

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИИЗОЦИАНАТНЫХ ФРАГМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ЛИНЕЙНЫХ И МЕТАЛЛОСШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

© 1998 г. Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косянчук

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

Поступила в редакцию 30.03.98 г.
Принята в печать 27.04.98 г.

Синтезированы линейный и сшитые ионами меди ПУ на основе олиготетраметиленгликоля, гексаметилендиизоцианата и диоксибензойной кислоты. Изучена их структура методами ДСК и рассеяния рентгеновских лучей под большими и малыми углами. Полученные данные сопоставлены в результатами исследования структуры полиуретанов на основе ароматических диизоцианатов. В полимерах со слабо выраженным микрофазовым разделением (ПУ на основе толуилидендиизоцианата) химические сшивки ионами металла служат центрами структурообразования. В случае полимеров с высокой степенью несовместимости жестких и гибких сегментов химическая сшивка приводит к разным результатам: в ПУ на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата она противодействует микрофазовому разделению, и образуется полимер с разрыхленной структурой; в полимере на основе гексаметилендиизоцианата происходит большее разделение микрофаз, что ведет к большей упорядоченности его структурных элементов.

Одним из важных факторов, влияющих на структуру сегментированных полиуретанов, является природа и строение их диизоцианатных фрагментов [1–3]. Например, известно [4, 5], что 4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ) термодинамически устойчив, когда угол между фенильными кольцами составляет 118° , а их плоскости расположены под углом 90° . Установлено, что уретановые группы, образованные 2,4-толуилидендиизоцианатом (ТДИ), не находятся в плоскости бензольного кольца, а располагаются под разными углами к нему [6]. Это же относится и к 2,6-ТДИ. Кроме того, эти диизоцианаты имеют разную симметрию: 2,4-ТДИ – асимметричен, 2,6-ТДИ – симметричен. Что касается 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), то его метиленовые звенья могут быть как растянуты вдоль оси макромолекулы, так и изогнуты [7]. Понятно, что эти особенности структуры диизоцианантных фрагментов отразятся и на структуре соответствующих им полимеров [5, 8].

Ранее нами были изучены особенности процессов структурообразования линейных карбоксилсодержащих и металлосшитых полиуретанов на основе ароматических диизоцианатов [9, 10]. Показано, что линейный полимер на основе смеси 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ (65 : 35) имеет жесткие блоки со слабо выраженной способностью к развитию микрофазовой сегрегации с гибкими блоками. При сшивании его ионами металла последние выступают эффективными центрами структурообразования. Линейный ПУ на основе ДФМДИ характеризуется высокой степенью несовместимости гибких и жестких блоков, а при его химической сшивке ионы металла, напротив, противодействуют микрофазовому разделению. В этой связи закономерно было бы проследить влияние на структуру полиуретана алифатического диизоцианата (ГМДИ), который, как известно [3], при взаимодействии с рядом гликолов образует полимеры, способные к кристаллизации, а также на основе анализа полученных результатов выявить закономерности изменения структуры линейных и сшитых ионами меди полиуретанов в

зависимости от природы диизоцианатной компоненты.

С этой целью в настоящей работе были синтезированы линейный карбоксилсодержащий ПУ и полимеры на его основе, сшитые ионами меди или ее комплексами с дибенз-18-краун-6 (ДБ-18-К-6) и исследована их структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

