

На правах рукописи

РОМАНОВА ВАЛЕНТИНА АНАТОЛЬЕВНА

**ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
ПРИ СИНТЕЗЕ ПЛЕНОК ПОЛИУРЕТАНА
В УСЛОВИЯХ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Уфа – 2005

Работа выполнена в Федеральном государственном научном учреждении
“Естественнонаучный институт”, г. Пермь.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор
Бегишев В.П.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Сигаева Н.Н.

доктор химических наук,
профессор
Кулиш Е.И.

Ведущая организация:

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится « 7 » октября 2005 года в 14⁰⁰ ч. на заседании
диссертационного совета Д 002.004.01 при Институте органической химии
Уфимского НЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект
Октября, 71.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского
научного центра РАН.

Автореферат разослан « 31 » августа 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Валеев Ф.А.

2006-4
13 003

3

2169862

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Полиуретановые эластомеры широко используются в качестве покрытий, а также тонкослойных материалов медицинского и технического назначения. Наибольшее распространение получила технология формирования пленок, основанная на применении растворов линейных полимеров и реагирующих систем. Одной из часто используемых при синтезе полиуретанов является система олигодиизоцианат – диамин, которая позволяет получать полимер химически сшитого строения с повышенной прочностью и износостойкостью.

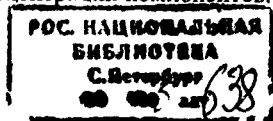
Строение полиуретановых эластомеров характеризуется наличием гибких, обычно полиэфирных, и высокополярных жестких блоков, термодинамическая несовместимость которых приводит к микрофазовому разделению, образованию надмолекулярных структур, называемых доменами. Свойства полиуретанов зависят от степени разделения гибкой и жесткой фаз, особенностей образования сетки водородных и поперечных химических связей.

Применение, а также удаление растворителей при получении пленок на основе реагирующей системы создает условия для изменения содержания компонентов в процессе химического взаимодействия, фазового разделения и образования относительно крупных структурных элементов. Однако, многие вопросы, связанные с влиянием растворителя на формирование сложной надмолекулярной структуры и физико – механических свойств полиуретана, остаются малоизученными. Исследование процессов структурообразования, фазового поведения системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель является актуальной проблемой, решение которой дает возможность регулирования свойств пленок полиуретана.

Исследования выполнены в соответствии с планами научно-исследовательских работ по теме “Синтез, исследование, разработка и внедрение в медицинскую практику биосовместимых материалов на основе физико-химической модификации полиуретановых и силоксановых полимеров” (Государственный регистрационный № 090010532), по теме “Синтез и исследование биосовместимых материалов на основе полиуретановых эластомеров с регулируемыми физико-механическими характеристиками” (Государственный регистрационный № 01.990003728); при поддержке фонда Wissenschaftlich Technische Zusammenarbeit, Германия, проект RUS 00/218.

Цель работы. Исследование фазового состояния реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель в условиях удаления последнего и установление взаимосвязи фазового поведения системы, структурных параметров полиуретана и физико-механических свойств пленок.

Научная новизна. Изучено фазовое состояние системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель при одновременном протекании химического взаимодействия и изменении концентрации компонентов.



Предложена модель фазового поведения реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель. Олигодиизоцианат использовали на основе полиэфиргликоля (сополимера тетрагидрофурана с пропиленоксидом) и 2,4-толуилендиизоцианата. В качестве диамина применяли 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, растворитель – эфиры и кетоны. Разработаны методики определения эмпирических параметров для расчета конверсии и концентрации компонентов в условиях удаления растворителя.

Показано, что для выбранной реагирующей системы и растворителя (этилацетат) характерны определенные значения конверсии (0,4570-0,4580) и концентрации (0,9944-0,9960 масс. доли) реагирующих компонентов при достижении области фазового разделения, соответствующие формированию макроструктуры полиуретана с максимальным напряжением при разрыве.

Обнаружено, что в пределах одной выбранной системы разрушающее напряжение пленок полиуретана определяется величиной и характером образующихся структурных элементов, не согласуется с плотностью сетки водородных связей в доменах жестких блоков и не зависит от плотности поперечных химических связей.

Установлено, что при оптимальном уровне взаимодействия полимер – растворитель, энергия водородных связей между жесткими блоками полиуретана имеет наибольшую величину.

Практическая ценность работы. Выявлены факторы, регулирование которых приводит к увеличению в 2 - 3 раза разрушающего напряжения пленок полиуретана, сформированных при использовании реагирующей системы и растворителя, по отношению к пленкам, полученным без растворителя, а также из растворов полиуретана в диметилформамиде.

Разработаны методы изготовления эластомерных пленок медицинского и технического назначения на основе полиуретана, имеющего химически сшитую структуру и высокие прочностные характеристики, оболочек для имплантатов, лекарствывыделяющего материала пролонгированного действия, эластомеров с магнитными свойствами.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждались на Восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2002" (Черноголовка, 2002 г.), на Первой Всероссийской конференции по Каучуку и резине (Москва, 2002 г.), на Международной конференции по Каучуку и резине (Москва, 2004 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей, тезисы 8 докладов, получен патент на изобретение РФ.

Структура и объем работы. Работа изложена на 135 стр. машинописного текста, включает 48 рисунков, 9 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (127 наименований), приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Состояние проблемы (литературный обзор)

На основании анализа отечественных и зарубежных литературных данных рассмотрено влияние растворителя на формирование структуры и свойств полиуретанов, а также других полимеров. Показаны возможности определения фазового состояния системы полимер-растворитель, методы расчета конверсии компонентов в условиях сильного межмолекулярного взаимодействия полимер – полимер.

2. Фазовое состояние реагирующей системы в условиях удаления растворителя

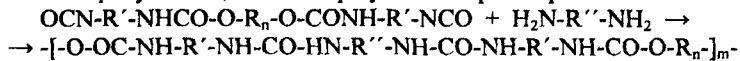
2.1. Система олигодиизоцианат – диамин – растворитель при синтезе пленок полиуретана

Процесс получения пленки полиуретана (ПУ) на основе системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель включает ряд стадий.

