

УДК 541(64+49):546.56

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ДИИЗОЦИАНАТОВ, СПИТЫХ ИОНАМИ МЕДИ И КОМПЛЕКСАМИ С КРАУН-ЭФИРАМИ

© 1996 г. В. А. Виленский, Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косячук, Л. А. Гончаренко

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной Академии наук Украины  
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 20.12.95 г.

Синтезированы сетчатые полиуретаны на основе олиготетраметиленгликоля 1000, толуилен- или дифенилметандиизоцианата, спищие ионами меди или ее комплексами с краун-эфирами (дibenzo-18-краун-6 или дibenzo-24-краун-8). Исследованы особенности структуры полимеров методами малоуглового рентгеновского рассеяния и релаксации напряжения при постоянной деформации. Показано, что процессы структурообразования под влиянием химического спшивания ионами меди или ее комплексами с краун-эфирами проходят в полиуретанах на фоне структурообразования, обусловленного термодинамической несовместимостью сегментов полимеров, жесткие блоки которых различаются диизоцианатными фрагментами.

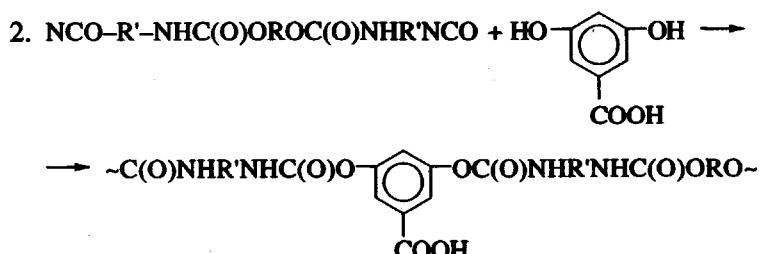
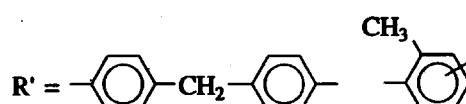
### ВВЕДЕНИЕ

