

УДК 542.64:539.2

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ОЛИГОСИЛОКСАНУРЕТАНАКРИЛАТОВ

© 2000 г. В. И. Штомпель*, С. В. Рябов*, А. Ф. Маслюк**,
Г. К. Березницкий**, Ю. Ю. Керча*

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

**Институт биохимии им. А. В. Палладина Национальной академии наук Украины
252030 Киев, ул. Леонтовича, 9

Поступила в редакцию 02.08.99 г.
Принята в печать 21.09.99 г.

Исследованы особенности структурной организации сетчатых полисилоксануретанакрилатов, полученных при фотоотверждении полимеризационноспособных диметилсилоксанодержащих олигомеров – олигосилоксануретанакрилатов. Показано, что независимо от длины олигодиметилсилоксангликоля полиуретаны сшитой структуры, синтезированные на основе кремнийсодержащего олигомера, характеризуются более высокой степенью сегрегации их гибко- и жесткоцепной составляющих и упорядоченностью доменной структуры жестких блоков по сравнению с известными полиуретанакрилатами аналогичного строения с гибкими олигооксипропиленовыми блоками. Установлено, что независимо от природы олигогликолевых блоков в цепи, переход при фотоотверждении от олигомерного состояния в полимерное характеризуется усилением сегрегационных процессов гибких и жестких блоков, как следствие вклада “химической” составляющей в процесс сегрегации последних.

В химии олигомеров особое место занимают полимеризационноспособные олигууретанакрилаты (**ОУА**), отверждаемые по радикально-цепному механизму при воздействии тепла или УФ-излучения [1]. Как известно, радикально-цепной механизм синтеза трехмерных полиуретанов обусловливает формирование полимера, содержащего два типа цепей: продольных карбоцелей, образуемых за счет раскрытия акрилатных групп, и поперечных – гетероцелей (гибких олигогликолевых и жестких уретановых блоков) [1]. Особенность полиуретана-акрилатов (**ПУА**) – протекание в них микрофазового разделения гибких и жестких блоков в процессе химического “шивания” акрилатных фрагментов жестких блоков ОУА при образовании поперечной карбоцели (“химическая” составляющая процесса сегрегации гибких и жестких блоков) [2]. Термодинамическая несовместимость этих блоков и сильные межмолекулярные физические взаимодействия (Н-связи) являются движущей силой процесса их микрофазового разделения [3].

Структура, физико-химические и механические свойства ПУА в значительной степени определяются химической природой гибко- и жесткоцепной составляющих поперечной гетероцели трехмерного полиуретана. Поэтому замена олигооксипропиленгликолевого (гибкого) блока в ПУА на олигодиметилсилоксановый представляет собой значительный интерес с точки зрения изучения структурных особенностей, определяющих свойства конечного полимерного материала.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение структурной организации сшитых полиуретанов на основе олигосилоксануретанакрилатов (**ОУАС**), в зависимости от длины олигосилоксангликолевого гибкоцепного блока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОУАС синтезировали по методике синтеза ОУА, описанной в работе [1]. На первой стадии при взаимодействии стехиометрических коли-

