

УДК 541.64:539.199

## ВЗАЙМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПОСОБОМ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И СТРУКТУРОЙ ИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 1994 г. А. В. Трезвова, О. Г. Фортунатов, Е. В. Золотова,  
В. В. Орлов, Д. Ю. Корольков

*Научно-исследовательский институт медицинских полимеров  
117246 Москва, Научный пр., 10*

Поступила в редакцию 02.11.93 г.

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследовано влияние различной последовательности ввода мономеров при синтезе полиуретановых блок-сополимеров на их структуру. Установлено, что порядок введения реагентов в реакционную систему оказывает определяющее влияние на порядок формирования макромолекул полимеров, структуру гибкоцепных и жесткоцепных блоков. Показано, что независимо от способа синтеза в макромолекулы полимера можно ввести не более 50% жесткоцепных блоков. Для каждого способа синтеза существует ограничение по ММ жесткоцепных блоков.

Взаимосвязь между свойствами полиуретановых блок-сополимеров (СПУ) и их структурой макромолекул в настоящее время довольно хорошо исследована. Известно, что такие параметры структуры как химическая природа блоков, их молекулярная масса, соотношение и порядок чередования оказывают определяющее влияние на свойства СПУ [1]. В то же время особенности технологии синтеза полимеров этого класса позволяют изменять любой из указанных параметров непосредственно в ходе синтеза. В настоящей работе исследовано влияние последовательности

введения реагентов в реакционную систему на порядок формирования макромолекул СПУ, структуру гибких и ММ жестких блоков.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали четыре схемы синтеза, отличие которых заключалось в том, что жесткие блоки СПУ формировали на разных стадиях процесса. Кроме того, в каждой из четырех серий СПУ полимеры различались по доле жестких блоков  $\Phi$ .

Жесткие блоки полимеров синтезировали на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ)  $[\text{OCN}-\text{Ar}-\text{NCO}]$  и 1,4-бутандиола (БД)  $[\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}]$ , в качестве гибких блоков использовали простой олигоэфир с  $M = 2000$   $[\text{HO}-\text{R}-\text{OH}]$ . Анализ структуры СПУ проводили с помощью метода ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Для оценки структуры макромолекул полимеров были введены следующие понятия и величины:  $\alpha$  – молярное соотношение МДИ ( $n$ ) и БД ( $m$ ), триада-последовательность фрагментов МДИ-БД-МДИ, представляющая собой структурную единицу жестких блоков,  $p$  – количество триад в жестких блоках, указывающее на их ММ,  $L$  – количество фрагментов МДИ, связывающих молекулы олигоэфира и не входящих в состав жестких блоков. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров был выделен ряд резонансных линий, которые позволили определить значения  $p$ ,  $\alpha$  и  $L$ . Величина  $L$  соответствовала интенсивности линии при 135.7 м. д. По интенсивности линий при 136.2 и 133.4 м. д. оценивали величину  $p$ . Количество жестких блоков в полимере  $\Phi$  оценивали по относительным интенсивностям линий атомов углерода МДИ при 116.4 и 115.9 м. д.

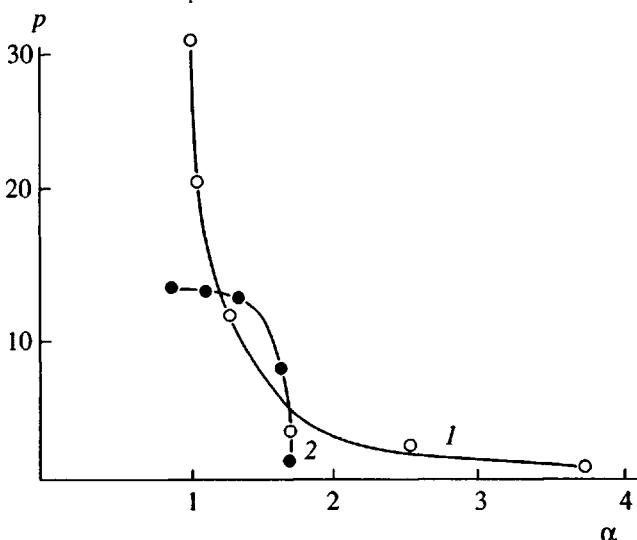


Рис. 1. Зависимость количества триад  $p$  в жестких блоках СПУ от соотношения МДИ и БД  $\alpha$ . 1 – схема синтеза I, 2 – схема синтеза IV.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