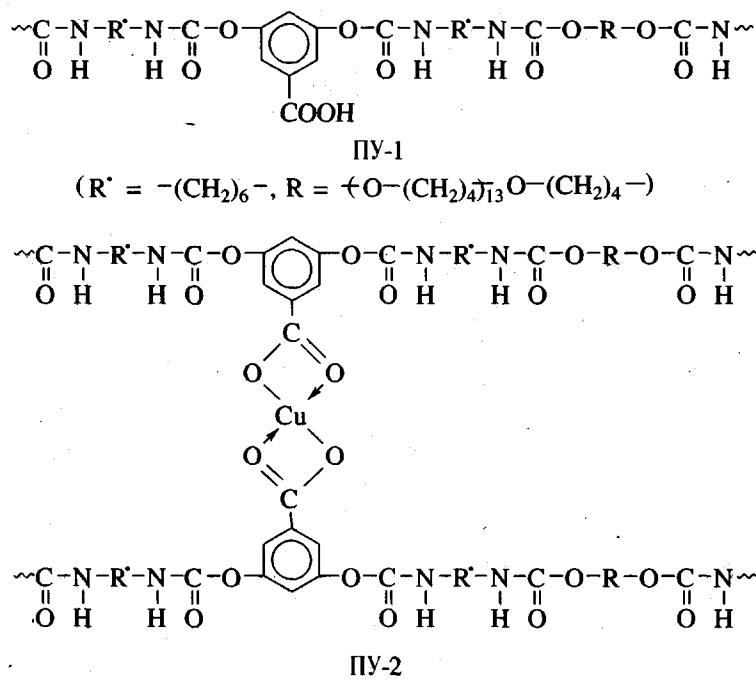
Линейный и сетчатые ПУ получали форполимерным способом как в работах [9, 11]. Линейный полиуретан ПУ-1 получали удлинением диоксибензойной кислотой (ДОБК) макродиизоцианата на основе олиготетраметиленгликоля 1000 (ОТМГ) и ГМДИ. Сшивание проводили, связывая группы COOH в ПУ-1 ацетатом меди (ПУ-2) или комплексами меди с ДБ-18-К-6 (ПУ-3), которые предварительно получали смешением эквимольных количеств ДБ-18-К-6 и ацетата меди в растворе ДМФА при $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Полимеры отливали в пленки методом реакционного формирования. Отверждение проводили при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 12 ± 2 ч. О прохождении реакции судили по изменениям ИК-спектров в области 1700 cm^{-1} , соответствую-

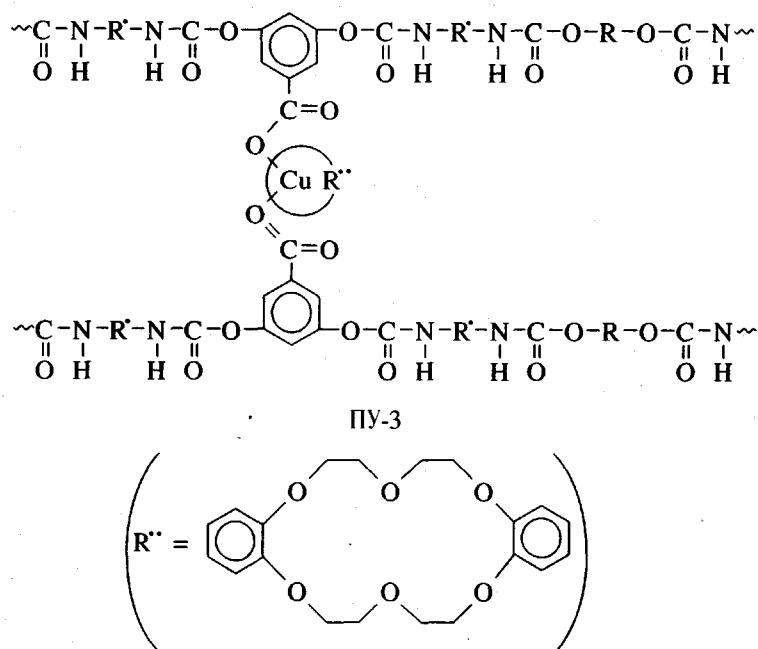
щей валентным колебаниям групп C=O, и областях 1400 и 1550 cm^{-1} , соответствующих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям карбоксилат-аниона, содержащегося только в металлоосщите полиуретане [11].

Дифракцию рентгеновских лучей в больших углах изучали на установке ДРОН-4/07, данные обрабатывали с помощью пакета программ "Concud", кривые дифракции нормировали на коэффициент поглощения и величину рассеивающего объема полимера. Интерференцию рассеяния рентгеновских лучей в малых углах записывали на установке КРМ-1 с коллимацией пучка по Кратки [12]. Кривые рассеяния рентгеновских лучей нормировали на коэффициент поглощения ПУ. Во всех исследованиях использовали излучение медного катода CuK_α с никелевым фильтром.

Калориметрические измерения в режиме сканирования записывали в температурном интервале $-100 \dots +150^\circ\text{C}$ на установке, описанной в работе [13]. Масса образца составляла 0.1 г, скорость сканирования 2.5 град/мин.

