

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1977

1.

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНУРЕИЛЕНОВ

*В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов,
Л. И. Безрук, В. В. Шевченко*

Методами дифракции рентгеновых лучей под малыми углами и электронной микроскопии исследованы особенности структуры сегментированных полиуретанов. Установлено, что замена неполярного заместителя в боковой части цепи жесткого блока на полярный приводит к микрораслоению на фазы различной плотности. Исследование деформационного поведения доменной структуры полиуретана с полярным заместителем в жестком блоке показало, что в процессе деформации растяжения происходит как образование жестких доменов в результате сегрегации жестких блоков, так и ассоциация жестких блоков с ранее возникшими жесткими доменами. Жесткие домены отделены от остальной полимерной фазы переходными слоями размером 20–40 Å, существование которых обнаруживается на ранних стадиях деформации растяжения. В процессе деформации жесткие домены изменяют форму и увеличивают поверхность и, достигнув критической величины поверхности, делятся на две примерно равные части. Структура жестких доменов ламеллярна, со средним расстоянием между центрами ламелей 50–70 Å.

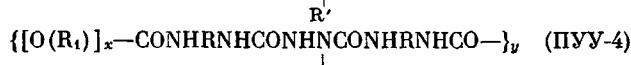
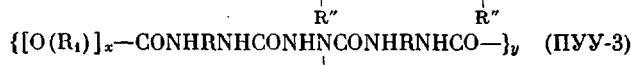
Характерной особенностью сегментированных полиуретанов является двухфазность их структуры, что является следствием как ограниченной совместимости блоков (сегментов) различной жесткости, так и повышенной способности жестких блоков к самоассоциации благодаря наличию в них полярных групп, способных к специальному взаимодействию.

Методом электронной микроскопии было показано [1], что ассоциаты жестких блоков (жесткие домены) сегментированных полиуретанов имеют размеры 20–100 Å и обладают трехмерным строением. Размеры жестких доменов могут достигать и больших величин (200–300 Å), что зависит от химического строения и микроструктуры полимерной цепи сегментированного полиуретана [2].

В работах [3, 4] нами при исследовании термического и термомеханического поведения полиуретануреиленов (ПУУ) высказано предположение, что двухфазная структура может возникать и в сегментированных полимерах с относительно короткими жесткими блоками и что процесс сегрегации жестких блоков может способствовать увеличение их полярности, достигаемое введением полярных заместителей.

В этой связи представлялось закономерным проведение структурных исследований ряда ПУУ сегментного строения с целью доказательства высказанного ранее предположения, а также выяснения влияния процесса одноосной деформации растяжения на надмолекулярную структуру подобных сегментированных полимеров.

Объектами исследования служили ПУУ следующего химического строения:



R"

где $x=14$, $R_1 = -(-CH_2-)_4-O$, $R' = -CH_2CH_2CH_3$; $R'' = -CH_2CH_2CN$, $R = -C_4H_6CH_2C_4H_6-$.

В качестве методов исследования использовали дифракцию рентгеновых лучей под малыми углами и электронную микроскопию.

Малоугловые дифрактограммы образцов ПУУ записывали на малоугловом гoniометре со щелевым коллиматором размерами $8 \times 0,1$ мм. Все записи проводили в монохроматическом (Ni-фильтр) медном излучении с $\lambda_{K\alpha}=1,54$ Å. Продольные размеры доменов рассчитывали по формуле $d=1,54/2\theta \cdot 1,1$ (1,1 — инструментальная поправка данного прибора); расстояние образец — счетчик составляло 278 мм. Для записей малоуглового рассеяния рентгеновых лучей использовали пакеты пленок толщиной 1 мм, находящиеся в изометрическом состоянии.

Образцы ПУУ для электронной микроскопии в виде исходных и предварительно ориентированных пленок (одноосное растяжение проводили при 90°) подвергали травлению по методике, описанной в [5], для снятия физического рельефа в течение 2 час. в изометрическом состоянии для исключения релаксации образцов после растяжения.

Репликацию образцов проводили по обычной методике, а снятие реплик — растворением полимера на сеточках в ДМФ.

