

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Т о м (А) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541.64:537.226

О ВЛИЯНИИ ДЛИНЫ БЛОКОВ В УРЕТАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ

*Липатов С. Ю., Грищенко Т. М., Фабуляк Ф. Г.,
Анохин В. В.*

Исследование образцов сополиуретана на основе этиленгликоля, гексаэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата постоянного химического состава, но разной степени блочности показало, что с возрастанием длины блока молекулярная подвижность увеличивается до определенного предела, соответствующего количеству звеньев в блоках гибкой и жесткой составляющих 16 и 36 соответственно. Однако при дальнейшем увеличении числа звеньев, связанных в блоках, молекулярная подвижность вновь уменьшается, что может быть связано с увеличением степени упорядоченности в аморфных областях с ростом длин блоков. Это также подтверждается данными по энергиям активации процесса дипольно-сегментальной релаксации.

Исследованию свойств полиуретанов блочного строения посвящено много работ. Как известно, отличительной особенностью этих полимеров, как и других блок-сополимеров, является способность к микросегрегации достаточно длинных блоков одной химической природы. Образование ассоциатов или доменов, состоящих из жестких или гибких блоков, определяет специфические свойства блок-сополимеров и, в частности, полиуретанов блочного строения [1]. Однако несмотря на обнаружение явлений микросегрегации до сих пор не установлена критическая длина последовательности звеньев одного рода (блока), начиная с которой происходит переход от поведения, типичного для статистического сополимера, к поведению, характерному для блок-сополимеров. Следует отметить, что проведение таких исследований для обычных методов синтеза полиуретанов осложнено тем, что изменение длины блока неизбежно ведет к изменению химической природы и состава полимерной цепи в целом. Избежать этого можно, синтезируя уретановые сополимеры на основе, например, одного дизоцианата и двух гликолей таким образом, чтобы, сохранив постоянство мольного соотношения гликолей, направленно изменять длины последовательностей звеньев двух родов в цепи полимера.

Цель данной работы — установление влияния длины последовательностей звеньев одинаковой химической природы в сополиуретане на такую важную характеристику полимера, как молекулярная подвижность. Можно было полагать, что ассоциация последовательностей звеньев одного рода, которая реально может привести к микросегрегации, только начиная с их определенной длины, должна отразиться на их релаксационном поведении.

Синтез бинарных уретановых сополимеров с постоянным соотношением компонентов и с переменной длиной последовательностей звеньев каждого рода осуществляли по методам, развитым ранее [2]. В качестве исходных компонентов для синтеза были взяты этиленгликоль (ЭГ), гексаэтиленгликоль (ГЭГ) и гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). Использование ЭГ и ГЭГ позволило строить полиуретановую цепь из звеньев различной гибкости вследствие наличия в ГЭГ простых эфирных

Характеристика образцов сополимеров

Образец, №	Соотношение компонентов ГЭГ:ГМДИ на первой стадии синтеза	Теоретически рассчитанное число звеньев в блоках на основе		$[\eta]$, д.л./г (в растворе ДМФ)
		ГЭГ	ЭГ	
1	1:3,33	1,43	3,33	0,55
2	1:2,12	1,89	4,66	0,65
3	1:1,34	4,0	9,2	0,65
4	1:1,168	6,9	16,33	0,56
5	1:1,0677	15,77	36,0	0,42
6	1:1,03	34,3	83,1	0,51

атомов кислорода. Следовательно, как отдельные звенья ЭГ+ГМДИ, так и их последовательности должны быть менее гибкими, чем звенья ГЭГ+ГМДИ и их последовательности.

В соответствии с работой [2] синтез осуществляли в две стадии. Общее мольное соотношение компонентов в всех синтезированных образцах было постоянным и составляло 0,3:0,7:1,0 (ГЭГ:ЭГ:ГМДИ). Длину каждой из компонент сополимера регулировали путем изменения соотношения компонентов на первой стадии синтеза (таблица). При этом длины жестких и гибких последовательностей звеньев, содержащих ЭГ и ГЭГ соответственно, увеличивались одновременно. Количество звеньев в последовательностях, содержащих каждую из гликолевых компонент, приведенное в таблице, рассчитывали по [2].

