

УДК 541.64:542.954:547.422

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ПРОПАНДИОЛА

© 2007 г. У. К. Стирна, И. В. Севастьянова, В. А. Якушин, Д. М. Вилсоне

Латвийский государственный институт химии древесины  
LV-1006 Латвия, Рига, ул. Дзербенес, 27

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.  
Принята в печать 28.03.2007 г.

Одностадийным способом синтезированы гребнеобразные сегментированные ПУ из простых эфиров с использованием в качестве удлинителей цепи глицеромоностеарата, D,L-3-октадецил-окси-1,2-пропандиола, 3-*трет*-бутокси-1,2-пропандиола, 3-бензил-окси-1,2-пропандиола и 1,2-пропандиола. Гибкий сегмент ПУ образовывал макродиол – политетраметиленгликоль с  $M_n = 1000$ , а в качестве диизоцианатов использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат и 4,4'-циклогексилметан диизоцианат. Методом ИК-спектроскопии изучено влияние структуры боковых цепей, расположенных при жестком сегменте, на образование водородных связей в гребнеобразных полиуретанах. По данным ДСК судили о температуре стеклования гибкого и жесткого сегментов, температуре и энталпии плавления кристаллической фазы, а также о микрофазовом разделении сегментов. Установлены деформационно-прочностные характеристики полученных полимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сегментированные ПУ состоят из жестких и гибких сегментов. Гибкие сегменты обычно образуются при взаимодействии диизоцианата с макродиолом с  $M_n = (1-5) \times 10^3$ , а жесткие – с удлинителем цепи [1]. В качестве последних в основном используют 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,2-пропандиол. Сегментированные ПУ, имеющие строение как простого, так и сложного эфира, обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами, однако во многих отраслях техники нужны материалы с другим комплексом свойств. Одним из путей изменения свойств полимеров является введение в их структуру боковых цепей [2–4]. При модификации полимеров этого можно достичь путем прививки боковых цепей, а при синтезе полиэфиров, полiamидов и ПУ боковые цепи в структуру указанных полимеров можно вводить уже в процессе их синтеза. Гребнеобразные ПУ синтезированы с использованием в качестве удлинителей цепи глицеромоностеарата [5, 6], меркапто-1,2-пропандиола [7], N-замещенных диэтаноламинов [8] и т. д. Выяснено, что длинные боковые цепи алифатического строения в структуре сегментированных ПУ уменьшают их гидрофильность, сни-

жают температуру стеклования, повышают гидролитическую устойчивость и улучшают биологическую совместимость [5, 6, 9]. Однако имеется мало сведений о влиянии структуры боковых цепей на свойства гребнеобразных ПУ.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния структуры боковых цепей на образование водородных связей, а также тепловые и механические свойства гребнеобразных сегментированных ПУ из простых эфиров, синтезированных из 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и 4,4'-циклогексилметандиизоцианата (ЦГМДИ) и макродиола – политетраметиленгликоля с  $M_n = 1000$  (ПТМГ 1000). Боковые цепи в ПУ вводили при жестком сегменте в результате взаимодействия разных производных 1,2-пропандиола с диизоцианатом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе гребнеобразных сегментированных ПУ использовали следующие производные 1,2-пропандиола: глицеромоностеарат (ГМС), D,L-3-октадецил-окси-1,2-пропандиол (ОДОПД), 3-*трет*-бутокси-1,2-пропандиол (ТБОПД), 3-бензил-окси-1,2-пропандиол (БОПД), а также 1,2-пропандиол (ПД) ("Aldrich"). В качестве макродиола использовали политетраметиленгликоль с  $M_n = 1000$  ("Aldrich"). Сегментированные ПУ из ука-

E-mail: stirna@edi.lv (Стирна Улдис Карлович).

