

УДК 541.64:547.1'128

ОЛИГОУРЕТАНСИЛОКСАНМЕТАКРИЛАТЫ И ПОЛИУРЕТАНЫ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 2001 г. С. В. Рябов*, В. И. Штомпель*, Ю. Ю. Керча*, А. Ф. Маслюк**,
С. В. Лаптий*, Г. К. Березницкий**

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Институт биохимии им. А.В. Палладина Национальной академии наук Украины
02030 Киев, ул. Леонтовича, 9

Поступила в редакцию 15.03.2000 г.
Принята в печать 30.03.2000 г.

Методом полиприсоединения синтезированы новые полимеризационноспособные олигомеры – олигоуретансилоксанметакрилаты, способные путем фотоинициированной полимеризации отверждаться в полиуретансилоксанметакрилаты. Исследована структурная морфология, термические, физико-химические и физико-механические свойства указанных соединений. Установлено, что независимо от длины гибкоцепной составляющей глубина сегрегационных процессов в олиго- и полиуретансилоксанметакрилатах существенно больше, чем в олигоуретанметакрилатах и полиуретанметакрилатах, содержащих олигооксипропиленовые гибкие блоки. Показано, что независимо от длины гибких блоков силоксанодержащие полиуретаны обладают большей термической стабильностью по сравнению с полиуретанметакрилатами.

В настоящее время известно большое количество полимеризационноспособных олигомерных соединений (ПСО), превращающихся в полимеры линейного или спирального строения путем термической [1, 2] или фотохимической [3] радикальной полимеризации. Синтезируя ПСО с различной химической природой жесткого и эластичного (гибкого) блоков, можно в широких пределах регулировать физико-механические, теплофизические и другие свойства конечного полимерного материала.

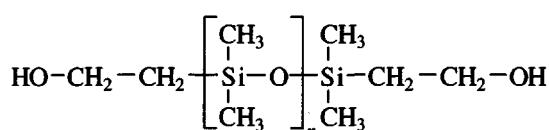
В этом аспекте синтез кремнийорганических уретанодержащих ПСО – олигоуретансилоксанметакрилатов (ОУМС) направлен на дальнейшее развитие этой области олигомеров. Методом фотоинициированной полимеризации ОУМС представляется возможным в мягких условиях при воздействии УФ-излучения ($\lambda = 300\text{--}400$ нм) получать полиуретансилоксаны (ПУМС), обладающие широким комплексом ценных свойств, присущих

как полисилоксанам (гидрофобность, термо- и морозостойкость в широком интервале температур), так и полиуретанам, которые характеризуются повышенной износостойкостью, хорошей адгезией к различным материалам и т.д.

Цель настоящей работы – синтез полимеризационноспособных ОУМС, получение на их основе полиуретансилоксанов сетчатого строения, изучение их структуры и некоторых физико-механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ОУМС осуществляли используя олигосилоксангликоли (ОСГ), любезно предоставленные фирмой “Goldschmidt AG” (коммерческое название Tegomer H-Si 2111 и Tegomer H-Si 2311) следующего химического строения:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Госкомитета Украины по науке и интеллектуальной собственности (Ф4/261-97).

Олигосилоксангликоль Tegomer H-Si 2111 с $M = 860$ (ОСГ-860) имеет функциональность по гидроксилу $f_n = 2$, $n = 10$, гидроксильное число 130 мг КОН/г, динамическую вязкость при 25°C $\eta^{25} = 70$ мПа с, плотность при 25°C $d^{25} = 0.960$ г/см 3 . Олигосилоксангликоль Тегомер H-Si 2311 с $M = 2500$ (ОСГ-2500) имеет $f_n = 2$, $n = 30$, гидроксильное число 45 мг КОН/г, $\eta^{25} = 90$ мПа с, $d^{25} = 0.961$ г/см 3 . Перед использованием ОСГ-860 и ОСГ-2500 подвергали вакуумной сушке (133–266 Па) при 50°C .

2,4-Толуилендиизоцианат (**ТДИ**) очищали перегонкой в вакууме: $T_{\text{кип}} = 120^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.5669$.

