

Ю. В. Савельев, Т. В. Травинская, А. Н. Брыкова, В. И. Штомпель

Анионоактивные полиуретановые иономеры: влияние строения фрагментов макроцепи на структуру и свойства

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

На основе диизоцианатов и ионсодержащих составляющих различного химического строения синтезированы анионоактивные полиуретановые иономеры (АПУ), отличающиеся строением жесткого блока. Изучены коллоидно-химические свойства водных дисперсий АПУ и физико-механические свойства сформированных пленок. Показано влияние природы носителей ионных центров и диизоцианатов на свойства конечного материала. Методом дифракции рентгеновских лучей исследованы структурные особенности АПУ в зависимости от природы исходных составляющих.

Иономерные полиуретаны (ИПУ) представляют значительный научный и практический интерес, обусловленный комплексом присущих им ценных свойств и возможностью их использования в виде водных дисперсий в качестве покрытий, связующих, адгезивов и аппретов. Однако высокая гидрофильность [1, 2], присущая ИПУ и обусловленная присутствием в цепи солевых групп, часто ограничивает применение этих материалов. Одним из приемов регулирования степени гидрофильности является изменение молекулярного строения и соответственно структуры ИПУ путем варьирования природы исходных составляющих. Целью данной работы было получение новых анионоактивных полиуретанов (АПУ), исследование их свойств и структуры в зависимости от природы исходных составляющих, а также изучение влияния последних на их гидрофильность.

В качестве объектов исследования синтезировали АПУ на основе полиокситетраметиленгликоля (ПТМГ, ММ = 1000), диизоцианатов (ДИЦ): алифатического 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и ароматического 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ). В качестве удлинителя макроцепи применялся дигидразид изофталевой кислоты (ДГИФК). Ионогенные фрагменты: 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (ДМПК), диангидрид пиромеллитовой кислоты (ДАПК). Нейтрализацию карбоксильных групп осуществляли триэтиламино (ТЭА) и КОН.

Элементарное звено получаемых полимеров представлено на схеме:



где R_1 — остаток ГМДИ или ДФМДИ; R_2 — остаток ПТМГ; R_3 — остаток ионогенных фрагментов:



Здесь $A^+ = N^+(C_2H_5)_3$; K^+ ; R_4 — остаток ДГИФК.

Синтез АПУ проводили в две стадии: на первом этапе получали макродиизоцианат с концевыми реакционноспособными изоцианатными группами. Далее при использовании ДМПК или смеси ДМПК с ДАПК (как носителей ионных центров) были получены иономерные олигоуретаны, которые затем удлиняли ДГИФК. По окончании реакции удлинения цепи синтезированный полимер обрабатывали нейтрализующими агентами, диспергировали в водной среде и отгоняли ацетон. Методом обращения фаз были получены стойкие пленкообразующие АПУ дисперсии. Состав, коллоидно-химические свойства дисперсий и физико-механические свойства пленок, полученных по традиционной для полиуретанов методике, представлены в табл. 1.

Использование ТЭА в качестве нейтрализующего (солеобразующего) агента в образце сравнения АПУ-1 [1] вместо КОН, а также ДМПК вместо ДАПК (как носителя ионных центров) снижает водопоглощение более чем в 3 раза (АПУ-2), прочность пленки при этом увеличивается в 1,5 раза. Снижение водопоглощения объясняется строением ионогенного фрагмента, в частности, наличием в ДМПК одной гидрофильной ионогенной группы (вместо двух у ДАПК), а также природой нейтрализующего агента: ТЭА улетучивается в процессе формирования пленки, в отличие от K^+ , который присутствует в пленке в виде соли, что способствует водопоглощению. Одновременное использование ДМПК и ДАПК, нейтрализованных ТЭА (АПУ-4), приводит к дальнейшему снижению водопоглощения до 3%, что более чем в 6 раз меньше в сравнении с АПУ-1. Прочность и эластичность данного образца сравнимы с показателями образца сравнения АПУ-1.

