

УДК 541.64:66.095.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК НА СВОЙСТВА
ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТОВ**

**З.З.Файзулина, 517-М23, магистрант 2 года, О.О.Сазонов, 517-М3,
магистрант 2 года, С.Э.Дулмаев, 517-М3, магистрант 2 года**
Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань

На сегодняшний день большой интерес исследователей привлекают наноразмерные частицы кремнезема, содержащие на поверхности привитые ответвления гидрофобного и гидрофильного характера. Такие ответвления благодаря их термодинамической несовместимости или направленному распределению функциональных групп по поверхности кремнезема располагаются по двум сторонам частиц. Перспективными для использования в качестве модификаторов сегментированных полимеров, изменения свойств которых могут быть обусловлены процессами микрофазного разделения, являются амфифильные макромолекулярные щетки [1-6].

В работах [7-8] были описаны химические реакции, лежащие в основе получения амфифильных макромолекулярных щеток (АМЩ) с полисилоксановой основной цепью. Синтез их базируется на реакциях переэтерификации с участием термодинамически несовместимых полиоксиэтиленгликоля, полидиметилсилоксана и тетраэтоксисилана и одновременно протекающих реакций гидролиза и последующей конденсации тетраэтоксисилана.

Целью настоящей работы является исследование влияния амфифильных макромолекулярных щеток с полисилоксановой основной цепью на физико-механические свойства полиуретанов и полиизоциануратов.

Предварительно была исследована возможность взаимодействия изоцианатных групп с АМЩ титриметрическим методом. В качестве реакционно-способных олигомеров для исследования влияния органо-неорганического геля на кинетику уретанообразования были использованы лапрол 503 (Л-503), лапрол Л-564 (Л-564), содержащие три концевые гидроксильные группы. В качестве второго компонента был использован 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). Кинетику расходования изоцианатных групп исследовали при $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

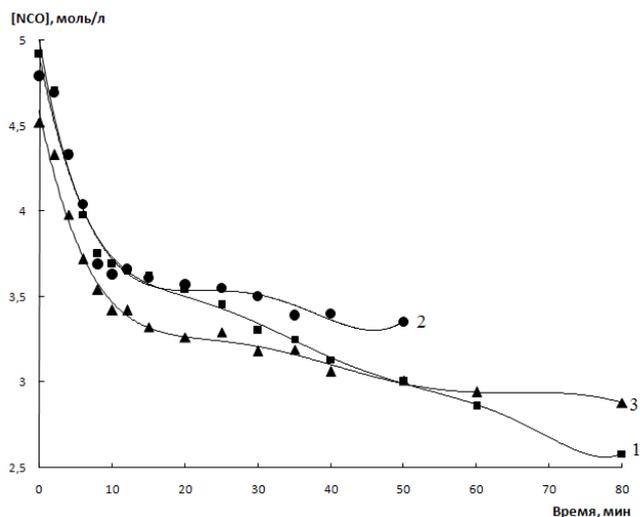


Рис.1 – Временные зависимости расходования изоцианатных групп в системе [Л-503]:[ТДИ]=1:3 при разной концентрации АМЦ: 0% (1); 5% (2); 7% (3).

Результаты титрования согласуются с тем, что АМЦ содержит гидроксильные группы, привнесенные олигооксиэтиленовыми боковыми ответвлениями. При введении АМЦ в уреанообразующую систему даже в большом количестве (5% и 7% масс.) скорость расходования изоцианатных групп и их конверсия практически не меняются. Таким образом, АМЦ не оказывает каталитического воздействия на реакцию уретанообразования.

При протекании реакции в присутствии АМЦ уже через 50-60 минут наблюдается потеря текучести реакционной системы. В то же время реакционная система, в которой не был растворен АМЦ, отвердилась при тех же реакционных условиях только спустя несколько часов. Конверсия изоцианатных групп при этом оказалась более высокой для немодифицированной реакционной системы. Таким образом, внешние признаки протекания реакции свидетельствуют о том, что АМЦ оказывает структурирующее воздействие на полимерную матрицу за счет межмолекулярных, а не химических взаимодействий.

Оказалось, что амфифильные макромолекулярные щетки оказывают значительное влияние на физико-механические характеристики полиуретановых материалов (рис. 2 и 3). Так, прочность на разрыв увеличивается с 30 до 40 МПа, а модуль упругости возрастает в 6 раз при содержании АМЦ 0,1-0,15 % масс.