Монометакриловый эфир этиленгликоля (**МЭГ**) очищали вакуумной перегонкой: $T_{\text{кип}} = 82$ – $85^\circ\text{C}/765$ Па, $n_D^{25} = 1.4510$.

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 ($\lambda = 300$ – 400 нм) при интенсивности светового потока на облучаемой поверхности 10.5 Вт/см 2 . Степень фотохимического превращения метакрилатных групп α контролировали с помощью ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения с $\nu_{\text{C=C}} = 1640$ – 1645 см $^{-1}$ для ОСГ-860.

В качестве объектов сравнения использовали синтезированные нами ранее олигоуретанметакрилаты (**ОУМ**) по реакции полиприсоединения олигосилоксипренгликолей с $M = 1000$ (ОПГ-1000) или 2000 (ОПГ-2000), ТДИ и МЭГ. Синтезированы ОУМ-1000Т и ОУМ-2000Т и получены полиуретанметакрилаты сшитой структуры ПУМ-1000Т и ПУМ-2000Т на их основе [3].

Идентификацию ОУМС и ПУМС проводили методом ИК-спектроскопии.

Исследование микрогетерогенного состояния структуры ПУМС и ПУМ осуществляли методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугловой рентгеновской камеры KPM-1 (CuK α -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром; щелевая коллимация первичного рентгеновского луча по методу Кратки [4], удовлетворяющая условиям "бесконечной" длины первичного луча, режим исследований – автоматическое пошаговое сканирование). Температура проведения рентгеновских исследований $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термическую устойчивость ПУМС и ПУМ исследовали методом ДТА с использованием дериватографа в температурном интервале 20–700°C. Скорость линейного нагревания образцов (навеска 100 мг) равна 10 град/мин.

Физико-механические свойства фотополимеров – предел прочности при одноосном растяжении $\sigma_{\text{разр}}$ и относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_{\text{разр}}$ определяли на разрывной машине РМ-30-1 по методике ГОСТ 14236-81 при скорости растяжения 100 мм/мин и температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез олигоуретансилоксанметакрилатов осуществляли методом полиприсоединения в две стадии. На первой стадии при взаимодействии олигосилоксангликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом в присутствии катализитических количеств дибутилдилауратолова происходит образование макродиизоцианата (**МДИ**) по следующей схеме:

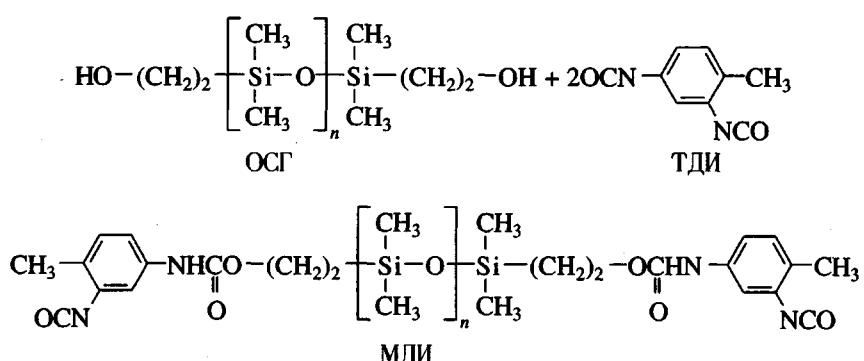
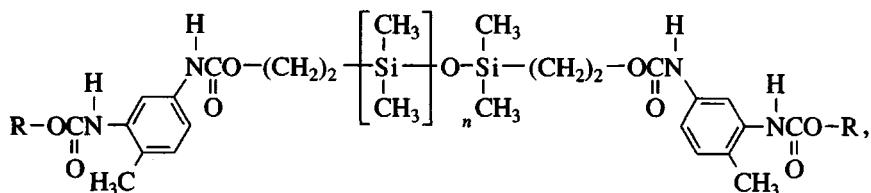


Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики ОУМС и ОУМ

Олигомер	Молекулярная масса		ρ , г/см ³	n_D^{20}	η (25°C), Па с
	расчет	эксперимент			
ОУМС-860Т	1470	1500	1.104	1.4837	39.8
ОУМС-2500Т	3100	3180	1.060	1.4406	17.4
ОУМ-1000Т	1600	1608	1.083	1.4912	63.1
ОУМ-2000Т	2700	2710	1.055	1.4800	36.0

При взаимодействии МДИ с монометакриловым эфиром этиленгликоля при комнатной тем-

пературе, на второй стадии синтеза, происходит образование конечного продукта ОУМС



где $R = -(CH_2)_2OC-C=CH_2$; при этом $n = 10$ (ОУМС-860Т) и 30 (ОУМС-2500Т).