Замена алифатического ГМДИ на ароматический ДФМДИ (АПУ-3) приводит к увеличению водопоглощения и к существенному увеличению прочности при снижении эластичности. Как было сказано, АПУ-2 на основе ГМДИ, ДМПК и ДГИФК имеет прочность, повышенную в сравнении с образцами АПУ-1 и АПУ-4 на основе тех же исходных реагентов, но в состав которых входит ДАПК. Очевидно, присутствие дополнительных объемных фрагментов ДАПК, разрыхляющих систему водородных связей АПУ, обуславливает перестройку и уменьшение плотности существующей физической сетки, в результате чего происходит изменение физико-механических показателей [3].

Способность системы сохранять свои свойства, дисперсионный состав, равномерное распределение частиц по объему определяется ее агрегационной и кинетической устойчивостью [4]. Агрегационная устойчивость коллоидных систем отвечает их способности сохранять постоянный размер частиц и, следовательно, определяется уровнем дисперсности. Кинетические же характеристики зависят в большей степени от свойств поверхности кон-

Таблица 1. Состав и свойства АПУ дисперсий

| Номер образца | Исходные составляющие | Водопоглощение, 24 ч, % | Средний р-р частиц, нм | рН | σ , МПа | ϵ , % | Устойчивость, мес |
|---------------|---|-------------------------|------------------------|------|----------------|----------------|-------------------|
| АПУ-1 | ПТМГ-1000, ГМДИ, ДАПК, ДГИФК, КОН | 19,0 | 94,0 | 8,72 | 16,6 | 800 | 60 |
| АПУ-2 | ПТМГ-1000, ГМДИ, ДМПК, ДГИФК, ТЭА | 5,0 | 73,5 | 8,10 | 25,0 | 783 | 60 |
| АПУ-3 | ПТМГ-1000, ДФМДИ, ДМПК + ДАПК, ДГИФК, ТЭА | 12,6 | 48,0 | 7,86 | 41,0 | 383 | 60 |
| АПУ-4 | ПТМГ-1000, ГМДИ, ДМПК + ДАПК, ДГИФК, ТЭА | 3,0 | 80,2 | 8,49 | 15,1 | 700 | 60 |

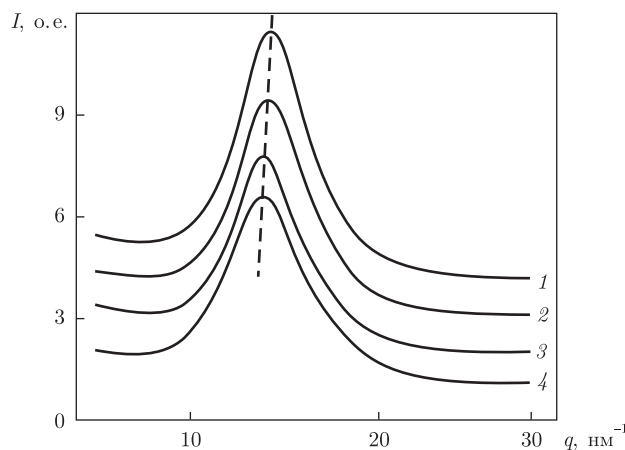


Рис. 1. Профили ШУРРЛ АПУ с различным строением жестких блоков: 1 — АПУ-1; 2 — АПУ-2; 3 — АПУ-4; 4 — АПУ-3

тактирующих фаз и рН среды, поскольку ионы H^+ и OH^- обладают высокой специфической адсорбционной способностью. Известно, что смещение значений рН в кислую область, равно как и увеличение размеров частиц >500 нм, снижает устойчивость анионоактивных дисперсий [5]. Данные показатели для исследуемых дисперсий приведены в табл. 1 и, как видим, не претерпевают существенных изменений с изменением исходных составляющих. Они характеризуют полученные АПУ как устойчивые: на момент исследований их устойчивость составляла 60 мес.

Различия в макросвойствах полимеров определяются как строением макроцепи, так и особенностями надмолекулярной организации, определяющей их структуру. Исследования структуры АПУ проводили методами широко- (ШУРРЛ) и малоуглового (МУРРЛ) рассеяния рентгеновских лучей. Из анализа представленных на рис. 1 профилей ШУРРЛ образцов с одним из двух типов ионсодержащих фрагментов — ДАПК (АПУ-1) и ДМПК (АПУ-2) или их смесью ДАПК + ДМПК (АПУ-3, АПУ-4), а также с диизоцианатными звеньями алифатической (АПУ-1, АПУ-2, АПУ-4) или ароматической (АПУ-3) природы следует, что все исследуемые образцы характеризуются ближним трансляционным порядком в пространственном расположении фрагментов их макромолекулярных цепей. Об этом свидетельствует проявление на дифрактограммах АПУ одного дифракционного максимума диффузного типа (аморфного гало). Однако положение (q_{max}) данного максимума на дифрактограммах, представленных в виде функции $I - f(q)$ (где $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ — величина вектора рассеяния в пространстве обратной решетки, λ — длина волны рентгеновского излучения, для $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda \approx 0,154$ нм, а 2θ — угол рассеяния), зависит от типа ионсодержащих фрагментов жестких блоков АПУ или их смеси (на рис. 1 это показано штриховой линией).