**Таблица 1.** Параметры структуры боковых цепей производных 1,2-пропандиолов

Боковая цепь	ММ	$V_B$ , см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , Дж <sup>1/2</sup> /см <sup>3/2</sup>	$e_{\text{ког}}$ , Дж/см <sup>3</sup>
-CH <sub>2</sub> -OOC-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	297	206.1	18.1	328
-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	283	205.3	17.2	296
-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	121	73.1	20.5	420
-CH <sub>2</sub> -O-C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	87	68.5	16.0	256
-CH <sub>3</sub>	15	14.1	11.0	140

**Таблица 2.** Характеристики гибкого и жестких сегментов гребнеобразных ПУ

Сегмент	ММ сегмента	Содержание гибкого сегмента в ПУ, мас. %	$\delta$ , Дж <sup>1/2</sup> /см <sup>3/2</sup>
Гибкий сегмент	1000	39.8–48.5	18.39
Жесткий сегмент ПУ из ЦГМДИ	942	51.5	26.58
Жесткий сегмент ПУ из ГМДИ	660	60.2	24.17

занных выше удлинителей цепи с ГМДИ или ЦГМДИ синтезировали одностадийным способом при соотношении групп NCO : OH = 1.05 : 1.0. Например, в стакане 50 мл со шлифованной крышкой взвешивали 1.00 г ПТМГ 1000 (0.1 ммоля) и растворяли в 4.0 мл сухого толуола, после чего добавляли 0.364 г (0.2 ммоля) БОПД. После растворения при 70°C стакан продували аргоном, добавляли 0.825 г ЦГМДИ (0.315 ммоля) и 0.02 г катализатора (октоата олова) и продолжали нагревание при той же температуре. Через 30 мин раствор выливали на фторопластовую подложку. После испарения растворителя (через 2–3 ч) пленку отверждали при 110°C в течение 2 ч.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer" на пленках, отлитых на призмах KBr из 2%-ного раствора полимера в сухом хлороформе. Перед снятием спектра пленки выдерживали в течение 24 ч в вакууме при 30°C.

Температуру стеклования гибкого сегмента  $T_{gc}$  и жесткого сегмента  $T_{xc}$ , температуру плавления  $T_{pl}$  и энталпию плавления  $\Delta H_{pl}$  ПУ определяли на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler Toledo DSC 823e". Первое нагревание от 20 до 150°C осуществляли со скоростью 10 град/мин, после чего образцы охлаждали со скоростью 50 град/мин, а затем осуществляли по-

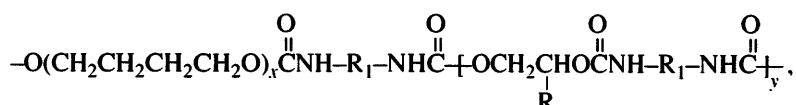
вторное нагревание от –100 до +100°C при скорости нагревания 10 град/мин.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли на установке Zwick/Roell при скорости перемещения захватов 120 мм/мин. Толщина пленок, имеющих форму двусторонних лопаток, составляла 100–200 мкм, количество образцов пять–семь.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что свойства полимеров во многом зависят от параметров структуры боковых цепей, которые можно охарактеризовать следующими показателями: ван-дер-ваальсовым объемом  $V_B$ , параметром растворимости  $\delta$  и плотностью энергии когезии  $e_{\text{ког}}$ . Ван-дер-ваальсов объем боковых цепей для производных 1,2-пропандиолов рассчитывали согласно методике, приведенной Аскадским [10], а  $\delta$  и  $e_{\text{ког}}$  – по методике, предложенной Fedors [11]. Полученные значения этих параметров приведены в табл. 1. Все гребнеобразные сегментированные ПУ синтезировали при мольном соотношении ПТМГ 1000 : производное 1,2-пропандиола : диизоцианат = 1 : 2 : 3.15, а ПУ без гибких сегментов – при соотношении производное 1,2-пропандиола : диизоцианат = 1.00 : 1.05.

