

УДК 541.64 : 535.32

**ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СЕТОК
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

*B. H. Покровский, И. Ф. Долгова, Ю. А. Ольхов,
С. М. Батурина*

Предложен метод оценки пространственного масштаба и величины крупномасштабных неоднородностей плотности числа цепей полиуретановых сеток по малоугловому рассеянию света. Изучены образцы полиуретанов различных композиций, полученные в разных условиях. Образцы характеризуются масштабом неоднородности 10^{-5} см и величиной неоднородности порядка 10^{-2} .

Представление о правильной сетке, образованной невзаимодействующими цепями молекулами, имело большое значение в развитии физики эластомеров [1]. Однако сейчас, особенно после обнаружения надмолекулярного строения всех типов полимеров [2], стало ясно, что указанная модель не вполне соответствует получаемым в реальных экспериментальных и промышленных условиях сеточным полимерным материалам, которые состоят из взаимодействующих цепей, что приводит к частичной упорядоченности соседних цепей и, следовательно, к образованию надмолекулярных структур. Кроме того, как можно судить по различным данным, реальная сетка является микронеоднородной [3] с различными дефектами, влияние которых на свойства сеток еще не вполне выяснено.

При решении важной проблемы установления связи между свойствами сеток и их структурой существенное значение имеет развитие методов изучения строения сеток, одним из которых является оценка структуры по рассеянию света. При этом регистрируется угловая зависимость интенсивности рассеянного света, которую удобно представлять в виде релеевского отношения

$$R(\theta) = \frac{Id^2}{I_0 V}, \quad (1)$$

где θ – наблюдаемый угол рассеяния, I и I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света соответственно, d – расстояние от рассеивающего элемента до точки наблюдения, V – объем рассеивающей области.

Диэлектрическая проницаемость микронеоднородной среды может быть представлена в виде некоторого среднего значения ϵ_0 и зависящей от координат малой добавки η . Неоднородность диэлектрической проницаемости можно характеризовать корреляционной функцией

$$\zeta(s) = \frac{1}{\epsilon_0^2 V} \int \eta(r) \eta(r+s) dV, \quad (2)$$

которая согласно Дебаю и Бики [4] связана с релеевским отношением (1) формулой

$$R(\theta) = \frac{4\pi^3}{\lambda'^4} \frac{1}{q} \int_0^\infty \zeta(r) r \sin(qr) dr, \quad (3)$$

где λ' – длина волны света в среде, $q = \frac{4\pi}{\lambda'} \sin \frac{\theta'}{2}$ (θ' – угол рассеяния в среде).

Теория Дебая – Бики [4] и ее обобщенный вариант [5] используются для оценки неоднородности диэлектрической проницаемости полимерных материалов [6–10], в частности полимерных сеток [8–10], однако указанная теория позволяет оценивать

лишь неоднородность диэлектрической проницаемости, а соотношение получаемых таким образом результатов со строением сеток остается неясным.

В работах [11, 12] было указано, что эффект увеличения интенсивности рассеянного света в набухших или деформированных образцах сеточных полимерных материалов может быть связан с неоднородностью сетки. Бики показал [12], что обнаруженное им рассеяние света в набухших гелях действительно определяется набуханием неоднородной полимерной сетки. Увеличение интенсивности рассеянного света при набухании пленок наблюдали также Илавский и Принс [13], которые не исключали того, что изменение интенсивности возникает из-за неоднородности узлов сетки, однако объясняли этот эффект наличием в пленках некоторых структурных элементов. Далее Принс с сотрудниками продолжили изучение строения полимерных меток [14–16]. Цель настоящей работы – разработка метода количественной оценки неоднородности плотности числа цепей сетки и применение его для оценки неоднородности полиуретановых пленок.

Обратим внимание, что если $\zeta(r)$ убывает на расстояние порядка a , то для определения корреляционной функции необходимы измерения $R(\theta)$ при значениях q , определяемых соотношением

$$\sin(qa) \ll \frac{\zeta(0)}{\zeta(a)}$$

Прежде всего нас будут интересовать крупномасштабные флуктуации, когда a соизмеримо с λ , т. е. $a \approx 10^{-5}$ см. Тогда по грубой оценке из приведенной формулы следует, что измерения должны быть выполнены при $q \ll 10^6$ см⁻¹, т. е. в области малых значений углов рассеяния.

