

УДК 678.7

МУЛЬТИБЛОКСОПОЛИМЕРЫ СО СМЕШАННЫМИ ГИБКИМИ И РАЗНОРОДНЫМИ ЖЕСТКИМИ СЕГМЕНТАМИ

В.В. Терешатов, М.А. Макарова, Ж.А. Внутских, В.Ю. Сеничев

Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

Получены и исследованы политетраблочполимеры со смешанными полиэфирными гибкими сегментами и разнородными уретанмочевинными жесткими блоками. Реокинетическими исследованиями реакционных смесей обоснована фрагментарная упорядоченность полимерных цепей нового типа полиуретанмочевин. Показано, что прочность этих материалов в 1.5 раза выше прочности полиуретанмочевин с индивидуальными гибкими сегментами. Продемонстрировано стабилизирующее влияние «рыхлой» структуры жесткой фазы на прочность эластомеров в широком интервале скоростей деформирования.

Ключевые слова: *полиуретанмочевины, смешанные полиэфирные сегменты, разнородные жесткие блоки, структура, свойства.*

DOI: 10.26456/vtchem12

Полимерные цепи подавляющего большинства уретансодержащих полимеров (полиуретанов, полиуретанмочевин) состоят из чередующихся мягких (SS) и жестких (HS) сегментов (блоков) [1; 2]. Химическое строение мягких сегментов задано используемыми олигомерами. Жесткие сегменты образуются в результате реакции диизоцианата с низкомолекулярным диолом или диамином. В некоторые композиции вводят сшивающие агенты [1–3]. Различие в полярности мягких и жестких сегментов приводит к их микрофазовому разделению с образованием мягкой и жесткой микродисперсной фазы, которая играет роль усиливающего наполнителя и узлов специфической физической сетки в эластомере. Водородные связи стабилизируют жесткие домены [2; 3]. Свойства уретансодержащих материалов регулируют путем изменения химического строения, молекулярной массы, полярности мягких сегментов, концентрации и структуры жестких сегментов. Таким образом, получены материалы с разнообразными свойствами, которые находят применение в различных отраслях промышленности, строительстве, медицине [1; 2]. Сегментированные полиуретаны (СПУ) или полиуретанмочевины (СПУМ) обычно состоят из чередующихся одинаковых мягких SS и жестких HS сегментов (SSHS)_n [2; 3]. Структура и свойства такого типа материалов хорошо изучены.

Уретансодержащие три- и тетраблоксополимеры исследованы в значительно меньшей степени. Однако уже имеющиеся данные демонстрируют необычное поведение таких материалов, связанное с неаддитивным влиянием разных жестких или разных мягких сегментов на свойства блоксополимера. Обнаружена экстремальная зависимость прочности от состава смешанных мягких сегментов и экстремальная зависимость модуля упругости, секущего модуля для некоторых многокомпонентных блоксополимеров [4–5]. Новые объекты исследования представляют существенный интерес с позиций выявления закономерностей и особенностей поведения уретансодержащих эластомеров со сложной структурой полимерных цепей. Особое внимание в работе уделено испытаниям новых материалов в разных условиях механического нагружения.

Экспериментальная часть

Получены и исследованы сегментированные тетраблоксополимеры СПУМ-С с разнородными уретанмочевинными блоками и смешанными полиэфирными сегментами различной молекулярной массы $M_n \approx 1000$ и 1400 г·моль⁻¹.

Образцы СПУМ-С получали двухстадийным способом, через стадию синтеза форполимеров (олигодиизоцианатов). Исходные компоненты для синтеза СПУМ-С: олигопропиленоксиддиол (Voronol 1010L, $M_n \approx 1000$ г·моль⁻¹), олиготетрамтиленоксиддиол (ПТМО) с молекулярной массой $M_n \approx 1400$ г·моль⁻¹, 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), изофорондиизоцианат (ИДИ), удлинитель цепи метилбис-о-хлоранилин (МОСА).

Форполимеры ФП-1 на основе Voronol 1010L и ТДИ и СКУ-ИДИ на основе ПТМО и ИДИ получены реакцией олигоэфирдиола с диизоцианатом ($NCO/OH = 2.03$) при поддержании температуры реакционной смеси – 70 °С для ФП-1 и 75 – 85 °С для СКУ-ИДИ в условиях перемешивания. Содержание NCO-групп в форполимерах определено титрованием н-бутиламина (стандартный метод ASTM D 2572-97).