Следует отметить, что одновременное увеличение в результате самого принципа синтеза длии гибких и жестких последовательностей звеньев должно было бы способствовать большей сегрегации каждой из них в отдельности и могло позволить более четко выявлять влияние их длины на свойства сополиуретанов. С другой стороны, это несколько осложняет интерпретацию экспериментальных результатов, так как не дает возможности судить о роли длины каждой из последовательностей в отдельности. Однако нами было отдано предпочтение именно такому методу синтеза, так как он позволяет изменять длину последовательностей звеньев при постоянном химическом составе сополимера. Характеристические вязкости синтезированных сополиуретанов существенно не отличались друг от друга. Проведенная для всех сополимеров предварительная оценка температур переходов методом ДТА показала, что для всех образцов существует интервал расщепления, лежащий в области температур $-20 - -5^\circ$, а выше 115° наблюдаются эндотермические пики, соответствующие плавлению вещества. Эти данные показывают, что исследуемые сополимеры являются частично кристаллическими телами, аналогично другим линейным полиуретанам и сополимерам на основе ГМДИ, ЭГ и ГЭГ.

Исследования диэлектрической релаксации проводили путем построения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, диэлектрической проницаемости, круговых диаграмм Коле – Коле и расчетов параметра распределения времен релаксации $\alpha_{\kappa,d}$. Из температурных зависимостей частот, соответствующих максимуму потерь, были определены температурные коэффициенты средних времен релаксации [3] или кажущиеся энергии активации. Методика определения тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и др. была подобна описанной ранее [4, 5]. Образцы исследовали в виде пленок толщиной 0,25–0,3 мм. Пленки получали в пресс-форме при 170° и давлении 160 ат в течение 10 мин. Затем их извлекали из пресс-формы и охлаждали до комнатной температуры. Исследования проводили в области температур $-150 - +70^\circ$.

Отсутствие ионогенных групп в полимерах и их чистота обеспечивали отсутствие заметной проводимости, и к тому же максимумы $\tan \delta$ проявляются в области температур столь низких ($-5 - +15^\circ$), что невозможно ожидать появления проводимости из-за деструкции. Кроме того, идентичность условий синтеза, природы и качества исходных веществ и постоянство их соотношения позволяют считать, что если бы и возник вклад со стороны ионной проводимости, то он оказался бы совершенно одинаковым для всех исследуемых полимеров.

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Почти для всех образцов является типичным почти полное отсутствие дипольно-групповых потерь, лишь для некоторых из них (кривые 1, 2, 4, 6) наблюдаются один или два слабо выраженных максимума. В области температур $-5 - +15^\circ$ проявляется четко выраженный максимум $\tan \delta$, положение и высота которого зависят от длины последовательностей одинаковых звеньев в сополимере. На рис. 2,а пред-

ставлена зависимость температуры максимума $\text{tg } \delta$ от длины последовательностей звеньев одного рода. Как видно, эта зависимость характеризуется достаточно резким падением при увеличении числа звеньев в последовательностях обоих типов с последующим выходом в область малой зависимости. Можно полагать, что именно в этой области, т. е. начиная с числа звеньев ЭГ + ГМДИ, равного 35 (соответственно 15 звеньев ГЭГ + ГМДИ), проявление подвижности при понижении температуры