При этом для малых углов рассеяния с учетом закона преломления на границе двух сред $q = 2\pi\theta/\lambda$.

Корреляционные функции. В этой работе мы предполагаем, что несовершенство строения сетки может быть сведено к пространственной неоднородности плотности числа цепей (цепь – часть макромолекулы между соседними узлами) сетки v . Эта величина может быть представлена в виде постоянного среднего значения \bar{v} , которое может быть вычислено как среднее по объему $\bar{v} = \frac{1}{V} \int v dV$ и зависящее от координат малой величины δv : $v = \bar{v} + \delta v$.

Для характеристики масштаба и величины неоднородности плотности числа цепей сетки, так же как в работе [17], введем корреляционную функцию

$$\kappa(s) = \frac{1}{\bar{v}^2 V} \int \delta v(r+s) \delta v(r) dV \quad (4)$$

Отметим, что корреляционные функции (2) и (4) характеризуют неоднородность различных величин, так что может встретиться случай, когда в недеформированном и ненабухшем состоянии система является оптически однородной и изотропной, т. е. $\zeta(s) = 0$, однако $\kappa(s) \neq 0$. При деформировании или набухании первоначально оптически однородной и изотропной полимерной сетки с диэлектрической проницаемостью ϵ_p вследствие неоднородности сетки тензор диэлектрической проницаемости становится пространственно неоднородным. Поэтому неоднородность плотности числа цепей в этом случае проявляется, и тогда по измерению $\zeta(s)$ можно найти величину $\kappa(s)$, характеризующую неоднородность сетки [17].

Возможен такой случай, когда узлы сетки вносят существенный вклад в диэлектрическую проницаемость материала, т. е. $\epsilon = \epsilon(v)$.

При этом неоднородность распределения узлов непосредственно будет связана с неоднородностью диэлектрической проницаемости образца

$$\kappa(s) = \frac{\epsilon_0^2}{\bar{v}^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_v} \zeta(s), \quad (5)$$

где $\zeta(s)$ может быть оценена по угловой зависимости рассеяния света с помощью формулы (3), которую можно записать в виде

$$R(\theta) = \frac{4\pi^3 \epsilon_0^2}{\lambda^4} b^3 \zeta(0) f(qb), \quad (6)$$

где b – некоторый масштаб.

В формуле (6) введена безразмерная функция

$$f(qb) = \frac{1}{b^3(q)} \int_0^\infty \gamma(r) r \sin(qr) dr \quad (7)$$

Функция $\gamma(r)$ является нормированной корреляционной функцией и имеет смысл $\zeta(r)/\zeta(0)$. Корреляционная функция $\gamma(r)$ может быть определена по известной функции $f(qb)$

$$\gamma(r) = \frac{2b^3}{\pi r} \int_0^\infty f(qb) \sin(qr) q dq \quad (8)$$

Таким образом, по наблюдаемой угловой зависимости релеевского отношения формулы (6) – (8) позволяют определить корреляционную функцию, характеризую-

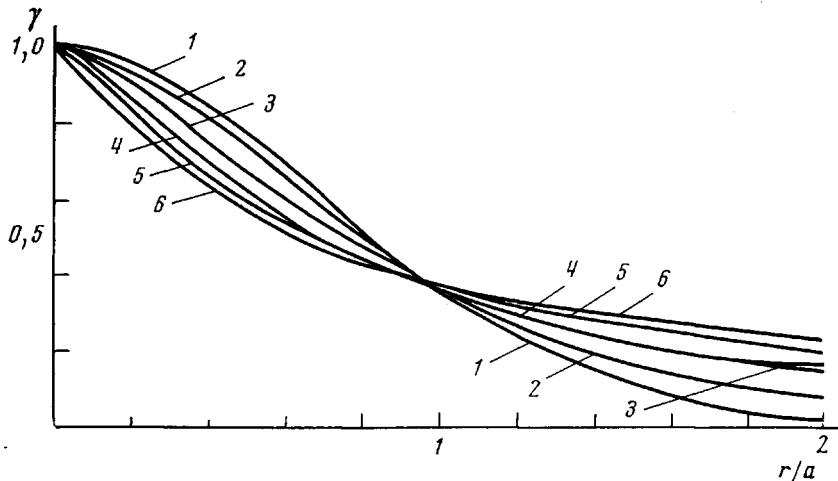


Рис. 1. Корреляционные функции. Цифры у кривых – номер функции в табл. 1

щую строение материала. Для определения корреляционной функции по выражению (8) приходится исходить из некоторой экстраполяции угловой зависимости рассеяния.