Полученные таким путем реплики отмывали в воде, затем в водном растворе этилового спирта, после чего сушили и отжигали в вакууме для удаления остатков полимеров при температуре их деструкции; реплики просматривали на электронном микроскопе JEM-100 C. Относительная погрешность при рентгенографических расчетах составляла 8—10%, а при расчетах по данным электронной микроскопии — 20%.

Пленки ПУУ для экспериментов получали методом полива 20%-ных растворов полимеров в ДМФ. Сформированную пленку сушили в вакууме при 90° до постоянного веса.

В эксперименте использовали полимеры с близкими значениями характеристической вязкости $[\eta]_{25^\circ}=0,52$ для ПУУ-1; 0,54 для ПУУ-2 и 0,52 для ПУУ-3 и ПУУ-4.

Из рис. 1, на котором приведены малоугловые дифрактограммы образцов ПУУ-1—ПУУ-4, видно, что все они характеризуются наличием дискретного рассеяния, причем на кривых 2 и 4 дискретные максимумы лучше разрешены, чем на кривых 1 и 3, а это свидетельствует о том, что элементы, участвующие в рассеянии рентгеновых лучей в образцах ПУУ-2 и ПУУ-4, имеют более высокую электронную плотность. Это подтверждается и сравнением плотностей ρ данных полимеров. Так, для ПУУ-1 $\rho=1,112$, для ПУУ-2—1,137, для ПУУ-3—1,110, а для ПУУ-4—1,120 г/см³; как видно, плотность выше у тех образцов, где в жестком блоке неполярная метильная группа CH₃ заменена на полярную — нитрильную в боковом заместителе жесткого блока.

Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что если на кривой 1 наблюдается один пространственно протяженный максимум со средним значением угла рассеяния $2\theta \sim 30'$, то на кривой 2 наблюдаются два максимума при углах рассеяния $2\theta_1=25'$ и $2\theta_2=41'$, т. е. происходит как бы расщепление одного размытого максимума на два достаточно четких дискретных. Наличие двух максимумов, различающихся как угловым положением, так и интенсивностью, может быть подтверждением существования в ПУУ-2 и ПУУ-4 двух типов надмолекулярных структур (доменов), отличающихся как размерами, так и плотностью упаковки.

На рентгенограммах образцов ПУУ, полученных при больших углах рассеяния, наблюдаются два диффузных гало различной интенсивности при $2\theta=4-5$ и $11-12^\circ$, интенсивность которых существенно не изменяется при термообработке и ориентации образцов; это позволяет сделать

вывод о том, что расслоение на микрообласти (домены) различной плотности в ПУУ-2 и ПУУ-4 не приводит к образованию в них дальнего порядка, т. е. домены в этих полимерах аморфны.

ПУУ-1 и ПУУ-3 и соответственно ПУУ-2 и ПУУ-4 отличаются размежеванием (весовой долей) и степенью полярности жесткого блока в блок-сополимере; так, если в случае ПУУ-1 и ПУУ-2 весовая доля гибкого блока составляет 52%, то в образцах ПУУ-3 и ПУУ-4 доля гибкого блока достигает 62%; следует, по-видимому, предположить, что уменьшение полярности и весовой доли жесткого блока в системе полимера должно приводить к ослаблению процесса микрорасслоения на фазы различной плотности, что подтверждается анализом характера рассеяния рентгеновых лучей на этих полимерах. Так, сравнение дифрактограмм образцов ПУУ-1 и ПУУ-2 позволяет сделать вывод, что процесс сегрегации жестких блоков способствует появлению упорядоченности в микрообластях, состоящих из гибких блоков, тогда как сравнение дифрактограммы ПУУ-2 и ПУУ-4, где произошло перераспределение интенсивностей между максимумами и сами максимумы хуже разрешены, делает возможным заключить, что, изменяя глубину сегрегации (степенью полярности или весовой долей) жестких блоков, можно улучшать или подавлять возникновение упорядоченности в микрообластях, состоящих из гибких блоков, если об этом судить по интенсивности максимума при $2\theta_2=41'$, который мы относим к рассеянию рентгеновых лучей ассоциатами гибких блоков.