Линейный и сшитые ионами меди и ее комплексами с ДБ-18-К-6 полиуретаны можно представить следующим образом:





РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения вопроса о том, протекают ли процессы кристаллизации в исследуемых полимерах, были проведены исследования их методами ДСК и рассеяния рентгеновских лучей под большими углами. Результаты приведены на рис. 1, 2. Как видно из дифрактограмм рентгеновского рассеяния (рис. 1), для всех полимерных образцов

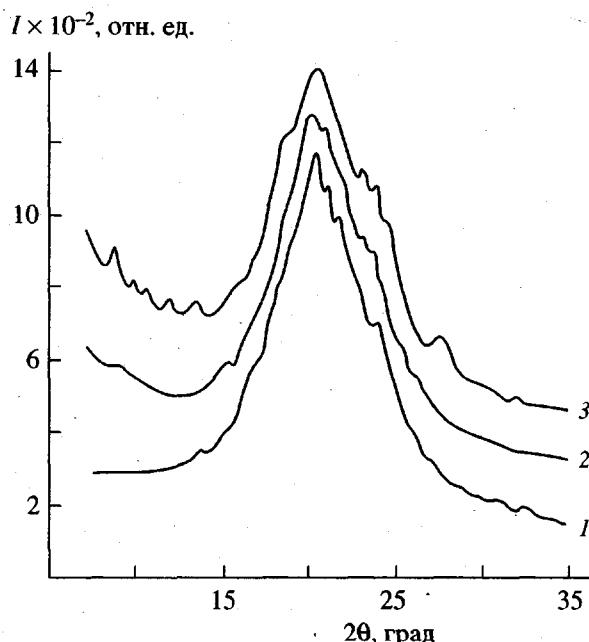


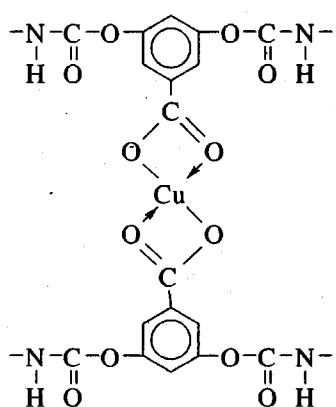
Рис. 1. Дифрактограммы рассеяния рентгеновских лучей под большими углами: 1 – ПУ-1, 2 – ПУ-2, 3 – ПУ-3.

на фоне большого аморфного гало наблюдаются многочисленные максимумы слабой интенсивности и невысокого разрешения. Это свидетельствует об аморфной структуре со слабо выраженной упорядоченностью. Данные ДСК (рис. 2, таблица) показывают отсутствие кристаллической фазы: на кривых температурной зависимости теплоемкости максимумов фазовых переходов типа кристалл–жидкость нет. Вместе с тем наличие на них нескольких релаксационных перегибов свидетельствует о гетерогенной структуре полимеров. При этом переход от линейного ПУ-1 к сшитому ПУ-2 сопровождается уменьшением во всем температурном интервале теплоемкости полимера, которое можно связать с повышением плотности упаковки. Сшивка комплексами Cu^{2+} с БД-18-К-6 (ПУ-3) приводит к раздвижению цепи и увеличению межмолекулярного пространства. В результате этого снижается плотность упаковки и возрастает теплоемкость C_p полимера.

Если рассматривать изменения теплоемкости и температурных характеристик переходов, происходящих в гибких блоках, то можно видеть (таблица), что в сшитом ионами меди ПУ-2 наблюдается рост величины T_c и уменьшение ΔC_p по сравнению с ПУ-1 вследствие ограничения подвижности олигоэфирной составляющей в результате как химического, так и координационного взаимодействия иона меди с макроцепью. Сшивание комплексами Cu^{2+} с БД-18-К-6 (ПУ-3) приводит к снижению T_c и расширению ΔT_c и ΔC_p олигоэфирного фрагмента полиуретана, что может быть вызвано присутствием макроцикла в

межузловом пространстве и преимущественным взаимодействием иона меди с ним.

Размораживание подвижности в жестких блоках полиуретанов проявляется в виде двух перегибов (рис. 2), которые можно связать со строением этих блоков. Последние состоят из двух участков: один образован из дизоцианатного фрагмента с примыкающей к олигоэфирной составляющей уретановой группой (назовем его условно участок 1), другой связан с ДОБК и уретановыми группами при ней $-HNC(O)OC_6H_3(COOH)O(O)CNH-$ (участок 2). Величина $\Delta C_p = 0.05$ характеризует размораживание подвижности участка 2 жесткого блока ПУ-1, она обусловлена его жесткостью и присутствием межмолекулярных H-связей COOH-групп. Сшивание участков 2 ионами меди в ПУ-2 приводит к росту величины $\Delta C_p = 0.14$. Это объясняется, видимо, более объемной и более "рыхлой" структурой узла связи



по сравнению с более плотно упакованными участками 2 в ПУ-1.