Для синтеза СПУМ-С форполимеры ФП-1 и СКУ-ИДИ предварительно перемешивали в заданном мольном соотношении в планетарном смесителе Т.К. МІХ 2Р-03/1 при температуре 60 °С в течение 30 мин под вакуумом (остаточное давление в смесителе 0.2 кПа). Затем в смеситель вводили расплав МОСА, композицию перемешивали в течение 3 мин. при 60 °С и вакууме, заливали в металлические формы для образцов толщиной 2 мм и термостатировали в течение 4 суток при 90 °С. Полноту конверсии NCO-групп

контролировали методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении 1 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования реокинетики композиций на основе форполимеров ФП-1 и СКУ-ИДИ показали, что интенсивное нарастание вязкости наблюдается для системы ФП-1+МОСА менее чем через 15 мин, а для системы СКУ-ИДИ+МОСА – более чем через 100 мин. Реокинетические кривые композиций на основе смесей форполимеров сильно смещены в сторону кривой для состава на основе ФП-1 (рис.1).

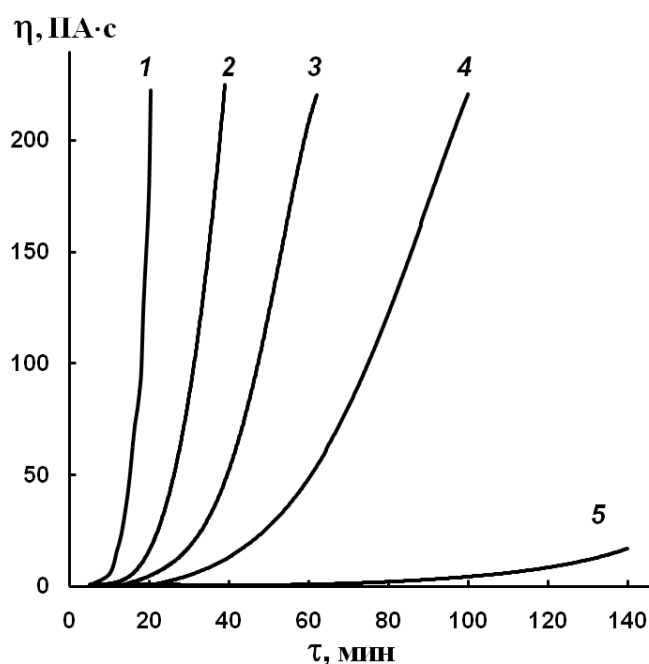
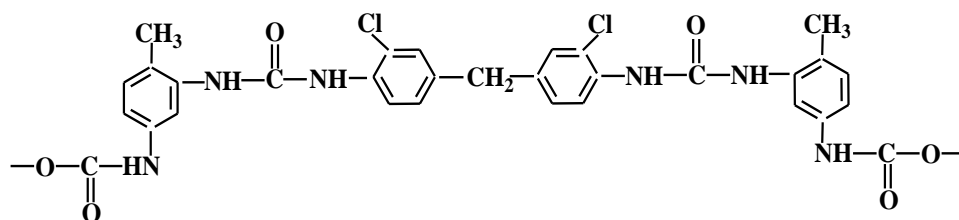


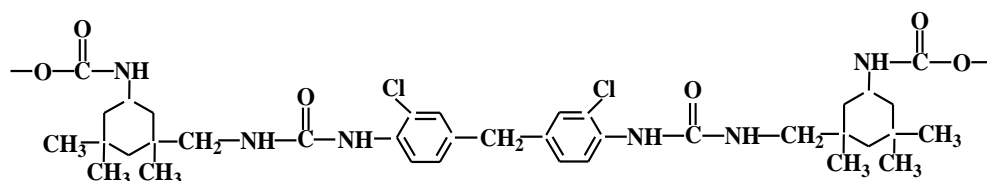
Рис. 1. Реокинетические кривые при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ композиций, полученных при разной мольной доле СКУ-ИДИ (x_2) в смеси с ФП-1: **1** – 0, **2** – 0.3, **3** – 0.5, **4** – 0.7, **5** – 1.0

Таким образом, как показали реокинетические исследования, используемые форполимеры сильно различаются по скорости взаимодействия с ароматическим диамином.