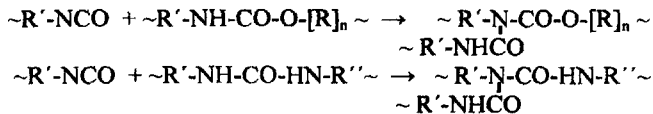
1. Синтез олигодиизоцианата на основе полиэфиргликоля и диизоцианата:



2. Взаимодействие олигодиизоцианата с диамином, образование жестких блоков в присутствии, а также при удалении растворителя:



3. Взаимодействие избытка изоцианатных групп с уретановыми и мочевиными ($T = 120^\circ\text{C}$), образование аллофанатных, биуретовых групп, поперечных химических связей:



В качестве основной была рассмотрена реагирующая система, где олигодиизоцианат получали на основе полиэфиргликоля, сополимера тетрагидрофурана и пропиленоксида (ПТМ-ППГ) при соотношении 85:15, ММ 1700, $n = 3,7$. В качестве диизоцианата применяли 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ), а диамина - 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (ДХ). В качестве растворителей применяли диэтиловый эфир (ДЭ), этилацетат (ЭА), метилэтилкетон (МЭК) и ацетон, исходя из хорошей растворимости в них олигодиизоцианата, инертности по отношению к реагирующим компонентам, низкого уровня токсичности.

Характерной особенностью системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель, (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА, является способность к фазовому разделению и гелеобразованию. Соотношение конверсии компонентов и их концентрации, условия синтеза полиуретана, в частности, толщина слоя,

оказывают влияние на свойства пленки (рис. 1). При отсутствии растворителя в процессе синтеза ПУ такой зависимости не наблюдалось.

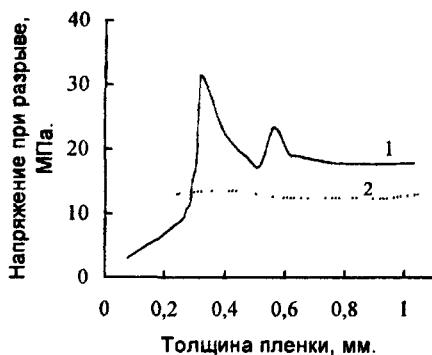


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения (на нач. сечение), σ_p , от толщины слоя ПУ на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ – растворитель (ЭА); $\beta_0 = 0,3$ (конверсия), $[C_0] = 0,3$ масс. доли реагирующих компонентов в начальный момент удаления растворителя (1).
Та же система без растворителя (2).

Диаграмма фазового состояния системы олигодиизоцианат - диамин - растворитель получена путем определения глубины превращения олигодиизоцианата в точке гелеобразования (β_g) в зависимости от концентрации реагирующих компонентов (рис. 2). Конверсия компонентов соответствует доле прореагировавших изоцианатных групп, установленной методом ИК- спектроскопии.

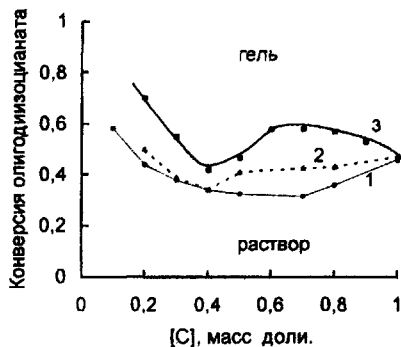


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ - растворитель:

- (1) – ЭА, $T = 25^\circ\text{C}$;
- (2) – ЭА, $T = 60^\circ\text{C}$;
- (3) – ацетон, $T = 25^\circ\text{C}$.

При $T = 25^\circ\text{C}$ в ЭА процесс фазового разделения происходит в условиях, близких к равновесным (рис. 2, кривая 1), когда скорость химического взаимодействия компонентов сравнима со скоростью гелеобразования. В случае использования более полярного растворителя ацетона, взаимодействие полимер – полимер проявляется в меньшей степени, что является причиной смещения фазовой диаграммы в область высоких значений конверсии (рис. 2, кр. 3). Вариация природы растворителя приводит к более значительному изменению вида фазовой диаграммы в сравнении с увеличением скорости реакции при повышении температуры. С точки зрения протекания процессов

фазового разделения оптимальным растворителем является ЭА и $T = 25^\circ\text{C}$. Для определения фазового состояния системы при удалении растворителя, параметров, влияющих на свойства получаемого полимера, разработана модель, основанная на полученных экспериментальных данных.

2. 2. Модель фазового состояния реагирующей системы олигоизоцианат - диамин в условиях удаления растворителя

Предложенная в данной работе модель фазового состояния системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель представляет совмещение фазовой диаграммы в координатах конверсия – концентрация и получаемой путем расчета зависимости конверсия олигодиизоцианата – концентрация компонентов при удалении растворителя для определенного момента времени.

Присутствие уретановых и мочевинных групп в образующихся жестких блоках приводит к наличию сильного межмолекулярного взаимодействия полимер – полимер и торможению химической реакции. Вследствие этого, конверсию компонентов (β) определяли, используя макрокинетическое уравнение автоингибирующего типа, предложенное А.Я. Малкиным и В.П. Бегишевым для описания процесса взаимодействия макродиизоцианата и

диамина: $\frac{d\beta}{dt} = k_0(1-\beta)(1-q\beta)$, где t - время протекания химической реакции, k_0 - эффективная константа скорости реакции, q - коэффициент автоторможения. После интегрирования: $\beta = 1 + \frac{q-1}{e^{(1-q)k_0 t} - q}$ (1)

Для определения массы испарившегося растворителя ($m_{p-ия(u,n)}$) было использовано эмпирическое уравнение: $m_{p-ия(u,n)} = \frac{m_{op}}{1 + (d/t)^b}$, (2)

где t - время испарения растворителя, d , b - коэффициенты, соответствующие толщине слоя H , m_{op} – начальное количество растворителя в системе (г/см^2).