Синтезированные ОУМС представляют собой прозрачные жидкости светло-желтого цвета, физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Идентификация синтезированных ОУМС методом ИК-спектроскопии (рис. 1) подтверждает их химическое строение. Как видно из рис. 1 (кривые 1, 1'), в ИК-спектре кремнийсодержащих гликолей полоса поглощения, относящаяся к колебаниям кремнийорганического фрагмента ($\nu = 1260 \text{ см}^{-1}$) характеризует колебания CH_3 в группировке $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$. Полоса $\nu = 800 \text{ см}^{-1}$ и очень сильное поглощение в области $\nu = 1020-1090 \text{ см}^{-1}$ определяются валентными колебаниями $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ соответственно. Валентным колебаниям концевых групп OH индивидуальных олигоэфирогликолей соответствует полоса с $\nu = 3350 \text{ см}^{-1}$.

В то же время в спектре ОУМС (рис. 1, кривые 2, 2') кроме указанных выше частот, характеризующих кремнийсодержащие компоненты, наблюдаются полосы поглощения с $\nu = 1230 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1540 см^{-1} ($\delta_{\text{N}-\text{H}}$), 1600 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ бензольного яд-

ра) и 1730 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), определяющие колебания групп уретанового фрагмента цепи ОУМС, а также полосы поглощения 970 , 1300 и 1640 см^{-1} , связанные с колебаниями акрилатного фрагмента цепи олигомеров. Видно, что поглощение, относящееся к колебаниям уретанметакрилатного фрагмента в цепи ОУМС, лучше проявляется при меньшем значении ММ олигосилоксангликоля – ОСГ-860 (рис. 1, кривые 2 и 2').

При воздействии на олигоуретансилоксанметакрилаты УФ-излучения в результате фотоинициированной полимеризации происходит образование сетчатых полиуретансилоксанметакрилатов (ПУМС-860Т и ПУМС-2500Т).

Известно, что процесс отверждения ПСО осуществляется за счет раскрытия метакрилатных групп [2] с образованием шитого полиуретанового материала, в частности кремнийсодержащего. Как следует из ИК-спектров ПУМС (рис. 1, кривые 3, 3'), характерная для (мет)акрилатного

фрагмента ОУМС полоса $\nu_{C=C}$ (1640 cm^{-1}), исчезает практически полностью.

Оценка фазового состояния структуры сетчатых полиуретанов ПУМС и ПУМ, полученных на основе полимеризационноспособных ОУМС и ОУМ, проведенная методом широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей, показала, что все исследованные уретансодержащие олигомеры и сетчатые полиуретаны на их основе являются аморфными, при этом рентгеновские дифрактограммы олигомеров и соответствующих полимеров на их основе почти идентичны.

В то же время исследование микрогетерогенной структуры олигоуретансилоксанметакрилатов и их объектов сравнения – ОУМ свидетельствует о том, что в формировании структурной организации этих олигомеров доминирующая роль принадлежит их олиоэфирному (гибкому) блоку. Так, присутствие малоинтенсивного диффузного максимума на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей олигомеров ОУМС-860Т и ОУМС-2500Т указывает на существование в объеме олигомеров периодичности в расположении ассоциатов жестких блоков (доменов). Среднее расстояние D между центрами ближайших жестких доменов, в соответствии с уравнением Брегга ($D = n\lambda/2\sin\theta_{\max}$, где $2\theta_{\max}$ – угловое положение максимума на профиле рассеяния), возрастает с увеличением длины их гибкоцепной составляющей (табл. 2). Изменение характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей при переходе от ОУМС-860Т к ОУМС-2500Т свидетельствует о том, что увеличение длины олигосилоксанового блока приводит к возрастанию не только междоменного расстояния D , но и степени упорядоченности в расположении жестких блоков в доменах, а следовательно, и степени сегрегации их гибких и жестких блоков α_{seg} [5]. Наряду с этим, оценка параметра l_p [6], связанного со средними размерами областей неоднородности в системе ($l_p^{-1} = l_1^{-1} + l_2^{-1}$), показала, что с увеличением α_{seg} , при переходе от ОУМС-860Т к ОУМС-2500Т, возрастает и средний размер жестких доменов ($\langle l_1 \rangle$).