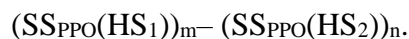
Полученные данные дают основание полагать, что ФП-1 в смеси форполимеров преимущественно реагирует с диамином с образованием сегментов HS_1 :



Затем СКУ-ИДИ реагирует с диамином с образованием ПТМО-гибких сегментов и SS_{ПТМО} и жестких уретанмочевинных блоков HS₂:



С учетом этого структурную формулу полимерных цепей мультиблоксополимера СПУМ-С можно представить в виде



При сильном различии в реакционной способности олигодиизоцианатов полимерные цепи состоят из упорядоченных фрагментов, различающихся по типу жестких и гибких сегментов. Полученные тетраблокполиуретанмочевины можно рассматривать как полимерные системы с фрагментарной упорядоченностью полимерных цепей. Мольное соотношение гибких сегментов ПТМО и ППО равно мольному соотношению СКУ-ИДИ и ФП-1.

Таким образом, построены нового типа тетраблокполиуретанмочевины с однородной структурой цепей, различающихся по типу жестких уретанмочевинных блоков и полиэфирных гибких сегментов. Для характеристики структурной организации мультиблокполиуретанмочевин со смешанными гибкими сегментами и разными жесткими блоками проведен анализ ИК-спектров образцов СПУМ-С на основе смесей форполимеров СКУ-ИДИ и ФП-1 и СКУ-ИДИ (рис. 2). Для отнесения полос карбонильного поглощения использовали результаты исследования модельной полимочевины PU^q и реальных материалов с уретановыми и мочевинными группами [6–9]. Полоса в ИК-спектрах образцов СПУМ-С относится к поглощению связанных Н-связями упорядоченных С=О мочевинных групп, локализованных в доменах уретанмочевинных жестких блоков (жесткой фазе мультиблоксополимера). Полосу при 1691 см⁻¹ можно отнести к поглощению карбонила связанных упорядоченных С=О уретанов. Полосу при 1665 см⁻¹ относят к поглощению связанного

разупорядоченного карбонила. Эта полоса проявляется в ИК-спектре полиуретанмочевины с полипропиленоксидными гибкими сегментами. Полоса при волновом числе $\nu = 1728-1730 \text{ см}^{-1}$ относится к поглощению разупорядоченного свободного карбонила, а полоса при 1711 см^{-1} – к поглощению разупорядоченного карбонила в мягкой фазе полимера [6; 8–9]. Степень микрофазового разделения полипропиленоксидных сегментов и уретанмочевинных жестких блоков в три раза ниже, как показано ранее [10], чем в полиуретанмочевины с политетраметиленоксидными гибкими сегментами. Большая часть уретанмочевинных блоков – доноров протонов – смешивается с полярными полипропиленоксидными сегментами.

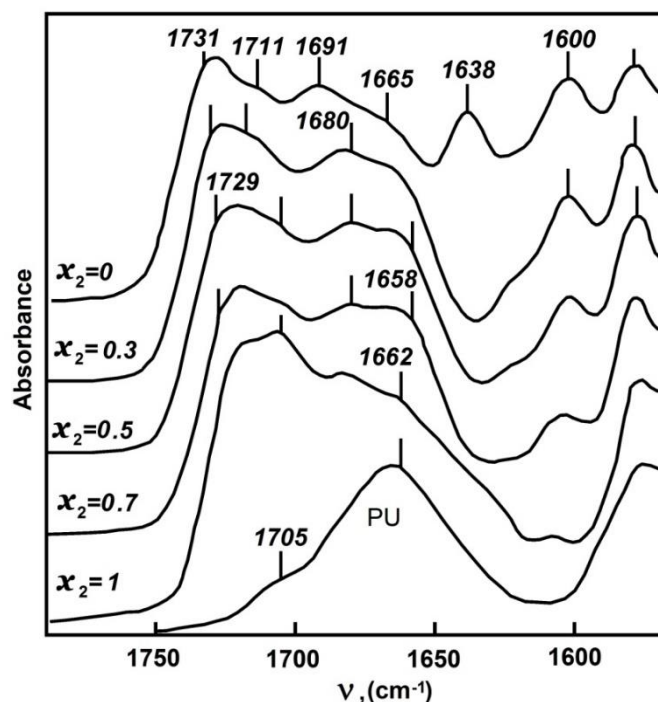


Рис. 2. ИК-спектры образцов СПУМ-С, полученных при разной мольной доле СКУ-ИДИ (x_2) в смеси с ФП-1

ИК-спектр СПУМ-С с жесткими сегментами HS_2 существенно отличается (рис.2). Полоса связанного Н-связями карбонила (1658 см^{-1}) смещена в направлении меньших волновых чисел, что подтверждается данными на модельной системе PU, полученной реакцией ИДИ и МОСА, а также данными, полученными на образцах полиэфируретанмочевины с жесткими блоками на основе диизоцианата и изофорондиамин [4].