Гребнеобразные сегментированные ПУ имеют следующее строение:



где R – боковые цепи или группы, приведенные в табл. 1, R<sub>1</sub> – остаток ГМДИ или ЦГМДИ.

В отличие от привитых полимеров, синтезированные гребнеобразные сегментированные ПУ

Таблица 3. Термовые характеристики синтезированных гребнеобразных ПУ

Образец	$T_{rc}/T_{xc}$ , °C	$T_{pl}$ , °C	$\Delta H_{pl}$ , Дж/г
ПТМГ 1000-ГМС-ГМДИ	-49.1/25.9	48.7	10.1
ПТМГ 1000-ГМС-ЦГМДИ	-46.3/24.2	52.4	1.5
ПТМГ 1000-ОДОПД-ГМДИ	-47.5/34.2	47.1	23.2
ПТМГ 1000-ОДОПД-ЦГМДИ	-49.7/-	-	-
ПТМГ 1000-БОПД-ГМДИ	-47.3/47.5	-	-
ПТМГ 1000-БОПД-ЦГМДИ	-46.8/-	-	-
ПТМГ 1000-ТБОПД-ГМДИ	-45.3/50.5	-	-
ПТМГ 1000-ТБОПД-ЦГМДИ	-45.2/-	-	-
ПТМГ 1000-ПД-ГМДИ	-42.9/94.6	54.7	11.0
ПТМГ 1000-ПД-ЦГМДИ	-45.8/-	-	-

имеют одинаковую длину боковых цепей, которые регулярно расположены при жестком сегменте.

Используемые при синтезе сегментированных ПУ удлинители цепи отличались по структуре и значениям  $V_b$ . Их характеристики приведены в табл. 1, откуда следует, что небольшие значения  $\delta$  и  $e_{kog}$  имеют боковые цепи алифатической структуры и высокие значения у объемной бензил-оксигруппы.

Известно, что микрофазовое разделение доменов, обусловленное наличием жестких и гибких сегментов, в значительной степени определяется термодинамической совместимостью этих сегментов, о которой можно судить по их параметрам растворимости. В табл. 2 приведены расчетные значения  $\delta$  для жесткого и гибкого сегментов исследованных ПУ. Из табл. 2 следует, что разни-

ца в значениях  $\delta$  для жесткого и гибкого сегментов большая, следовательно, она должна способствовать микрофазовому разделению доменов, образованных этими сегментами. Однако боковые цепи, размещенные при жестком сегменте, также могут на него влиять.

Значения  $T_{rc}$ ,  $T_{xc}$ ,  $\Delta H_{pl}$  и  $T_{pl}$  синтезированных ПУ, определенные из ДСК-термограмм, приведены в табл. 3. Из этих данных следует, что химическая структура диизоцианата, а также боковых цепей, расположенных при жестком сегменте, существенно не влияет на  $T_{rc}$  ПУ, которая изменяется в диапазоне -42.9...-49.7°C. О степени микрофазового разделения в ПУ можно судить по  $\Delta T_c$ , определенной по разнице между температурой стеклования ПТМГ 1000 и  $T_{rc}$ . Проведенные расчеты показали, что для синтезированных ПУ значения  $\Delta T_c$  находятся в пределах 31.8–38.6°C. Таким образом, можно утверждать, что в синтезированных сегментированных ПУ микрофазовое разделение проходит не полностью. Близкие значения  $T_{rc}$  свидетельствуют о том, что параметры структуры боковых цепей существенно не влияют на микрофазовое разделение доменов, образованных жесткими и гибкими сегментами.