Совершенно иной характер микрогетерогенной структуры проявляют объекты сравнения – олигоуретанметакрилаты с олигооксипропиленовыми гибкими блоками. Анализ профилей малоуглового рассеяния этих олигомеров показал, что ОУМ-1000Т характеризуется гомогенной структурой, тогда как увеличение длины гибкоцепной составляющей способствует протеканию в ОУМ слабо выраженных сегрегационных процессов их гибко- и жесткоцепных блоков и возникновению

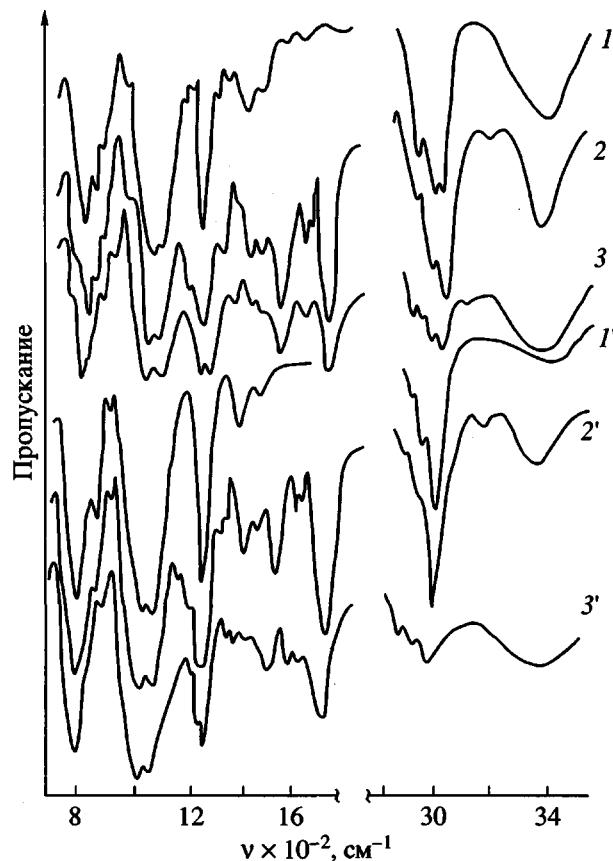


Рис. 1. ИК-спектры ОСГ-860 (1), ОСГ-2500 (1'), ОУМС-860Т (2), ОУМС-2500Т (2'), ПУМС-860Т (3), ПУМС-2500Т (3').

в объеме ОУМ-2000Т пространственно неупорядоченных элементов гетерогенности (жестких доменов), размер которых ($\langle l_1 \rangle$) является близким с размерами доменов в ОУМС-2500Т (табл. 2).

Выявленная более высокая способность к сегрегации гибких и жестких блоков в ОУМС по сравнению с ОУМ является, по-видимому, следствием более высокой термодинамической несовместимости кремнийсодержащих гибких блоков с карбоцепными жесткими блоками по сравнению с несовместимостью карбоцепных гибких и жестких блоков в соответствующих ОУМ.

Вместе с тем исследование микрогетерогенной структуры сетчатых ПУМС обнаружило, что независимо от длины гибкоцепной составляющей различие их структурной организации с таковой полимеров ПУМ значительно меньше, чем в случае олигомеров ОУМС и ОУМ. Наряду с этим сопоставление параметров микрогетерогенной структуры ($\langle l_1 \rangle$, α_{seg} и ширины переходного слоя E [7] между жесткими доменами и гибкой матрицей)

Таблица 2. Параметры микрогетерогенной структуры исследуемых олигоуретанметакрилатов и сетчатых полиуретанметакрилатов на их основе