Наибольшее значение ($q_{\text{max}} \approx 14,30 \text{ нм}^{-1}$) характерно для АПУ-1 с ионсодержащим фрагментом ДАПК, нейтрализованным КОН, а наименьшее ($q_{\text{max}} \approx 13,94 \text{ нм}^{-1}$) соответствует АПУ с различным строением диизоцианатных звеньев и смесью ионсодержащих фрагментов (ДАПК и ДМПК) в жестких блоках (АПУ-3, АПУ-4). Среднее брэгговское расстояние d ($d = 2\pi/q_{\text{max}}$) между слоями макромолекулярных цепей в объеме АПУ-1 наименьшее ($d \approx 0,43$ нм), в объеме АПУ-2 оно является промежуточным по величине ($d \approx 0,44$ нм), а в АПУ-4 и АПУ-3 — наибольшим ($d \approx 0,45$ нм). Следовательно, среднее расстояние между

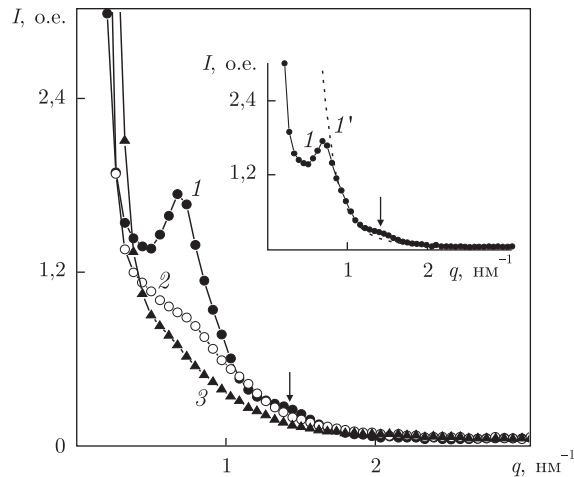


Рис. 2. Профили МУРРЛ анионоактивных полиуретановых иономеров с различным химическим строением ионсодержащих фрагментов жестких блоков: 1 — ДАПК; 2 — ДМПК; 3 — смесь ДМПК : ДАПК (0,43 : 0,17)

макромолекулярными слоями в объеме АПУ зависит от типа ионсодержащих фрагментов жестких блоков, при замене же алифатического ГМДИ на ароматический ДФМДИ оно остается неизменным. В связи с этим представляло интерес изучить влияние химического строения ионсодержащих фрагментов и природы ДИЦ на микрогетерогенное состояние структуры АПУ.

Как следует из анализа профилей интенсивности МУРРЛ (рис. 2) образцов с алифатическими диизоцианатными звеньями макроцепей, от химического строения и состава ионсодержащих фрагментов жестких блоков существенно зависит степень совершенства микрофазовой структуры этих линейных полимеров. Это находит проявление, прежде всего, в различной величине контраста электронной плотности $\Delta\rho$ между микрообластями гетерогенности (жесткими и гибкими доменами) исследуемого ряда АПУ и в характере размещения жестких и гибких доменов в пространстве. Так, на профиле АПУ-1 (с ионсодержащим фрагментом ДАПК в жестких блоках) проявляются два интерференционных максимума различной интенсивности и выраженности (см. рис. 2): вверху показано отклонение при $q \approx 1,44 \text{ nm}^{-1}$ профиля АПУ-1 (1) от профиля интенсивности (1'), рассчитанного в соответствии с законом Порода [6]. Если существенно более выраженный и интенсивный максимум при $q_{\text{max}} = 0,66 \text{ nm}^{-1}$ свидетельствует о наличии периодичности при расположении в пространстве микрообластей гетерогенности с различной величиной ρ (жестких и гибких доменов), береговой период D ($D = 2\pi/q_{\text{max}}$) чередования которых равен 9,4 нм, то слабовыраженный максимум низкой интенсивности при $q_{\text{max}} = 1,44 \text{ nm}^{-1}$ позволяет судить о существовании периодичности при расположении в межмолекулярном пространстве или в объеме жестких доменов агрегатов ионных групп, период чередования которых составляет около 4,4 нм.