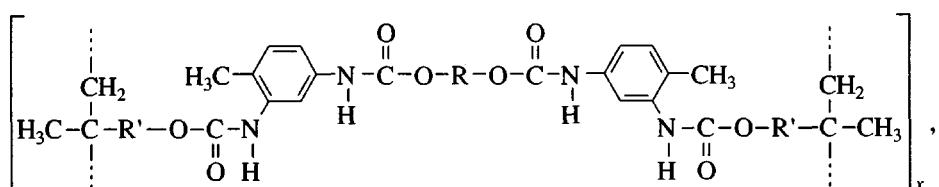
честв олигосилоксангликоля (**ОСГ**) молекулярной массы 860 (ОСГ-860) или 2500 (ОСГ-2500) с 2,4-толуилендиизоцианатом (**ТДИ**) в растворе ДМФА и в присутствии катализитических количеств дибутилдилаурината олова образуется силоксанодержащий макродиизоцианат (**СМДИ**) двух ММ, т.е. СМДИ-860Т или СМДИ-2500Т. Далее, на второй стадии, к образовавшемуся СМДИ прибавляли монометакриловый эфир этиленгликоля (**МЭГ**) в мольном соотношении 1 : 2,1 соответственно и вели процесс получения конечного продукта – олигосилоксануретанакрилата (ОУАС-860Т и ОУАС-2500Т). Исходные компоненты синтеза ТДИ и МЭГ очищали вакуумной перегонкой, ОСГ-860 и ОСГ-2500 (продукты фирмы “Goldschmidt AG”) подвергали вакуумной сушке.

Отверждение ОУАС в полиуретаны сетчатого строения – полисилоксануретанакрилаты (**ПУАС**) осуществляли путем фотоинициированной полимеризации. В качестве фотоинициатора использовали Darocure 1173 (2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-ОН) фирмы “Ciba Geigy”. Источником УФ-излучения служила лампа ЛУФ-80-04 ($\lambda = 300\text{--}400\text{ нм}$) с интенсивностью светового потока на облучаемую поверхность 10,5 Вт/см². Степень фотохимического превращения контролировали с помощью ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения 6120 см⁻¹ (обертон валентных колебаний метакрилатных связей C=C).

Молекулярную структуру ПУАС и их аналогов (ПУА) исследовали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (по методу Шеррера – “на просвет”). Надмолекулярную (микрогетерогенную) структуру ПУАС и ПУА изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 (щелевая коллимация первичного рентгеновского луча по методу Кратки [4], выполнение условий “бесконечной” длины первичного луча). Во всех рентгеновских исследованиях использовали CuK_α – излучение, монохроматизированное Ni-фильтром, регистрацию рассеянного рентгеновского излучения осуществляли сцинцилляционным детектором при автоматическом пошаговом сканировании; температура рентгеновских исследований $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

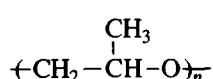
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительное изучение структурной организации сшитых полиуретанов (полисилоксануретанакрилатов и полиоксипропиленуретанакрилатов), различающихся между собой длиной и химической природой олигоэфирного (гибкого) блока, полученных по радикальному механизму при фотоинициированной полимеризации, проводилось на полиуретанах, химическое строение которых можно представить следующим образом:

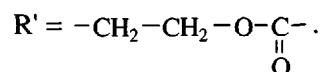


где $R = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

при $n = 10$ (ПУАС-860Т) и 30 (ПУАС-2500Т);



при $n = 17$ (ПУА-1000Т) и 34 (ПУА-2000Т);



Оценка фазового состояния олигосилоксангликоля, входящего в состав ОУАС (ПУАС) в качестве гибкого блока (схема) показала, что независимо от ММ индивидуальный ОСГ характеризуется ближним (трансляционным) порядком в

расположении атомных слоев в объеме (рис. 1а). На это указывает проявление на дифрактограмме ОСГ-860 двух дифракционных максимумов диффузного типа – главного ($2\theta = 12.2^\circ$) и слабо выраженного максимума, находящегося в области 21° . На кривой рассеяния ОСГ-2500 также присутствуют эти два дифракционных максимума ($2\theta = 11.9^\circ$ и $\sim 21^\circ$), соотношение интенсивностей которых изменилось в пользу главного максимума (кривая 2). Следует отметить, что ОСГ-2500 способен проявлять и элементы дальнего ориентационного порядка при исследовании его в цилиндрической лавсановой кювете с толщиной стенки 20 мкм, изготовленной из частично ориентированной (в процессе формирования) лавсановой ленты. Об этом позволяет судить появление на дифрактограмме ОСГ-2500 (рис. 1а, кривая 3) наряду с диффузным максимумом ($2\theta = 12.2^\circ$) двух дифракционных максимумов – малоинтенсивного ($2\theta = 23.6^\circ$) и интенсивного с угловым положением $2\theta = 26.8^\circ$. Учитывая жидкое агрегатное состояние ОСГ-860 и ОСГ-2500, а также температурные условия проведения исследований, можно предположить существование в ОСГ жидкокристаллического (мезоморфного) состояния.