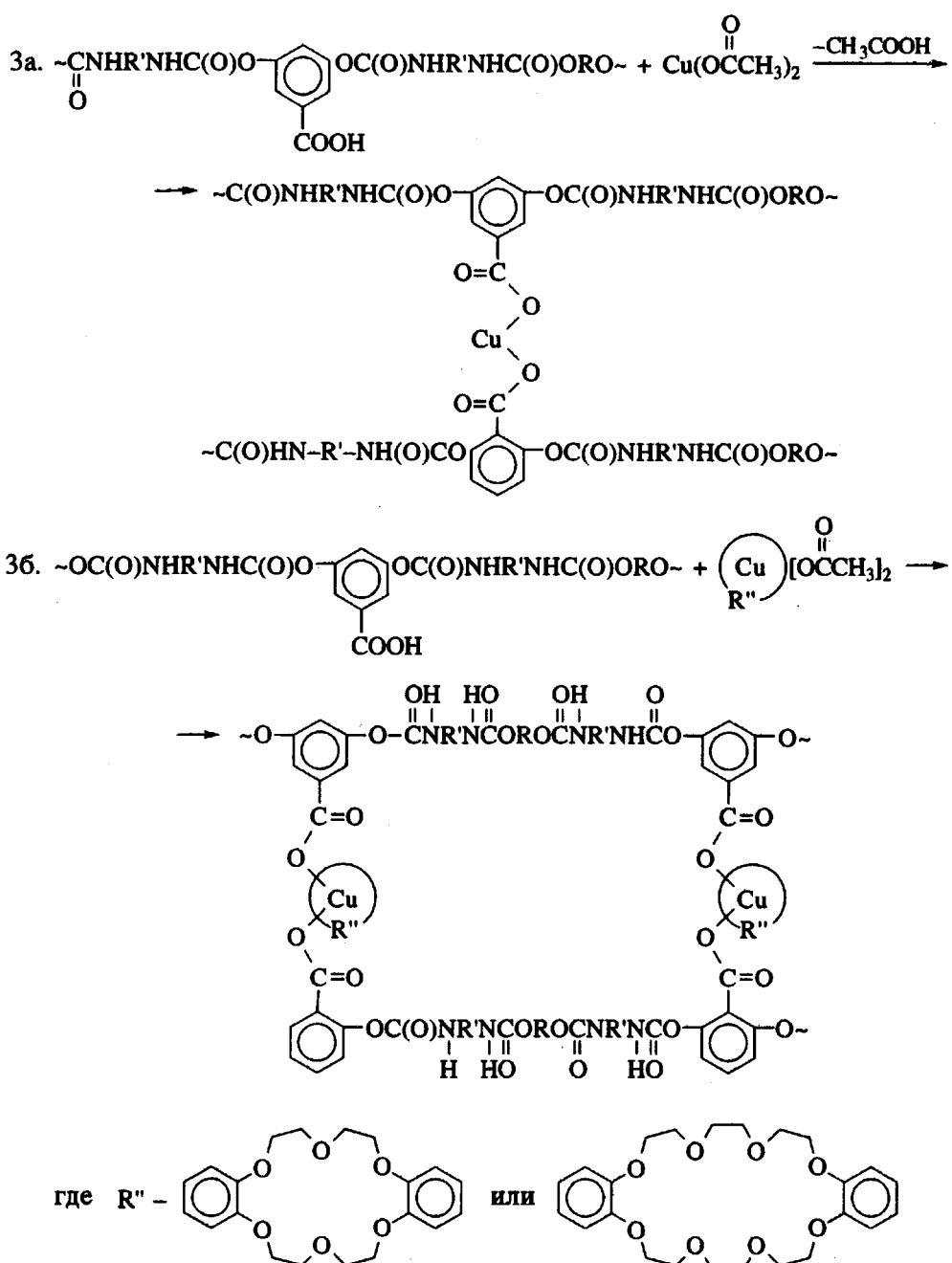
Известно [1, 2], что микрофазовое разделение в сегментированных полиуретанах, связанное с несовместимостью разнородных сегментов, меняется с изменением строения диизоцианатной составляющей полимерной цепи. Глубина фазового разделения в полиуретанах на основе одного олигогликоля возрастает в ряду диизоцианатов: толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, гексаметилендиизоцианат. Эта зависимость характерна как для линейных, так и для спищих систем. Для металлоспищих полиуретанов на основе смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата (ТДИ) узлы спшивки приобретают роль центров структурообразования. Меняя содержание ионов металлов в узлах спшивки и их состояние (в виде чистых ионов или в виде их комплексов с краун-эфирами), можно существенно изменять микрогетерогенную структуру образующихся сеток.

В работах [3–5] было показано, что конформация 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) (минимуму энергии устойчивого положения сегмента "дифенилметан" соответствует состояние, когда угол между фенильными кольцами составляет  $118^\circ$ , и их плоскости расположены под углом

$90^\circ$ ) определяет форму цепи жесткого блока, а, следовательно, и формирование микрогетерогенной структуры сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин. Поскольку в металлоспищих полиуретанах узлы спшивки являются элементами координирования [6], представляло интерес проследить взаимовлияние процессов структурообразования в таких полимерах вследствие несовместимости разнородных блоков и координирования ионами металлов как полярных групп макромолекулы ( $\text{COO}$ ,  $\text{COC}$ ,  $\text{NHCOO}$ ), так и различных по размеру полости краун-эфиров – дibenzo-18-краун-6 (ДБ-18-К-6) и дibenzo-24-краун-8 (ДБ-24-К-8).

С этой целью были получены медьсодержащие сетчатые полиуретаны по схеме [6]





Исходные компоненты, используемые при получении полиуретанов, приведены в табл. 1.

Образцы пленкообразующих полимеров исследовали методами рентгенографии и релаксации напряжения при постоянной деформации. Рентгенографические исследования проводили методом рассеяния лучей под малыми углами (установка КРМ-1, коллимация пучка по Кратки [7],  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, отфильтрованное Ni-фильтром).

Релаксацию напряжения при постоянной деформации  $\varepsilon = 10\%$  исследовали по методике [8].