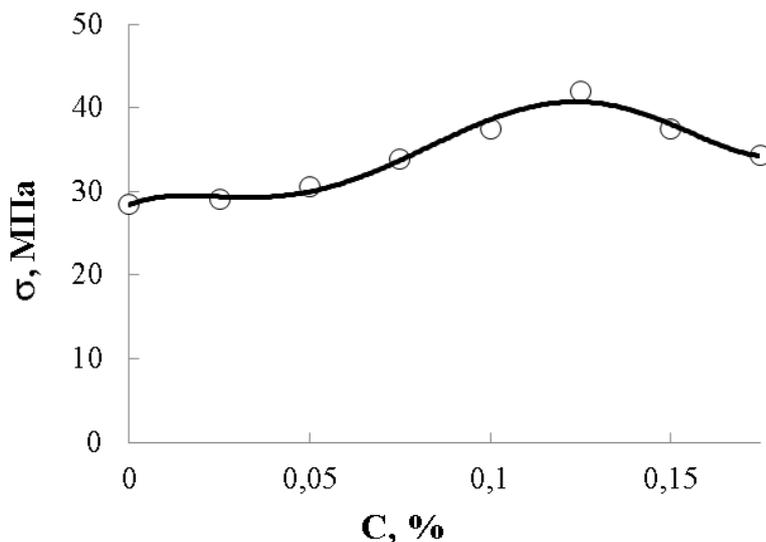


Рис. 2 – Зависимость разрушающего напряжения (σ , МПа) при растяжении от содержания АМЩ (C, % масс.) для полиуретанов, полученных на основе [Л-564]:[ТДИ]=1:2

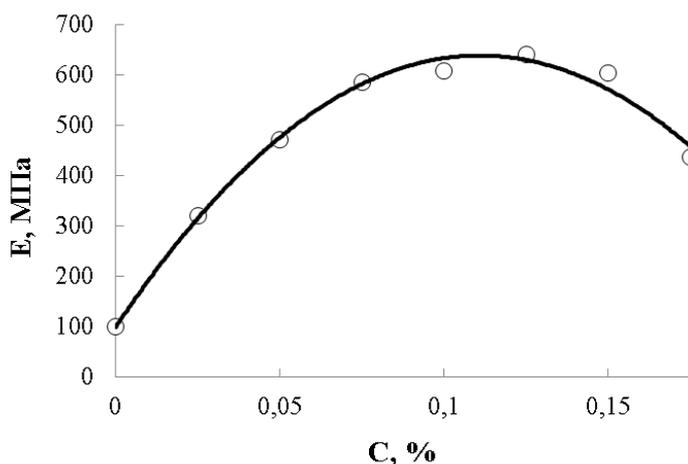


Рис. 3 – Зависимость модуля упругости (МПа) при растяжении от содержания АМЩ (C, % масс.) для полиуретанов, полученных на основе [Л-564]:[ТДИ]=1:2.

Для последующей модификации были изучены полиуретанизоцианураты, получаемые на основе ПЭГ-400, CuCl_2 и ПИЦ в среде ацетона. В работах [9-10] было показано, что при взаимодействии ПИЦ и ПЭГ-400 в присутствии 0,1 % CuCl_2 в среде ацетона наряду с уретанообразованием протекают реакции раскрытия изоцианатных групп по анионному механизму с последующим формированием полиуретанизоциануратов.