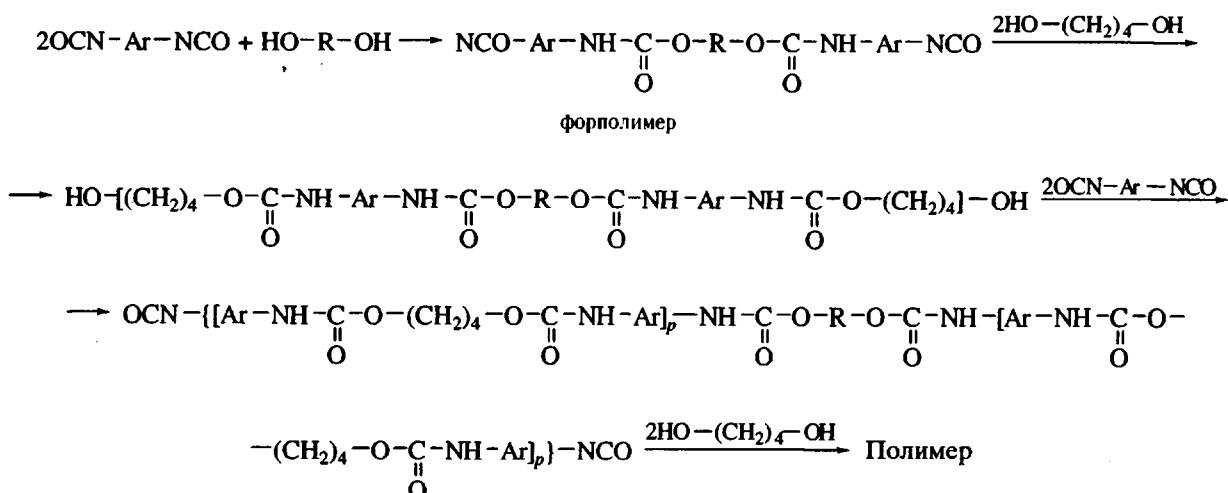
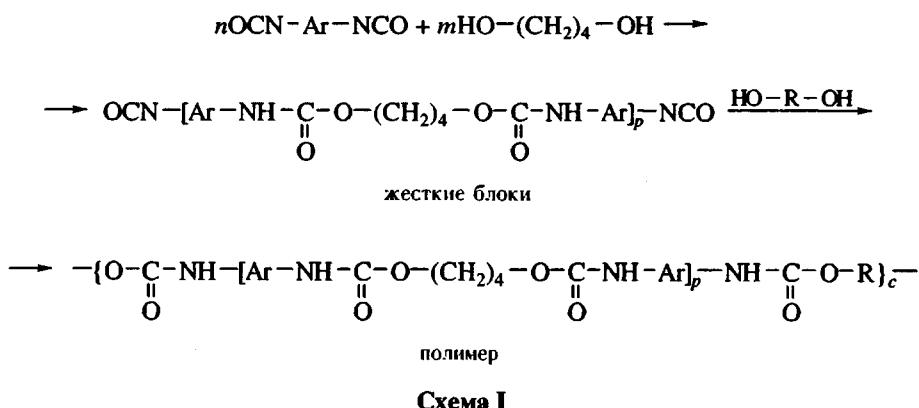
Согласно первой схеме синтеза, формирование жестких блоков проводили на первой стадии процесса, варьируя их ММ путем изменения соотношения МДИ и БД  $\alpha = 3.75 - 1.1$ . МДИ брали в избытке, получая жесткие блоки с концевыми изоцианатными группами. Затем проводили реакцию поликонденсации жестких и гибких блоков, взятых в эквимолярных количествах.

