

И. Х. Гараев, А. В. Косточко, А. И. Петров

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЗИДОУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: термообратимы азидоуретановые блок-сополимеры, структура, физико-химические, структурно-массовые характеристики.

Впервые разработаны способы построения структуры термообратимых уретановых блок-сополимеров на основе олигомеров 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана. Уретановые сополимеры АММО и БАМО типа (АВ)_n имеют аморфно-кристаллическую структуру, но отличаются более низким содержанием кристаллической фазы, повышенной температурой стеклования и лучшим комплексом физико-механических показателей по сравнению с сополимерами типа Б(АВ)_n.

Keywords: : thermoreversible azido-urethane block copolymers, structure, physico-chemical, structural-mass characteristics.

Methods of constructing of structures thermoreversible block copolymers of urethane-based oligomers 3,3-bis (azidomethyl) oxetane and 3-azidomethyl-3-methyloxetane been developed. Urethane copolymers АММО and БАМО type (АВ) n have an amorphous-crystalline structure, but are more low crystalline phase, increased glass transition temperature and the best set of physical and mechanical properties compared with the copolymers of type В (АВ) n.

В качестве перспективного направления синтеза уретановых сополимеров на основе олигомеров 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО) можно выделить получение блочных полиуретанов различной структуры. По термохимическим характеристикам уретановые блок-сополимеры несколько уступают статистическим сополимерам азидозамещенных оксетанов, но отличаются более благоприятным комплексом физико-химических и технологических свойств. Уретановые термопласты на основе олигомеров БАМО и АММО целесообразно использовать при компоновке малоуязвимых энергетических конденсированных систем (ЭКС).

Формирование структуры таких термоэластопластов происходит за счет сочетания «жестких» и «мягких» блоков. В качестве «мягких» блоков используется аморфный олигомер 3-азидометил-3-метилоксетана, а в построении «жестких» блоков участвуют как сегменты кристаллизующегося олигомера 3,3-бис(азидометил)оксетана, так и уретан-диольные фрагменты. Синтез сегментированных полиуретанов может осуществляться одностадийным или двухстадийным методами [1-4]. Используемые при синтезе блок-сополимеров диизоцианаты увеличивают жесткость блоков и усиливают межмолекулярное взаимодействие между ними. Введение при синтезе избытка диизоцианата с целью создания межцепных химических сшивок («химической сетки») вносит определенный вклад в формирование термомеханических свойств сегментированных полиуретанов. Однако определяющая роль остается за водородными связями («физической сеткой») [5]. Локализация сильных физических связей в области «жестких» блоков, ограниченная совместимость их с гибкими блоками предопределяют двухфазность структуры сегментированных полиуретанов на микроуровне, а возникающие при этом домены распределены в гибкой олигоэфирной матрице. В области температур, где одна из микрофаз находится в высокоэластическом, а другая - в

стеклообразном состоянии, полимер ведет себя подобно эластомеру: жесткие домены играют роль сшивок, скрепляющих гибкую фазу. Размягчение этих доменов при нагревании приводит к пластическим деформациям и течению материала. Термообратимость используемых олигоэфиров и «физической сетки», образуемой в процессе синтеза, предполагает получение связующих с широкими эксплуатационными характеристиками и возможностью их переработки.

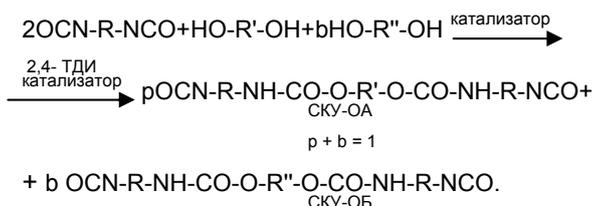
Основной проблемой при создании термоэластопластов на основе олигомеров БАМО и АММО является обеспечение оптимального уровня физико-механических показателей при возможно высоких значениях термохимических характеристик получаемого связующего. Значительное влияние на физико-механические свойства сополимеров оказывают порядок введения компонентов, структура и молекулярная масса олигомеров, природа и количество диизоцианата. Известны работы в которых изучены полиуретаны на основе олигомеров БАМО, АММО и глицидилазида. В данных полимерах превалирующую роль в формировании «физической сетки» имели уретан-диольные фрагменты, что достигалось повышенной дозировкой диизоцианата и удлинителя цепи. Увеличение доли уретан-диольных фрагментов в структуре сополимера сопряжено с нежелательным понижением термохимических показателей. С целью увеличения термохимических характеристик и прочностных показателей сополимеров нами изучено формирование структуры полиуретанов и их свойства при возможно высоких содержаниях кристаллизующихся блоков БАМО [6, 7].

