависимости от ММ олигоэфира полиокситетраметиленгликоля (ОТМГ) и весовой доли жестких блоков.

В этой связи представлялось актуальным, в развитие исследований процессов структурообразования в аниономерах провести изучение влияния степени нейтрализации групп COOH на возможность направленного изменения структуры и свойств ПУИ. Целесообразность исследования определялась также тем, что проведенные ранее исследования катиономерных полиуретансемикарбазидов [7] показали существование оптимума между соотношением водородных и ионных связей в жестких сегментах, что позволяет полнее реализовать физико-механические и вязкоупругие свойства катиономеров данного химического строения.

Для проведения исследования использовали полиуретансемикарбазид в кислотной и солевой форме. Состав и строение ПУИ, как и условия препарирования образцов, описаны в работе [4]. Исследовали образцы, в которых на 1 моль групп COOH пиромеллитовой кислоты в жестком блоке последовательно вводилось 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,15 и 1,5 молей KOH. В обозначении образцов это соответствует следующему: ПУИ-0 – это кислотная форма полиуретансемикарбазида, ПУИ-100 – аниономер, в котором 100% групп COOH нейтрализованы KOH и т. д.

Методы исследования и условия проведения экспериментов идентичны работе [4].

В табл. 1 приведены расчетные и экспериментальные характеристики структуры ПУИ в зависимости от мольного содержания нейтрализующего агента KOH. Видно, что последовательная нейтрализация групп COOH сопровождается симбатным ростом плотности полимера. Поскольку нейтрализующий агент не может активно взаимодействовать с гибкой составляющей данного ПУИ (ОТМГ-1000), наблюдаемый рост плотности ПУ

Таблица 1

**Некоторые характеристики гибких, жестких сегментов и ПУИ
от содержания нейтрализующего агента ***

Иономер	[КОН]/ [СООН], моль/моль	$\rho \cdot 10^{-3}$ ПУИ, кг/м ³	$\rho_{ж.c} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\rho_{эл} \cdot 10^3$, е/А ³	$\Delta \rho_c^2 \cdot 10^3$, е ² /А ⁶	$\overline{\Delta \rho}^2 \cdot 10^3$, е ² /А ⁶	$\alpha_{сег}$	L , Å
ПУИ-0	0	1,087	1,371	0,435	2,13	0,76	0,36	89
ПУИ-20	0,2	1,087	1,370	0,434	2,09	0,98	0,47	89
ПУИ-40	0,4	1,091	1,383	0,438	2,27	0,90	0,40	75
ПУИ-60	0,6	1,095	1,393	0,443	2,48	1,05	0,42	66
ПУИ-80	0,8	1,095	1,399	0,444	2,51	1,34	0,53	71
ПУИ-100	1,0	1,099	1,411	0,445	2,58	1,29	0,50	133
ПУИ-115	1,15	1,104	1,418	0,551	2,285	1,17	0,41	69
ПУИ-150	1,5	1,112	1,427	0,460	3,28	1,66	0,51	62

* $\rho_{Г.C} = 0,986 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, ММ_{Г.C} = 1000, $V_{Г.C} = 1014$ Å³, $\rho_{Г.C}^{2,1} \cdot 10^3 = 0,33$ е/Å⁴, $\Phi_{Г.C}$ — объемная доля гибких сегментов в ПУИ изменялась в пределах 0,735—0,739.

является результатом развития процессов структурообразования в сегрегированных жестких сегментах (ЖС) под влиянием изменения доли ионных связей в них. В пользу такого вывода следует отнести предсказанное увеличение $\rho_{ж.c}$ — плотности ЖС и $\Delta \rho_c^2$ — разность электронных плотностей фаз, расчеты которых по Бонарту [8] приведены в табл. 1.

Однако экспериментальные результаты, полученные из малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, не выявляют такую устойчивую тенденцию в изменении характеристик надмолекулярной структуры ПУИ. Степень сегрегации $\alpha_{сег}$ блоков различной природы возрастает от 0,36 до 0,47 при нейтрализации 0,2 моля групп COOH, дальнейшая нейтрализация почти не оказывается на $\alpha_{сег}$, что отличает эти системы от катиономеров [7].