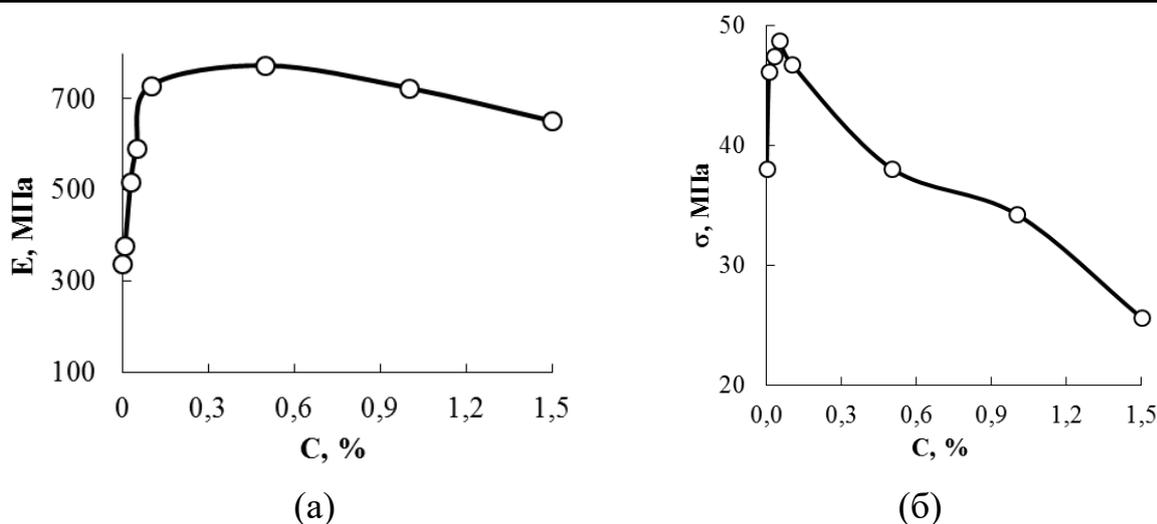


Рис. 4 – Зависимость модуля упругости при одноосном растяжении (E , МПа) (а) и предельной прочности при растяжении (σ , МПа) (б) для полиуретанизоциануратов от содержания АМЦ (C , %).

Увеличение содержания АМЦ до 0,1 мас.% приводит к возрастанию значений модуля упругости (рис. 4) и росту значений предельной прочности при растяжении. Дальнейшее увеличение содержания АМЦ ведет к падению физико-механических показателей.

Для объяснения обнаруженного эффекта – усиления прочности и роста модуля упругости было выдвинуто следующее предположение.

Для сегментированных полимеров характерны процессы сегрегации доменов различной природы, которые могут приводить к микрофазному разделению. Микрофазное разделение может быть причиной проявления дополнительных межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, наиболее вероятная причина изменения свойств модифицируемых АМЦ уретанов и полиуретанизоциануратов связана с усилением микрофазного разделения гибкоцепной и жесткоцепной составляющей полимера за счет их физической модификации.

Список литературы:

1. *Sheiko, S.S.* Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization and properties / S.S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science*, 2008. – V. 33. – P. 759–785.
2. *Sheiko S.S.* Single Molecule Rod–Globule Phase Transition for Brush Molecules at a Flat Interface / S.S. Sheiko, S.A. Prokhorova, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, I.I. Potemkin, A.R. Khokhlov, M. Möller // *Macromolecules*, 2001. – V. 34. – P. 8354–8360.
3. *Krasova A.* Synthesis and solution properties of loose polymer brushes having polyimide backbone and methylmethacrylate side chains / A. Krasova, E. Belyaeva,

- E. Tarabukina, A. Filippov, T. Meleshko, D. Ilgach, N. Bogorad, A. Yakimansky // *Macromolecular Symposia*, 2012. – V. 316 (1). – P. 32–42.
4. *Zhang M.* Cylindrical polymer brushes / M. Zhang, A.H.E. Müller // *Journal of Polymer Science, Part A. Polymer Chemistry*, 2005. – V. 43. – P. 3461–3481.
5. *Chang H.-Y.* Multilayered polymersome formed by amphiphilic asymmetric macromolecular brushes / H.-Y. Chang, Y.-L. Lin, Y.-J. Sheng // *Macromolecules*, 2012. – V. 45. – P. 4778–4789.
6. *Lian X.* Synthesis and self-assembly of amphiphilic asymmetric macromolecular brushes / X. Lian, D. Wu, X. Song, H. Zhao // *Macromolecules*, 2010. – V. 43. – P. 7434–7445.
7. *Akhmetshina Alsu A.* The Effect of Microporous Polymeric Support Modification on Surface and Gas Transport Properties of Supported Ionic Liquid Membranes / Alsu A. Akhmetshina Ilsiya M. Davletbaeva, Ekaterina S. Grebenshikova, Tatyana S. Sazanova, Anton N. Petukhov, Artem A. Atlaskin, Evgeny N. Razov, Inaz I. Zaripov, Carla F. Martins, Luísa A. Neves and Ilya V. Vorotyntsev // *Membranes*, 2016 – V 6(1), 4, – P. 1-18.
8. *Давлетбаев Р.С.* Органо-неорганические гели на основе термодинамически несовместимых олигомеров / Р.С. Давлетбаев, О.Р. Гумерова, И.М. Давлетбаева // *Бутлеровские сообщения*, 2013. – Т. 35. – №.9. – С. 121-124.
9. *Давлетбаев Р.С.* Исследование особенностей взаимодействия макроинициаторов анионной природы с 2,4-толуилендиизоцианатом / Р.С. Давлетбаев А.И. Ахметшина, Д.Н. Авдеева, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева // *Вестник Казанского технологического университета*, 2012. – Т. 15. – № 20. – С. 131-133.
10. *Давлетбаева И.М.* Исследование кинетических закономерностей полиприсоединения ароматических изоцианатов к макроинициаторам анионной природы / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Г.Р. Нургалиева, Р.С. Давлетбаев, Р.Р. Шарифуллин // *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. – Т. 17. – № 15. – С. 26-28.