Полоса при 1658-1660 см^{-1} присутствует во всех спектрах исследуемых композиций на основе смесей форполимеров ФП-1 и СКУ-ИДИ, полученного с использованием изофорондиизоцианата.

Таким образом, анализ ИК-спектров политетраблокполиуретанмочевины со смешанными гибкими и разными сегментами с учетом данных реокинетических исследований показал, что СПУМ-С представляет собой систему с фрагментарной упорядоченностью полимерных цепей. В материале присутствует как гибкая, так и жесткая фаза. Отмечена частичная растворимость жестких уретанмочевинных блоков в гибкой фазе, содержащей полипропиленоксидные сегменты.

Изучено влияние состава смеси форполимеров мультитетраблокполиуретанмочевины на термические, термомеханические и физико-механические свойства материала с разнородными жесткими блоками и смешанными гибкими сегментами. Исследовали зависимость характеристик материала от мольной доли x_2 СКУ-ИДИ в смеси с ФП-1. Данные по температуре стеклования гибких сегментов в СПУМ-С установлены методом ДСК (рис. 3) и представлены в табл. 1.

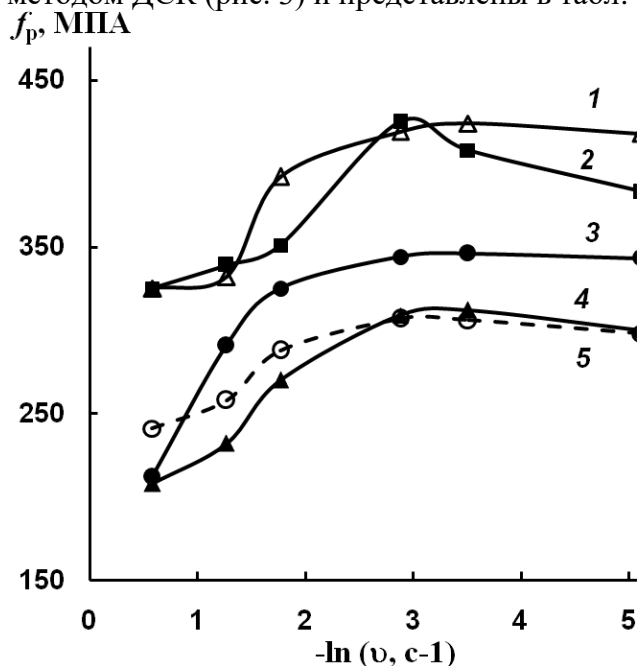


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения СПУМ-С от скорости растяжения при разной доле СКУ-ИДИ (x_2) в составе смеси с ФП-1: 1 — 0.5, 2 — 0.7, 3 — 1.0, 4 — 0, 5 — 0.3

Таблица 1
Влияние состава разнородных блоков на характеристики тетраблокполиуретанмочевины при 23 °С, x_2 — мольная доля форполимера СКУ-ИДИ

x_2	$T_g^s, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$\sigma_k, \text{МПа}$	$\varepsilon_k, \%$	$E_{100}, \text{МПа}$	$f_p, \text{МПа}$
0	-5	190	41.8	455	16.3	232
0.3	-18	175	43.9	488	8.6	258
0.5	-46	173	49.2	574	6.6	332
0.7	-61	172	51.0	560	6.0	337
1.0	-70	160	44.0	562	4.3	291