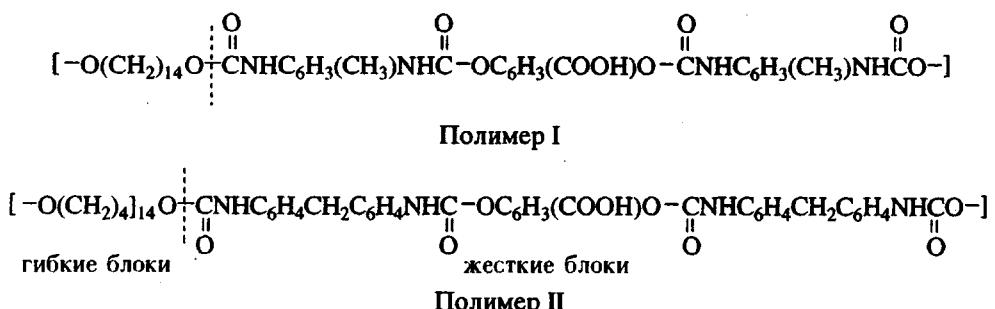
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, полиуретаны отличаются строением диизоцианатного фрагмента и узла сшивки (ион меди, ее комплексы с ДБ-18-К-6 или ДБ-24-К-8).

Ранее нами [9] для уретансодержащих сегментированных полимеров был предложен критерий микрофазового разделения, который позволяет, исходя из химического состава и параметров взаимодействия жестких (ж) и гибких (г) сегментов  $\chi_{\text{rg}}$ , рассчитать ожидаемое разделение фаз вследствие термодинамической несовместимости сег-

ментов. В данной работе, используя предложенный критерий, была проведена оценка несовместимости сегментов олигоэфирных и жестких блоков рассматриваемых полиуретанов, отлича-

ющихся только своими дизоцианатными составляющими. Расчет параметра взаимодействия  $\chi_{\text{гж}}$  и его критической величины  $(\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}}$  проводили для полимеров следующего строения:



Параметр взаимодействия  $\chi_{\text{гж}}$  определяли по формуле

$$\chi_{\text{гж}} = \frac{V_r}{RT} (\delta_r - \delta_x)^2,$$

где  $V_r$  – мольный объем гибкого блока (моли);  $RT$  – универсальная газовая постоянная ( $\sim 8.5 \text{ Дж}/\text{К моль}$ ) и термодинамическая температура, выбранная равной  $293 \text{ К}$ ;  $\delta_r$  и  $\delta_x$  – параметры растворимости Хильдебранта гибких и жестких блоков. Расчеты показали, что для полимеров I и II параметр взаимодействия  $\chi_{\text{гж}}$  равен 1.297 и 2.410 соответственно.

Оценку критической величины параметра взаимодействия  $(\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}}$  проводили по формуле

$$(\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}} = (X_r^{-1/2} + X_x^{-1/2})^2 / 2$$

( $X_r$  и  $X_x$  – степень полимеризации гибких и жестких блоков). Как показано в работе [10], расчет степени полимеризации для сегментов может быть заменен величиной его ММ, деленной на 100. Расчеты показали, что для полимеров I и II  $(\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}} = 0.290$  и  $0.249$  соответственно.

Существует критерий [10], в соответствии с которым, если  $\chi_{\text{гж}} > (\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}}$ , то система нестабильна и происходит ее распад с формированием границы раздела фаз. Если  $\chi_{\text{гж}} < (\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}}$ , то такая система является термодинамически устойчивой. Поскольку для полимеров I и II  $\chi_{\text{гж}} \gg (\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}}$ , блоки таких полимеров несовместимы, для таких полимеров характерно микрофазовое разделение.

Нами было показано [9], что отношение  $\chi_{\text{гж}}/(\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}}$  является мерой фазовой несовместимости сегментов, образующих полиуретаны. Для полимеров I и II  $\chi_{\text{гж}}/(\chi_{\text{гж}})_{\text{кр}} = 4.47$  и  $9.68$  соответственно. На этом основании следует ожидать, что в полимере II процесс микрофазового разделения должен протекать до более глубоких стадий.