Система уравнений, полученная на основе этих выражений, обеспечивает численное решение и определение конверсии β и концентрации $[C]$ компонентов при удалении растворителя для момента времени t :

$$\begin{cases} \beta = 1 + \frac{q-1}{e^{(1-q)k_{(t)}(t_s+\Delta t)} - q} \\ t_x = \frac{k_n t_n}{k_x} \\ k_{(t)} = \varphi([C]) \\ [C] = [C_0] + \frac{[C_{op}]}{1 + (1/[C_0])^b (d/t)^b} \end{cases}$$

где $[C_0]$ – начальная концентрация компонентов; при изменении концентрации от $[C_n]$ до $[C_x]$ в течение времени Δt , t_n – время до начала процесса удаления растворителя, в течение которого была достигнута конверсия $\beta_{(tn)}$ при постоянной концентрации $[C_n]$, t_x – время превращения при $[C_x] = \text{const.}$ до $\beta_{(tx)}$; при $\beta_{(tn)} = \beta_{(tx)}$, Δt – время превращения при $[C_x]$ до $\beta = \beta_{(tx)} + \Delta \beta$. При условии $[C_x] \rightarrow [C_n]$, принято, что процесс взаимодействия компонентов протекает при постоянной концентрации. $k_{(t)}$ – эффективная константа скорости химической реакции при концентрации компонентов в момент времени t . Вид функции $k_{(t)} = \varphi([C])$ и коэффициенты q, d, b определены путем аппроксимации экспериментальных данных $\beta - t$ и $m_{p-ля(исп)} - t$ методом наименьших квадратов с помощью соответствующих функций (1) и (2).

Для системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА при $T = 25^\circ \text{C}$ (рис. 1, кривая 1): $k_{(t)} = k'[C]^\alpha$, $k' = 0,0383 \cdot 10^{-3} (\text{отн. ед.сек})^{-1}$, $\alpha = 1,6326$, $q = 1,97$ в диапазоне концентраций реагирующих компонентов от 0,3 до 1 масс. доли, $b = 1,8$, $d = 60,812 \cdot H$, где H – толщина слоя (мм).

На основании приведенных данных, разработана модель фазового поведения выбранной системы, соответствующая заданным условиям изменения содержания компонентов, определенной толщине слоя, β_0 и $[C_0]$ – конверсии и концентрации компонентов в начальный момент удаления растворителя (рис. 3).

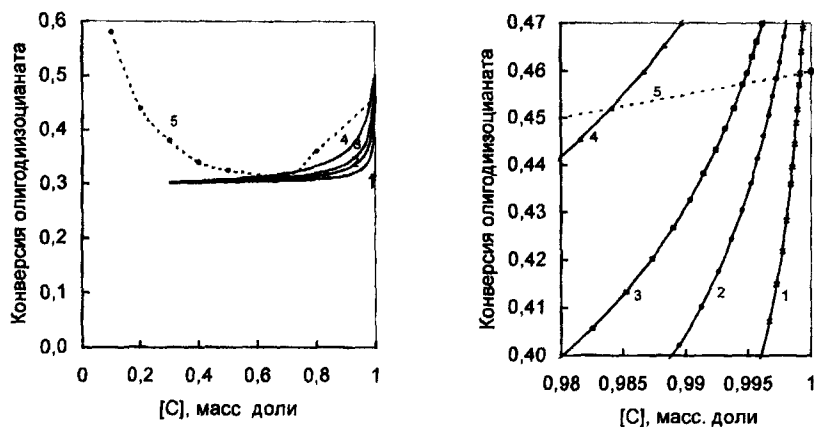


Рис. 3. Модель фазового поведения системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ ЭА при удалении растворителя. $T = 25^\circ \text{C}$; $\beta_0 = 0,3$; $[C_0] = 0,3$ масс. доли. H , (мм): (1) – 0,117; (2) – 0,223; (3) – 0,330; (4) – 0,613, (5) – β_g .

Исследование с помощью модели показывает, что в процессе изменения содержания компонентов рассматриваемая система может дважды находиться в

области фазового разделения в зависимости от β_0 , и толщины слоя. При достаточно быстром удалении растворителя (рис. 3, кривая 1) потеря текучести системы и гелеобразование являются результатом несовместимости гибких и жестких блоков, а не фазового разделения, обусловленного присутствием растворителя. Таким образом, несмотря на одинаковые начальные условия, конверсия и концентрация компонентов, при которых происходят химическое взаимодействие и фазовое разделение системы, зависят от толщины слоя. Структура, сформированная в процессе фазового разделения, гелеобразования, фиксируется в результате образования водородных связей и последующего поперечного сшивания. Зависимость условий синтеза от толщины слоя приводит к экстремальному характеру изменения разрушающего напряжения пленок (σ_p) полиуретана (рис. 1).

3. Влияние фазового поведения реагирующей системы на структурные и физико-механические свойства пленок полиуретана.

3. 1. Влияние конверсии и концентрации реагирующих компонентов на фазовое поведение системы и свойства пленок полиуретана.

Исследования физико-механических свойств пленок ПУ на основе системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА, полученных при различных значениях β_0 , показали, что разрушающее напряжение (σ_p) во всех случаях имеет экстремальную зависимость от толщины слоя (рис. 4). Причем, условия формирования полимера оказывают влияние на положение максимума прочности.

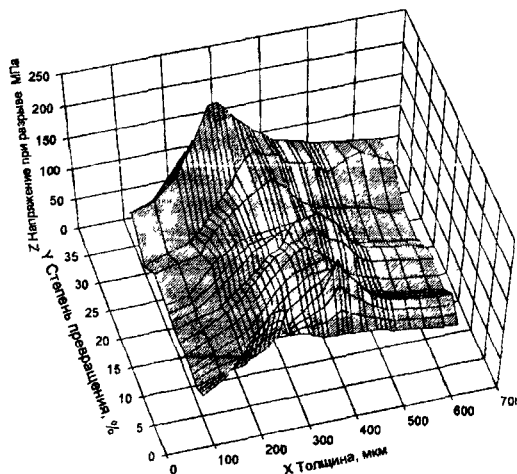


Рис. 4. Зависимость напряжения при разрыве (σ_p) (на истинное сечение) пленки ПУ от начальной конверсии олигодиизоцианата в растворе (β_0) и толщины слоя. $[C_0] = 0,3$ масс. доли; $T = 25^\circ\text{C}$. $^*\sigma_p$ определяли по ГОСТ 14236-81

В результате сопоставления напряжения при разрыве получаемых пленок и фазового поведения системы, конверсии (β_g) и концентрации ($[C_g]$) реагирующих компонентов в области фазового разделения, были определены условия, влияющие на прочностные характеристики полиуретана (рис. 3-5).