Как известно [3], используемый для синтеза ОУА (ПУА) олигооксипропиленгликоль (ООПГ), независимо от его ММ характеризуется близким порядком в расположении своих молекулярных цепей.

Поскольку доля олигосилоксангликолового блока в ПУАС является доминирующей по сравнению с жесткоцепными (уретановыми) блоками (схема), широкоугловые кривые рассеяния рентгеновских лучей образцов ПУАС-860Т и ПУАС-2500Т (рис. 1б, кривые 1 и 2) имеют вид, характерный для аморфного состояния индивидуального ОСГ (рис. 1а, кривые 1 и 2). В данном случае аморфное состояние полиуретанов проявляется в существовании на дифрактограммах образцов ПУАС-860Т и ПУАС-2500Т двух диффузных максимумов различной интенсивности, которые характеризуют ближний порядок во взаимном расположении молекулярных цепей. Отметим, что угловое положение более интенсивного (главного) дифракционного максимума оказывается зависимым от ММ олигосилоксангликоля, являющегося гибким блоком ОУАС и полиуретанов на их основе: $2\theta \approx 12.7^\circ$ для ПУАС-860Т и 11.7° для ПУАС-2500Т. Угловое положение дифракционного максимума, находящегося в области 20.2° , остается постоянным для ПУАС-860Т и ПУАС-2500Т, но его интенсивность изменяется в зависимости от содержания жестких блоков в ПУАС (рис. 1б, кривые 1, 2). Последнее позволяет су-