Структура уретановых блок-сополимеров БАМО и АММО может формироваться как по типу Б(АВ)_n, так и по типу (АВ)_n, где А – блоки аморфного олигомера АММО (ОА), Б – кристаллизующиеся блоки олигомера БАМО (ОБ). Из существующих двух способов синтеза уретановых сополимеров процесс получения эластомеров типа Б(АВ)_n описывается двухстадийной схемой синтеза химической

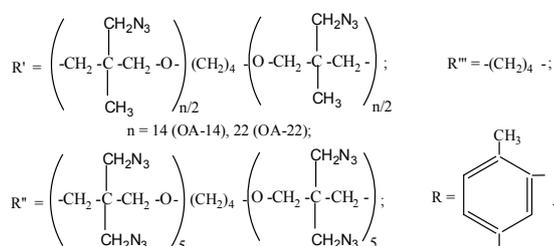
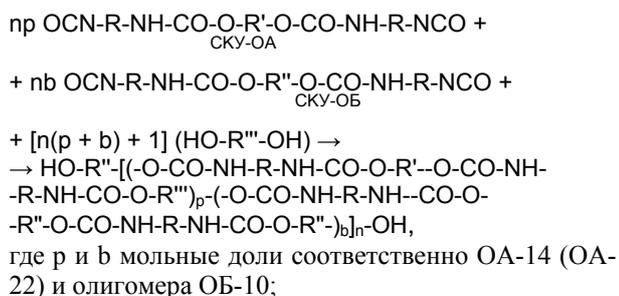
структуры и стадией формирования «физической сетки».

При построении структур типа $(AB)_n$ жидкий уретановый каучук получали на основе смеси олигомеров БАМО и АММО удлинением цепи взаимодействием с 1,4 – бутандиолом также по двухстадийной технологии с последующим формированием «физической сетки».

1 Стадия. Синтез жидкого уретанового каучука (СКУ) на основе смеси олигомеров АММО и БАМО путем взаимодействия с ТДИ при соотношении NCO:OH = (2,0-2,05):1,0:



2 Стадия. Удлинение цепи путем взаимодействия полученного СКУ с 1,4-бутандиолом при соотношении NCO:OH = 1,0:1,0:



Для построения аморфных сегментов термопласта использовали олигомеры АММО ОА-14 и ОА-22 с молекулярной массой соответственно 1870 г/моль и 2887 г/моль и сополимерный олигомер АММО и БАМО - Оав 40:60 с молекулярной массой 1811 г/моль. Для формирования кристаллизующихся сегментов использовали олигомер БАМО ОБ-10 с молекулярной массой 1772 г/моль, который дополнительно выполняет роль удлинителя цепи при синтезе сегментированных полиуретанов структуры $B(AB)_n$. В качестве катализатора использовался дилаурат-ди-н-бутилолова (ДБДЛО) в соотношении 0,05-0,1% к массе полиэфира.

Синтез уретановых термоэластопластов на основе олигомеров БАМО и АММО проводили в реакторе (без использования растворителя), изготовленным из фторопласта, в камере-термостате, заполненной аргоном. Синтез СКУ вели при

температуре 70 – 72°C в течение двух часов с контролем NCO – групп. Последующее удлинение проводили (при достижении содержания NCO-групп 3,77-3,80%), в аналогичных условиях в течение 7-15 часов, с промежуточным отбором проб на определение содержания NCO-групп и оценки молекулярной массы получаемого сополимера вискозиметрическим методом в растворе циклогексанона. При достижении необходимой характеристической вязкости продукт выделяли. Полученный термопласт измельчали и промывали 3 раза изопропиловым спиртом с выдержкой в течение 3-4 суток. Далее основную массу изопропилового спирта удаляли декантацией, а остаточное количество растворителя – вакуумированием при 40°C и 1,0–1,5 мм рт.ст. в течение 15–20 ч. до постоянной массы.

«Физическая сетка» формировалась путем термостатирования сополимера при 20°C в течение 7–9 суток с контролем процесса методом ДСК и определением физико-механических характеристик.

Условия и результаты исследования синтезированных термоэластопластов приведены в таблицах 1-4.

Исследования показывают (табл. 1-4), что введение в систему небольшого избытка 2,4-толуилеңдиизоцианата приводит к некоторому повышению молекулярной массы получаемых термоэластопластов, с ростом которой, соответственно, увеличиваются их физико-механические характеристики. При относительно равных значениях характеристической вязкости и соотношениях исходных компонентов, а также избытке изоцианата термопласты структуры $B(AB)_n$ в сравнении с $(AB)_n$ обладают меньшими значениями относительных деформаций, тогда как, величина прочности на разрыв отличается незначительно.