Данные по структуре коррелируют с результатами калориметрии: степень нейтрализации групп COOH не связана однозначно с изменением теплофизических характеристик ПУИ. Это особенно наглядно проявилось в температурной зависимости теплоемкости (C_p , Дж/г·К) образцов ПУИ (рис. 1).

Из положения кривых $C_p=f(T)$ можно заключить, что наибольшее разупорядочение структуры жестких сегментов ПУИ наступает тогда, когда в системе водородных связей ЖС могут появляться отдельные ионные диполи типа $-COO^-...K^+$ (ПУИ-20). Сравнение кривых для ПУИ-0 и ПУИ-20 дает основание полагать, что вовлечение ионных диполей в межмолекулярные взаимодействия ЖС приводит к появлению новых температурных переходов в области 310—370 К, т. е. в сегрегированных областях жестких блоков появляются новые структурные элементы.

Последовательное замещение протона на ион калия, сопровождаемое выигрышем энергии в 10 кДж/моль [4], способствует гомогенизации физических связей в этом фрагменте жесткого блока, в результате чего плотность жестких доменов проявляет тенденцию к возрастанию. Результатом указанных процессов является не только рост таких характеристик структуры ПУИ как $\Delta \rho^2$ и L' (табл. 1), но и увеличение теплоемкости жестких доменов, что следует из изменения наклона кривых $C_p-(T)$ для ПУИ-20, ПУИ-100 к оси температур на рис. 1.

Представляло интерес оценить, как изменяется обособленность и характеристики гибких сегментов в условиях расширения набора физических связей и их взаимодействий в межмолекулярном пространстве ЖС. В табл. 2 представлены зависимости основных теплофизических характеристик гибких сегментов (ГС) от степени нейтрализации групп COOH, из которых видно, что ограничение сегментальной подвижности ГС наступает уже при самом малом (0,2 моля) содержании групп COOH, трансформированных в ионный центр типа $-COO^-...K^+$.

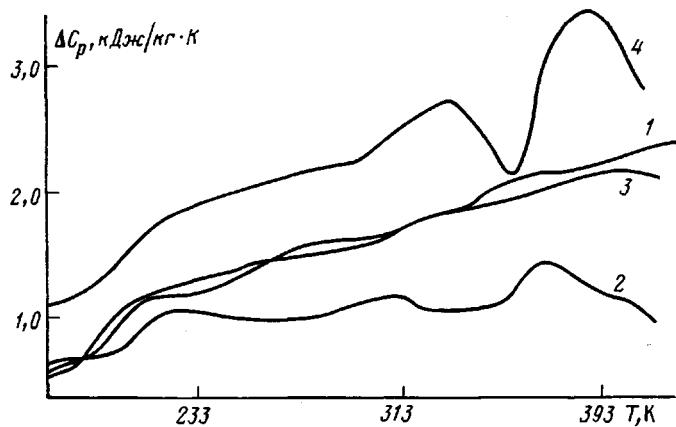


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы нагревания анионерных полиуретанов ПУИ-0 (1), ПУИ-20 (2), ПУИ-100 (3) и ПУИ-150 (4)

Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности рассеяния от степени нейтрализации карбоксильных групп

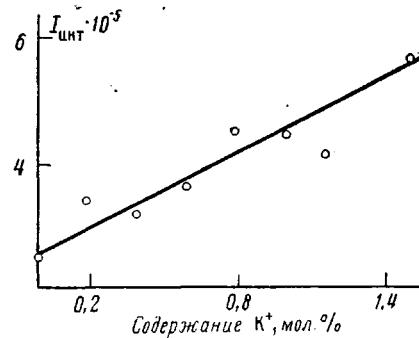


Рис. 2

Анализ табл. 2 не выявляет систематического изменения характеристики стеклообразного или высокоэластического состояния ГС, кроме перехода от ПУИ-0 к ПУИ-20. Последующее нарастание числа ионных центров в ЖС приводит к колебанию значений температур начала и конца стеклования, а также значений C_p . Этот результат предопределил отсутствие экстремума в изменении такой характеристики ПУИ как $\alpha_{cer} = f$ (мол. доля K^+), что согласуется с результатами рентгенографических исследований.