Рассмотрим, как проявляется в реальных полимерах процесс микрофазового разделения в зависимости от природы изоцианатных фрагментов. На рисунке приведены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследованных нами полимеров. Прежде всего обращает на себя внимание соответствие экспериментальных данных предсказанному результату для случая линейных карбоксилсодержащих полиуретанов на основе ТДИ и ДФМДИ (полимеры I и II). Отсутствие интерференционного максимума на кривой I и пологий профиль спада интенсивности наравне со слабой интенсивностью рассеяния рентгеновских лучей полимером I свидетельствует о том, что этот полимер имеет слабо выраженное микрофазовое разделение, протяженные микрофазные слои и низкую плотность упаковки жестких доменов.

Полимер II характеризуется иной структурой (кривая 4). Узкий интерференционный максимум при угле  $2\theta \sim 18'$ , резкий спад интенсивности рассеяния и большая величина самой интенсивности указывает на то, что жесткие домены полимера характеризуются узкой дисперсией размеров (большой период  $L = 157 \text{ \AA}$ ), малыми размерами переходных зон от гибкой матрицы к доменам и

Таблица 1. Компоненты, используемые при получении различных полиуретанов (олигоэфирная составляющая – олиготетраметиленгликоль с  $M = 1000$ , удлинятель цепи – диоксибензойная кислота)

Полимер	Дизоцианатная составляющая	Сшивающий агент
I	ТДИ	–
II	ДФМДИ	–
III	ТДИ	$\text{Cu}^{2+}$
IV	ДФМДИ	$\text{Cu}^{2+}$
V	ТДИ	Комплекс $\text{Cu}^{2+}$ с ДБ-18-К-6
VI	ДФМДИ	Комплекс $\text{Cu}^{2+}$ с ДБ-18-К-6
VII	ДФМДИ	Комплекс $\text{Cu}^{2+}$ с ДБ-24-К-8

**Таблица 2.** Данные релаксации напряжения при постоянной деформации для различных полиуретанов на основе ДФМДИ

Полимер	$E_{\text{упр}}, \text{мПа}$	$E_1, \text{мПа}$	$\tau_1, \text{с}$	$E_2, \text{мПа}$	$\tau_2, \text{с}$	$E_3, \text{мПа}$	$\tau_3, \text{с}$	$E_4, \text{мПа}$	$\tau_4, \text{с}$
II	14.3	12.71	5340	0.83	8.64	0.38	2.51	0.40	0.48
IV	22.8	18.10	7048	2.47	8.42	2.25	0.57	—	—
VI	29.9	21.37	8118	2.16	12.68	2.24	2.24	4.12	0.32
VII	27.3	20.13	2640	1.95	14.99	1.74	2.58	1.51	0.73

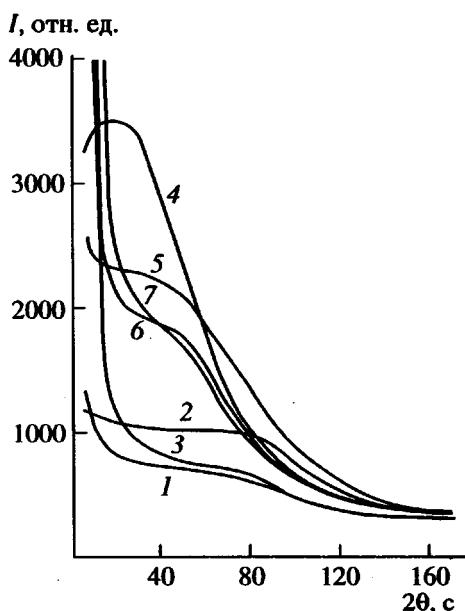
высокой плотностью упаковки жестких блоков в домены. Это связано с сильно выраженной фазовой несовместимостью гибкой и жесткой составляющих полимеров.