При введении в узел сшивки ПУ-3 комплексов Cu^{2+} с БД-18-К-6 наблюдается уменьшение величин ΔT_c и смещение процесса расстекловывания в

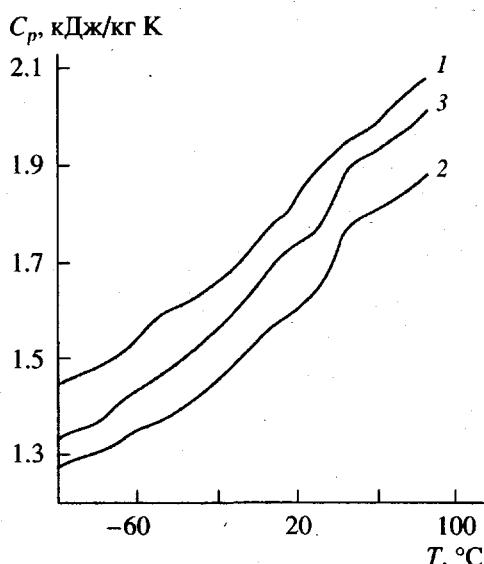


Рис. 2. Кривые температурной зависимости теплоемкости 1 – ПУ-1, 2 – ПУ-2, 3 – ПУ-3.

более высокотемпературную область при практически неизменной величине ΔC_p жесткого блока. Это дает основание полагать, что все структурные изменения обусловлены в основном стерическими эффектами краун-эфира (согласно работе [14], объем молекулы ДБ-18-К-6 составляет 310.72 \AA^3).

Чтобы выяснить особенности структурообразования сегментированных карбоксилсодержащих и металлоксшитых ПУ в зависимости от строения их дизоцианатных фрагментов при одной и той же гликоловой компоненте (ОТМГ), было проведено сравнение результатов рентгенографических исследований этих полимеров. На рис. 3 приведены кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами полиуретанов на основе

Теплофизические характеристики линейных и медьюшитых ПУ на основе ГМДИ

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$			$C_p, \text{Дж/г К}$			$T_c, ^\circ\text{C}$			$C_p, \text{Дж/г К}$			$T_c, ^\circ\text{C}$			$C_p, \text{Дж/г К}$			
	начало	конец	ΔT_c	начало	конец	ΔC_p	начало	конец	ΔT_c	начало	конец	ΔC_p	начало	конец	ΔT_c	начало	конец	ΔC_p	
	гибкие блоки ПУ										жесткие блоки ПУ								
участок 1										участок 2									
ПУ-1	-71	-51	20	1.50	1.58	0.08	-13	+39	52	1.69	1.94	0.25	+39	+57	18	1.94	1.99	0.05	
ПУ-2	-69	-58	11	1.31	1.35	0.04	-39	+4	43	1.40	1.56	0.16	+29	+45	16	1.64	1.78	0.14	
ПУ-3	-79	-57	22	1.37	1.45	0.08	-20	+8	28	1.56	1.70	0.14	+31	+45	14	1.78	1.90	0.12	