Здесь необходимо остановиться на причине противоречия между данными малоугловой рентгенографии и калориметрии в оценке изменения степени сегрегации α_{cer} в данных полимерах при переходе от кислотной формы ЖС к солевой (табл. 1 и 2). Из этих таблиц следует совершенно

Таблица 2
Зависимость теплофизических свойств гибких блоков от содержания нейтрализующего агента в ПУИ

Иономер	[КОН]/ [СООН], моль/моль	T_c , К (начало)	C_p , кДж/ кг·К (начало)	T_c , К (конец)	C_p , кДж/кг·К (конец)	ΔT° (интервал стекловав- ния)	T_c , К (середина интерва- ла)	ΔC_p , кДж/ кг·К	α_{cer}
ПУИ-0	0	183	0,61	209	1,19	26	196	0,58	0,58
ПУИ-20	0,2	198	0,60	212	0,99	14	205	0,39	0,37
ПУИ-40	0,4	194	0,96	210	1,44	16	202	0,48	0,46
ПУИ-60	0,6	198	0,91	210	1,21	12	204	0,32	0,30
ПУИ-80	0,8	198	1,00	210	1,27	12	204	0,29	0,28
ПУИ-100	1,0	193	0,75	208	1,16	15	200,5	0,41	0,40
ПУИ-115	1,1	195	1,22	209	1,60	14	202	0,38	0,37
ПУИ-150	1,5	195	1,29	216	1,78	21	205	0,49	0,46

противоположные выводы о состоянии структуры ПУ при переходе от ПУИ-0 к ПУИ-20 и далее к ПУИ-100. Это противоречие установлено в работе [4] и объяснено образованием внутри домена ионных мультиплетов, противоионом в которых является металл. Данный ряд полимеров позволил доказать верность высказанного ранее предположения о том, что увеличение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУИ-100 (в работе [4] ПУИ-К) обусловлено не увеличением плотности жестких доменов вследствие усиления процессов сегрегации, а содержанием металла в мультиплетах жестких сегментов. На рис. 1 приведена зависимость интегральной интенсивности рассеяния как функции мольной

доли нейтрализующего агента в ПУИ. Функция

$$(K_{\text{осл}}/d) \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} I d\varphi = f$$

(мол. доля K^+), где $K_{\text{осл}}$ — коэффициент ослабления, d — толщина образца, $\int_{\Phi_1}^{\Phi_2} I d\varphi$ — интегральная интенсивность рассеяния рентгеновского пучка

данным образом ($\Phi_1=20=5'$; $\Phi_2=20=3^\circ$), имеет линейный характер и отражает величину содержания металла в ПУИ. Если данный фактор не учитывать, то это может привести к неверной оценке действительного состояния структуры аниономерного ПУ. К подобному выводу пришли и авторы работы [9], исследуя иономеры сульфированного ПС.

Данные табл. 3 являются подтверждением того, что замещение атома Н на K^+ приводит к изменениям, затрагивающим не только структуру жестких доменов, но и физическую сетку. Видно, что $T_{\text{тек}}$, как и $T_{\text{эл}}=T_{\text{тек}}-T_c$ имеют два экстремума: аниономерам ПУИ-20 и ПУИ-100 соответствуют минимальные и максимальные величины указанных характеристик. Причем наблюдаемые изменения в структуре жестких доменов и физической сетке затрагивают олигоэфирную матрицу только в областях перехода от одной фазы к другой. Это следует из независимости изменения T_c от содержания нейтрализующего агента в аниономере.