Известно, что для наблюдения дискретного рассеяния рентгеновых лучей разность в плотности фаз, например кристаллической и аморфной, должна быть $\geq 8\%$ [6]. Поэтому наше предположение о том, что наблюдаемые максимумы относятся к микрообластям из ассоциатов жестких сегментов и ассоциатов, состоящих из гибких сегментов, разделенных переходными областями, а не являются артефактом эксперимента, можно будет считать доказанным, если относительная разность между плотностями фаз будет превышать или хотя бы равняться ошибке эксперимента.

Рассчитаем теоретическую плотность жесткого и гибкого блоков и определим относительную разность плотностей компонентов блок-сополиуретана ПУУ-2. Это можно сделать, зная инкременты объемов жесткого (ж.б.) и гибкого блоков (г.б.), рассчитанные по методике [7], $\Delta V_{ж.б}=826,4$, $\Delta V_{г.б}=1024 \text{ } \text{Å}^3$, молекулярную массу блоков $M_{ж.б}=916$ и $M_{г.б}=1008 \text{ г/моль}$ и коэффициент упаковки $K=V_{\text{состав}}/V_{\text{ист}}=0,667$ ($V_{\text{состав}}$ — объем атомов и групп атомов, входящих в молекулу, а $V_{\text{ист}}$ — объем, определяемый из экспериментальных данных по плотности). Подставим эти величины в формулу $\rho=KM/\Delta VN_A$ ($N_A=6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число Авогадро) и найдем, что плотности жесткого и гибкого блоков равны $1,228$ и $1,023 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Сравнение найденного значения плотности гибкого блока с экспериментальными значениями плотности олигоокситетраметиленгликоля, изменяющимися от $1,0$ до $1,04 \text{ г/см}^3$ [8] в зависимости от молекулярной массы олигоэфира, указывает на идеальное согласие между ними.

Рассчитаем значение аддитивной плотности блок-сополимера с учетом весовых долей сегментов (α_1 — весовая доля жесткого и α_2 — весовая доля гибкого блоков) в полимере и расчетных значений их плотностей: $\rho_{\text{адд}}=\rho_{ж.б}\alpha_1+\rho_{г.б}\alpha_2=1,228 \cdot 0,48+1,023 \cdot 0,52=1,121$, а зная $\rho_{\text{эксп}}=1,137 \text{ г/см}^3$, можно рассчитать относительную разность плотностей $\Delta\rho_{\text{отн}}=[(\rho_{\text{эксп}}-\rho_{\text{адд}})/\rho_{\text{адд}}] \cdot 100\%=[(1,137-1,121)/1,121] \cdot 100\% = 1,4\% \sim 2\%$.

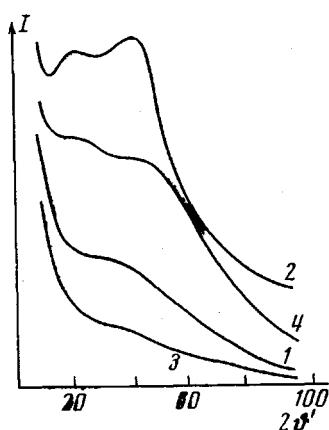


Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы ПУУ-1 (1), ПУУ-2 (2), ПУУ-3 (3) и ПУУ-4 (4)

Таким образом, как видно из величины относительной разности между $\rho_{\text{адд}}$ и $\rho_{\text{эксп}}$, рассчитанные значения плотностей блоков, по-видимому, очень близки к реальным значениям.

Рассчитаем теперь относительную разность между плотностями жесткого и гибкого блоков: $\Delta\rho_{\text{отн}} = [(\rho_{\text{ж.б}} - \rho_{\text{г.б}})/\rho_{\text{г.б}}] \cdot 100\% = [(1,228 - 1,023)/1,023] \cdot 100\% = 20,5 \approx 20\%$.