В некоторых случаях угловая зависимость рассеяния света может быть представлена в виде: $R \sim e^{-(bq)^\alpha}$, где α – некоторое положительное число. Тогда безразмерная функция $f(qb)$ приобретает вид

$$f(qb) = \frac{\pi \alpha}{2 \left(\frac{3}{\alpha} - 1 \right)!} e^{-(bq)^\alpha} \quad (9)$$

Для некоторых значений α функция $f(qb)$ указана в табл. 1.

Таблица 1

Угловая зависимость рассеяния и корреляционные функции

Функция, №	$f(qb)$	$\gamma(r)$	a/b
1	$\frac{1}{4} \pi^{1.2} e^{-\frac{b^2 q^2}{4}}$	$e^{-\frac{r^2}{b^2}}$	1
2	$\frac{1}{4} \pi e^{-bq}$	$\frac{b^4}{(b^2 + r^2)^2}$	0,81
3	$2,08 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-(bq)^{1.2}}$	—	0,068
4	$4,13 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-(bq)^{1.3}}$	—	$3,6 \cdot 10^{-8}$
5	$3,13 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-(bq)^{1.4}}$	—	$1,3 \cdot 10^{-14}$
6	$2,34 \cdot 10^{-16} \cdot e^{-(bq)^{1.6}}$	—	$8,4 \cdot 10^{-28}$

При этом по выражению (8) можно вычислить корреляционную функцию, которая при $\alpha \leq 1$ записывается в виде разложения по степеням r/b

$$\gamma(r) = 1 - \frac{(5/\alpha-1)!}{3!(3/\alpha-1)!} \left(\frac{r}{b}\right)^2 + \frac{(7/\alpha-1)!}{5!(3/\alpha-1)!} \left(\frac{r}{b}\right)^4 - \dots \quad (10)$$

Корреляционные функции, определенные численным интегрированием при указанных в табл. 1 значениях α , изображены на рис. 1. Размером неоднородности считаем значение r , при котором корреляционная функция уменьшается в e раз. В табл. 1 приведены также значения отношения a/b для рассматриваемых значений α . Любопытно, что близкие значения a/b определяет также разложение (10), в котором учитываются только члены второго порядка.

Указанные в этом разделе формулы позволяют оценивать масштаб a и среднеквадратичную величину неоднородности $\zeta(0)$ или $\kappa(0)$ по известной угловой зависимости релеевского отношения.

Материалы для исследования. Использовали полиуретановые эластомеры, синтезированные на основе сополимера ТГФ и окси пропилена (ОП), триметиолпропана (ТМП) в качестве разветвляющего агента и 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) в качестве спивающего агента. При синтезе некоторых образцов добавляли компоненты, в качестве которых использовали диэтиловый эфир диэтилентгликоля (диглим) — структурный аналог цепи сополимера ТГФ—ОП, а также смесь линейного и разветвленного полиуретана (микрогель), синтезированную на основе сополимера ТГФ—ОП, небольшой концентрации ТМП и ТДИ. Сплошной сетки в этой системе не образовалось, поскольку концентрация ТМП была ниже критической.

В работе исследованы три серии полиуретановых вулканизатов. В первой в широком диапазоне варьировали соотношения между функциональными группами разветвляющего агента — ТМП и сополимера (образцы 1—4, табл. 2). В двух остальных сериях изучали влияние донорного растворителя — диэтилового эфира диэтилентгликоля и разветвленного полимера той же химической структуры, что и у основного полимера, на однородность их сетчатой структуры (табл. 1). Все эластомеры синтезированы при стехиометрическом соотношении гидроксильных и изоционатных групп, т. е. при соблюдении соотношения

$$2 \frac{c_{\text{II}}}{M_{\text{II}}} = 3 \frac{c_{\text{T}}}{M_{\text{T}}} + 2 \frac{c_{\text{III}}}{M_{\text{III}}}, \quad (11)$$

где c_{II} и M_{II} , c_{T} и M_{T} , c_{III} и M_{III} — весовая доля и молекулярная масса ТДИ, ТМП и сополимера соответственно.

