

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 преобладающую 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(АБ) n , так и по типу (АБ) 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(АБ) n описывается двухстадийной схемой синтеза химической структуры и стадией формирования «физической сетки». При построении структур типа (АБ) 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 $\text{NCO:OH} = (2,0-2,05):1,0$: $2\text{OCN-R-NCO} + \text{HO-R}'\text{-OH} + b\text{HO-R}''\text{-OH}$ катализатор 2,4- ТДИ катализатор $p\text{OCN-R-NH-CO-O-R}'\text{-O-CO-NH-R-NCO} + \text{СКУ-ОА}$ $p + b = 1 + b$ $\text{OCN-R-NH-CO-O-R}''\text{-O-CO-NH-R-NCO}$. СКУ-ОБ

2 Стадия. Удлинение цепи путем взаимодействия полученного СКУ с 1,4-бутан-диолом при соотношении $\text{NCO:OH} = 1,0:1,0$: $n\text{p OCN-R-NH-CO-O-R}'\text{-O-CO-NH-R-NCO} + \text{СКУ-ОА} + nb\text{ OCN-R-NH-CO-O-R}''\text{-O-CO-NH-R-NCO} + \text{СКУ-ОБ} + [n(p + b) + 1] (\text{HO-R}'''\text{-OH}) \rightarrow \rightarrow \text{HO-R}''\text{-}[(\text{-O-CO-NH-R-NH-CO-O-R}'\text{-O-CO-NH-R-NH-CO-O-R}''')^p\text{-}(\text{-O-CO-NH-R-NH-CO-O-R}''\text{-O-CO-NH-R-NH-CO-O-R}''\text{-})^b]n\text{-OH}$, где p и b мольные доли соответственно ОА-14 (ОА-22) и олигомера ОБ-10; 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 Б(АБ) n . В качестве катализатора использовался дилаурат-ди- n -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-толуилendiизоцианата 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 Б(АБ)*n* в сравнении с (АБ)*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 Б(АБ)*n*, полученные на основе олигомера ОА-22, обладают лучшим комплексом физико-механических свойств чем аналогичные термопласты типа (АБ)*n*. С целью дальнейшего уменьшения доли уретан-диольных фрагментов синтезирован термопласт (АБ)*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 Б(АБ)*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	Тпл., °C	Тн.р., °C	σ _{р.} +20, МПа	ε _{р.} +20, %	г
(АБ) <i>n</i> -20:80-1	80:20	2,00:1,00	22,3	74,9	0,19	53,0	187	1,62	102
(АБ) <i>n</i> -20:80-2	80:20	2,05:1,00	18,3	82,0	0,30	43,6	195	2,23	71
(АБ) <i>n</i> -20:80 (ОА-22)-3	80:20	2,05:1,00	22,4	91,8	0,31	56,2	200	2,10	14
(АБ) <i>n</i> -50:50-4	50:50	2,05:1,00	152,0	95,7	0,39	237	1,15	376	
(АБ) <i>n</i> -50:50-5	50:50	2,00:1,00	20,0	98,5	0,67	49,4	233	1,44	740
(АБ) <i>n</i> -40:60-6	60:40	2,05:1,00	147,7	93,2	0,39	238	0,60	565	
(АБ) <i>n</i> -30:70-7	70:30	1,54:1,00	16,4	81,3	0,24	43,0	56,0	185	2,63
(авБ) <i>n</i> -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)н Индекс [η]20, дл/г Тст., °С Тпл., °С Ттек. , °С Энтальпия плавления, Дж/г Содержание кристаллической фазы, % (АБ)н-20:80-1 0,19 -3/-10 53 50 11,4 14,4 (АБ)н-20:80-2 0,30 -5/-12 53 51 17,6 22,2 (АБ)н-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)н Индекс Соотношение ОБ:ОА, моль / моль Соотношение NCO:ОН Выход [η]20, дл/г Тпл., °С Тн.р., °С σр.+20, МПа εр.+20, % г % Б(АБ)н-20:80 (ОА-22) -1 80:20 2,05:1,0 16,90 77,7 0,23 50 200 1,95 62 Б(АБ)н-20:80-2 80:20 2,05:1,0 16,01 81,2 0,37 52 200 1,82 12 Б(АБ)н-20:80-3 80:20 2,0:1,0 13,49 76,7 0,27 44 166 2,72 30 Б(АБ)н-30:70-4 70:30 2,05:1,0 17,88 90,3 0,22 52 187 2,61 28 Б(Б)н-5 100 2,05:1,0 13,26 85,8 0,22 55 189 4,89 16 Б(авБ)н-50* -6 50:50 2,05:1,0 16,18 82,0 0,23 51 181 0,97 30 Б(ав)н-40:60*-7 50:50 2,05:1,0 18,50 73,5 0,25 42 149 0,49 22 (АБ)н-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)н Индекс [η]20, дл/г Тст., °С Тпл., °С Ттек. , °С Энтальпия плавления, Дж/г Содержание кристаллической фазы, % Б(АБ)н-20:80(ОА-22) -1 0,23 -15/-19 65 55 17,4 21,9 Б(АБ)н-20:80-2 0,37 -21/-26 54 55 20,9 26,4 Б(АБ)н-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)н (в данном случае Б(Б)н) 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 термохимические свойства отражено в таблице 5. Таблица 5 - Состав и термохимические свойства азидооксетановых сополимеров Структура Элементный состав звена ММ звена *ΔHf° β* ккал/моль кДж/кг Б(АБ)н 30:70 С188,4Н296,4О41,6N162,8 5507,46 1631,18 1239,20 -5,44 Б(АБ)н 20:80 С134Н210,4О29,6N116,8 3931,08 1186,00 1262,30 -5,35 (АБ)н 60:40 С88Н139,6О20,4N53,2 2269,20 123,90 228,45 -8,72 (АБ)н 50:50 С86Н135О20N55

2259,36 196,95 364,72 -8,20 (АБ)н 40:60 С84Н130,4О19,6N56,8 2249,51 270,00 502,19 -7,68 (АБ)н 30:70 С82Н125,8О19,2N58,6 2239,67 343,05 640,86 -7,15 (АБ)н 20:80 С80Н121,2О18,8N60 2229,82 416,10 780,76 -6,62 Примечание: * - вычислено по методике [16]. С точки зрения термохимических показателей более предпочтительными для получения высокоэнергетических композиций являются термопласты структуры Б(АБ)н с соотношениями ОБ:ОА 80:20 и 70:30. Введение в цепи макромолекул уретан-диольных фрагментов приводит к значительному снижению термохимических характеристик. Как и термопласты типа Б(АБ)н, эластомеры типа (АБ)н 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)н. 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 нескольких часов до нескольких 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)н- 50:50 и (АБ)н - 40:60 в процессе их выдержки при комнатной температуре. Как видно, постоянный уровень $\sigma_r + 20$ и $\epsilon_r + 20$ достигается через 7 – 9 суток после формования 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)н -50:50 ($[\eta] = 0,37$ дл/г)	(АБ)н -40:60 ($[\eta] = 0,30$ дл/г)	σ_r , МПа	ϵ_r , %	σ_r , МПа	ϵ_r , %
1	0,30	776	0,22	529	3	0,70
3	0,70	369	0,45	372	7	0,77
7	0,46	207	9	0,89	344	0,60
9	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-азидометил-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 $B(AB)_n$.