На некоторых ДСК-термограммах (рис. 1) имеются переходы, обусловленные подвижностью жестких сегментов ПУ. Длинные боковые цепи алифатической структуры, расположенные при жестком сегменте, снижают  $T_{xc}$ . Объемные *трет*-бутикс- и бензил-оксигруппы, расположенные при жестком сегменте, препятствуют образованию упорядоченных структур, и по этой причине указанные ПУ имеют аморфную структуру. Относительно высокая степень микрофазо-

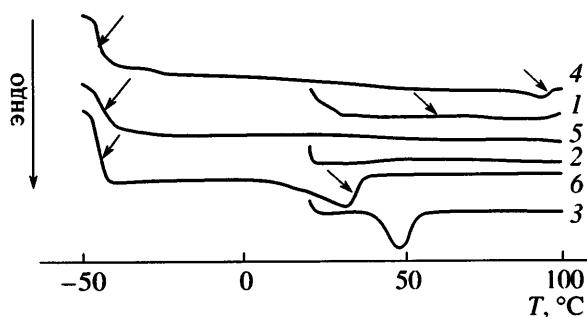
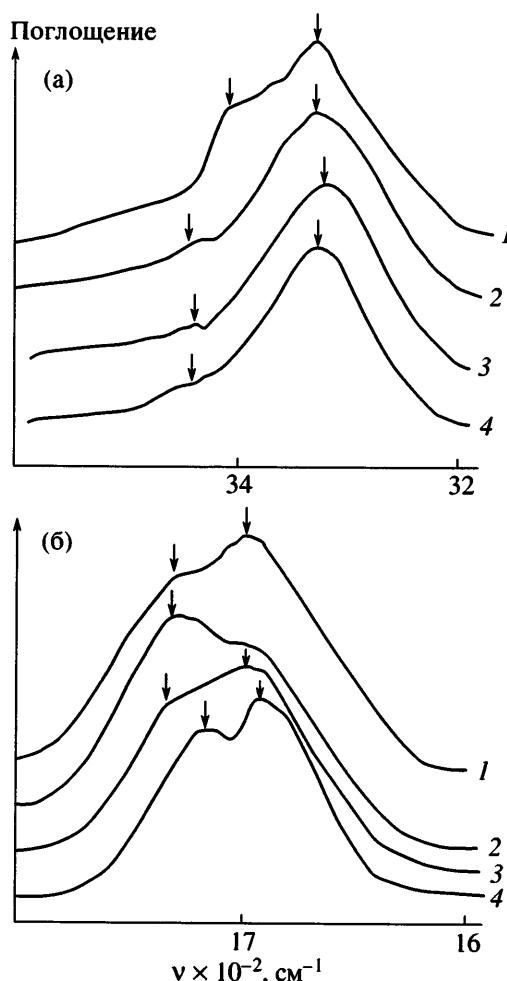
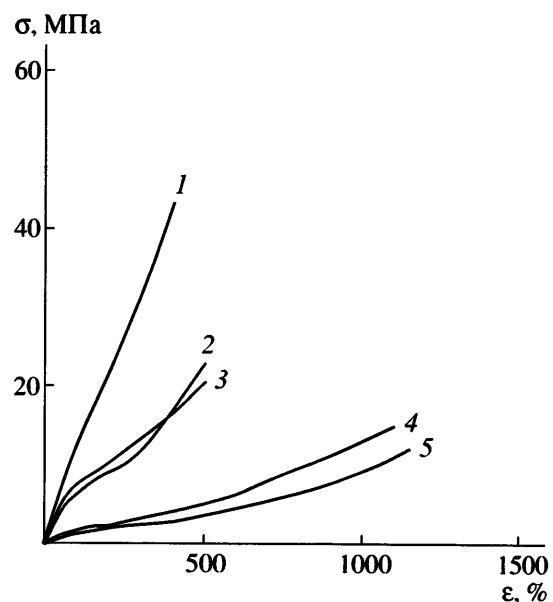


Рис. 1. ДСК-термограммы первого (1, 3, 5) и повторного нагревания (2, 4, 6) образцов ПУ из ПТМО 1000-ПД-ГМДИ (1, 4); ПТМО 1000-БОПД-ГМДИ (2, 5) и ПТМО 1000-ОДОПД-ГМДИ (3, 6). Стрелки слева указывают на  $T_{rc}$ , справа – на  $T_{xc}$ .