В противовес ГС жесткие домены и физическая сетка чувствительны к изменению содержания катионов калия. Это следует из того, что $T_{\text{тек}}$ и $T_{\text{эл}}$ поникаются в ПУИ-115 и ПУИ-150, т. е. происходит ухудшение структуры жестких доменов, что также подтверждают данные рентгенографии, согласно которым наблюдается уменьшение величины большого периода в данных аниономерах.

В этой связи представлялось актуальным оценить методом ИК-спектроскопии, какие полярные группы принимают участие в формировании новых центров, которые в свою очередь нейтрализуют межмолекулярные водородные связи ЖС.

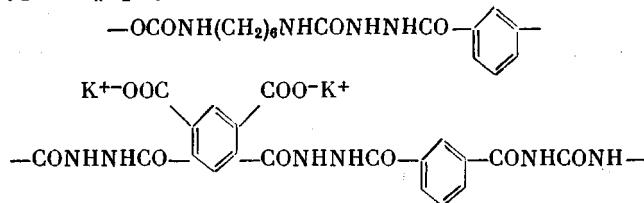
Таблица 3

Зависимость термомеханических и прочностных свойств ПУИ
от содержания нейтрализующего агента

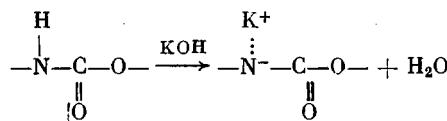
Иономер	$[\text{КОН}]$ / $[\text{СООН}]$, моль/моль	$T_c^{\text{ср}}$, К	$T_{\text{тек}}$, К	$\Delta T_{\text{эл}}$, град	$\Delta T'_{\text{эл}}$, град	$E_{40\%}$, МПа
ПУИ-0	0	198	361	163	165	4,2
ПУИ-20	0,2	201	351	150	146	4,6
ПУИ-40	0,4	198	360	162	158	2,84
ПУИ-60	0,6	203	374	171	170	3,23
ПУИ-80	0,8	203	374	171	170	4,50
ПУИ-100	1,0	198	384	186	184	4,11
ПУИ-115	1,15	198	380	182	178	5,90
ПУИ-150	1,5	198	375	177	170	7,83

* $\Delta T'_{\text{эл}} = T_{\text{тек}} - T_c^{\text{ср}}$ — интервал высокой эластичности, где $T_c^{\text{ср}}$ значение середины интервала процесса расстекловывания гибких сегментов по данным ДСК.

Из структурной формулы ЖС



видно, что полярность его определяют шесть амидных, две мочевинных и две уретановых группировки. Согласно Коршаку [10] и Хвангу [6], одной из основных реакций этих групп с КОН будет нуклеофильное замещение водорода в амидной или уретановой группе на калий по следующей схеме:



В табл. 4 приведены изменения дихроичного отношения интенсивностей полос $\nu(\text{NH}_{\text{связ}})$, (частоты 3320–3350 см⁻¹), $\nu(\text{C=O}_{\text{своб}})$ (частоты 1730–1740 см⁻¹) к внутреннему стандарту изученных ПУИ – полосе $\nu(\text{CH}_2)$ (частота 2960 см⁻¹) [11]. Переход от ПУИ-0 к ПУИ-100 практически не изменяет количества связанных групп NH в мочевинных и уретановых фрагментах цепи, тогда как число свободных групп C=O уменьшается на 13%, что практически совпадает с расчетной величиной вклада карбоксильных групп пиromеллитовой кислоты в число вакантных карбонилов ПУИ.

Повышение доли нейтрализующего агента приводит к тому, что число групп NH возрастает с большей скоростью, чем уменьшение свободных групп C=O. Это свидетельствует о том, что реакция нуклеофильного замещения [6] становится предпочтительной перед другими например, типа C=O...НОК с участием свободного карбонила. Причем увеличение доли связанных групп NH находится в прямой зависимости от увеличения числа катионов калия в аниономерах ПУИ-115 и ПУИ-150.