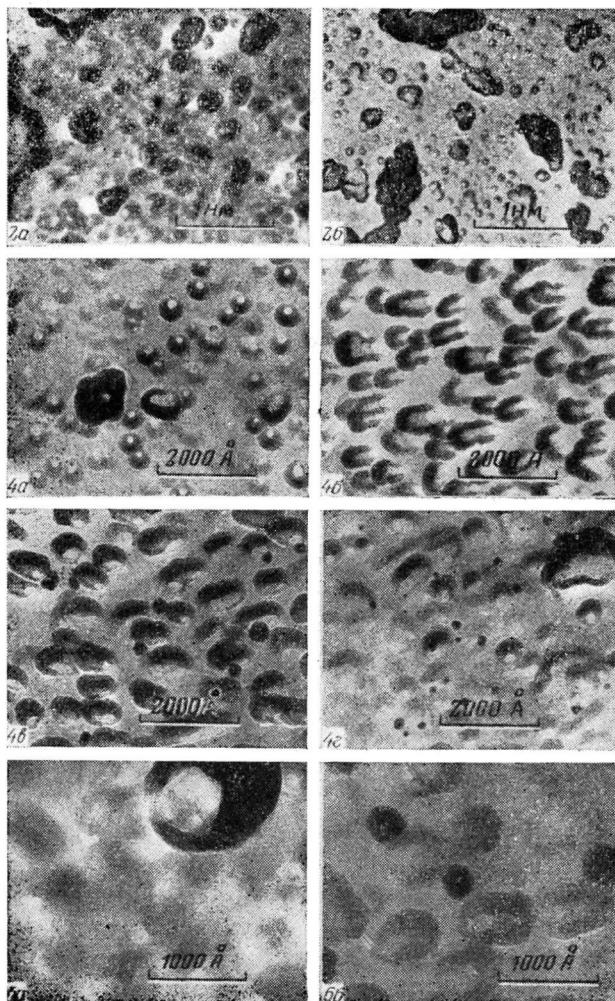


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки исходных образцов ПУУ-1 (а) и ПУУ-2 (б) ($\times 20\ 000$)

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки ПУУ-2, предварительно деформированного на 200 (а), 300 (б), 400 (в) и 500% (г) ($\times 100\ 000$)

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки предварительно деформированных образцов ПУУ-1 (а) и ПУУ-2 (б) на 400% ($\times 200\ 000$)

Таким образом, полученное значение $\overline{\Delta\rho_{\text{отн}}}$ подтверждает высказанное выше положение о том, что если в результате замены метильной группы на нитрильную в заместителе жесткого блока в блок-сополимере инициируется процесс расслоения на микрофазы, состоящие из ассоциатов гибких или жестких блоков, разделенных переходными областями, то на малоугловой дифрактограмме должны наблюдаться два дискретных макси-

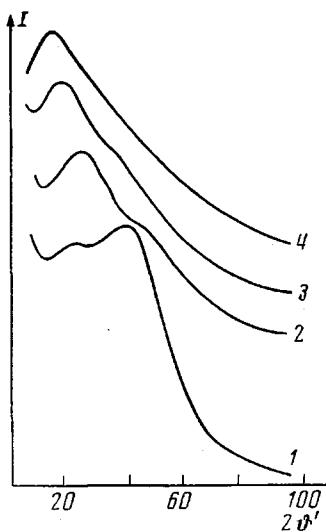


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы образцов ПУУ-2, предварительно деформированных на 0 (1), 100 (2), 200 (3) и 300% (4)

в полимерную массу глобул. Принимая во внимание, что глобулы присутствуют на снимках обоих полимеров, а рентгенография дает резкое различие в надмолекулярной структуре этих полимеров, то, вероятно, наблюдаемое различие следует искать в особенностях внутренней структуры самих глобул и их взаимодействия с окружающей фазой. Однако уже сейчас можно априори утверждать, что глобулы содержат как гибкие, так и жесткие сегменты (расчетные длины гибкого и жесткого сегментов 87 и 58 Å, и невозможно представить, чтобы в случае ПУУ-2 глобулы состояли из $4 \cdot 10^4$ самоассоциированных жестких блоков), поэтому, исходя из размеров, пространственной обособленности друг от друга и от полимерной матрицы, можно полагать, что они преимущественно состоят из жестких блоков и представляют собой жесткие домены с дефектами упаковки в виде растворенных в них гибких блоков.