Увеличение соотношения АММО: БАМО приводит к росту относительной деформации (от 86 до 370%) и закономерному снижению прочности (от 1,5 до 0,5 МПа).

Использование олигомера АММО с большей молекулярной массой (2887 г/моль) не обеспечивает заметного улучшения деформационно-прочностных показателей блок-сополимеров. При малых значениях характеристической вязкости сегментированные полиуретаны структуры $B(AB)_n$, полученные на основе олигомера ОА-22, обладают лучшим комплексом физико-механических свойств чем аналогичные термопласты типа $(AB)_n$.

С целью дальнейшего уменьшения доли уретан-диольных фрагментов синтезирован термопласт $(AB)_{n-1,5-30:70}$, с соотношением компонентов полиэфир:диизоцианат:бутандиол равным 1,0:1,54:0,5. Как видно, значения прочности и относительной деформации этого сополимера на уровне показателей термопласта структуры $B(AB)_{n-30:70}$.

Таблица 1 - Условия получения и свойства уретановых термоэластопластов на основе олигомеров АММО и БАМО структуры (АБ)_n

Индекс	Соотношение ОБ:ОА, моль/моль	Соотношение NCO:ОН	Выход		[η] ²⁰ , дл/г	Т _{пл.} , °С	Т _{н.р.} , °С	σ _{p.} ⁺²⁰ , МПа	ε _{p.} ⁺²⁰ , %
			г	%					
(АБ) _n -20:80-1	80:20	2,00:1,00	22,3	74,9	0,19	53,0	187	1,62	102
(АБ) _n -20:80-2	80:20	2,05:1,00	18,3	82,0	0,30	43,6	195	2,23	71
(АБ) _n -20:80 (ОА-22)-3	80:20	2,05:1,00	22,4	91,8	0,31	56,2	200	2,10	14
(АБ) _n -50:50-4	50:50	2,05:1,00	152,0	95,7	0,39	-	237	1,15	376
(АБ) _n -50:50-5	50:50	2,00:1,00	20,0	98,5	0,67	49,4	233	1,44	740
(АБ) _n -40:60-6	60:40	2,05:1,00	147,7	93,2	0,39	-	238	0,60	565
(АБ) _n -30:70-7	70:30	1,54:1,00	16,4	81,3	0,24	43,0; 56,0	185	2,63	67
(авБ) _n -40:60*-8	60:40	2,05:1,00	21,4	92,2	0,39	50,6	190	1,27	66

Примечание: * - в качестве «мягкого» сегмента А использован сополимерный олигомер Оав.

Таблица 2 - Физико-химические и структурно-массовые характеристики термопластов структуры (АБ)_n

Индекс	[η] ²⁰ , дл/г	Т _{ст.} , °С	Т _{пл.} , °С	Т _{тек.} , °С	Энтальпия плавления, Дж/г	Содержание кристаллической фазы, %
(АБ) _n -20:80-1	0,19	-3/-10	53	50	11,4	14,4
(АБ) _n -20:80-2	0,30	-5/-12	53	51	17,6	22,2
(АБ) _n -20:80 (ОА-22)-3	0,31	-22/-25	65	61	17,1	21,6

Таблица 3 - Условия получения и свойства уретановых термоэластопластов на основе олигомеров АММО и БАМО структуры Б(АБ)_n

Индекс	Соотношение ОБ:ОА, моль / моль	Соотношение NCO:ОН	Выход		[η] ²⁰ , дл/г	Т _{пл.} , °С	Т _{н.р.} , °С	σ _{p.} ⁺²⁰ , МПа	ε _{p.} ⁺²⁰ , %
			г	%					
Б(АБ) _n -20:80 (ОА-22) -1	80:20	2,05:1,0	16,90	77,7	0,23	50	200	1,95	62
Б(АБ) _n -20:80-2	80:20	2,05:1,0	16,01	81,2	0,37	52	200	1,82	12
Б(АБ) _n -20:80-3	80:20	2,0:1,0	13,49	76,7	0,27	44	166	2,72	30
Б(АБ) _n -30:70-4	70:30	2,05:1,0	17,88	90,3	0,22	52	187	2,61	28
Б(Б) _n -5	100	2,05:1,0	13,26	85,8	0,22	55	189	4,89	16
Б(авБ) _n -50*-6	50:50	2,05:1,0	16,18	82,0	0,23	51	181	0,97	30
Б(ав) _n -40:60*-7	50:50	2,05:1,0	18,50	73,5	0,25	42	149	0,49	22
(АБ) _n -1,5-30:70-8	70:30	1,54:1,00	16,4	81,3	0,24	43,0; 56,0	185	2,63	67

Примечание: * в качестве «мягкого» сегмента А использован сополимерный олигомер Оав.