Отверждение полимеров проводили в герметичных формах при 60° и получали пленки толщиной $\sim 0,5$ мм. Приготовленные образцы полиуретанов, как обычно, содеряли растворимую часть, т. е. золь-фракцию. Поскольку перед нами стоял вопрос о строении сетки полимеров, то сошли целесообразным предварительно отмыть изучаемые образцы. Оказалось, что между образцами с золь-фракцией и «отмытыми» есть небольшая разница — интенсивность светорассеяния и показатель преломления у «отмытых» пленок незначительно выше.

Экспериментальная методика. Исследование светорассеяния в полимерных пленках в области малых углов рассеяния (до 30°) проводили на установке, схема которой изображена на рис. 2. В качестве источника света был использован газовый ла-

Состав композиций

Образец, №	c_{II}	c_{T}	c_{III}	c_{DT}	c_{MG}	n
1	0,84	0,030	0,135	—	—	1,4918
2	0,80	0,050	0,159	—	—	1,4945
3	0,76	0,070	0,18	—	—	1,4990
4	0,72	0,10	0,21	—	—	1,5068
5	0,569	0,028	0,114	0,289	—	1,4955
6	0,629	0,031	0,125	0,125	—	1,4950
7	0,801	0,024	0,128	—	0,051	1,4905
8	0,786	0,024	0,024	—	0,064	1,4897
9	0,772	0,023	0,124	—	0,08	1,4893
10	0,829	0,025	0,134	—	0,012	1,4943

Примечание. c_{DT} — весовая доля диглима, c_{MG} — микрогеля.

зар непрерывного действия ЛГ-75 с длиной волны $\lambda=6328 \text{ \AA}$ и мощностью излучения 25 мвт. В данном случае лазер удобно использовать, так как он дает монохроматический узкий пучок с небольшой расходимостью (не более 10 угл. мин), что позволяет обойтись без дополнительной оптики.

Были изготовлены и использованы серые светофильтры, с помощью которых уменьшали интенсивность излучения лазера, с тем чтобы избежать предельных почернений фотопленки. При последующем фотометрировании такой фотопленки это привело бы к неверным результатам.

Образец в виде пленки толщиной 0,4–0,5 мм помещали между покровными стеклами в специальном зажиме, который мог перемещаться в двух направлениях, пер-

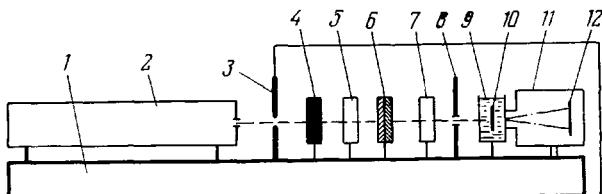


Рис. 2. Схема установки:

1 — оптическая скамья ОСК-2, 2 — источник света лазер ЛГ-75, 3 — экран, 4 — центральный затвор, 5, 7 — диафрагмы, 6 — кассета с серыми светофильтрами, 8 — экран, 9 — кювета с растворителем, 10 — образец, 11 — камера, 12 — фотопленка

пендикулярных лучу, что позволяло выбирать удобное для наблюдения место на образце. На поверхность образца наносили иммерсионную жидкость — силиконовое масло.

Рассеяние света регистрировали на фотоаппарату с различной экспозицией. Первичный пучок регистрировали на ту же пленку.

Проявленную пленку фотометрировали на микрофотометре МФ-4, с помощью которого измеряли оптическую плотность пленки $D=\lg O$, где O — непрозрачность.

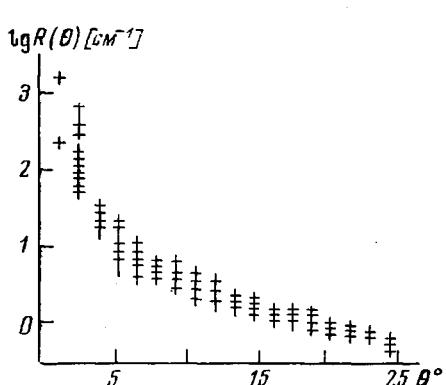


Рис. 3

Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света (от различных точек на образце) для образца 9