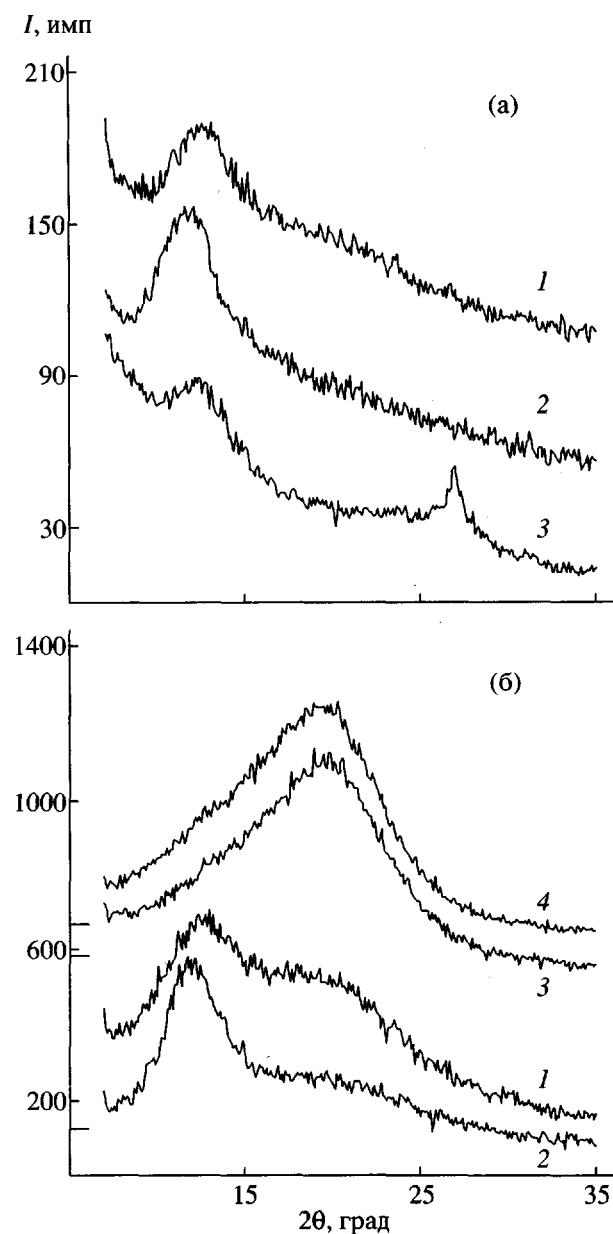


Рис. 1. Широкоугловые кривые рассеяния рентгеновских лучей олигосилоксангликолов различной ММ (а) и полиуретанов сшитого строения (б). а: 1 – ОСГ-860; 2, 3 – ОСГ-2500 (3 – в лавсановой кювете); б: 1 – ПУАС-860Т, 2 – ПУАС-2500Т, 3 – ПУА-1000Т, 4 – ПУА-2000Т.

дить о том, что олигогликоловая и жесткоцепная составляющие в ПУАС выделяются в отдельные микрообласти, образующие различные по размеру паракристаллические решетки. При этом каждая из решеток обуславливает появление на дифрактограмме соответствующего дифракционного максимума [5]. Положение дифракционного максимума, характеризующего ближний порядок

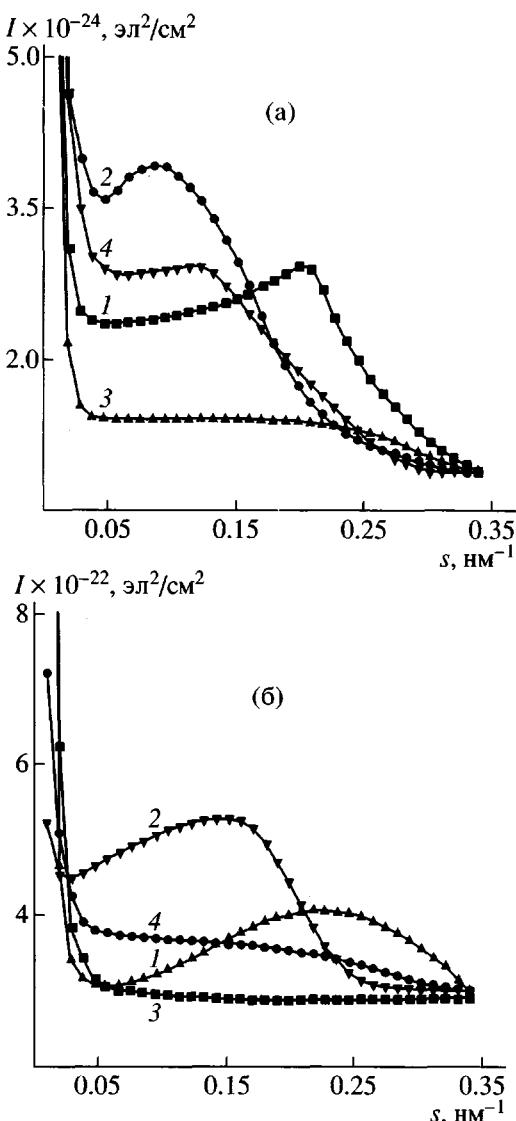


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей полиуретанов (а) и олигомеров (б). а: 1 – PUAC-860T; 2 – PUAC-2500T; 3 – PUА-1000T; 4 – PUА-2000T; б: 1 – OYAC-860T; 2 – OYAC-2500T; 3 – OYА-1000T; 4 – OYА-2000T. ($s = 2 \sin \theta / \lambda$).

в расположении атомных слоев (плоскостей) паракристаллической решетки жесткоцепных микрообластей в исследуемых PUAC, находится в одной угловой области с малоинтенсивным максимумом ($2\theta \approx 21^\circ$), который проявляют индивидуальные ОСГ-860 и ОСГ-2500 (рис. 1а, кривые 1, 2), поэтому его идентификация на дифрактограммах PUAC затруднена.