Таблица 4 - Физико-химические и структурно-массовые характеристики термопластов структуры Б(АБ)_n

Индекс	[η] ²⁰ , дл/г	Т _{ст.} , °С	Т _{пл.} , °С	Т _{тек.} , °С	Энтальпия плавления, Дж/г	Содержание кристаллической фазы, %
Б(АБ) _n -20:80(ОА-22) -1	0,23	-15/-19	65	55	17,4	21,9
Б(АБ) _n -20:80-2	0,37	-21/-26	54	55	20,9	26,4
Б(АБ) _n -20:80-3	0,27	-19/-23	54	57	20,5	25,9

Возможность введения энергетически более выгодных звеньев БАМО в структуру «мягкого» блока изучена на примере уретановых блок-сополимеров с использованием олигомеров типа Оав при синтезе форполимеров с последующим удлинением цепи при помощи олигомера БАМО. Совокупность результатов испытаний показывает, что использование сополимерных олигомеров типа Оав при построении структур уретановых блок-сополимеров не обеспечивает заметных преимуществ в свойствах эластомеров по сравнению с образцами, полученными на основе смесей олигомеров АММО и БАМО.

Исключение из цепи аморфного блока на основе олигомера АММО при формировании структуры термопласта Б(АБ)_n (в данном случае Б(Б)_n) приводит к значительному повышению прочности блок-сополимера (4,89 МПа) при значительном понижении уровня деформации (16%).

Все полученные термоэластопласты хорошо растворяются в органических растворителях (хлористом метиле, циклогексаноне, диметилформамиде) при комнатной температуре.

Влияние состава и структуры получаемых сегментированных полиуретанов на их термодимические свойства отражено в таблице 5.

Таблица 5 - Состав и термодинамические свойства азидоксетановых сополимеров

Структура	Элементный состав звена	ММ звена	ΔH_f°		β^*
			ккал/моль	кДж/кг	
Б(АБ) _n 30:70	C _{188,4} H _{296,4} O _{41,6} N _{162,8}	5507,46	1631,18	1239,20	-5,44
Б(АБ) _n 20:80	C ₁₃₄ H _{210,4} O _{29,6} N _{116,8}	3931,08	1186,00	1262,30	-5,35
(АБ) _n 60:40	C ₈₈ H _{139,6} O _{20,4} N _{53,2}	2269,20	123,90	228,45	-8,72
(АБ) _n 50:50	C ₈₆ H ₁₃₅ O ₂₀ N ₅₅	2259,36	196,95	364,72	-8,20
(АБ) _n 40:60	C ₈₄ H _{130,4} O _{19,6} N _{56,8}	2249,51	270,00	502,19	-7,68
(АБ) _n 30:70	C ₈₂ H _{125,8} O _{19,2} N _{58,6}	2239,67	343,05	640,86	-7,15
(АБ) _n 20:80	C ₈₀ H _{121,2} O _{18,8} N ₆₀	2229,82	416,10	780,76	-6,62

Примечание: * - вычислено по методике [16].

С точки зрения термодинамических показателей более предпочтительными для получения высокоэнергетических композиций являются термопласты структуры Б(АБ)_n с соотношениями ОБ:ОА 80:20 и 70:30. Введение в цепи макромолекул уретан-диольных фрагментов приводит к значительному снижению термодинамических характеристик.

Как и термопласты типа Б(АБ)_n, эластомеры типа (АБ)_n имеют аморфно-кристаллическую структуру, но отличаются более низким содержанием кристаллической фазы (табл. 2, 4). Их температуры плавления и текучести на уровне T_{пл.} и T_{тек.} сополимеров типа Б(АБ)_n. Но температуры стеклования несколько выше. Данный факт можно объяснить формированием более развитой системы межмолекулярного взаимодействия за счет усиления водородных связей.

Деформационно-прочностные показатели уретановых блок-сополимеров зависят не только от строения и природы исходных олигомеров и диизоцианатов, их количества, молекулярной массы самих сополимеров, но и от условий формирования структуры и межмолекулярного взаимодействия.

Наличие кристаллизующихся жестких сегментов из звеньев БАМО делает необходимым соблюдение условий для возможно полной равновесной кристаллизации этих блоков. Равновесная кристаллизация полимерных систем в массе требует определенного времени (от несколько часов до несколько месяцев). Время докристаллизации полимеров зависит от многих факторов: природы и активности макромолекул, существующих в полимерной цепи заместителей, их размеров и от внешних температурных условий.