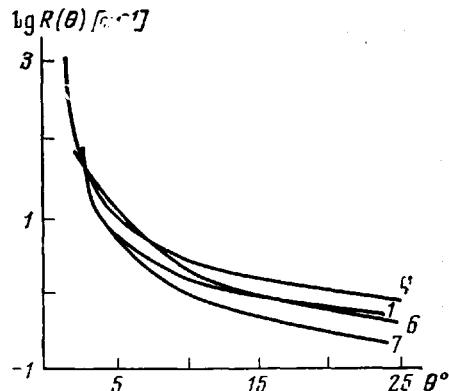


Рис. 4

Рис. 4. Усредненные зависимости интенсивности рассеянного света от угла для образцов 1, 4, 6, 7

Интенсивность рассеянного света определяли по известному соотношению $I=O^{1/\gamma} \cdot 1/t$, где γ — контрастность пленки, t — время экспозиции.

Использованный способ регистрации рассеяния аналогичен методу, описанному в работе [18].

Результаты. Все исследованные образцы полиуретанов обнаруживают значительное рассеяние света. Регистрировалось изотропное рассеяние, не меняющее поляризации первичного луча. Для полиуретановых образцов рассеяние с изменением поляризации изучалось Блоклэндом и Принсом [19] и оно примерно на два порядка меньше изотропного рассеяния.

Для проверки воспроизводимости результатов из одной и той же пленки вырезали несколько кусочков, от которых затем несколько раз регистрировали светорассеяние. Результаты для одного из образцов приведены на рис. 3. Мы полагали, что среднее из полученных таким образом данных характеризует исследуемый образец в целом. Усредненные угловые зависимости интенсивности рассеяния для некоторых образцов приведены на рис. 4.

Угловая зависимость интенсивности рассеяния света в рассматриваемой области углов хорошо описывается формулой

$$I \sim e^{-(bq)\alpha}$$

при значениях $\alpha = 1/4, 1/6, 1/8$. Далее считаем, что $\alpha = 1/6$ и все расчеты выполнены для этого случая.

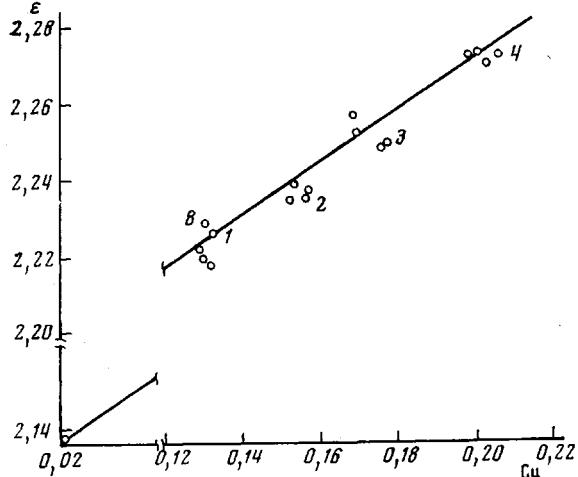


Рис. 5

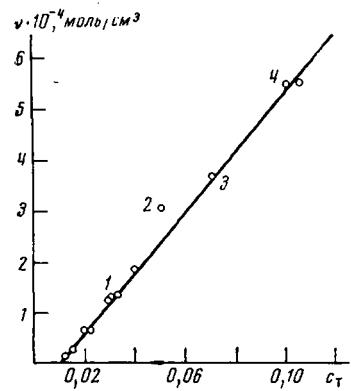


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации изоцианата. Цифрами здесь и на рис. 6 обозначены номера образцов

Рис. 6. Зависимость плотности числа цепей от концентрации триола

Так как влияние поверхностной шероховатости мы постарались исключить тщательной обработкой формующей поверхности и использованием иммерсионных жидкостей, то наблюдаемое рассеяние света от исследуемых образцов связано с неоднородностью диэлектрической проницаемости образца. В табл. 3 приведены вычисленные значения масштаба и величины неоднородности диэлектрической проницаемости исследуемых образцов.