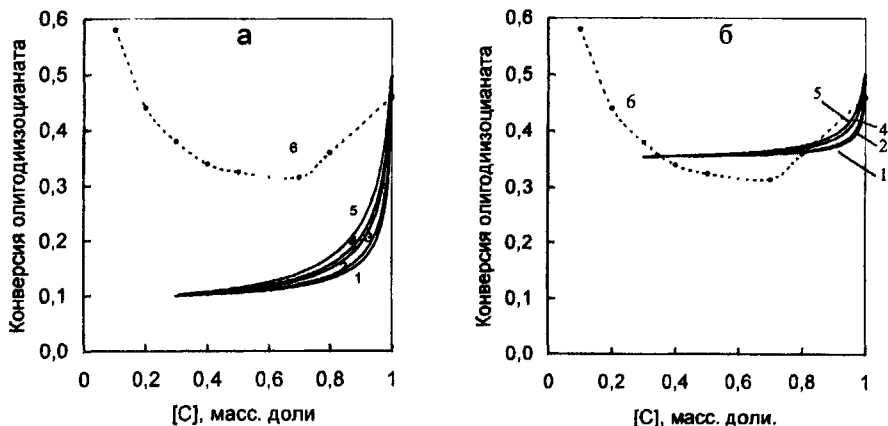


Рис. 5. Модель фазового поведения системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА.

(а) - $\beta_0 = 0,1$; (б) - $\beta_0 = 0,354$; $T = 25^\circ\text{C}$.

H (мм): (1) - 0,223; (2) - 0,27; (3) - 0,38; (4) - 0,44; (5) - 0,57; (6) - β_g .

Установлено, что параметрам, при которых разрушающее напряжение пленки имеет наибольшую величину, соответствуют $0,4570 < \beta_g < 0,4580$ при $0,9944 < [C_g] < 0,9960$ масс. доли (0,4 - 0,56 % масс. растворителя).

Аналогичные результаты получены в случае изменения начальной концентрации раствора при $\beta_0 = 0,3$ (const.) и постоянной толщине слоя (0,33 - 0,35 мм). Изучение рассматриваемой системы с помощью модели показало, что при $0,3 < [C_0] < 0,5$, где значения конверсии и концентрации компонентов в области фазового разделения близки к вышеопределенному интервалу, в котором возможно получение максимального σ_p , прочность пленки также имеет высокие значения. Таким образом, конверсия и концентрация компонентов при достижении области фазового разделения системы являются определяющими факторами, влияющими на напряжение при разрыве получаемой пленки.

3. 2. Влияние фазового поведения реагирующей системы на структурные параметры пленок полиуретана

Причины изменения величины разрушающего напряжения пленки были исследованы путем определения структурных параметров получаемого ПУ, а

именно плотности химической сетки (N_x) и плотности сетки водородных связей в доменах жестких блоков (N_d) методом Клаффа-Глэдинга, а также коэффициента молекулярной упаковки (K_a) в зависимости от β_0 .

В случае одинаковой толщины слоя, β_0 олигодиизоцианата является параметром, влияющим на фазовое поведение и разрушающее напряжение пленки ПУ (рис. 4, 6). Для системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА значениям β_g и $[C_g]$, обеспечивающим максимальное разрушающее напряжение, соответствует интервал $0,33 < \beta_0 < 0,355$ (рис. 7).

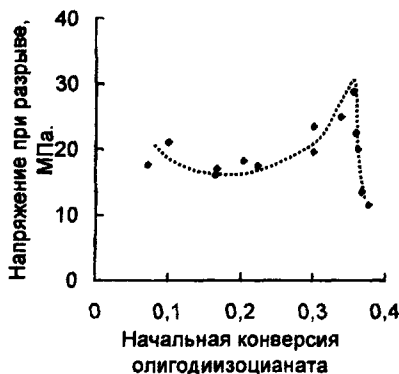


Рис. 6. Зависимость напряжения при разрыве (на начальное сечение) ПУ на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА от β_0 .
 $H = 0,26$ мм; $C_0 = 0,3$ масс. доли;
 $T = 25^\circ\text{C}$.

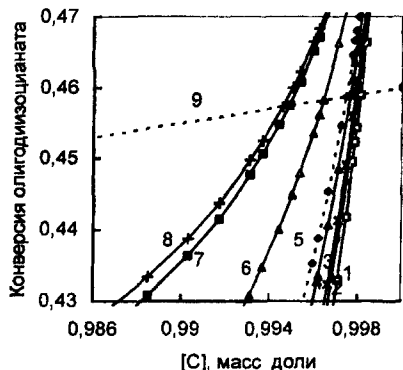


Рис. 7. Модель фазового поведения системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА.
 $T = 25^\circ\text{C}$; $H = 0,26$ мм; $C_0 = 0,3$ масс. доли. β_0 : (1) — 0,01; (2) — 0,073; (3) — 0,1; (4) — 0,167; (5) — 0,2; (6) — 0,3; (7) — 0,354; (8) — 0,36; (9) — β_g .

Увеличение конверсии компонентов в начальный момент испарения растворителя (β_0), изменение β_g и $[C_g]$ при получении пленок сопровождается некоторым снижением как N_x , так и N_d , причем отсутствуют резкие колебания этих величин (рис. 8). Таким образом, экстремальный характер разрушающего напряжения пленок не согласуется с изменением плотности химической и физической сеток ПУ.

Зависимость коэффициента молекулярной упаковки ПУ от β_0 (рис. 9) является результатом уплотнения и видоизменения макромолекулярного клубка.

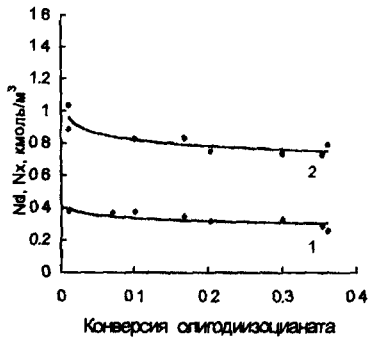


Рис. 8. Зависимость плотности сетки ПУ на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА от β_0 . $H = 0,26$ мм; $C_0 = 0,3$ масс. доли; $T = 25$ °С. (1) - N_k ; (2) - N_d .