Сшивание ионами меди линейных карбоксил-содержащих полиуретанов приводит к неоднозначным изменениям в структуре образующихся сетчатых полимеров. Для полиуретанов на основе ТДИ (табл. 2, полимер III) система узлов сшивки ионами  $\text{Cu}^{2+}$  выступает в роли структурообразующей матрицы, о чем свидетельствует более кругой профиль спада интенсивности рассеяния на кривой 2 в сравнении с кривой 1 и появление дифракционного максимума на кривой 2 с большим периодом  $L = 40 \text{ \AA}$  при угле  $2\theta \sim 70'$ . В сшитом ионами  $\text{Cu}^{2+}$  полиуретане на основе ДФМДИ (полимер IV, кривая 5) та же сшивка приводит к частичной потере микрофазовой неоднородности полимера. Действительно, преобразование дифракционного максимума в плечо с интервалом  $2\theta \sim 18-35'$  и величиной большого периода  $L = 78 \text{ \AA}$ , более пологий спад интенсивности рассеяния, как и уменьшение в целом интенсивности рассеяния в точке экстремума, указывает на то, что произошла гомогенизация структуры полимера, взаимо-

проникновение фаз и расширение дисперсии размеров жестких доменов. Причина расширения обусловлена тем, что в формировании элементов структуры, определяющих картину рассеяния рентгеновских лучей, принимают участие различные по размерам комплексы иона металла с полярными группами цепей.

Введение в узел сшивки краун-эфирам приводит к изменению структуры полиуретанов. Природа таких изменений связана, во-первых, с преимущественным координированием иона металла кислородными атомами макроцепи, вследствие чего взаимодействие металлов с макроцепью ослабевает, во-вторых, с пространственной структурой макроцикла, наличие которого в межмолекулярном пространстве будет влиять на процессы микрофазового разделения. Сказанное согласуется с видом кривых рентгеновского рассеяния полимером V – полимер на основе ТДИ и полимером VI – на основе ДФМДИ (кривые 3 и 6 соответственно). Видно, что полимер V теряет микрогетерогенность, и плотность упаковки жестких доменов в нем снижается. Однако преобразование дифракционного максимума в диффузное плато может быть обусловлено участием в формировании структурных ассоциатов комплексов краун-эфира DB-18-K-6 с ионом меди. Подобный процесс структурообразования в полиуретане на основе ДФМДИ сопровождается сужением набора структурных элементов, сформированных с участием комплексов DB-18-K-6 с  $\text{Cu}^{2+}$ , на что указывает уменьшение плато на кривой рассеяния 6 в сравнении с кривой 5. Однонаправленное изменение плотности упаковки структурных элементов в полимерах IV и VI, имеющих различные способности к структурообразованию, может быть объяснено наличием в межмолекулярном пространстве макроциклов. Именно с этим обстоятельством связано как уменьшение величины большого периода  $L = 60 \text{ \AA}$ , так и ослабление рассеяния рентгеновских лучей.

Замена DB-18-K-6 на DB-24-K-8, как видно из сравнения кривых 6 и 7 (полимеры VI и VII), отразилось на характере рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Как видно, рассеивающая способность элементов структуры полимера VII не претерпела изменений. Однако смещение кривой 7 в сторону больших углов в области  $2\theta \sim 10-30'$  и ее одинаковая форма с кривой 6 в обла-



Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния полимерами I (1), III (2), V (3), II (4), IV (5), VI (6) и VII (7).

сти больших углов  $2\theta$  свидетельствует о том, что происходит выравнивание электронных плоскостей фаз, формирующих дискретное рассеяние. Можно полагать, что причиной этого явления могут быть изменения конформации макроциклов в комплексе [11], которое характерно для макроциклов с числом атомов 24 и более [1, 12]. В частности, может оказаться, что не все кислородные атомы краун-эфира связаны с ионом металла, а только часть их, остальные же образуют донорно-акцепторные связи с макроцелями.