Следует отметить, что существование двух интерференционных максимумов на профилях МУРРЛ наблюдали также авторы работы [7] в исследованиях полиуретанов на основе ПТМГ ($M_n = 1000$), ДФМДИ и ДМПК с нейтрализацией групп COOH гидроксидом одного из щелочных металлов (Li, Na или K). Из простых рассуждений становится понятным, что размер микрообластей гетерогенности всегда является меньшим или равным величине D (среднему расстоянию между их ближайшими соседними центрами). Поэтому в случае мак-

симального размера (равного D) жестких доменов и ионных агрегатов в объеме жестких доменов АПУ-1 может вместиться лишь 4 ионных агрегата. Однако проведенная по методу Руланда [8, 9] оценка такого структурного параметра, как диапазон гетерогенности l_p , непосредственно связанного с усредненным диаметром $\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$ микрообластей гетерогенности 1 и 2 типов (при бесконечном пересечении прямых линий через их центр тяжести) следующим образом [8]: $l_p^{-1} = \langle l_1 \rangle^{-1} + \langle l_2 \rangle^{-1}$ или $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, где φ_1 и φ_2 — объемная доля микрообластей обоих типов в двухфазной системе ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$), показала, что для АПУ-1 величина l_p более чем в два раза меньше D (табл. 2).

Учитывая, что объемная доля гибких блоков (φ_2) в полимерах с гибкими блоками ММ = 1000 и с $C_{жб} \approx 28\text{--}40\%$ по массе (для АПУ-1 $C_{жб} \approx 31\%$ по массе) изменяется в относительно узком интервале 0,70–0,80 [10], размер жестких доменов ($\langle l_1 \rangle = l_p/\varphi_2$) находится в пределах от 6,4 до 5,6 нм. Если размер ионных агрегатов АПУ-1 составляет ≤ 2 нм, то расположение их в объеме жестких доменов является весьма реальным.

Существенно менее выраженной периодичностью пространственного расположения жестких и гибких доменов, по сравнению с АПУ-1, характеризуется АПУ-2, содержащий в молекулярных цепях жестких блоков фрагмент ДМПК, при этом брегговский период D чередования однотипных по плотности доменов составляет около 8,5 нм. Это следует из сопоставления четкого и слабовыраженного интерференционных максимумов на профилях интенсивности АПУ-1 и АПУ-2 (см. кривые 1, 2 на рис. 2). Значительно меньшая, чем в АПУ-1, величина контраста электронной плотности между жесткими и гибкими доменами в объеме АПУ-2, судя по интенсивности проявления интерференционного максимума, по-видимому, является следствием незначительной термодинамической несовместимости между гибко- и жесткоцепной составляющими этого АПУ.

Таким образом, проведенные исследования показали взаимосвязь состав–структура–свойства для АПУ, отличающихся содержащимися в макроцепи фрагментами алифатического или ароматического диизоцианата, носителями ионных центров и природой нейтрализующих агентов. Химическое строение и состав ионсодержащих фрагментов жестких блоков оказывают значительное влияние на существующую в объеме АПУ систему межмолекулярных водородных связей и степень совершенства микрофазовой структуры. В частности, замена ДАПК на менее объемную ДМПК приводит к увеличению прочности на разрыв за счет увеличения межцепного взаимодействия между жесткими доменами, снижая гидрофильность почти в 4 раза.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, диапазон гетерогенности уменьшается, что свидетельствует об уменьшении эффективного размера микрообластей гетерогенности. Вероятность расположения уретановых групп одна напротив другой увеличивается, приводя к увеличению количества Н связей в межмолекулярном пространстве жестких блоков и кулоновских взаимодействий между ионами и противоионами, а также между катионами ионных групп и фрагментами $O=C <$ уретановых групп.