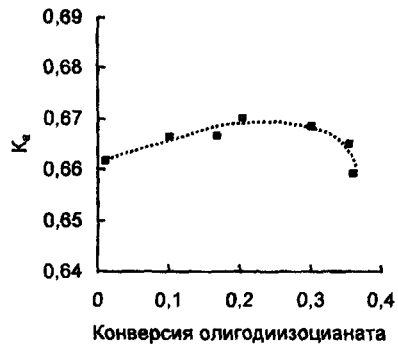


Рис. 9. Зависимость K_a ПУ на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+ЭА от β_0 . $H = 0,26$ мм; $C_0 = 0,3$ масс. доли; $T = 25$ °С.

На фотографиях (рис. 10), полученных с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss DSM 962, видно образование (б) и укрупнение (в) структурных элементов при увеличении β_0 от 0,01 до 0,37. Полиуретан, синтезированный без растворителя, имеет однородную аморфную структуру (г), близкую к формируемой при $\beta_0 = 0,01$ (а).

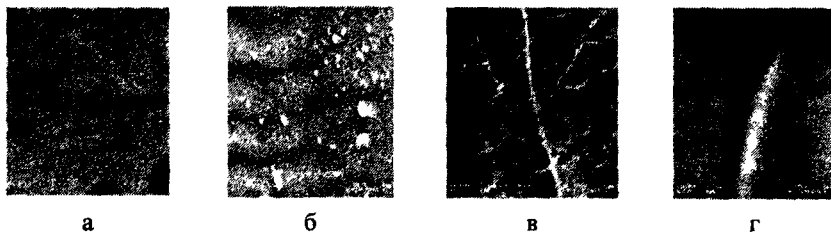


Рис. 10. Макроструктура ПУ ($\times 10000$) на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ + ЭА. $H = 0,26$ мм. β_0 : (а) - 0,01; (б) - 0,3; (в) - 0,37; (г) – без растворителя.

Отмечено, по крайней мере, два уровня макроструктуры, изменения которых связаны между собой. Обнаружено образование структурных элементов с размерами 0,5-2 мкм (рис. 10), а также характерная для системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ полосатая макроструктура, поперечные размеры которой составляли 50-200 мкм. Наибольшему значению разрушающего напряжения соответствует определенный размер структурных элементов (рис. 10 (б)) с наименее выраженными межглобулярными пространствами.

Значительное изменение размера структурных элементов возможно

благодаря присутствию растворителя в реагирующей системе, что видно при сравнении прочности пленок (рис. 11, табл.1), полученных в результате синтеза линейного ПУ на основе рассматриваемой системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель (№ 2), а также из раствора линейного ПУ в диметилформамиде (ДМФА) (№ 3). В последнем случае σ_p пленок значительно ниже, несмотря на более высокую величину N_d .

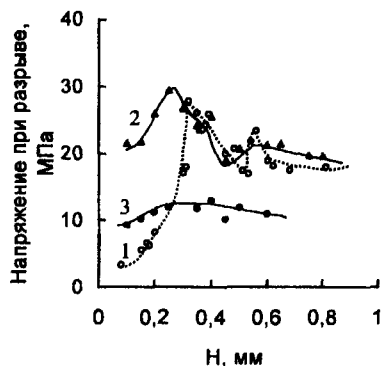


Рис. 11. Зависимость σ_p (на нач. сечение) от толщины пленки полиуретана, полученного на основе системы (ПТМ-ППГ+ТДИ) + ДХ.

(1) - ЭА; $\text{NCO}:\text{NH}_2$ 1:0,7; $\beta_0 = 0,3$;

$[\text{C}_0] = 0,3$; $T = 25^\circ\text{C}$;

(2) - ЭА; $\text{NCO}:\text{NH}_2$ 1:1; $\beta_0 = 0,3$;

$[\text{C}_0] = 0,3$; $T = 18^\circ\text{C}$;

(3) - ДМФА; $\text{NCO}:\text{NH}_2$ 1:1; $\beta_0 = 1$;

$[\text{C}_0] = 0,15$; $T = 80 - 120^\circ\text{C}$.

Таблица 1
Свойства пленок, полученных на основе системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ

№	$\text{NCO}:\text{NH}_2$	β_0	Растворитель	H, мм	N_x , кмоль/м ³	N_d , кмоль/м ³	σ_{max} , МПа	ε_p , %	σ_{100} , МПа	ε_0 , %
1	1:0,7	0,3	ЭА	0,33	0,35	0,65	28	536	3,3	2,6
2	1:1	0,3	ЭА	0,25	0,05	0,76	29,5	660	2,4	11,3
3	1:1	1	ДМФА	0,4	0	1,245	13	850	3,8	28

σ_{max} - максимальное напряжение при разрыве (на начальное сечение).

Причина такого различия заключается в том, что в системе № 3 не происходит химического взаимодействия компонентов, вследствие чего отсутствуют возможности существенного изменения термодинамического качества растворителя и размера структурных элементов. Аналогично поведение структурных и прочностных характеристик полиуретана, полученного без растворителя (рис. 1, 10(г)).

Таким образом, в пределах выбранной реагирующей системы разрушающее напряжение полиуретана определяется макроструктурой, размером структурных элементов и не связано с плотностью химической и физической сеток. Аналогичные данные получены при исследовании свойств пленок ПУ на основе системы олигодиизоцианат - диамин, имеющего различное химическое строение полиэфирного, а также жесткого блоков.

3. 3. Влияние природы растворителя на фазовое поведение системы олигодизоцианат-диамин-растворитель, структурные параметры и физико-механические свойства полиуретана

Структурные параметры полиуретана и свойства пленок существенно зависят от природы растворителя (табл. 2). Растворитель, выполняющий роль среды для рассматриваемой системы, оценивали с точки зрения акцепторных свойств, способности индивидуального низкомолекулярного компонента поделить электронную пару, принадлежащую подходящему донору. Акцепторные свойства представлены величиной E_t – энергией сдвига положения максимума поглощения в каждом данном растворителе пиридиний-N-фенолбетаина, ккал/моль, а также акцепторным числом, $AЧ_E$, вычисленным по уравнению $AЧ_E = -40,52 + 1,29(E_t)$.