В свою очередь кривые широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей PUА-1000T и PUА-2000T характеризуются наличием одного

диффузного максимума интенсивности (рис. 1б, кривые 3, 4). Угловое положение максимума составляет $2\theta \approx 19.6^\circ$ и практически не зависит от длины (ММ) олигооксипропиленгликолового блока. Наблюдаемый максимум на дифрактограммах образцов PUА характеризует их как аморфные полимеры.

Выявленные различия в структурной организации PUAC и PUА по данным широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей обусловили проведение исследований микрогетерогенного состояния структуры этих полиуретанов. На рис. 2а представлены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей PU с различной химической природой гибкого олигоэфиригликолового блока. Наблюдаемый диффузный интерференционный максимум ($s = 0.17$ нм⁻¹) на кривой малоуглового рассеяния рентгеновских лучей PUAC-860T (рис. 2а, кривая 1) свидетельствует о существовании периодичности в расположении в объеме этого полиуретана микрообластей, различающихся по величине электронной плотности. Учитывая то, что исследуемые полиуретаны являются аморфными, микрообластиами могут быть ассоциаты жестких блоков (домены) и окружающие их гибкоцепные микрообласти (гибкая матрица). Среднее расстояние (брэгговское) между центрами ближайших жестких доменов D ($D = n\lambda / 2 \sin \theta_{\max}$) в PUAC-860T, составляет около 5 нм (таблица).

Увеличение длины (ММ) гибкоцепного олигосилсангликолового блока в PUAC-2500 способствует возрастанию и расстояния D между жесткими доменами более, чем в 2 раза (таблица). При этом, судя по интенсивности интерференционного максимума на кривой рассеяния образца PUAC-2500T (рис. 2а, кривая 2), существенно повышается и степень упорядочения жестких блоков в доменах. Это свидетельствует о том, что данные уретансодержащие сетчатые полимеры являются хорошо сегрегированными системами, в которых, как и в линейных полиуретанах сегментированного строения (СПУ) существует корреляция между величиной длины гибких блоков (долей жестких блоков в СПУ) и степенью сегрегации гибких и жестких блоков α_{seg} [6]. Подобная корреляция существует также в отношении параметра l_p (таблица), связанного со средними размерами микрообластей, образованных каждой из микрофаз (гибко- и жесткоцепными блоками) [7]. В то же время ширина переходного слоя E [8] между гибко- и жесткоцепными микрообластями в этих полимерах практически не зависит от сте-

Параметры микрогетерогенной структуры исследуемых образцов

Образец	D , нм	l_p^* , нм	E^{**} , нм	$\langle \Delta\rho^2 \rangle \times 10^3$, (эл/нм ³) ²	α_{cer}^{***}
ПУАС-860Т	4.9	1.5	1.4	1.00	0.45
ПУАС-2500Т	11.2	3.7	1.5	1.30	0.56
ПУА-1000Т	4.2	1.7	1.5	0.78	0.34
ПУА-2000Т	8.1	3.3	1.4	0.99	0.42
ОУАС-860Т	4.5	2.6	1.9	0.205	0.09
ОУАС-2500Т	6.4	4.4	2.0	0.23	0.12
ОУА-1000Т	—	—	—	—	0
ОУА-2000Т	—	3.4	1.8	0.205	0.05

* l_p – параметр, характеризующий средние размеры областей неоднородности в системе [7], при этом $l/l_p = l/l_1 + l/l_2$; $l_p = \varphi_1\langle l_2 \rangle + \varphi_2\langle l_1 \rangle$; $\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$ – средний размер микрообластей, занимаемых микрофазами 1 и 2 в двухфазной системе, а φ_1 и φ_2 – их объемные доли, $\varphi_2 = (1 - \varphi_1)$. В соответствии с работой [5], $l_1 = l_p/(1 - \varphi_1)$ – размер микрообластей гетерогенности, а $l_2 = l_p/\varphi_1$ – расстояние между границами этих микрообластей.