Наблюдаемый процесс микрорасслоения блоков различной природы (по данным малоуглового рассеяния рентгеновых лучей) должен нивелироваться под действием одноосного растяжения образца, и эта нивелировка должна проходить по одному из двух путей, а именно: либо в процессе деформации растяжения будет идти последовательное разрушение микрообластей (доменов) различной жесткости и образование единой гомогенной полимерной массы, тогда картина малоуглового рассеяния рентгеновых лучей должна быть подобна той, которую мы наблюдаем на кривых 1, 3 (рис. 1); либо, если считать, что в физической сетке жестких блоков гибкие блоки являются дефектами упаковки, извлечение гибких блоков из переходных областей, состоящих как из гибких блоков, так и из отдельных жестких, под действием деформации должно инициировать процесс микроагрегации жестких блоков в жесткие домены, следствием чего будет как улучшение плотности упаковки, так и увеличение размеров жестких доменов.

Характер изменения дифракционных кривых, представленных на рис. 3, подтверждает высказанное выше предположение, что рефлекс при $2\theta_2=41'$ относится к микрообластям, состоящим из ассоциатов гибких блоков, устойчивость которых против силового воздействия определяется только энергией дисперсионных связей, а рефлекс с $2\theta_1=23'$ следует индицировать как относящийся к ассоциатам из жестких блоков.

мума, так как плотности микрообластей отличаются друг от друга на 20% (теоретически).

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки с реплик поверхности исходных пленок ПУУ-1 и ПУУ-2. Как видно, основным морфологическим элементом структуры на обоих снимках являются образования типа глобул, и принципиальных различий, каких следовало ожидать, исходя из рентгенографических данных, здесь не наблюдается. Однако более детальное сравнение показывает, что если в случае ПУУ-2 глобулы достаточно малы (их диаметр не превышает 500 Å), пространственно обособлены друг от друга, четко очерчены и расположены как бы на поверхности гладкой полимерной матрицы, то в случае ПУУ-1 (рис. 2, a) размеры глобул колеблются от 400 до 3000 Å и только отдельные морфологические фрагменты находятся на поверхности полимерной матрицы, а сама матрица состоит из плотно упакованных

Действительно, достаточно четкий максимум при $2\theta_2=41'$ в исходном образце ПУУ-2 при деформации $\varepsilon=100\%$ значительно ослабляется, тогда как интенсивность более малоуглового максимума значительно возрастает, а его положение смещается в область больших углов (было $2\theta=23\pm 0,5'$; стало $2\theta=26\pm 0,2'$), т. е. продольные размеры микроагрегатов жестких блоков несколько уменьшились. Это можно объяснить тем, что в деформацию кроме гибкой матрицы, состоящей преимущественно из гибких блоков, вовлекается часть межфазной переходной области, примыкающей к жестким доменам, а так как в интегральную величину размеров жестких доменов входит некоторая часть переходной области (переходный слой), то после его разрыхления в результате деформации размер жесткого домена должен несколько понизиться. Уменьшение размера жесткого домена от 210 до 185 Å в результате 100%-ной деформации образца позво-

Зависимость формы поверхности жестких доменов от степени предварительной деформации

$\varepsilon, \%$	Форма поверхности	Ось $a \cdot 10^{-6}$, см	Ось $b \cdot 10^{-6}$, см	$P \cdot 10^{-11}$, см 2	$\bar{P} \cdot 10^{-11}$, см 2
0	Сфериод	4,7	4,6	7,0	7,0
	»	4,3	4,2	5,7	
100	Эллипсоид	5,3	4,1	7,4	6,6
	Сфериод	4,2	4,0	5,2	
200	Эллипсоид	6,0	4,1	6,6	5,9
	Эллипсоид I	5,9	3,9	6,5	
300	Эллипсоид II	7,2	4,3	8,5	7,5
	Эллипсоид I	5,0	4,2	5,7	
400	Эллипсоид II	8,5	5,3	12,5	8,6
	Сфериод	5,3	4,7	7,5	
500	»	4,8	4,6	6,9	6,9

ляет предположить, что размер переходного слоя вокруг жесткого домена составляет величину порядка 25 Å, что хорошо согласуется с таковым для уретановых блок-сополимеров по данным работы [9] и для граничных слоев наполненных полимеров по данным работы [10].