Результатом нуклеофильного замещения будет разрыв межмолекулярных водородных связей типа NH...O=C следствием чего является наблюдаемая тенденция роста содержания C=O_{своб} (табл. 4), ослабление когезии жестких блоков в доменах и естественное понижение $T_{\text{тек}}$ ПУИ, которое и имеет место в ПУИ-115 и ПУИ-150.

Таким образом, проведенное исследование аниономеров, отличающихся степенью нейтрализации групп COOH, показало, что расширение набора физических связей и их числа в межмолекулярном пространстве жестких сегментов на основе пиромеллитовой кислоты не приводит к развитию процессов микрофазового разделения.

Избыток нейтрализующего агента обусловливает возникновение ионных пар типа N⁻–K⁺ в результате нуклеофильного замещения протона у атома азота, что вызывает разрушение сетки межмолекулярных водородных связей, ослабление когезии ассоциированных жестких сегментов и как следствие понижение термостабильности ПУИ.

Гомогенизация структуры ПУИ при переходе от ПУИ-0 к ПУИ-20 и далее приводит к разрыхлению жестких доменов, совмещению их с гиб-

Таблица 4

Зависимость дихроичного отношения интенсивностей полос $\nu(\text{NH}_{\text{связ}})$ и $\nu(\text{C=O}_{\text{своб}})$ от содержания нейтрализующего агента в ПУИ

Иономер	D_{3320}/D_{2960}	D_{1730}/D_{2960}	Иономер	D_{3320}/D_{2960}	D_{1730}/D_{2960}
ПУИ-0	0,262	0,790	ПУИ-115	0,292	0,623
ПУИ-100	0,268	0,690	ПУИ-150	0,356	0,625

кими сегментами переходных областей, т. е. взаимопроникновению фаз. Этот процесс протекает симбатно с увеличением мольной доли K^+ в межмолекулярном пространстве сегрегированных жестких сегментов, если об этом судить по изменению $T_{\text{тек}}$ и $E_{40\%}$ (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lorenz O., Rose G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1975. B. 45. № 656. S. 85.
2. Lorez O., Hick H., Bude V., Haulena F. // Farschungber. Landes Nord-Rhein-Westfalen. 1978. № 2740. S. 1.
3. Al-salah H. A., Frisch K. C., Xiao H. X., McLeon J. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. № 8. P. 2127.
4. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И., Сухорукова С. А., Греков А. П., Левченко Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2243.
5. Miller J. A., Hwang K. K. C., Cooper S. L. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1983. V. 22. № 2. P. 321.
6. Hwang K. K. C., Speckhard T. A., Cooper S. L. // J. Macromolec. Sci. Phys., 1984. V. 23. № 2. P. 153.
7. Vilensky V. A., Kercha Y. Y., Lipatov Y. S., Shtompel V. I., Yakovenko A. G., Grekov A. P. // Angew. Makromolek. Chemie. 1984. B. 126. № 1965. S. 125.
8. Bonart R. // Angew. Mokromolek. Chemie. 1977. B. 58/59. № 849. S. 259.
9. Ding S. I., Hubberd S. R., Hodgson K. O., Register R. A., Cooper S. L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 6. P. 1698.
10. Коршак Б. Б., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., 1962. 523 с.
11. Справочник по физической химии полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Т. 3. Киев, 1985. 589 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.05.89

V. A. Vilenskii, Yu. Yu. Kercha, V. I. Shtompel', S. A. Sukhorukova,
N. I. Levchenko, A. P. Grekov

INFLUENCE OF THE DEGREE OF NEUTRALIZATION OF CARBOXYL GROUPS ON THE CHANGE OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF ANIONOMER POLYURETHANES

S u m m a r y

Carboxyl-containing anionomer polyurethanes have been studied at various amounts of the neutralizing agent. Neutralization does not result in intensification of the microphase separation in ionomers. An excess of the neutralizing agent leads to formation of ionic pairs of the $N^- \dots K^+$ type and to the fracture of the intermolecular hydrogen bonds network resulting in decrease of thermal stability of ionomers.