

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТРИБЛОКСОПОЛИМЕРОВ СО СМЕШАННЫМИ ГИБКИМИ СЕГМЕНТАМИ И УРЕТАНОВЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

**В.В. Терешатов, Ж.А. Внутских, А.И. Слободинюк, И.А. Борисова,
В.Ю. Сеничев, Т.Е. Ощепкова**

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Получены триблокполиуретаны с чередующимися разнородными гибкими сегментами через стадию синтеза «обратного» форполимера и исследованы их свойства. Показано, что нового типа материалы с регулярной структурой полимерных цепей существенно превосходят по прочности полиуретаны аналогичного состава, полученные традиционным двухстадийным способом.

Ключевые слова: полиуретаны, блоксополимеры, структура, свойства.

Полимерные цепи большинства полиуретанов состоят из гибких SS и жестких HS сегментов (блоков). Химическое строение гибких сегментов задано используемыми олигомерами, жесткие блоки образуются в результате реакции диизоцианата с низкомолекулярным диолом, например, с 2,4-бутандиолом [1; 2]. Свойства полиуретанов регулируют путем изменения химического строения, молекулярной массы, полярности гибких сегментов, концентрации и структуры жестких блоков [3; 4], а также введением усиливающих наполнителей и пластификаторов [5–6]. Структура и свойства сегментированных полиуретанов (СПУ), которые обычно состоят из чередующихся одинаковых гибких SS и одинаковых HS сегментов, хорошо изучены.

Перспективным направлением дальнейшего развития и совершенствования свойств уретансодержащих блоксополимеров (полиуретанов, полиуретанмочевин) является использование для синтеза смесей олигомеров [7–10]. Проблема строения образующихся при этом полимерных цепей, как правило, не рассматривалась, за исключением работы [7], в которой дана оценка возможной структуры разнородных жестких блоков в мультитриблокполиуретанмочевине со смешанными полиэфирными сегментами.

Очевидно, при разных скоростях взаимодействия компонентов смеси форполимеров (олигодиизоцианатов) с низкомолекулярным диолом полимерные цепи триблоксополимера будут состоять из разных фрагментов $(SS_1HS)_m$ и $(SS_2HS)_n$ различной протяженности. Свойства таких материалов и триблоксополимеров с регулярной структурой

полимерной цепи $[SS_1(HS)SS_2(HS)]_n$, как показано в настоящей работе, могут существенно различаться.

Для решения задачи построения полиуретанов с чередующимися разнородными гибкими сегментами SS_1 и SS_2 , соединенными уретановыми блоками, предлагается трехстадийный способ, включающий синтез «обратного» форполимера на основе олигодиизоцианата и низкомолекулярного диола. Первая стадия – синтез форполимера взаимодействием олигодиола с низкомолекулярным диолом, взятым в двойном избытке. Вторая стадия – получение «обратного» форполимера реакцией форполимера с низкомолекулярным диолом при $OH/NCO \approx 2$. На третьей стадии в результате взаимодействия «обратного» форполимера и олигодиизоцианата с другими гибкими сегментами получается триблоксополимер с заведомо заданной регулярной структурой полимерных цепей:



С использованием предложенного способа синтезированы блоксополимеры с чередующимися полибутадиеновыми и политетраметиленоксидными гибкими сегментами. Для синтеза форполимеров были взяты олигодиола с близкой молекулярной массой $M_n \sim 2000$: олигобутадиендиол (ОБД) и олиготетраметиленоксиддиол (ОТМО). Соотношение $NCO:OH = 2.08$. Полноту конверсии NCO -групп при получении форполимеров контролировали методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Vertex 80v фирмы «Bruker».

Форполимер СКУ-ДФ-2 был синтезирован на основе ОБД и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ). Форполимер ФП-1 получен на основе ОТМО и 4,4-дифенилметандиизоцианата (МДИ). Содержание концевых NCO -групп в СКУ-ДФ-2 и ФП-1 составляло $3.56 \pm 0.7\%$ и $3.49 \pm 0.5\%$ соответственно. «Обратный» форполимер ОФП-1 получали взаимодействием ФП-1 с 1,4-бутандиолом (БД). Сначала $\frac{1}{2}$ часть форполимера 10 мин перемешивали с БД при $60^\circ C$. Затем, после введения остальной части ФП-1 в смеситель, реакционную смесь перемешивали ещё 90 мин при $80^\circ C$. Опыты проводили в условно герметичном планетарном смесителе Т.К. HUVIS MIX 2P-03/1 (Япония).