Не вызывает сомнений, что выявленные изменения надмолекулярной структуры сегментированного полимера при переходе от линейного карбоксилсодержащего полиуретана к спирому ионами металла, а затем и его комплексам с макроциклом должно отразиться на его вязкоупругих свойствах. Результаты таких исследований сведены в табл. 2. Видно, что процессы релаксации рассматриваемых полимеров описываются различным количеством элементарных релаксаторов и их характеристиками ( $E_i, \tau_i$ ). Ранее в работе [13] нами была предложена четырехэлементная модель линейного сегментированного полиуретана, согласно которой процесс релаксации подобных полимеров включает релаксацию следующих элементов полимерной структуры: вязкой олигоэфирной матрицы (ее характеристики — модуль упругости при растяжении  $E_1$  и время релаксации  $\tau_1$ ); переходных областей, характеристики которых  $E_2, \tau_2$ ; жестких доменов, диспергированных в матрице ( $E_3, \tau_3$ ) и структурных элементов жестких доменов ( $E_4, \tau_4$ ). Было показано также, что образование полимером наряду с водородными ионными связями приводило к расширению набора структурных элементов, возникающих вследствие процессов самоассоциации и агрегации, характерных для таких систем.

Данные табл. 2 хорошо согласуются с предложенной моделью. Анализируя величины  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в ряду полимеров II, IV, VI с характером малоугловых дифрактограмм тех же полимеров, можно заметить их симбатные изменения. Рост времени релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (табл. 2), как и понижение интенсивности рассеяния и ослабление дифракции

онного максимума на кривых рентгеновского рассеяния (рисунок) этого же ряда полимеров однозначно свидетельствуют о процессе гомогенизации полимеров при последовательном спивании ионами меди, а затем и ее комплексами с ДБ-18-К-6. Из таблицы также видно, что при замене макроцикла ДБ-18-К-6 (полимер VI) на ДБ-24-К-8 (полимер VII) наблюдалось уменьшение величины  $\tau_1$  и рост  $\tau_2$ , которые связаны с усилением совмещения между гибкой и жесткой составляющими полиуретана. Эти результаты являются косвенным подтверждением высказанного выше предположения о возможном наборе различных конформеров данного цикла в комплексе и его влиянии на структурообразование.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Апухтина Н.П., Лялина Н.М., Мозжухина Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1080.
2. Липатов Ю.С., Шилов В.В. // Тез. докл. IV Междунар. микросимп. по морфологии полимеров. Лодзь, Польша, 1979. С. 156.
3. Blackwell J., Gardner K.M. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 23.
4. Minke R., Blackwell J. // J. Macromol. Sci. B. 1979. V. 13. № 3. P. 407.
5. Виленский В.А., Липатников Ю.Н., Штompель В.И., Липатников Н.А., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34, № 12. С. 45.
6. Низельский Ю.Н., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф., Привалко Э.Г., Маслак Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 793.
7. Krafty O. // Electrochim. 1954. B. 58. № 1. S. 49.
8. Виленский В.А., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю. Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 71.
9. Vilensky V.A., Lipatov Yu.S. // Polymer. 1994. V. 35. P. 5069.
10. Krause S. // J. Macromol. Sci. C. 1972. V. 7. P. 251.
11. Хираока М. Краунсоединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986.
12. Poonia N.S. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1012.
13. Vilensky V.A., Kercha Yu.Yu., Shtompel V.I., Lipatov Yu.S., Yakovenko A.G., Grekov A.P. // Angew. Chem. 1984. B. 126. № 1965. S. 125.

## Specific Features of the Structure of Cross-Linked Polyurethanes Based on Various Diisocyanates Cross-Linked by Copper Ions and the Complexes of Copper with Crown Ethers

V. A. Vilenskii, Yu. S. Lipatov, L. F. Kosyanchuk, and L. A. Goncharenko

Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences, Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine

**Abstract**—Cross-linked polyurethanes were synthesized from oligotetramethylene glycol 1000, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate and were then cross-linked by copper ions or their complexes with crown ethers (dibenzo-18-crown-6 or dibenzo-24-crown-8). The structure of polymers was studied by small-angle X-ray scattering and stress relaxation under constant strain. The structuration induced by chemical cross-linking with copper ions or their complexes with crown ethers was shown to occur concomitantly with the structuration associated with thermodynamic incompatibility of the polymer segments whose hard blocks had different diisocyanate fragments.