Наличие одной температуры стеклования гибкой фазы полиуретанмочевины СПУМ-С со смешанными гибкими сегментами и разными жесткими блоками свидетельствует о термодинамической совместимости политетраметиленоксидных и полипропиленоксидных гибких сегментов. Физико-механические свойства ($\nu = 0.28 \text{ с}^{-1}$, $23 ^\circ\text{C}$) зависят от состава смеси форполимеров СКУ-ИДИ и ФП-1, используемых при получении образцов материала (как уже отмечалось, состав смеси форполимеров равен составу гибких сегментов) и, соответственно, от соотношения фрагментов полимерных цепей $(SS_{\text{PPOHS}})_m$ и $(SS_{\text{PTMOHS}})_n$, где $n \approx x_2$. Степень микрофазового разделения гибких и жестких сегментов (блоков) в СПУМ-С существенно повышается при переходе от эластомера на основе ФП-1 ($x_2 = 0$) к материалу на основе СКУ-ИДИ ($x_2 = 1$), что видно по значительному снижению температуры стеклования T_g^s гибкой фазы с -5 до $-70 ^\circ\text{C}$.

Обнаружено, что при набухании СПУМ-С в толуоле степень равновесного набухания образцов, полученных с использованием СКУ-ИДИ, больше 150 (до 250 %).

Высокая степень равновесного набухания образцов СПУМ-С и небольшая температура размягчения жесткой фазы $T_h = 160 ^\circ\text{C}$ указывают на образование «рыхлой» структуры этой фазы, которая разрушается в малополярном растворителе и при нагревании до невысокой температуры $160 ^\circ\text{C}$ (табл.1). Аналогичный вывод был сделан ранее о структуре жесткой фазы уретансодержащих гетерогенных эластомеров, полученных при использовании в качестве отвердителя форполимеров – изофорондиамин [4]. Полагают, что образование «рыхлой» структуры этой фазы обусловлено громоздкой структурой алифатического диамина. Подобную структуру имеют и молекулы изофорондиизоцианата, используемого при синтезе СПУМ-С.

Как уже отмечалось, растворимость уретанмочевинных блоков в гибкой полимерной матрице СПУМ-С повышается при замене части политетраметиленоксидных сегментов на более полярные полипропиленоксидные гибкие сегменты. Увеличение доли жестких блоков в гибкой фазе приводит к повышению ее температуры стеклования T_g^s , что свидетельствует об усилении межцепного взаимодействия в этой фазе (табл.1).

Использование смесей форполимеров позволяет построить полимерные материалы с оптимальным сочетанием микрофазового разделения и взаимодействия в гибкой фазе. Условная σ_k и истинная f_p прочность таких материалов может быть существенно выше прочности композиций с одинаковыми мягкими (или жесткими) сегментами на основе форполимера ФП-1 или СКУ-ИДИ ($x_2 = 1$). Максимальная прочность σ_k достигается при мольной доле $x_2 = 0.7$ СКУ-ИДИ в смеси форполимеров, используемой для получения политетраблукуретанмочевины (σ_k в $\sim 1,5$ раза выше, чем прочность полиуретанмочевины на основе форполимера ФП-1) (табл.1).

Исследования в широком интервале скоростей растяжения ν от 0.56 ($-\ln \nu = 0.58$) до 0.006 c^{-1} ($-\ln \nu = 5.12$) показали, что экстремальная зависимость истинной прочности f_p от скорости растяжения ярко выражена при мольной доле $x_2 = 0.7$ СКУ-ИДИ в смеси с ФП-1, используемой при получении СПУМ-С со смешанными полиэфирными сегментами и разнородными уретанмочевинными блоками. Усиление межцепного взаимодействия в гибкой фазе способствует повышению прочности материала при быстром растяжении, а ориентация жестких блоков доменов при медленном растяжении. Наложение этих двух противоположно направленных факторов определяет вид зависимости прочности мультиблокполиуретанмочевины СПУМ-С от скорости растяжения [11]. Степень изменения прочности эластомера при заданной конкретной скорости растяжения можно представить в виде отношения прочности f_p при этой скорости к наименьшему значению прочности при $\nu = 0.006 \text{ c}^{-1}$: $f_p / f_p(\nu = 0.006 \text{ c}^{-1}) = K_f$ (табл.2, рис. 3).