Последующий рост деформации ($\varepsilon=200$ и 300 %) приводит к разрушению микрообластей из ассоциатов гибких блоков в полимерной матрице, о чем можно судить по размыванию максимума при $2\theta=41'$ в исходном полимере, и, по-видимому, приводит к переориентации жестких сегментов вдоль оси деформации, что благоприятствует процессу как сегрегации жестких сегментов в жесткие домены, так и ассоциации жестких сегментов с жесткими доменами, в результате чего увеличивается плотность упаковки жестких доменов (уменьшение полуширины максимума на дифракционной кривой) и возрастают продольные размеры доменов от 185 до 350 Å (по смещению максимума в область малых углов). Описанный характер изменения дифракционной картины образца ПУУ-2 под влиянием деформации находится в хорошем согласии с изменениями, которые претерпевает морфология данного образца под влиянием одноосной деформации при $\varepsilon=200, 300, 400$ и 500 %.

Как видно из рис. 4, *a*, при деформации 200% здесь наблюдаются глобулы уже двух форм: сфероидальные (величины осей близки, но неравны, см. таблицу) и эллипсоидальные. Так как из морфологических картин видно, что глобулы обеих форм трехмерны, то с некоторым приближением недеформированные глобулы будем считать шарообразными, а деформированные — эллипсоидами вращения, так как нет серьезных оснований полагать, что малые полуоси в этих эллипсоидах не равны. Такие приближения потребуются нам для расчета удельной поверхности жестких доменов, приходящейся на 1 см 3 полимера.

При $\varepsilon=300\%$ основной формой глобул становится эллипсоид вращения, однако даже при такой высокой степени деформации еще наблюда-

ются отдельные глобулы шарообразной формы, а это может быть результатом того, что либо эти глобулы гораздо прочнее (лучше упакованы) и поэтому более устойчивы к деформации, либо они являются более «молодыми», т. е. они возникли в результате деформации олигоэфирной матрицы и сегрегации жестких блоков в жесткие домены.

Сравнение снимков 4, а и б показывает, что при $\epsilon=300\%$ абсолютные размеры эллипсоидов вращения возросли по сравнению с размерами сфер при уровне деформации в 200%, причем статистический расчет длин осей (а и б) показывает, что при данном уровне деформации наблюдаются большие (II) и малые (I) эллипсоиды вращения (таблица).

На рис. 4, в ($\epsilon=400\%$) видны как большие («старые») эллипсоиды вращения, так и меньших размеров («молодые»), но главное состоит

в том, что появились шарообразные глобулы почти правильной формы, как бы вообще не подвергавшиеся деформации, но их еще достаточно мало, однако на рис. 4, г ($\epsilon=500\%$) основной морфологической формой снова становятся шарообразные глобулярные образования, хотя и наблюдаются отдельные достаточно крупные эллипсоиды.

Такое «циклическое» изменение формы поверхности глобул заставило нас предположить, что если изменяется форма поверхности и размеры поверхности глобул, то, по-видимому, должно изменяться и их число в 1 см^2 поверхности полимера.

На рис. 5 приведена зависимость среднестатистического числа N жестких доменов в 1 см^2 поверхности полимера (а) и усредненной поверхности \bar{P} жестких доменов (б) от степени предварительной деформации ПУУ-2

Рис. 5. Зависимость среднестатистического числа N жестких доменов в 1 см^2 поверхности полимера (а) и усредненной поверхности \bar{P} жестких доменов (б) от степени предварительной деформации ПУУ-2

лоуглового рассеяния рентгеновых лучей наблюдается начало разрушения микрообластей, образованных ассоциатами гибких сегментов. Максимальное значение N приходится на деформацию 300%; при $\epsilon=400\%$ наблюдается минимум, а при $\epsilon=500\%$ число глобул в 1 см^2 поверхности полимера снова возрастает. Кривая б (рис. 5) характеризует изменение величины поверхности глобул, усредненной по всем их формам (сфериодам и эллипсоидам вращения), как функции кратности деформации полимера. На этой кривой минимум приходится на величину деформации $\epsilon=200\%$, т. е. на тот уровень деформации, при котором практически не разрешается дифракционный максимум, наличие которого мы объясняем существованием микрообластей из упорядоченных гибких блоков. Максимальное значение усредненной поверхности \bar{P} приходится на величину $\epsilon=400\%$, после чего следует резкое уменьшение величины поверхности; причем заслуживает внимания тот факт, что значения усредненной поверхности ($\bar{P} \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$) практически совпадают при уровнях деформации $\epsilon=0$ и 500% (таблица).