** $E = \sqrt{12}(-\alpha/38)^{1/1.81}$ [8].

*** $\alpha_{cer} = \langle \Delta\rho^2 \rangle / \Delta\rho_c^2$ [6] (угловые скобки – знак усреднения).

пени их взаимной обособленности (α_{cer}) и внутреннего упорядочения.

Анализ кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей полиуретанов ПУА-1000Т и ПУА-2000Т (рис. 2а, кривые 3, 4) показывает, что характер зависимости степени совершенства доменной структуры жестких блоков этих полимеров от длины их олигоэфиргликолевой составляющей является таким же, как в образцах ПУАС. Однако сопоставление параметров микрогетерогенной структуры ПУАС и ПУА показало (таблица), что образцы ПУАС характеризуются более высокой степенью совершенства доменной структуры жестких блоков и более высоким уровнем сегрегации их гибко- и жесткоцепных составляющих. Последнее может быть обусловлено более высокой термодинамической несовместимостью гибких и жестких блоков в ПУАС, чем в ПУА..

С целью выявления роли трехмерной фотохимически инициированной сшивки ОУАС по их акрилатным связям в процессе структурообразования была проведена оценка структурного состояния этих систем на стадии до их отверждения,

т.е. с линейным строением молекулярных цепей. По агрегатному состоянию олигомеров ОУАС и ОУА являются жидкостями, вязкость которых незначительно зависит от длины гибкоцепной составляющей.

Как показали исследования (широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей) молекулярная организация ОУАС и ОУА практически ничем не отличается от молекулярной организации их трехмерных полиуретановых аналогов (ПУАС и ПУА). Следует отметить, что выявленное нами проявление элементов дальнего порядка в расположении атомных слоев индивидуального ОСГ-2500 при изучении его в лавсановой кювете (рис. 1а, кривая 3) в ОУАС-2500Т, исследуемом в аналогичных условиях, не обнаружено. Это может быть следствием ограничения сегментальной подвижности олигосилоксангликолевых гибких блоков в ОУАС в результате участия концевых ОН-групп ОСГ в образовании жестких уретановых групп при взаимодействии с динозианатным компонентом, с одной стороны, и активное участие

эфирных атомов кислорода гибкоцепной составляющей в образовании межмолекулярных водородных связей с протонами уретановых групп, с другой стороны.

В то же время независимо от длины гибкоцепной составляющей существуют значительные различия между олигосилоксангликольсодержащими и олигопропиленгликольсодержащими олигомерами с точки зрения их микрогетерогенной структуры. Например, присутствие малоинтенсивного диффузного максимума ($s \approx 0.23 \text{ нм}^{-1}$) на кривой малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ОУМС-860Т (рис. 2б, кривая 1), свидетельствует о существовании в этом олигомере жестких доменов, образующих в его объеме пространственную макрорешетку, размер и степень упорядочения которой (таблица) меньше по сравнению с его трехмерным аналогом (ПУАС-860Т). Увеличение длины гибкоцепной составляющей в олигомере (ОУАС-2500Т) обусловливает такое же изменение характера структурообразования, как и в сшитом аналоге (ПУАС-2500Т) (таблица). Однако среднее расстояние между жесткими доменами олигомера ОУАС существенно меньше ($D \approx 6.5 \text{ нм}$), а их средний размер – несколько больше ($l_p \approx 4.4 \text{ нм}$), чем в ПУАС. Если судить по интенсивности рассеяния в области интерференционного максимума, то степень упорядочения жестких блоков в доменах ОУАС существенно ниже, чем в соответствующих полиуретанах (ПУАС).