Анализ изменения интенсивности полосы поглощения при $\sim 2270 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре смеси ФП-1 с БД показывает, что практически полная конверсия NCO -групп происходит уже через 60 мин при $80^\circ C$ (рис.1). Образцы полиуретана СПУД получали отверждением эквимольной смеси ФП-1 и СКУ-ДФ-2 с 1,4-бутандиолом в течение 4 суток при $90^\circ C$. В тех же условиях были получены образцы триблоксополимера на основе СКУ-ДФ-2 и «обратного» форполимера

ОФП-1. Методом ДСК на приборе DSC 822^e фирмы «METTLER TOLEDO» установлена температура стеклования гибкой фазы исследуемых материалов. Она оказалась одинаковой независимо от способа их получения. Наличие одной температуры стеклования $T_g^s = -75$ °С свидетельствует о термодинамической совместимости разнородных гибких блоков в полиуретанах. Механические характеристики образцов определяли по ГОСТ ISO 37-213.

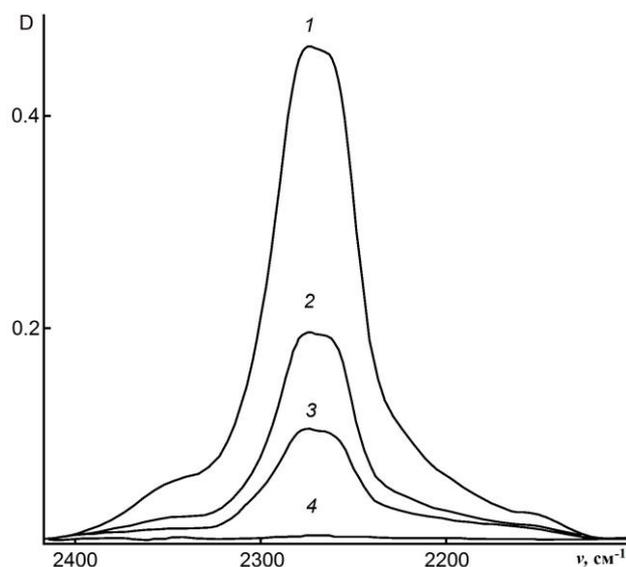


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра поглощения реакционной смеси при синтезе ОФП-1 через 10 мин (1) при 60 °С, 2 (2), 6 (3), 9 (4), 15 (5) и 50 мин (6) при 80 °С

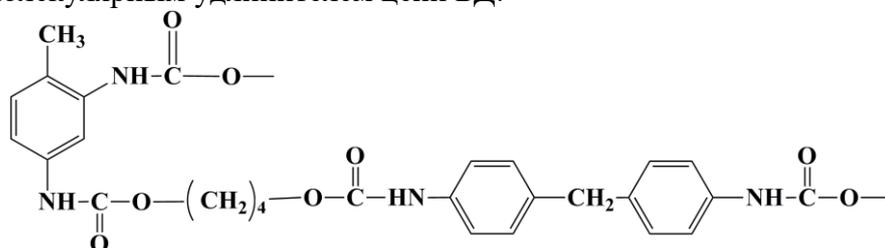
Из данных, представленных в табл.1, видно, что при растяжении материалов одного и того же состава, полученных разными способами, реализуется высокая деформация. Относительная критическая деформация ϵ_k больше 600 %.

Таблица 1
Физико-механические характеристики СПУД и СПУД-ОР

Материал	σ_k , МПа	ϵ_k , %	E_{100} , МПа	f_p , МПа
СПУД	1.8	607	0.4	13.6
СПУД-ОР	3.3	702	1.1	26.5

Кардинально различаются прочностные свойства эластомеров. Прочность образцов СПУД-ОР, полученных трехстадийным способом примерно в два раза выше условной σ_k и истинной f_p прочности образцов СПУД, изготовленных традиционным двухстадийным методом (истинная прочность $f_p = \sigma_k \cdot (\epsilon_k + 100) / 100$).