Таблица 3

Параметры неоднородности

Образец, №	$\bar{\nu} \cdot 10^4$, моль/см³	$a \cdot 10^5$, см	$\zeta(0) \cdot 10^6$	$\chi(0) \cdot 10^2$	Образец, №	$\bar{\nu} \cdot 10^4$, моль/см³	$a \cdot 10^5$, см	$\zeta(0)$ · 10⁶	$\chi(0) \cdot 10^2$
1	1,3	0,818	6,15	3,95	6	1,32	2,439	4,51	4,46
2	3,09	1,149	9,68	1,11	7	1,99	3,414	2,36	0,64
3	3,67	1,463	9,33	0,77	8	2,23	2,385	6,67	1,44
4	5,75	0,650	26,2	1,42	9	1,32	1,789	8,22	5,10
5	0,81	3,144	6,74	11,3	10	1,28	2,981	5,51	3,68

Неоднородность диэлектрической проницаемости, в свою очередь, связана с неоднородностью строения и неоднородным распределением составляющих компонент материала. В рассматриваемом случае диэлектрическая проницаемость изоцианата значительно превышает диэлектрическую проницаемость других компонент и поэтому наблюдаемая неоднородность может быть связана прежде всего с неоднородным распределением изоцианата. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации изоцианата, полученная на различных образцах полиуретана (рис. 5), может быть

аппроксимирована линейным законом

$$\varepsilon = 2,1374 + 0,645 c_{\pi} \quad (12)$$

Существует также зависимость плотности числа узлов от концентрации триола. Для полиуретанов рассматриваемого типа эта зависимость изображена на рис. 6 и может быть также аппроксимирована линейным законом

$$c_t = 0,01 + 170 v. \quad (13)$$

Так как при этом справедливо соотношение (11), то из соотношений (11) — (13) находим, что диэлектрическая проницаемость изоцианата связана с плотностью числа пепей сетки соотношением

$$\varepsilon = 2,15 + 213,57 v + 0,0623 c_{\pi} \quad (14)$$

Из формулы (14) находим производную $(\partial\varepsilon/\partial v)_{c_{\pi}} = 213,57 \text{ см}^3/\text{моль}$.

По измеренной неоднородности диэлектрической проницаемости определяем по формуле (5) величину неоднородности плотности цепей сетки (табл. 3).

Полученные результаты показывают, что состав композиций и условия образования сетки влияют на неоднородность получаемого материала. Так, например, по данным табл. 3, можно заметить, что в присутствии добавок масштаб неоднородности увеличивается; увеличение концентрации триола приводит к возрастанию величины неоднородности.

Конечно, полученных данных пока недостаточно для выяснения полной картины влияния условий образования на параметры структуры сетки, но здесь авторы считали основной и первоочередной задачей установление метода объективной оценки параметров неоднородности для полимерных сеток.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Трелоар*, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. *B. A. Каргин, Г. Л. Слонимский*, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. *K. Dušek, W. Prins*, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.
4. *P. W. Debye, A. M. Bueche*, J. Appl. Phys., 20, 518, 1949.
5. *M. Goldstein, E. R. Mihalik*, J. Appl. Phys., 26, 1450, 1955.
6. *L. Gallacher, F. A. Bettelheim*, J. Polymer Sci., 58, 697, 1962.
7. *R. S. Stein, P. P. Wilson*, J. Appl. Phys., 33, 1914, 1962.
8. *M. C. A. Donkersloot, J. H. Gouda, J. J. Van Aarsten, W. Prins*, Recueil trav. chim., 86, 321, 1967.
9. *J. H. Gouda, K. Povadator, T. C. Warren, W. Prins*, Polymer Letters, 8, 225, 1970.
10. *T. C. Warren, W. Prins*, Macromolecules, 5, 506, 1972.
11. *R. S. Stein*, J. Polymer Sci., B7, 657, 1969.
12. *F. Bueche*, J. Colloid, Sci., 33, 61, 1970.
13. *M. Illavsky, W. Prins*, Macromolecules, 3, 415, 425, 1970.
14. *E. Pines, W. Prins*, Polymer Letters, 10, 719, 1972.
15. *E. Pines, W. Prins*, Macromolecules, 6, 888, 1973.
16. *K. L. Wun, W. Prins*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 533, 1974.
17. *B. Н. Покровский, И. Ф. Долгова, С. Н. Аркина, Т. Д. Мальчевская*, Высокомолек. соед., A15, 2607, 1973.
18. *G. Ross, R. S. Addleman, J. L. Eldridge*, J. Phys. Sci. Inst., E5, 220, 1972.
19. *R. Blokland, W. Prins*, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1955, 1969.