В свою очередь в образцах ОУА-1000Т, судя по характеру малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 2б, кривая 3), отсутствуют области гетерогенности, т.е. этот олигомер представляет собой гомогенную смесь гибко- и жесткоцепных составляющих. Однако увеличение длины олигопропиленгликоловой составляющей в ОУА способствует протеканию слабовыраженных сегрегационных процессов гибко- и жесткоцепных блоков, что проявляется в возникновении в объеме ОУА-2000Т микрообластей гетерогенности (жестких доменов), расположение которых в пространстве является не упорядоченным. Об этом свидетельствует изменение интенсивности на кривой рассеяния линейного ОУА-2000Т (рис. 2б, кривая 4).

Выявленная более высокая способность к сегрегации гибко- и жесткоцепных блоков в ОУАС по

сравнению с соответствующими ОУА, содержащими гибкий олигопропиленгликоловый блок, является подтверждением высказанного нами выше предположения о более низкой термодинамической совместимости олигосилоксангликоловых гибкоцепных блоков с жесткоцепными блоками по отношению к гибко- и жесткоцепным составляющим ОУА.

Сопоставление параметров микрогетерогенной структуры олигоуретанов (ОУАС) и полиуретанов на их основе (ПУАС) и их аналогов (ОУА и ПУА) (таблица) указывает на то, что независимо от длины и природы гибкоцепной составляющей фотоинициированная трехмерная полимеризация ОУА по метакрилатным группам в целом способствует увеличению степени сегрегации их гибко- и жесткоцепных составляющих, а также упорядочению доменной структуры их жестких блоков (рис 2). Это объясняется, если учесть химическое строение полиуретанов, образующихся при фотоинициированной трехмерной полимеризации полимеризационноспособных олигомеров, в частности ОУАС и ОУА, следствием “химического” вклада в процесс сегрегации гибких и жестких блоков, связанного с “сшиванием” метакрилатных концов жестких блоков при образовании продольных карбоцепей [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров.* Киев: Наукова думка, 1989.
2. *Шилов В.В., Гомза Ю.П., Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Несин С.Д. // Композиц. полимерные материалы.* 1990. Вып. 44. С. 7.
3. *Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов.* Киев: Наукова думка, 1979.
4. *Kratky O., Leopold H. // Makromol. Chem.* 1964. B.75. S. 69.
5. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров.* Киев: Наукова думка, 1982.
6. *Bonart R., Muller H. // J. Macromolec. Sci. B.* 1974. V. 10. №1. P. 177.
7. *Ruland B.W. // J. Appl. Cryst.* 1971. V. 4. P. 70.
8. *Koberstein J.T., Morra B., Stein R.S. // J. Appl. Cryst.* 1980. V. 13. P. 34.

Structural Organization of Polyurethanes Based on Photopolymerizable Oligo(siloxaneurethaneacrylates)

V. I. Shtompel*, S. V. Ryabov*, A. F. Maslyuk**, G. K. Bereznitskii**,
and Yu. Yu. Kercha*

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

**Palladin Institute of Biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Leontovicha 9, Kiev, 252030 Ukraine

Abstract—Features of the structural organization of network polyurethanes obtained upon the photocuring of oligo(siloxaneurethaneacrylates), representing polymerizable dimethylsiloxane-containing oligomers, were studied. The crosslinked polyurethanes synthesized from the silicon-containing oligomer exhibit, irrespective of the oligo(dimethylsiloxane glycol) chain length, a higher degree of segregation of the flexible-chain and rigid-chain components and more ordered hard domain structure of the rigid blocks as compared to the previously known poly(urethane acrylates) of similar structure with flexible oligohydroxypropylene blocks. The transition from oligomer to polymer state upon the photocuring is characterized, irrespective of the nature of oligomeric glycol blocks in the chain, by increasing segregation of both flexible-chain and rigid-chain blocks due to a contribution of the “chemical” component to this process.