Теоретически предполагалось, что чем ближе соотношение МДИ и БД к единице, тем выше ММ жестких блоков и, соответственно, их доля в полимере (теоретическое значение  $\varphi$ , рассчитано исходя из загрузочных коэффициентов реакции). Эксперименты показали, что эта закономерность соблюдается. На рис. 1 (кривая I) приведена зависимость количества триад жестких блоков  $p$  от соотношения МДИ и БД  $\alpha$ . Видно, что при высоких значениях  $\alpha$  (более 1.5) увеличения ММ жестких блоков не происходит. В их состав входит только три триады. Это приводит к тому, что доля жестких блоков в полимере также остается неизменной (рис. 2, кривая I). При этом МДИ, не вошедший в состав жестких блоков, встраивается между гибкими блоками, о чем свидетельствует

высокие значения  $L$  для этих полимеров. При  $\alpha < 1.5$  начинается увеличение ММ жестких блоков, общее их количество в полимере также возрастает, а количество фрагментов МДИ, входящих в гибкие блоки, уменьшается.

По второй схеме синтеза формирование жестких блоков проводили после получения на первой стадии процесса форполимера с концевыми изоцианатными группами на основе олигоэфира и МДИ, взятых в молярном соотношении 1 : 2 (МДИ в избытке).

Данные ЯМР показали, что структура форполимера при этом представляет собой последовательность МДИ–олигоэфир–МДИ. Жесткие блоки формировали путем поочередного (с интервалом 30 мин) добавления двукратных избытков БД и МДИ к форполимеру. В этом случае теоретически предполагался рост ММ жестких блоков, однако практически их длина не превышала одной триады ( $p = 1$ ), а предельное количество жестких блоков, которое удалось ввести в полимер, составило 40%. Аналогичные результаты были нами получены ранее, когда по описанному способу синтеза мы пытались получить СПУ с высокой



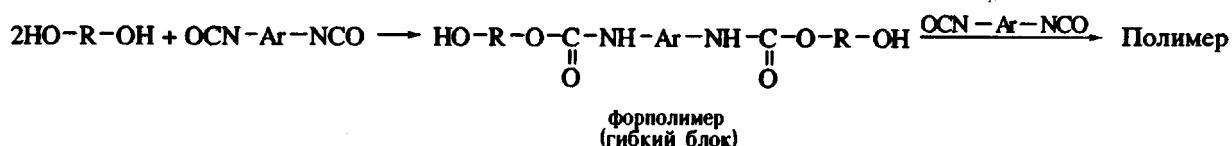


Схема III

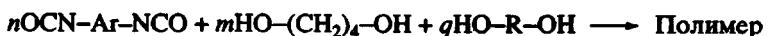


Схема IV

ММ жестких блоков на основе МДИ и этилендиамина [2, 3].

Третий способ синтеза был применен для того, чтобы определить, каким образом наличие фрагментов МДИ в гибких блоках влияет на процесс образования и ММ жестких блоков. Для этого отдельно синтезировали форполимер с концевыми гидроксильными группами на основе олигоэфира и МДИ, взятых в молярном соотношении 2 : 1 (олигоэфир в избытке). Далее синтез СПУ проводили по схеме II, постадийно наращивая жесткие блоки полимера.

Последующие стадии – в соответствии со схемой II.