Таблица 2

Зависимость коэффициента K_f СПУМ от скорости растяжения при разной мольной доле СКУ-ИДИ (x_2) в составе смеси с ФП-1

ν, c^{-1}	$-\ln(\nu, \text{c}^{-1})$	$K_f = f_p / f_{p1000}$				
		$x_2 = 1.0$	$x_2 = 0.7$	$x_2 = 0.5$	$x_2 = 0.3$	$x_2 = 0$
0.56	0.58	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.28	1.27	1.37	1.04	1.02	1.07	1.12
0.17	1.77	1.53	1.09	1.21	1.95	1.30
0.056	2.88	1.62	1.31	1.29	1.27	1.49
0.028	3.51	1.63	1.26	1.30	1.27	1.50
0.006	5.12	1.62	1.18	1.29	1.24	1.44

Установлено, что величина K_f зависит от состава гибких сегментов, выражаемого величиной x_2 (табл. 2) и от скорости растяжения. Низкие значения K_f , меньше 1.35, наблюдаются для материала с «рыхлой» структурой жесткой фазы при $x_2 = 0.3$ или $x_2 = 0.5$.

Таким образом, «рыхлая» структура жесткой фазы тетраблочнополиуретанмочевины способствует стабилизации значений прочности материала в широком интервале скоростей растяжения. Результаты проведенных исследований демонстрируют широкие возможности регулирования физико-механических свойств мультиблоксополимеров со смешанными полиэфирными сегментами с фрагментарной упорядоченностью полимерных цепей, что показано на основании реокинетических исследований композиций, полученных с использованием различных диизоцианатов (2,4-толуилендиизоцианата и изофорондиизоцианата).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края (проект № 16-43-590647 p_a)

Список литературы

1. Petrovic Z.S., Ferguson J. // *J. Polym. Sci.* 1991. V.16. P.695–836.
2. Lamba N.M.K., Woodhouse K.A., Cooper S.L. *Polyurethanes in biomedical applications*. Boca Raton: CRC Press, 1998. 288 p.
3. Hong Yi., Guan J.J., Fujimoto K.L., Hashizume R., Pelinescu A.L., Wagner W.R. // *Biomaterials*. 2010. V. 31, Iss. 15. P. 4249–4258.
4. Ahn T.O, Jung S.U, Jeong H.M, Lee S.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51, № 1. P. 43–49
5. Kontou E., Spathis G., Niaounakis M., Kefalas V. // *Colloid and Polym. Sci.* 1990. V. 268, № 7. P. 636–644.
6. Zhao C.T, de Pinho M.N. // *Polymer*. 1999. V. 40, № 22. P.6089–6097.
7. Makarova M.A., Tereshatov V.V. Strel'nikov V.N. // *Russian J. Appl. Chem.* 2010. V. 83, № 8. P. 1360–1366.
8. Petrovic Z.S., Guo A., Zhang W. // *J Polym. Sc.i Polym. Chem.* 2000. V. 38, № 22. P. 4062–4069.
9. Qin X.M, Xiong J.W, Yang X.H, Wang X.L, Zheng Z. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104, Iss. 6. P. 3554–3561.
10. Tereshatov V.V, Makarova M.A, Tereshatova E.N. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2004. V. 46, № 12. P. 1232–1238.
11. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Volkova E.R., Vnutskikh Zh.A., Slobodinyuk A.I. // *Coll. Polym. Sci.* 2015. V. 293, № 1. P. 153–164.

MULTIBLOCK-COPOLYMERS WITH MIXED SOFT SEGMENTS AND DISSIMILAR HARD ONES

V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, Z.A. Vnutschikh, V.Yu. Senichev

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of RAS, Perm

Polytetra-block-copolymers with mixed polyether soft segments and dissimilar urethane urea hard blocks were obtained and studied. Rheokinetic studies of reaction mixtures allowed us to estimate the fragmentary ordering of polymer chains for a new type of polyurethane ureas. It was shown that the strength of these materials was 1.5 times higher than the same of polyurethane ureas with individual soft segments. The stabilizing effect of the "loose" structure of the hard phase on the strength of elastomers in a wide range of strain rates was demonstrated.

Keywords: *polyurethane ureas, mixed polyether segments, dissimilar hard blocks, structure, properties.*

Об авторах:

ТЕРЕШАТОВ Василий Васильевич – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения РАН (ИТХ УрО РАН), e-mail: tvvz@mail.ru

МАКАРОВА Марина Александровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, e-mail: makmara65@mail.ru

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

СЕНИЧЕВ Валерий Юльевич – кандидат технических наук, и.о. заведующего лабораторией, ИТХ УрО РАН, e-mail: senichev85@yandex.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2017 г.