Таблица 2. Параметры микрофазовой структуры АПУ

| Номер образца | D , нм | d_{3D} , нм | l_p , нм ⁻¹ | Q , о. е. |
|---------------|-----------|---------------|--------------------------|-------------|
| АПУ-1 | 9,4 (4,4) | 10,0 | 4,5 | 11,0 |
| АПУ-2 | ~8,5 | 7,0 | 3,9 | 9,2 |
| АПУ-3 | 9,8 | 10,2 | 5,4 | 8,5 |
| АПУ-4 | — | — | 5,9 | 8,1 |

Применением смеси ДМПК и ДАПК можно добиться дальнейшего снижения гидрофильности конечного материала более чем в 6 раз при сохранении его прочностных показателей. Замена ГМДИ на ДФМДИ позволяет существенно повысить прочность (АПУ-3), однако увеличивает гидрофильность. Следовательно, в формировании микрофазовой структуры АПУ значительную роль играет микроструктура цепи жестких блоков и величина термодинамической несовместимости гибких и жестких блоков, определяемая природой ионогенного фрагмента и изоцианатной составляющей, что находит отражение в макросвойствах получаемых материалов.

1. *Сухорукова С. А., Левченко Н. И., Греков А. П., Храновский В. А.* Синтез и исследование анионоактивных полиуретанов // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 5. – С. 932–938.
2. *Pat. WO/2010/054761, Manufacture Anionic modified polyurethane dispersions / H. Kraus, W. Arndt, W. Henning, A. Munzmay.* – Appl. PCT/EP 2009/007804. – Publ. 20.05.2010.
3. *Banu P., Sundar S., Dhathathreyan A., Radhakrishnan G.* Synthesis and surface properties of aqueous dispersions of poly(ester-imide) prepared from anhydride terminated polyester prepolymer and diisocyanate // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2004. – **277**. – P. 304–308.
4. *Быкадоров Н. У., Кейбал Н. А.* Устойчивость и разрушение дисперсных систем: метод, указания. – Волгоград: Волж. политех. ин-т (филиал) ВолгГТУ, 2007. – 19 с.
5. *Levchenko N. I., Sukhorukova S. A., Travinskaya T. V.* Aqueous Anionactive Polyurethanes for High-Quality Coatings // *Partnership in Polymers: abstract book of the Cambridge Polym. Conf. (30 Sept. – 2 Okt., 1996. – Cambridge).* – Churchill College, Univ. of Cambridge, UK, 1996. – P. 195–200.
6. *Porod G.* General theory // *Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky.* – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.
7. *Yang C. Z., Grasel T. G., Bell J. L.* Carboxylate-containing chain-extended polyurethanes // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* – 1991. – **29**, No 2. – P. 581–588.
8. *Ruland W.* Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // *J. Appl. Cryst.* – 1971. – **4**, No 1. – P. 70–73.
9. *Perret R., Ruland W.* Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // *Kolloid Z. – Z. Polymere.* – 1971. – **B247**. – S. 835–843.
10. *Штомпель В. И., Керча Ю. Ю.* Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 24.05.2012

Ю. В. Савельев, Т. В. Травінська, О. М. Брикова, В. І. Штомпель

Аніонактивні поліуретанові іономери: вплив будови фрагментів макроланцюга на структуру і властивості

На основі різних діізоціанатів та іонвмісних складових синтезовано аніонактивні поліуретанові іономери (АПУ), які відрізняються будовою жорсткого блока. Вивчено колоїдно-хімічні властивості водних АПУ дисперсій та фізико-механічні властивості сформованих плівок. Показано вплив природи носіїв іонних центрів на властивості кінцевого матеріалу. Методом дифракції рентгенівських променів досліджено структурні особливості АПУ залежно від природи вихідних складових.

Yu. V. Savelyev, T. V. Travinskaya, A. N. Brykova, V. I. Shtompel

Anionactive polyurethane ionomers: influence of macrochain fragments on the structure and properties

Anionactive polyurethane ionomers (APU) differing by hard block structure have been synthesized on the basis of diisocyanates and ion-containing components of different chemical structures. The colloid-chemical properties of APU water dispersions and physical-mechanical properties of formed films have been studied. The effect of ion-center carriers and diisocyanates on the properties of the resulting material has been shown. The structural features of APU depending on the initial component composition have been investigated by the X-ray method.