Результаты эксперимента показали, что полимеры с одинаковой долей жестких блоков, синтезированные по схемам II и III, имеют различное количество триад в жестких блоках. Установлено, что наличие фрагментов МДИ в гибких блоках способствует образованию жестких блоков с большей ММ. При данном способе синтеза ММ гибких блоков фактически удваивается за счет связывания двух молекул олигоэфира молекулой МДИ и, по-видимому, увеличение термодинамической гибкости блоков приводит к росту молекулярной массы жестких блоков ( $p = 8$ ).

В соответствии со схемой IV полимеры были синтезированы в одну стадию, т.е. все компонен-

ты вводили в реакционную систему одновременно. В этой серии параметр  $\alpha$  изменяли в пределах от 1.05 до 1.67;  $n = m + q$ .

Этот способ синтеза представлял интерес с точки зрения изучения конкурирующих реакций между МДИ, БД и олигоэфиром. Как следует из рис. 1 (кривая 2) при уменьшении параметра  $\alpha$  с 1.67 до 1.15 происходит постепенное увеличение ММ жестких блоков, которая достигает предельной величины 7800 ( $p = 14$ ) и далее остается постоянной. Доля жестких блоков в полимере в этом интервале значений  $\alpha$  также возрастает (рис. 2, кривая 2), достигая предельного значения около 50%. При дальнейшем уменьшении значений  $\alpha$  молекулярная масса жестких блоков остается неизменной, вследствие чего доля жестких блоков в полимере снижается, а количество фрагментов МДИ, входящих в состав гибких блоков, увеличивается. Следует отметить, что независимо от способа синтеза в полимер можно ввести не более 50% жестких блоков, причем аналогичные результаты были получены и в случае, когда в качестве удлинителя цепей использовали этилендиамин [2].

В целом полученные результаты позволяют сделать вывод, что способ синтеза СПУ влияет как на структуру макромолекул, что находит отражение в количестве фрагментов МДИ в гибких блоках, так и на ММ жестких блоков. Для получения полимеров с высокой ММ жестких блоков необходимо применять либо одностадийный способ синтеза (схема IV), либо способ, предусматривающий формирование этих блоков на первой стадии процесса (схема I).

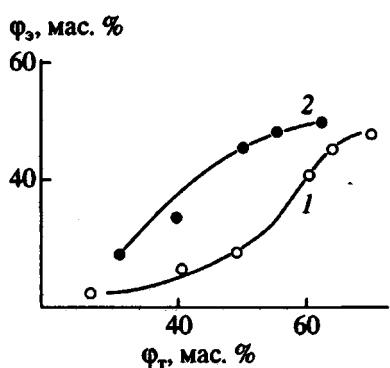


Рис. 2. Связь между теоретически рассчитанным  $\Phi_t$  и экспериментально наблюдаемым  $\Phi_z$ , количеством жестких блоков в СПУ. 1 – схема синтеза I, 2 – схема синтеза IV.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
- Трезвова А.В., Фортунатов О.Г., Летуновская М.Н., Разумова Л.Л., Веретенникова А.А., Цакулин Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1049.
- Трезвова А.В., Фортунатов О.Г., Золотова Е.В., Орлов В.В., Ермакова В.Д., Новиков В.В. Тимофеева Г.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 924.

# The Molecular Structure of Block Copolyurethanes as Related to the Synthetic Procedure Used for Their Preparation

A. V. Trezvova, O. G. Fortunatov, E. V. Zolotova, V. V. Orlov, and D. Yu. Korol'kov

*Research Institute of Medical Polymers, Nauchnyi pr. 10, Moscow, 117246 Russia*

**Abstract** –  $^{13}\text{C}$  NMR was used to investigate how the order of adding the monomers during the synthesis of polyurethane block copolymers affects their structure. It was found that the order of introducing the reagents into the reaction system is the factor that decisively controls the assemblage of macromolecules and the structure of flexible-chain and rigid-chain blocks. It was found that regardless of the synthetic procedure used the content of rigid-chain blocks may not exceed 50%. In each synthetic procedure the molecular mass of rigid-chain blocks was found to be limited.