Описанный выше характер изменения морфологических картин ПУУ-2, по-видимому, следует объяснить следующим образом. Наблюдаемые глобулярные образования в случае ПУУ-2 состоят, как указано выше, из гибких блоков и ассоциатов жестких блоков с преобладанием последних над первыми, причем само возникновение таких глобул, по-видимому, обязано процессу сегрегации жестких сегментов в жесткие домены с дефектами упаковки в виде гибких блоков или даже ассоциатов гибких блоков.

Сами же жесткие домены отделены от полимерной матрицы, состоящей из олигоэфирной компоненты блок-сополимера и статистически распределенных в ней жестких блоков, переходным слоем, существование которого обнаруживается на начальных стадиях деформации образца. Понятно, что при одноосном растяжении полимера в процесс деформации прежде всего вовлекается гибкая матрица из олигоэфира, затем переходные слои, призывающие к этой матрице, и только после этого возможно воздействие деформационной силы на более плотную систему, какой является жесткий домен.

Разрушение переходного слоя и вследствие этого уменьшение размеров жестких доменов приводит к тому, что их число в 1 см^2 поверхности матрицы уменьшается, как это следует из рис. 5 ($\epsilon=100\%$), однако последующая деформация до $\epsilon=200\%$ сопровождается параллельными процессами, а именно при этом уровне деформации усредненное значение поверхности жестких доменов по всем формам продолжает уменьшаться (рис. 5, кривая б), тогда как число жестких доменов в единице площади растет, т. е. протекает процесс доменообразования за счет самоассоциации жестких блоков из полимерной матрицы в жесткие домены. Этот процесс можно легко объяснить. Так как в гибкой олигоэфирной матрице статистически растворены жесткие сегменты, обладающие высокозергетическими полярными радикалами, то при перемещении макромолекул гибкой полимерной матрицы через сетку жестких доменов [11] возможно перемещение, переориентация статистически распределенных жестких сегментов, в результате чего будут реализовываться две возможности, во-первых, сегрегация жестких сегментов в жесткие домены и, во-вторых, ассоциация жестких сегментов со старыми жесткими доменами, что находится в хорошем согласии с характером изменения кривых на рис. 5. Здесь же отметим, что именно совместным протеканием этих двух процессов можно объяснить существование жестких доменов в форме сфероидов, эллипсоидов большой и малой поверхности. Эти два процесса, как следует из рис. 5, протекают одновременно до деформации $\epsilon=300\%$, после чего основным процессом становится только присоединение жестких сегментов к жестким доменам, что, естественно, сопровождается ростом их поверхности, в результате чего должно происходить уменьшение числа жестких доменов в единице площади полимера.

Из рис. 4, в и 6, б видно, что некоторые жесткие домены, достигнув критической величины поверхности $P_k=12,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$ делятся, проходя через стадию «гантели», на две примерно равные части, что следует из сравнения величин P_k и суммы поверхностей сфероида и эллипсоида вращения, приведенных в таблице при $\epsilon=400\%$. Процесс деления жестких доменов, начавшийся при $\epsilon \sim 400\%$, практически полностью завершается при степени деформации 500%, и на рис. 4, г основной формой жестких доменов являются сфероиды с диаметром, близким к исходным.

На рис. 6 приведены в качестве сравнения фрагменты морфологии образцов ПУУ-1 и ПУУ-2, предварительно деформированных до $\epsilon=400\%$.

Как видно из рис. 6, а, отсутствие четкой границы между матрицей полимера и находящимися в ней глобулами позволяет предположить, что в отличие от глобул полимера ПУУ-2, глобулы полимера ПУУ-1 не отличаются (существенно) по плотности от полимерной матрицы, где видны глобулы, практически не деформированные при $\epsilon=400\%$. Последнее можно объяснить тем, что, деформируясь совместно с матрицей под действием растягивающего усилия, глобулы после прекращения роста деформации, не имея жесткого каркаса в виде сетки физических связей, релаксируют совместно с матрицей и практически полностью восстанавливают исходную форму поверхности.