Регулярная структура СПУД-ОР задана используемыми олигомерами СКУ-ДФ-2 и ОФП-1. Структура жестких блоков обусловлена двумя диизоцианатами (МДИ и ТДИ) и низкомолекулярным удлинителем цепи БД:



Двухстадийный способ получения рассматриваемых триблоксополимеров не гарантирует однородной структуры полимерных цепей, что может приводить, как показывают опыты, к значительному снижению прочности материала.

С привлечением трехстадийного и двухстадийного способа были получены образцы триблоксополимеров с уретановыми жесткими блоками и смешанными политетраметиленоксидными и полипропиленоксидными гибкими сегментами различной молекулярной массы. Исходные компоненты для синтеза: форполимер ФП-1, олигодиизоцианаты ФП-2 и ФП-3 на основе МДИ и олигопропиленоксиддиола (ОПО) с молекулярной массой $M_n \sim 1000$ и 2000 соответственно; «обратные» форполимеры ОФП-2 и ОФП-3 на основе ФП-2, ФП-3 и БД, а также БД. «Обратные» форполимеры ОФП-2 и ОФП-3 синтезировали в тех же условиях, что и описанный выше форполимер ОФП-1. Все образцы триблокполиуретанов отверждались 4 суток при 90°C . Составы реакционных смесей приведены в табл. 2.

Таблица 2
Составы СПУ, выраженные в мольных долях форполимеров и «обратных» форполимеров

СПУ	Мольные доли					
	ФП-1	ФП-2	ФП-3	ОФП-2	ОФП-3	БД
СПУ-1	0.55	0.55	-	-	-	1.0
СПУ-1Р	0.55	-	-	0.55	-	-
СПУ-2	0.55	-	0.55	-	-	1.0
СПУ-2Р	0.55	-	-	-	0.55	-
СПУ-3	1.1	-	-	-	-	1.0

Плотность физической сетки с узлами-доменами жестких блоков N_d определяли методом Клаффа–Глэдинга по методике, описанной в работе [11] с применением двух растворителей – толуола и трибутилфосфата.

Присутствие в полимерных цепях триблокполиуретанов полипропиленоксидных блоков препятствует кристаллизации политетраметиленоксидных сегментов в этих материалах при охлаждении, независимо от способа их получения (рис. 2).

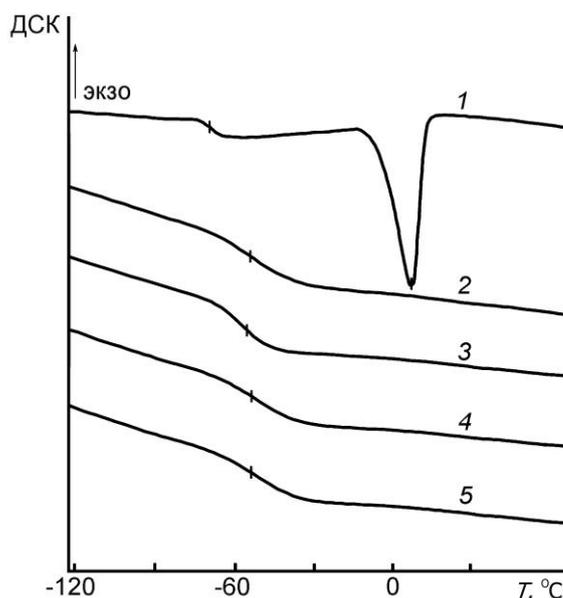


Рис. 2. ДСК-кривые образцов СПУ-3 (1), СПУ-1 (2), СПУ-1Р (3), СПУ-2 (4), СПУ-2Р (5)

Температура структурного стеклования гибкой фазы триблоксополимеров со смешанными полиэфирными сегментами $T_g^s = -51 \div -54$ °С выше T_g^s полиуретана СПУ-3 (-68 °С), что связано с лучшей смешиваемостью жестких уретановых блоков с полипропиленоксидными гибкими сегментами, по сравнению с политетраметиленоксидными [5]. Данные табл. 3 показывают, что рассматриваемые полиуретаны существенно различаются по плотности N_d физической сетки, физико-механическим и другим свойствам.