Образец	D , нм	l_p , нм	$\langle l_1 \rangle$, нм	E^* , нм	$\langle \Delta \rho^2 \rangle \times 10^{-3}$, (эл/нм ³) ²	α_{cer}^{**}
ОУМС-860Т	4.5	2.6	2.9	1.9	0.205	0.09
ОУМС-2500Т	6.4	4.4	5.0	2.0	0.23	0.12
ОУМ-1000Т	—	—	—	—	—	0
ОУМ-2000Т	—	3.4	3.8	1.8	0.205	0.05
ПУМС-860Т	4.9	1.5	2.2	1.4	1.00	0.45
ПУМС-2500Т	11.2	3.7	3.9	1.5	1.30	0.56
ПУМ-1000Т	4.2	1.7	2.2	1.5	0.78	0.34
ПУМ-2000Т	8.1	3.3	3.5	1.4	0.99	0.42

* Ширина переходного слоя $E = \sqrt{12} (-\alpha/38)^{1/1.81}$ [7].

** $\alpha_{cer} = \langle \Delta \rho^2 \rangle / \langle \Delta \rho_{cal}^2 \rangle$ ($\Delta \rho_{cal}^2$ – теоретическое значение квадрата флюктуации электронной плотности), угловые скобки – знак усреднения [5].

олигоуретанов (ОУМС и ОУМ) и полученных на их основе полиуретанов (ПУМС и ПУМ) выявило, что независимо от длины и природы гибкоцепной составляющей фотоинициированная трехмерная полимеризация олигоуретанов по их метакрилатным группам способствует в целом возрастанию степени сегрегации их гибких и жестких блоков, а также упорядочению доменной структуры жестких блоков (табл. 2).

Отличие структурной организации сетчатых полиуретанов (ПУМС и ПУМ) от образующих их олигомеров (ОУМС и ОУМ) обусловлено прежде всего существованием у первых наряду с водородными связями поперечных химических связей, которые возникают вследствие фотополимеризации метакрилатных групп олигомеров [8].

Анализ характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУМС и ПУМ показал, что эти полимеры проявляют в целом одинаковую зависимость как степени сегрегации гибких и жестких блоков, так и величины междоменного расстояния D от длины их гибких блоков. Однако независимо от длины гибкоцепной составляющей сегрегационные процессы гибких и жестких блоков в полиуретансилоксанметакриатах имеют

большую глубину, чем в соответствующих полимерах сравнения (табл. 2).

Как свидетельствуют данные термогравиметрического анализа (рис. 2), сетчатые ПУМС характеризуются более высокой термической стабильностью по сравнению с ПУМ. Увеличение длины гибкоцепной составляющей ПУМС или ПУМ обусловливает повышение их термической стабильности, при этом величина температуры начала разложения (деструкции) полиуретанов находится в следующей зависимости от природы и длины их гибких блоков: ПУМ-1000Т (193°C) < < ПУМ-2000Т (235°C) < ПУМС-860Т (248°C) < < ПУМС-2500Т (271°C).

Обращает на себя внимание тот факт, что процесс разложения силоксансодержащих материалов (ПУМС) протекает в две стадии (рис. 2, кривые 1', 2'), в то время как деструкция олигоокси-пропиленсодержащих полиуретанов (ПУМ) происходит в одну стадию (рис. 2, кривые 3', 4'). По-видимому, наличие второй стадии процесса деструкции ПУМС-860Т и ПУМС-2500Т обусловлено разложением кремнийсодержащих гибких блоков. Следует отметить, что для образца ПУМС-860Т вторая стадия деструкции протекает в два этапа (второй экстремум на его кривой ДТГ имеет вид дуплета), при этом проявление второго этапа, ве-