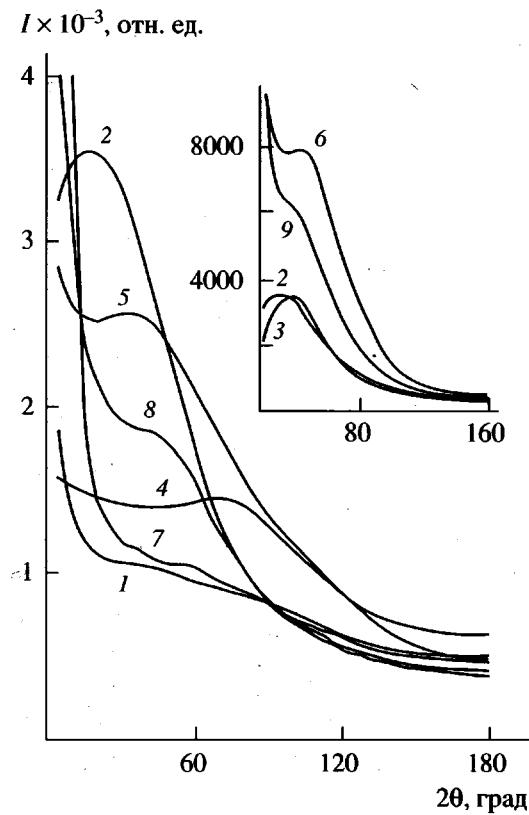


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцами: 1–3 – линейный ПУ на основе ТДИ (1), ДФМДИ (2) и ГМДИ (3); 4–6 – сшитый ионами меди ПУ на основе ТДИ (4), ДФМДИ (5) и ГМДИ (6); 7–9 – ПУ на основе ТДИ (7), ДФМДИ (8) и ГМДИ (9), сшитым комплексами Cu^{2+} с БД-18-К-6.

ТДИ, ДФМДИ, ГМДИ. Поскольку интенсивность рассеяния последних выше, чем для полимеров на основе ТДИ, кривые рассеяния ПУ с фрагментами ГМДИ и линейного ПУ на основе ДФМДИ вынесены на рисунок отдельно.

Отсутствие интерференционного максимума, пологий профиль спада интенсивности наравне со слабой интенсивностью рассеяния (кривая 1) свидетельствуют о том, что линейный ПУ на основе ТДИ имеет слабо выраженное микрофазовое разделение, протяженные переходные слои и низкую плотность упаковки жестких доменов. Такая структура может быть обусловлена строением динозианатного фрагмента, поскольку смесь асимметричного 2,4-ТДИ и симметричного 2,6-ТДИ с их возможными конформерами не может не вызвать возникновение дефектов. Линейные полиуретаны на основе ДФМДИ и ГМДИ характеризуются иной структурой (кривые 2, 3). Узкий интерференционный максимум при угле

$2\theta = 18'$ (ДФМДИ) и $30'$ (ГМДИ) указывает на четко проявляющуюся несовместимость гибких и жестких блоков с узкой дисперсией размеров жестких доменов, образующих пространственные макрорешетки с величинами больших периодов $L = 135$ и 75 \AA соответственно.

Химическое сшивание ионами меди линейных карбоксилсодержащих ПУ приводит к неоднозначным изменениям в структуре образующихся сетчатых полимеров. Для ПУ на основе ТДИ узлы сшивки ионами меди выступают в роли структурообразующих центров, о чем свидетельствует более крутой профиль спада интенсивности рассеяния на кривой 4 по сравнению с кривой 1, и появление на ней интерференционного максимума ($2\theta = 75'$). Полученные данные указывают на упорядоченность элементов жестких доменов в макрорешетке с величиной большого периода $L = 35 \text{ \AA}$. Широкий максимум на кривой 4 может быть следствием большой дисперсии размеров рассеивающих элементов.

Сшивание ионами меди линейного ПУ на основе ДФМДИ приводит к частичному снижению микрофазовой неоднородности полимера (кривая 5): падает интенсивность рассеяния, а более пологий спад кривой рассеяния свидетельствует о взаимопроникновении микрофаз и увеличении дисперсии размеров жестких доменов. Следует отметить, что рост дисперсии размеров рассеивающих элементов в сшитых ионами меди ПУ связан с координированием этими ионами различных атомов кислорода и азота макроцепи. Смещение максимума рассеяния в область больших углов ($2\theta = 35'$) по сравнению с линейным ПУ (кривая 2) указывает на дробление рассеивающих элементов: при введении ионов меди в полимерные цепи разрушаются большие ассоциаты жестких блоков, образованные за счет Н-связей, и возникают новые менее упорядоченные элементы структуры, связанные с ионами металла.

Сравнивая кривые рентгеновского рассеяния сшитых ионами меди ПУ на основе ДФМДИ и ГМДИ (кривые 5, 6), можно заметить, что характер рассеяния этими полимерными образцами одинаков. Однако главное их отличие состоит в разной величине интенсивности рассеяния в области максимума. Если для ПУ на основе ДФМДИ она снижается по сравнению с соответствующим линейным ПУ (кривые 2, 5), то для ПУ, содержащего фрагменты ГМДИ, наблюдается значительный (более чем в 2 раза) рост этой величины (кривые 3, 6). Такое увеличение интенсивности рассеяния и более крутой профиль спада интенсивности на кривой 6 по сравнению с кривой 3, который можно определить по тангенсу угла

наклона прямолинейного участка нисходящей части кривой, свидетельствует о более глубоком процессе сегрегации гибких и жестких блоков. Следовательно, в сшитом ПУ на основе ГМДИ имеет место большее упорядочение структурных элементов по сравнению с другими образцами сшитых ПУ (кривые 4, 5), что, видимо, обусловлено подвижностью фрагментов цепи ГМДИ. Фрагменты ДФМДИ и ТДИ жестко зафиксированы в цепи, следствием чего и является более дефектная структура соответствующих полиуретановых сеток, содержащих ионы меди.