Глобулы же в случае полимера ПУУ-2 состоят из жестких сегментов, переориентация которых под действием силового поля сопровождается образованием нового набора сильных физических связей, возникающих в же-

стком домене при его деформации, а реализация этого набора препятствует релаксации жесткого домена, что и обуславливает изменение и фиксирование новой формы жесткого домена. Структура же самого жесткого домена, как видно из рис. 4, в, является ламелярной со средним расстоянием между центрами ламелей 50–70 Å и подтверждает структуру жестких доменов, ранее установленную в работе [12]. По данным этих авторов расстояние между центрами ламелей равно 100–200 Å. Наблюдаемое различие в размерах ламелей, по-видимому, следует относить к различиям в длине и микроструктуре блоков и их весовой доле в сегментированном полимере. Здесь же только отметим, что наблюдаемое расстояние между центрами ламелей очень близко к расчетной длине жесткого блока.

В заключение отметим, что ламелярная структура жесткого домена обнаруживается сразу же после разрушения (разрыхления) переходного слоя, толщина которого по нашим расчетам из картин морфологии составляет 30 ± 8 Å и находится в хорошем согласии как с нашими данными из малоугловой дифракции рентгеновых лучей на образцах ПУУ-2, так и литературными данными [7]. Как видно из рис. 5, жесткие домены состоят из набора ламелей, продольные размеры которых уменьшаются вдоль оси ординат. Выступающие грани ламелей, как и сам домен, имеют дискретное строение и состоят из элементов со сфероидальными торцами, диаметр которых колеблется от 30 до 50 Å.

Представляет также интерес тот факт, что как расстояние между центрами ламелей, так и диаметры элементов структуры ламелей практически не изменяются во всем интервале изученных деформаций.

Таким образом, проведенное исследование структуры и деформационного поведения образцов ПУУ на основе алкилгидразинов и бис-семикарбазидов различного строения, выступавших в качестве удлинителя цепи жесткого блока сегментированных полимеров, показало, что введение полярного заместителя в удлинитель цепи жесткого блока приводит к микрорасслоению на фазы различной плотности. Изменяя степень полярности и весовую долю жесткого блока, можно достигать различной глубины сегрегации на блоки различной природы и жесткости.

Сами же жесткие домены могут быть глобулярной формы и отделены от матрицы полимера переходным слоем, размеры которого колеблются от 20 до 40 Å. Деформация полимера приводит к тому, что инициируется как процесс доменообразования, так и дополнительная ассоциация жестких блоков жесткими доменами, в результате чего поверхность домена увеличивается, а сам он деформируется вдоль оси силового поля. Достигнув критического значения поверхности, жесткий домен делится, проходя стадию гантели, на две примерно равные части.

Структура жесткого домена ламелярна с расстоянием между центрами ламелей 50–70 Å, сами же ламели имеют дискретное строение.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
14 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Koutsky, N. Hein, S. Cooper, J. Polymer Sci., B8, 353, 1970.
2. G. Wilkes, S. Samuels, K. Crystal, J. Macromolec. Sci., B10, 203, 1974.
3. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Г. А. Васильевская, Высокомолек. соед., A17, 1596, 1975.
4. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Докл. АН УССР, 1974, серия Б, № 8, 714.
5. Е. В. Лебедев, Диссертация, 1974.
6. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед., B13, 352, 1971.
7. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 39.
8. V. Privalko, Yu. Lipatov, Makromolek. Chem., 175/2, 641, 1974.
9. R. Bonart, E. Müller, J. Macromolec. Sci., B10, 345, 1974.
10. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, С. С. Крафчик, Докл. АН УССР, 1972, серия Б, № 34, 240.
11. J. Ferguson, D. J. Haurston, R. Meredith, D. Patsavoudis, Europ. Polymer J., 8, 369, 1972.
12. R. Bonart, L. Morbitzer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 241, 909, 1970.