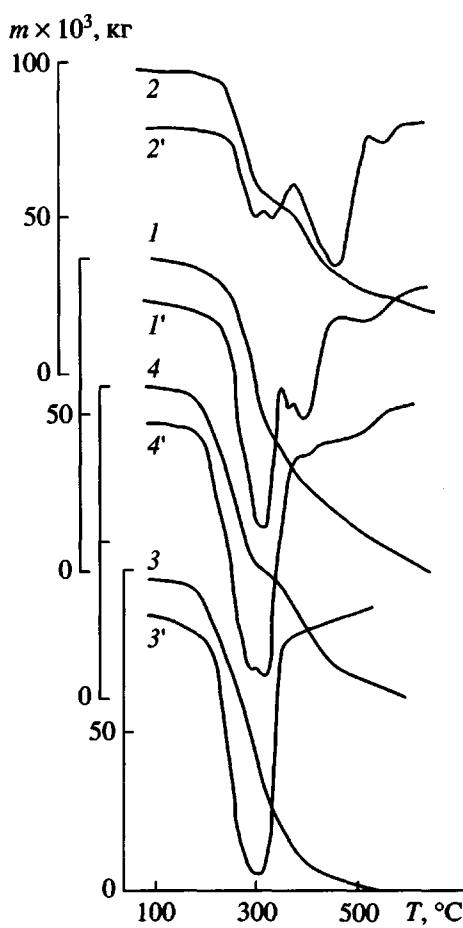


Рис. 2. Кривые ТГА (1–4) и ДТГ (1'–4') образцов ПУМС-860Т (1, 1'), ПУМС-2500Т (2, 2'), ПУМ-1000Т (3, 3'), ПУМ-2000Т (4, 4').

роятно, связано с разрывом связей Si—O—Si при 410°C.

Анализ физико-механических свойств ($\sigma_{\text{разр}}$ и $\varepsilon_{\text{разр}}$) сетчатых полиуретансилоксанметакрилатов и полиуретанметакрилатов показал, что эти ха-

Таблица 3. Физико-механические характеристики сетчатых полиуретанов, полученных фотоинициированной полимеризацией ОУМС и ОУМ

Полимер	$\sigma_{\text{разр}}$, МПа	$\varepsilon_{\text{разр}}$, %
ПУМС-860Т	10.7	15
ПУМС-2500Т	2.1	20
ПУМ-1000Т	5.4	45
ПУМ-2000Т	2.7	56

рактеристики определяются главным образом длиной гибкоцепной составляющей и в меньшей степени зависят от ее химического строения (табл. 3). Как было показано выше, увеличение длины гибких блоков в исследуемых полиуретанах (ПУМС и ПУМ) сопровождается возрастанием степени упорядоченности жестких блоков в доменах с одновременным увеличением междоменного расстояния D , т.е. уменьшением концентрации жестких доменов в единице объема полимера, выполняющих роль активного наполнителя гибкоцепной матрицы в уретанодержащих полимерах [9]. Именно этим можно объяснить уменьшение предельной прочности при разрыве полиуретанов ($\sigma_{\text{разр}}$). Вместе с тем деформационные характеристики полиуретанов ($\varepsilon_{\text{разр}}$) возрастают, хотя это и проявляется в меньшей степени. Последнее является характерной особенностью сетчатых полимеров, в том числе и полиуретанов [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфирамицратилаты. М.: Наука, 1967.
- Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
- Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
- Kratky O., Leopold H. // Die Makromol. Chem. 1964. B. 75. S. 69.
- Bonart R., Muller H. // J. Macromol. Sci. B. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
- Ruland B.W. // J. Appl. Cryst. 1971. V. 4. P. 70.
- Koberstein J.T., Morra B., Stein R.S. // J. Appl. Cryst. 1980. V. 13. P. 34.
- Шилов В.В., Гомза Ю.П., Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Несин С.Д. // Композиц. полимерные материалы. 1990. № 44. С. 7.
- Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
- Саундерс Дж., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.

Oligo(urethanesiloxane methacrylates) and the Related Polyurethanes

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

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Palladin Institute of Biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Leontovicha 9, Kiev, 02030 Ukraine

Abstract—New polymerizable oligomers oligo(urethanesiloxane methacrylates) capable of photoinitiated curing with the formation of poly(urethanesiloxane methacrylates) were synthesized by the polyaddition method. The morphology and thermal, physicochemical, and mechanical characteristics of the above compounds were studied. It was established that the degree of segregation processes in the oligo- and poly(urethanesiloxane methacrylates) significantly exceeds the corresponding value for oligo- and poly(urethane methacrylates) containing flexible oligooxypropylene blocks independently of the flexible block length. It was shown that the siloxane-containing polyurethanes show a higher thermal stability compared to poly(urethane methacrylates) independently of the flexible block length.