Таблица 3
Характеристики СПУ, полученных двухстадийным и трехстадийным способами

СПУ	N_d , кмоль·м ⁻³	σ_k , МПа	E_{100} , МПа	ϵ_k , %	T_h , °С	Твердость по Шору А
СПУ-1	0.37	25.3	2.1	668	162	75
СПУ-1Р	0.56	35.1	2.9	644	186	81
СПУ-2	0.20	24.1	1.9	690	175	72
СПУ-2Р	0.26	29.9	2.6	683	187	77
СПУ-3	0.54	28.5	3.0	637	180	83

Прочность СПУ-1Р, СПУ-2Р в 1,25–1,4 раза выше прочности эластомеров, полученных традиционным методом. Снижение температуры размягчения жесткой фазы T_h (определена методом ТМА), твердости по Шору А и плотности сетки N_d можно считать признаками формирования дефектной структуры этой фазы в триблоксополимерах, полученных обычным двухстадийным методом. Отмеченное обстоятельство, на наш взгляд, является одной из причин меньшей прочности таких материалов, чем прочность СПУ-Р с чередующимися разными полиэфирными сегментами SS_1 и SS_2 . В качестве дополнительного фактора, способствующего меньшей прочности СПУ, может быть неоднородность структуры их полимерных цепей, приводящая к преждевременному разрушению материала при растяжении.

Таким образом, предложен и реализован на двух типах полиуретанов способ получения триблоксополимеров с регулярной структурой полимерных цепей. Показано, что материалы нового типа существенно превосходят по прочностным свойствам полиуретаны, изготовленные традиционным двухстадийным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект № 16-43-590647р_урал_а).

Список литературы

1. Priscari C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. New-York, 2011.
2. Randall D., Lee S. The polyurethanes book. New York: Wiley, 2003.
3. Bagdi K., Molnár K., Sajó I., Pukánszky B. // eXPRESS Polymer Letters. 2011. V. 5, № 5. P. 417.
4. Krol P. // Progress in Materials Science. 2007. V. 52. P. 915.
5. Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А. // Журн. Прикл. химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1246.
6. Handbook of Solvents. Volume 1. Properties / Georg Wypych, Editor. – 2nd ed. Canada, Toronto: ChemTec Publishing. 2014.
7. Tereshatov V., Vnutskikh Zh., Slobodinyuk A., Makarova M., Senichev V. // Journal of Elastomers & Plastics. 2016. V. 48, № 4. P. 289.
8. Zhao C.T., de Pinho M.N. // Polymer. 1999. V. 40. № 22. P. 6089.
9. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Внутских Ж.А. // Журн. Прикл. химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1266.
10. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Volkova E.R., Vnutskikh Zh.A., Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2015. V. 293, № 1. P.153.
11. Терешатов В.В. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1995. Т. 37, № 9. С. 1529.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TRIBLOCK-COPOLYMERS
WITH MIXED SOFT SEGMENTS AND URETHANE HARD BLOCKS
WITH REGULAR STRUCTURE OF POLYMER CHAINS**

**V.V. Tereshatov, Zh.A. Vnutskikh, A.I. Slobodinyuk, I.A. Borisova,
V.Yu. Senichev, T.E. Oshchepkova**

Russian Academy of Sciences, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Perm

Triblock-polyurethanes with alternate dissimilar soft segments were synthesized through the stage of synthesis of inverse prepolymer, properties of them were investigated. It was shown that materials of a new type with regular structure of polymer chains had strength values exceeding the same of analog polyurethanes synthesized by the traditional two-stage method.

Keywords: *polyurethanes, block-copolymers, structure, properties.*

Об авторах:

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: tvvz@mail.ru

ВНУТСКИХ Жанна Анатольевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: vnutskich@mail.ru

СЛОБОДИНЮК Алексей Игоревич – кандидат технических наук, научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: lewaizpermi@yandex.ru

БОРИСОВА Ирина Алексеевна – инженер I категории, ИТХ УрО РАН, e-mail: yaborisova-62@yandex.ru

СЕНИЧЕВ Валерий Юльевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: senichev85@yandex.ru

ОЩЕПКОВА Тамара Евгеньевна - инженер I категории, ИТХ УрО РАН, e-mail: oshchepkova@yandex.ru