Анализ данных ДСК показал, что присутствует тенденция роста кристаллической фазы с увеличением времени выдержки образца до определенного предела.

В таблице 6 представлены данные по изменению физико-механических свойств («физической сетки») блок-сополимеров (АБ)_n- 50:50 и (АБ)_n - 40:60 в процессе их выдержки при комнатной температуре.

Как видно, постоянный уровень σ_p^{+20} и ϵ_p^{+20} достигается через 7 – 9 суток после формирования образца, что в целом согласуется с данными полученными методом ДСК.

Таблица 6 - Изменение физико-механических свойств термоэластопластов в процессе термостатирования при 20°C

Время, сут.	Образцы термоэластопластов			
	(АБ) _n -50:50 ([η] = 0,37 дл/г)		(АБ) _n -40:60 ([η] = 0,30 дл/г)	
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
1	0,30	776	0,22	529
3	0,70	369	0,45	372
7	0,77	204	0,46	207
9	0,89	344	0,60	205
12	0,88	273	0,56	173

При термостатировании кристаллизующихся полимеров и сополимеров, какими являются уретановые блок-сополимеры на основе олиго-меров 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидо-метил-3-метилоксетана, существуют несколько факторов для формирования кристаллической структуры: это наличие кристаллизующихся сегментов 3,3-бис(азидометил)оксетана, уретан-диола и внешние факторы. Быстрой кристаллизации такой системы препятствуют как стерические, так внешние факторы (температура, наличие растворителя).

Такой относительно длительный срок стабилизации свойств сополимеров с одной стороны связаны с затруднением подвижности

кристаллизующегося олигомера БАМО для достижения равновесной степени кристалличности, а с другой стороны показывает необходимость выдержки полученного сополимера при определенных условиях для стабилизации свойств перед применением сополимера в изделиях.

Выводы

Разработаны способы построения структуры термообратимых уретановых блок-сополимеров на основе олигомеров 3,3 –бис (азидо-метил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана.

Изучены наиболее предпочтительные структуры $B(AB)_n$ и $(AB)_n$, обеспечивающие оптимальное соотношение термохимических и физико-механических характеристик.

Установлено, что повышение молекулярной массы данных сополимеров приводит к улучшению физико-механических показателей термоэластопластов и не препятствует их кристаллизации.

Показано, что сополимеры типа $(AB)_n$ также имеют аморфно-кристаллическую структуру, но отличаются более низким содержанием кристаллической фазы, повышенной температурой стеклования и лучшим комплексом физико-механических показателей по сравнению с сополимерами типа $B(AB)_n$.

Литература

1. Кофман А.С. Синтез и применение углеводородных жидких поли-меров с функциональными группами / А.С. Кофман, Г.Н. Петров, А.Е. Калаус-Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. - 1974. - Вып. 19, № 6. - С. 676.
2. Ношей А. Блок-сополимеры. / А. Ношей, Дж. Мак-Грат // М.: Мир. -1980. - 478 с.
3. Properties of polyether - polyurethane block copolymers. Effect of hard segment length distribution / Y.A. Miller, S.B. Lin, K.L.S. Hwang et al // Ibid. - 1985. -v. 18,¹ 1. - p. 32-34.
4. Lin S.B. Segmental orientation studies of polyether polyurethane block copolymers with different hard segment length and distributions / S.B. Lin, K.S. Hwang, S.Y. Jaay, S.L. Cooper colloid and Polym. Sci.-1985.-v.263¹, 1.-p.128-140.
5. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов / Ю. Ю. Керча. - Киев: Наук. думка, - 1979. - 224 с.
6. Нуруллина Е. В. Разработка технологии получения поли-3,3-бис(азидометил)оксетана (поли-БАМО) / Е. В. Нуруллина, Е. А. Федорова, Н. Б. Завьялова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета - №8, 2010. С. 368-370.
7. Петров В. А. Термический анализ свойств и структуры азидозамещенных оксетанов / В. А. Петров, Н. В. Кузнецова, Д. В. Плешаков // Вестник Казанского технологического университета - № 15, 2011. – С. 332-333.
8. Бестужева В.В. Азидосодержащие полиуретановые термопласты./ В.В. Бестужева, С.А. Душенок, Ф.А. Желтиков, А.А. Котомин, И.В. Крауклиш, А.Н. Лысов //Современные проблемы техн. химии. - 2009. - С. 39-44.