Таблица 2

Свойства растворителей и пленок ПУ на основе (ПТМ-ПГ+ТДИ)+ДХ
(NCO:NH₂ = 0,7; β_0 = 0,3; [C₀] = 0,3 масс. доли; T = 25 °C; H = 0,3 мм.)

Свойства	Растворитель					
	-	ДЭ	ЭА	МЭК	Ацетон	ДМФА
μ , D,		1,15	1,78	2,5	2,88	3,86
E_t , ккал/моль		34,7	38,1	41,3	42,2	43,9
$AЧ_E$		4,2	8,7	12,8	14	16,1
N_x , кмоль/м ³	0,3515	0,2875	0,33	0,30	0,35	
N_d , кмоль/м ³	1,013	0,867	0,635	0,57	0,59	
K_d	0,665	0,670	0,674	0,665	0,666	
σ_p , МПа	16,3	8,3	22,1	15,68	14,10	
ϵ_p , %	438	552	470	475	425	
σ_{100} , МПа	3,2	3,0	2,5	2	1,9	
ϵ_0 , %	0,4 - 1	1,5 - 3	0,1 - 2,5	0,2 - 2	0,3 - 1,5	

Растворители: диэтиловый эфир (ДЭ), этилацетат (ЭА), метилэтилкетон (МЭК), ацетон, диметилформамид (ДМФА).

μ - дипольный момент; σ_p - напряжение при разрыве (на начальное сечение); σ_{100} - напряжение при относительном растяжении 100 %; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве; ϵ_0 - относительное остаточное удлинение.

Увеличение акцепторных свойств растворителя (E_t , $AЧ_E$) в ряду ДЭ < ЭА < МЭК < ацетон сопровождается снижением степени взаимодействия полимер – полимер, более высокими значениями конверсии олигодизоцианата в области фазового разделения (рис. 2), заметным изменением плотности сетки физических связей в доменах жестких блоков ПУ (табл. 2). Колебания плотности химических сшивок незначительно, их образование происходит после удаления растворителя и связано со строением гибкого и жесткого блоков.

Характер зависимости σ_p пленки от акцепторных свойств растворителя не согласуется с изменением N_d и N_x ПУ (рис. 12, $\beta_0 = 0,3$).

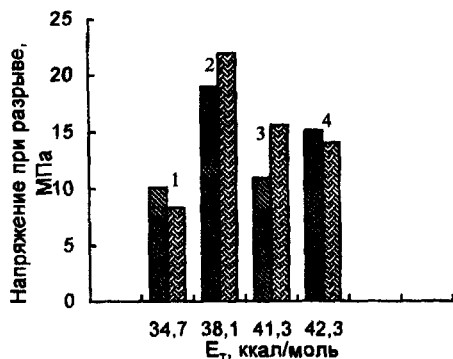


Рис. 12. Зависимость напряжения при разрыве (σ_p , на начальное сечение) пленки ПУ на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ) + ДХ + растворитель от акцепторных свойств растворителя.
 $T = 25^\circ\text{C}$; $[C_0] = 0,3$ масс. доли;
 $H = 0,3$ мм. (1) - ДЭ, (2) - ЭА,
 (3) - МЭК, (4) - ацетон.

■ - $\beta_0 = 0$; ▨ - $\beta_0 = 0,3$.

Процесс синтеза ПУ на основе системы олигодиизоцианат - диамин сопровождается образованием полярных мочевиных групп. При этом происходит изменение термодинамического сродства между компонентами, т.е. термодинамического качества растворителя, которое, оценивали, как суммарную величину для гибких и жестких блоков, определяя характеристическую вязкость системы $[\eta]$ при постоянной величине β (рис.13).

Сопоставление σ_p пленки полиуретана и $[\eta]$, характеризующей качество растворителя в начальный момент испарения, показывает отсутствие прямой взаимосвязи этих параметров.

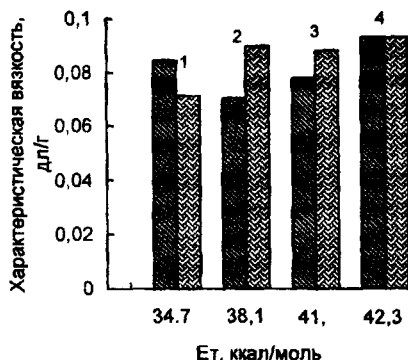


Рис. 13. Зависимость характеристической вязкости системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ ДХ + растворитель от акцепторных свойств растворителя.

(1)- ДЭ, (2) - ЭА,
 (3) - МЭК, (4) - ацетон.

■ - $\beta = 0$; ▨ - $\beta = 0,3$.

Экстремальный характер изменения $[\eta]$ при $\beta_0 = 0$ не согласуется с величиной σ_p . Увеличение β олигодиизоцианата, количества мочевиных групп в цепи влияет на $[\eta]$ неоднозначно. Изменение концентрации компонентов приводит к еще более сложному поведению термодинамического качества растворителя в процессе синтеза полимера. Вследствие этих причин,

использование термодинамического качества растворителя, как параметра, связывающего свойства раствора при формировании пленки и конечного полимера, представляет сложную задачу. Однако, в случае использования ЭА при $\beta_0 = 0$ наблюдается максимальная степень взаимодействия полимер – полимер, σ_p имеет наибольшую величину (рис. 12, 13), а при увеличении конверсии в исследуемом интервале термодинамическое качество растворителя не ухудшается (в сравнении с ДЭ). Приведенные данные подтверждают, что формирование структуры, свойств полимера определяется как уровнем взаимодействия полимер – растворитель, так и фазовым поведением системы в процессе синтеза.

Заметные колебания коэффициента молекулярной упаковки полиуретана (табл. 2) свидетельствуют об изменении макромолекулярной структуры в зависимости от акцепторных свойств растворителя (рис. 14).