Введение в узел сшивки комплекса иона меди с БД-18-К-6 приводит к следующим изменениям в структуре этих полимеров (кривые 7–9) по сравнению с их аналогами, сшитыми за счет образования карбоксилатов меди (кривые 4–6): снижается интенсивность рассеяния, положение максимума рассеяния остается на месте (ДФМДИ) или смешается в малоугловую область. Понижение интенсивности рассеяния можно связать с частичной потерей микрофазовой неоднородности, а смещение максимума рассеяния в область малых углов – с увеличением размеров рассеивающих элементов. Такие изменения могут быть обусловлены нахождением макроцикла с объемом 310.72 \AA^3 в межузловом пространстве. Кроме того, находясь в комплексе с БД-18-К-6 ион меди преимущественно координирует его кислородные атомы, вследствие чего взаимодействие ионов металла с макроцепью ослабевает. Все это приводит к разрыхлению структуры полимеров и размыванию границ между микрофазами (наблюдается более пологий спад кривых интенсивности рассеяния 7–9 по сравнению с кривыми 4–6). При этом следует отметить, что в случае ПУ на основе ГМДИ структурная упорядоченность остается выше, чем в исходном линейном ПУ (кривые 3, 9).

Таким образом, процессы структурообразования за счет химического сшивания ионами меди и ее комплексами с краун-эфиrom проходят в ПУ на фоне структурообразования, обусловленного термодинамической несовместимостью гибких и жестких блоков. Для полимера со слабо выраженным микрофазовым разделением (на основе ТДИ) химические сшивки ионами металла служат центрами структурообразования, что способствует более четкому разделению гибких и жестких блоков и улучшению структурного упорядочивания. В случае полимеров с высокой степенью несовместимости гибких и жестких блоков химическая сшивка ионами меди и ее комплексами с краун-эфиrom в зависимости от диизоцианатной

компоненты ведет себя по-разному. Если для ПУ на основе ДФМДИ она противодействует микрофазовому разделению и приводит к возникновению разрыхленной структуры, то в случае полимеров на основе ГМДИ, напротив, происходит усиление разделения микрофаз и более упорядоченная организация его структурных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Бюиста. М.: Химия, 1982.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
3. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
4. Blackwel J., Gardner K.M. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 23.
5. Виленский В.А., Липатников Ю.Н., Штомпель В.И., Липатников Н.А., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 45.
6. Храновский В.А., Куценко О.М., Гриценко Т.М., Степаненко Л.В., Недашковская Н.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 3. С. 474.
7. Липатова Т.Э., Косянчук Л.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 4. С. 507.
8. Ailken R.R., Jeffs G.M.F. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 197.
9. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Виленский В.А., Липатова Т.Э., Штомпель В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1110.
10. Виленский В.А., Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Гончаренко Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1871.
11. 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.
12. Kratky O. // Electrochim. 1954. B. 58. № 1. S. 49.
13. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
14. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.

Effect of the Nature of Diisocyanate Fragments on the Structure of Segmented Linear and Metal-Cross-Linked Polyurethanes

Yu. S. Lipatov and L. F. Kosyanchuk

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

Abstract—Linear and copper(II)-cross-linked polyurethanes (PUs) based on oligo(tetramethylene glycol), hexamethylene diisocyanate, and dioxybenzoic acid were synthesized and studied by DSC, WAXS, and SAXS. The results obtained are compared with data on the structure of PUs based on aromatic diisocyanates. In polymers with weakly pronounced microphase separation (PU based on tolylene diisocyanate), the metal-ion cross-links serve as the centers of structure formation. In the case of polymers with high degree of incompatibility of rigid and flexible blocks, the chemical cross-linking leads to different results. In a PU based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, the cross-linking inhibits microphase separation to yield a polymer with loose structure. In a polymer based on hexamethylene diisocyanate, the microphase separation is stronger and results in a larger degree of ordering of the structural elements.