**Рис. 2.** ИК-спектры в области  $3400$  (а) и  $1700\text{ см}^{-1}$  (б) для ПУ из БОПД-ГМДИ (1), ПТМО 1000-БОПД-ГМДИ (2), ОДОПД-ГМДИ (3) и ПТМО 1000-ОДОПД-ГМДИ (4). а: стрелками обозначено поглощение групп  $\text{NH}_{\text{своб}}$  при частотах в области  $3410$ – $3450\text{ см}^{-1}$  и групп  $\text{NH}_{\text{связ.}}$  при  $3300\text{ см}^{-1}$ ; б: стрелками обозначено поглощение групп  $\text{C=O}_{\text{своб}}$  при частотах в области  $1720$ – $1730\text{ см}^{-1}$  и групп  $\text{C=O}_{\text{связ.}}$  при  $1690$ – $1700\text{ см}^{-1}$ .

вого разделения доменов жестких и гибких сегментов способствует формированию упорядоченных структур между длинными боковыми цепями, и они образуют кристаллическую фазу. Имеющиеся в основной цепи ПУ фрагменты циклического строения от остатка ЦГМДИ препятствуют образованию упорядоченных структур между боковыми цепями, и такие гребнеобразные ПУ являются аморфными или имеют небольшие значения энталпии плавления кристаллической фазы.



**Рис. 3.** Деформационные кривые ПУ из ПТМО 1000-ПД-ЦГМДИ (1), ПТМО 1000-ТБОПД-ЦГМДИ (2), ПТМО 1000-БОПД-ЦГМДИ (3), ПТМО 1000-ГМС-ЦГМДИ (4) и ПТМО 1000-ГМС-ГМДИ (5).

Введение в жесткий сегмент боковых цепей алифатической структуры снижает значения  $\delta$  этих полимеров, что приводит к улучшению растворимости полученных эластомеров в ряде растворителей, например, в хлористом метилене и хлороформе.

О влиянии боковых цепей в структуре гребнеобразных ПУ на образование водородных связей судили по данным ИК-спектров, представленных на рис. 2. Для оценки влияния структуры гибкого сегмента на ассоциацию уретановых групп также были сняты ИК-спектры образцов ПУ без гибких сегментов, синтезированных из производных 1,2-пропандиола и ГМДИ. Анализ ИК-спектров ПУ с гибкими сегментами и без них показывает, что в обоих случаях наблюдается полоса поглощения  $\text{H-связанных}$  групп  $\text{NH}_{\text{связ.}}$  при  $3300\text{ см}^{-1}$ . Имеется также полоса поглощения при  $3410$ – $3450\text{ см}^{-1}$ , которая является типичной для ПУ, содержащих свободные (неассоциированные) группы  $\text{NH}_{\text{своб.}}$ . Интерпретация спектра в указанной области осложнена тем, что водородные связи с группой  $\text{NH}$  могут образовывать также эфирный кислород гибкого сегмента. О степени образования  $\text{NH}_{\text{связ.}}$  судили по величине  $R$ , которая определяется по соотношению интенсивности поглощения  $\text{NH}_{\text{связ.}}/\text{NH}_{\text{своб.}}$  [12]. Из табл. 4 следует, что самые

**Таблица 4.** Данные ИК-спектроскопии об образовании водородных связей в гребнеобразных ПУ

Боковая цепь	<i>R</i>	<i>HBI</i>
-CH <sub>2</sub> -OOC-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	6.70/8.20	0.93/1.09
-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	7.45/9.50	1.13/1.28
-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.30/2.20	0.91/1.18
-CH <sub>2</sub> -O-C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7.27/6.90	0.99/0.93
-CH <sub>3</sub>	6.30/-	1.07/-

Примечание. В числителе приведены данные о сегментированных ПУ, а в знаменателе – ПУ из производного 1,2-пропандиола и ГМДИ без гибкого сегмента.