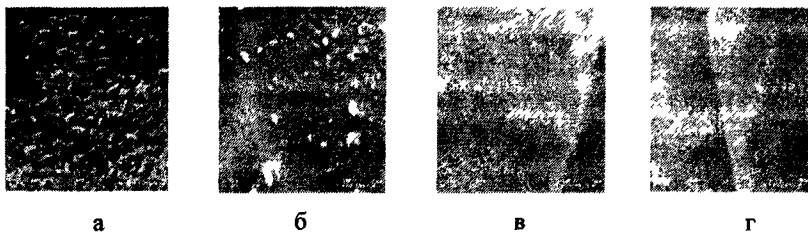


Рис. 14. Макроструктура полиуретана ($\times 10000$) на основе системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ в зависимости от свойств растворителей. $T = 25^\circ\text{C}$; $\beta_0 = 0,3$; $H = 0,3$ мм; $C_0 = 0,3$ масс. доли; (а) - ДЭ; (б) - ЭА; (в) - МЭК; (г) - ацетон.

Исследование фазового поведения системы (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ+растворитель при получении рассматриваемых пленок с помощью предложенной модели показало, что в случае использования ЭА (рис.14, б) состояние системы в области фазового разделения близко к состоянию, необходимому для формирования наиболее прочной макроструктуры. В случае МЭК (рис.14, в) условия приближаются к оптимальным при $\beta_0 = 0,3$.

Применение ацетона создает низкий уровень взаимодействия полимер – полимер при высокой скорости испарения растворителя. Это приводит к удалению растворителя прежде, чем система достигнет области фазового разделения. Макроструктура, формируемая из ацетона (рис. 14, г), близка к полученной без растворителя (рис. 10, г). Изменение β_0 от 0 до 0,3 приводит к незначительному снижению разрушающего напряжения (рис. 11), поскольку состояние реагирующей системы в области фазового разделения принципиально не изменяется. Сольватирующее действие ацетона при этом проявляется в снижении N_d , уменьшении напряжения при 100 % относительном удлинении (табл. 2).

Использование ДЭ сопровождается сочетанием ухудшения термодинамического качества растворителя по отношению к продукту реакции

с высокой скоростью испарения. Система попадает в область фазового разделения при высоком содержании растворителя, происходит интенсивное образование крупных структурных элементов, мало связанных между собой (рис. 14, а), что приводит к низким значениям σ_p пленок.

На основании приведенных данных показано, что растворитель, имеющий определенные акцепторные свойства, определяет вид фазовой диаграммы и фазовое поведение системы при изменении концентрации компонентов в заданных условиях.

3. 4. Влияние природы растворителя на способность макромолекул полиуретана к образованию водородных связей

Методом ИК – спектроскопии проведено сравнение характерных особенностей водородных связей N-H O=C, образующихся в системе олигодиизоцианат – диамин на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ в присутствии растворителей с различными акцепторными свойствами. Обнаружено, что линии, которые соответствуют двум типам водородных связей, около 3300 см^{-1} (симметричные колебания N-H в мочевиновых и уретановых группах, связанных водородной связью) и около 3350 см^{-1} (асимметрические колебания N-H в мочевиновых группах), образующие контур Амид А ($3150\text{--}3350\text{ см}^{-1}$), имеют сдвиг в зависимости от присутствия и природы растворителя (табл. 3).

Для ПУ, синтезированных в рассматриваемых растворителях, была определена силовая константа NH связи, которую рассчитывали по формуле:

$$f_{\text{NH}}^{\text{связан}} = f_{\text{NH}}^{\text{свобод}} + f^{\text{водор св}}$$

Различия величин силовых констант связи $f(\text{NH})$ можно объяснить конформационными особенностями, следствием нелинейности N-H O=C взаимодействия и затруднениями, соответствующими данному растворителю.

Таблица 3.

Силовая константа >N-H связи для ПУ на основе (ПТМ-ППГ+ТДИ)+ДХ

Раствор-ль	$\nu(\text{NH})$	D (NH)	$f(\text{NH O})$	$\nu(\text{NH})$	D (NH)	$f(\text{NH O})$
-	3287,0	0,688	0,604	3324,5	0,261	0,468
ЭА	3283,4	0,616	0,618	3319,5	0,382	0,486
МЭК	3289,9	0,667	0,594	3324	0,333	0,470
ацетон	3291,9	0,682	0,586	3325,4	0,318	0,464

ν - частота (волновое число), см^{-1} ; D - оптическая плотность линии Амид А; $f(\text{NH O})$ - силовая константа водородной связи, $\text{мдин}/\text{\AA}$.

Конформационные затруднения при синтезе ПУ с использованием ЭА минимальны по сравнению с другими рассматриваемыми растворителями и без них, и связь >N-H O=C< имеет наибольшую линейность и силовую константу водородной связи. Формирование надмолекулярной структуры ПУ в присутствии растворителя происходит в условиях, обеспечивающих

возможность более свободных конформационных изменений макромолекулы. При определенной степени взаимодействия полимер - растворитель это приводит к формированию структуры с водородными связями, обладающими наибольшей энергией.

3.5. Практическое применение пленок полиуретана

Разработаны методы изготовления высокопрочных полиуретановых оболочек для имплантатов, лекарствовыделяющего материала пролонгированного действия, получены эластичные материалы с магнитными свойствами на основе системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что соотношение конверсии и концентрации реагирующих компонентов при достижении области фазового разделения в системе олигодиизоцианат – диамин – растворитель является определяющим фактором, влияющим на формирование макроструктуры полиуретана, размеры структурных элементов и разрушающее напряжение пленки.
2. Обнаружено, что в определенном интервале значений конверсии и концентрации компонентов при достижении области фазового разделения системы, разрушающее напряжение получаемой пленки имеет максимальную величину. Для системы, содержащей олигодиизоцианат на основе полиэфиргликоля (сополимера тетрагидрофурана и пропиленоксида) и 2,4-толуилنديзоцианата, диамин (3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан), растворитель (этилацетат) максимальному напряжению при разрыве пленки соответствуют $0,4570 < \beta_g < 0,4580$ при $0,9944 < [C_g] < 0,9960$ масс. доли (0,4 – 0,56 % масс. растворителя).
3. Установлено, что в пределах одной выбранной системы изменения разрушающего напряжения полиуретана в зависимости от условий получения пленки определяются размером образующихся структурных элементов, макроструктурой полимера и не связаны с плотностью сетки химических сшивок, а также водородных связей в доменах жестких блоков.
4. Показано, что акцепторные свойства растворителя, степень термодинамического сродства полимер - растворитель определяют фазовое поведение реагирующей системы при удалении растворителя, соотношение конверсии и концентрации компонентов в области фазового разделения. При использовании оптимального растворителя энергия водородных связей между жесткими блоками полиуретана имеет наибольшую величину.
5. Предложена модель фазового состояния реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин в процессе удаления растворителя. Разработан метод определения концентрации и конверсии реагирующих компонентов при достижении области фазового разделения, основанный на экспериментальных и расчетных данных.
6. Обнаружено, что разрушающее напряжение полиуретановых пленок, полученных на основе реагирующей системы и растворителя при

оптимальном соотношении степени превращения и концентрации компонентов в области фазового разделения, в 2 - 3 раза выше по сравнению с пленками одинакового строения, полученными без растворителя, а также из раствора полиуретана в ДМФА. Показаны возможности применения пленок на основе системы олигодиизоцианат - диамин - растворитель в качестве высокопрочных имплантатов, лекарствовыделяющего материала пролонгированного действия, тонкослойных эластичных материалов с магнитными свойствами.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Бегишев В.П., Иванов С.В., Романова В.А., Карманов В.И. Исследование процессов деструкции в полиуретановых пленках. // Высокомолекул. соед. Б. - 1997. - Т. 39, № 6. - С. 1075 - 1077.
2. Begishev V.P., Ivanov S.V., Romanova V.A., Karmanov V.I. Aging of Polyurethane Films. // Polymer Sci. B. - 1997. - V. 39, № 5-6. - P. 234-236.
3. Бегишев В.П., Романова В.А., Шингель Л.П., Кондюрин А.В. Ультразвуковая модификация форполимера полиуретанового эластомера. // Пластические массы. - 1999. - № 3. - С. 37-38.
4. Romanova V., Begishev V., Karmanov V., Kondyurin A., Maitz M. Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectra of cross-linked polyurethaneurea films synthesized from solutions. // Journal of Raman Spectroscopy. - 2002. - V. 33. - P. 769-777.
5. Романова В.А., Толстиков А.Г., Бегишев В.П. Зависимость свойств пленок из сегментированной полиуретанмочевины, получаемых с применением растворителя, от условий синтеза. В сборнике "Синтез и модификация полимеров" под редакцией академика РАН Монакова Ю. Б. Москва: Химия. - 2003. - С. 225-243.
6. Kondyurin A.V., Maitz M.F., Romanova V.A., Begishev V.P., Kondyurina I.V. and Guenzel R. Drug release from polyurethaneurea coating modified by plasma immersion ion implantation. // Journal of Biomater. Sci. Polymer Edn. - 2004. - V. 15, № 2. - P. 145 - 159.
7. Бегишев В.П., Иванов С.В., Романова В.А., Осоргина И.В. Биологические эндопротезы на основе сегментированных полиуретановых эластомеров. // Тез. докл. Международной научной конференции "Перспективы развития естественных наук на Западном Урале". - Пермь. - 1996. - Т. 2. - С. 184.
8. Бегишев В.П., Романова В.А., Карманов В.И. Процессы деструкции в полиуретановых пленках. // Тез. докл. Шестой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. - Казань. - 1997. - С. 212.
9. Романова В.А., Бегишев В.П., Кондюрин А.В. Формирование пленок из сегментированного полиуретана с применением растворителя. // Тез. докл. Седьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2000". - Москва - Пермь - Черноголовка. - 2000. - С. 228.
10. Романова В.А., Бегишев В.П. Влияние концентрации реакционной смеси в

- растворителе на параметры химической и физической сетки полиэфируретана. // Тез. докл. международной научной конференции "Перспективы развития естественных наук в высшей школе". - Пермь. - 2001. - С. 83.
11. Романова В.А., Бегишев В.П., Кондюрин А.В., Солодникова О.А.. Эластомерные пленки из сшитой полиуретанмочевины, получаемые из растворов. //Тез. докл. Первой Всероссийской конференции по Каучуку и резине. - Москва. - 2002. - С. 185.
12. Алексеев А. Г., Старостин А. П., Старостина Т.В., Романова В.А., Бегишев В.П. Композиционные полиуретановые ферромагнетики для магнитотерапии. // Тез. докл. Восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры – 2002". Москва - Черноголовка. - 2002 . - С. 317.
13. Романова В.А., Бегишев В.П., Гюнцель Р., Майц М., Кондюрин А. В., Кондюрина И.В. Синтез полиуретанового покрытия с лекарственными препаратами на металлических расширителях сосудов. // Тез. докл. Восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2002". Москва – Черноголовка. - 2002. - С. 332.
14. Романова В.А., Бегишев В.П. Структура и свойства эластомерных полиуретановых пленок, получаемых с применением растворителя. // Тез. докл. Международной конференции по каучуку и резине. 1 – 4 июня, 2004. Москва. - 2004. - С. 209.
15. Патент № 2223793 РФ, МКИ С1. Способ приготовления лекарствовыделяющего материала. Бегишев В. П., RU, Гюнцель Рейхард, DE, Майц Манфред Ричард Франц, DE, Кондюрин А.В., RU, Кондюрина И. В., RU, Романова В.А., RU, Фам Минх Тан, DE. (2002 г.) Оpubл. 20. 02. 2004. Бюл. № 5.

Автор выражает глубокую благодарность за всестороннюю помощь и обсуждение результатов д.т.н. В.В. Терешатову, сотрудникам лаборатории № 2 ИТХ УрО РАН, к.ф.-м.н. А.В. Кондюрину, сотрудникам НИИ ФПМ при УрГУ д.х.н., проф. А.И. Суворовой, к.х.н. И.С. Тюковой.

Соискатель



Романова В.А.

Подписано в печать **20.06.2005**. Формат 60х84/16. Бум. офс. Печать
офсетная. Усл. печ. л. 1, **39**. Тираж 100 экз. Заказ **248**.

Типография Пермского университета.
614990. г.Пермь, ул. Букирева, 15

№ 15931

РНБ Русский фонд

2006-4

13003