низкие значения *R* имеют ПУ, содержащие стеарил- и октадецил-оксигруппы. Объемистые боковые цепи, расположенные при жестком сегменте, препятствуют образованию водородных связей с участием групп NH, если ПУ не содержит гибкий сегмент, но не препятствуют образованию водородных связей, если ПУ его содержит. Об этом свидетельствуют относительно низкие значения *R* указанных ПУ (табл. 4).

О степени ассоциации уретановых групп в ПУ также можно судить по величине индекса водородных связей (*HBI*), который определяется по соотношению интенсивности поглощения связанных и не связанных водородными связями карбонильных групп, т.е. C=O<sub>связь</sub>/C=O<sub>своб</sub> [13]. Известно, что в полиуретанах C=O<sub>связь</sub> по ИК-спектру определяется в области поглощения при 1690–1700 см<sup>-1</sup>, а C=O<sub>своб</sub> при 1720–1730 см<sup>-1</sup> [14]. Из табл. 4 следует, что наличие или отсутствие гибкого сегмента существенно не влияет на значения *HBI* синтезированных гребнеобразных ПУ. Известно, что в сегментированных ПУ из простых

эфиров около 40% C=O в уретановых группах связаны водородными связями [15]. Из рис. 2 и значений *HBI*, приведенных в табл. 4, следует, что около 50% C=O в уретановых группах синтезированных ПУ также связаны водородными связями. Высокие значения *R* и *HBI* для ПУ, содержащих октадецил-оксигруппу, свидетельствуют о том, что длинные гибкие боковые цепи не препятствуют образованию водородных связей даже в тех случаях, когда жесткий сегмент в основной цепи содержит остаток ЦГМДИ циклической структуры.

Из табл. 5 следует, что для всех синтезированных ПУ характерны высокая эластичность и хорошие прочностные показатели на растяжение. Наибольшими значениями удлинения при разрыве обладают образцы ПУ пленок, жесткий сегмент которых образуется при взаимодействии производного 1,2-пропандиола с ГМДИ. Образцы пленок, содержащие в структуре объемные боковые цепи, например *трет*-бутикс- или бензил-оксигруппу и в основной цепи остаток ЦГМДИ, имеют гораздо более низкие значения  $\epsilon_m$ . Наибольшей прочностью при растяжении  $\sigma_m$  характеризуются сегментированные ПУ, синтезированные с таким удлинителем цепи, как 1,2-пропандиол с метильной группой в боковой цепи. Образцы ПУ пленок, содержащие в боковой цепи объемную бензил-оксигруппу, имеющую большие  $\delta$  и  $e_{\text{ког}}$ , также обладают относительно высокими значениями  $\sigma_m$ .

Типичные деформационно-прочностные кривые образцов пленок гребнеобразных сегментированных ПУ при растяжении представлены на рис. 3.

**Таблица 5.** Механические свойства пленок гребнеобразных сегментированных ПУ

Образец	$\sigma_m$ , МПа	$\epsilon_m$ , %	<i>E</i> , МПа
ПТМГ 1000-ГМС-ГМДИ	12.3	1180	12.2
ПТМГ 1000-ГМС-ЦГМДИ	16.4	1150	4.2
ПТМГ 1000-ОДОПД-ГМДИ	23.3	1200	17.5
ПТМГ 1000-ОДОПД-ЦГМДИ	13.7	1140	3.6
ПТМГ 1000-БОПД-ГМДИ	21.6	1240	14.3
ПТМГ 1000-БОПД-ЦГМДИ	23.4	455	–
ПТМГ 1000-ТБОПД-ГМДИ	2.1	565	4.1
ПТМГ 1000-ТБОПД-ЦГМДИ	24.0	490	–
ПТМГ 1000-ПД-ГМДИ	34.4	1300	14.5
ПТМГ 1000-ПД-ЦГМДИ	42.1	579	9.7

Таким образом, выяснено, что структура боковых цепей, расположенных при жестком сегменте, существенно не влияет на микрофазовое разделение доменов в гребнеобразных сегментированных ПУ. Путем введения в структуру ПУ на основе простых эфиров гибких боковых цепей представляется возможность увеличения их эластичности и растворимости в таких растворителях, как хлористый метилен и хлороформ. Объемные боковые цепи препятствуют образованию водородных связей в гребнеобразных ПУ без гибких сегментов, но не мешают их образованию, если ПУ содержат гибкие сегменты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buist J.M. Developments in Polyurethane – 1.* London: Appl. Sci. Publ., 1978.
2. *Wang J., Ober C.K. // Macromolecules.* 1996. V. 30. № 24. P. 7560.
3. *Hester J.F., Banerjee P., Mayes A.M. // Macromolecules.* 1999. V. 32. № 45. P. 1643.
4. *Shengyu Jin, Wuberhorst M., Turnhout J., Wim Mijs // Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 197. № 12. P. 4135.
5. *Stirna U.K., Tupuraina B.B., Sevast'yanova I.V., Dzene A.B., Misane M.M., Vilsone D.M. // Высокомолек. соед.* А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1290.
6. *Stirna U.K., Tupuraina B.B., Misane M.M., Dzene A.B., Sevast'yanova I.V. // Высокомолек. соед.* А. 2002. Т. 44. № 5. С. 824.
7. *Kim Dong-Kwon, Lee Soo-Bok, Doh Kap-Soo, Nam Young-Woo // J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. № 8. P. 2029.
8. *Morillo M., Martinez De llarduya, Alla A., Munoz-Guerra S. // Macromolecules.* 2003. V. 36 № 20. P 7567.
9. *Koyama N., Doi J. // Macromolecules.* 1996. V. 29. № 18. P. 5843.
10. *Аскадский А.А. // Успехи химии.* 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
11. *Fedors R.F. // Polym. Eng Sci.* 1974. V. 114. № 2. P. 147.
12. *Han Sup Lee, Ying Kang Wang, Shaw Ling Shu // Macromolecules.* 1987. V. 20. № 9. P. 2089.
13. *Shih Liang Huang, Juin Yih Lai // Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 1563.
14. *Yokoyama T. // Adv. Urethane Sci. Technol.* 1978. № 6. P. 1.
15. *Seymor R.W., Cooper S.L. // Macromolecules.* 1975. V. 6. № 1. P. 48.

### Synthesis and Properties of Comb-Shaped Segmented Poly(urethanes) Based on 1,2-Propanediol Derivatives

**U. K. Stirna, I. V. Sevast'yanova, V. A. Yakushin, and D. M. Vilsone**

*Latvian State Institute of Wood Chemistry,  
Dzerbenes st. 27, Riga LV 1006, Latvia  
e-mail: stirna@edi.lv*

**Abstract**—Comb-shaped segmented poly(urethanes) have been synthesized from ethers via the one-step procedure with the use of glycerol monostearate, D,L-3-octadecyloxy-1,2-propanediol, 3-*tert*-butoxy-1,2-propanediol, 3-benzyloxy-1,2-propanediol, and 1,2-propanediol as chain extenders. The soft segment of poly(urethanes) was derived from macrodiol (poly(tetramethylene glycol) with  $M_n = 1000$ ), and 1,6-hexamethylene diisocyanate and 4,4'-cyclohexylmethane diisocyanate were used as diisocyanates. The effect of the structure of side chains located at the hard segment on the formation of hydrogen bonds in comb-shaped poly(urethanes) has been studied by IR spectroscopy. On the basis of DSC measurements, the glass transition temperatures of the soft and hard segments and the temperature and enthalpy of melting of the crystalline phase have been estimated and the microphase separation of segments has been assessed. The mechanical characteristics of the polymers under study have been examined.