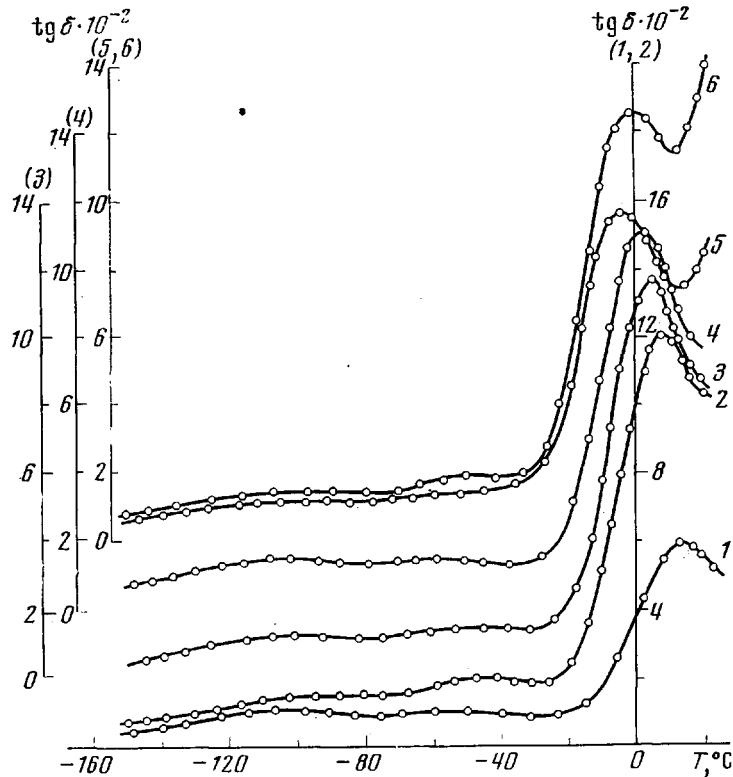


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в таблице

должно было бы практически перестать зависеть от длин последовательностей. Как видно из рис. 2, а, значение температуры максимума $\text{tg } \delta$ уменьшается с увеличением длины последовательностей (что свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности), но до определенного предела. Эта зависимость носит нелинейный характер и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$y = -k \lg X, \quad (1)$$

где y — значение температуры максимума $\text{tg } \delta$, соответствующего релаксации сегментов полимерной цепи; переменная X , характеризующая степень блочности, содержит в единице блок, состоящий из 8 звеньев ГЭГ+ГМДИ или 20 звеньев ЭГ+ГМДИ.

Значение k было рассчитано из экспериментальных данных для исследуемого ряда сополимеров и оказалось равным 15,3. Его значение может изменяться в зависимости от состава и природы полимера.

Из работ [6—8] известно, что в линейных сополиуретанах постоянных средних элементарного и группового составов, но образованных из различных гликолов, взятых в разных соотношениях, свойства во многом оп-

ределяются характером распределения водородных связей в системе. Основываясь на этих работах, можно полагать, что начальное уменьшение температуры максимума $\text{tg } \delta$ может быть связано с переходом от статистического распределения звеньев, обеспечивающего большее усреднение межмолекулярных взаимодействий в системе, к распределению, при котором в массе полимера эти взаимодействия перераспределяются таким образом, что возникают области с отличными друг от друга плотностями энергии когезии. Этот процесс, судя по данным рис. 2, а, продолжается до

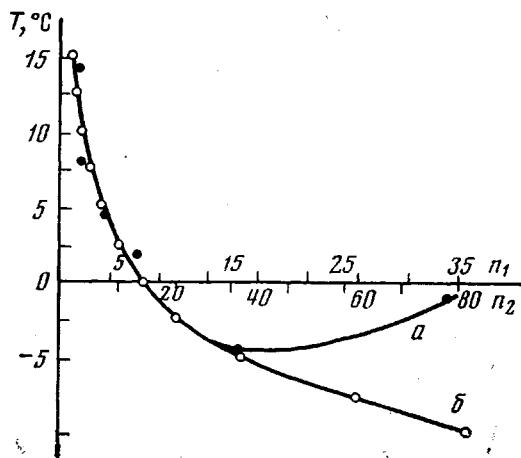


Рис. 2. а – Зависимость температуры максимума $\text{tg } \delta$ от длины последовательностей звеньев одного рода: n_1 – содержащих ГЭГ, n_2 – ЭГ; б – теоретическая кривая, описываемая эмпирическим уравнением (1) и дающая представление о зависимости изменения молекулярной подвижности в отсутствие эффекта повышения степени упорядочения с ростом длины блока

достижения некоторой критической длины последовательностей (критического числа звеньев, связанных в блоках). Можно допустить, что эта область соответствует началу сегрегации блоков, в результате чего температура максимума $\text{tg } \delta$ становится мало зависящей от длины последовательности. Наблюдаемая тенденция к повышению этой температуры может быть связана с повышением степени упорядоченности с дальнейшим ростом длины блоков. Экстраполяция логарифмической зависимости, а также расчетные точки по уравнению (1) дают нам представление о зависимости изменения молекулярной подвижности в отсутствие эффекта повышения степени упорядоченности с ростом длины блока (рис. 2, б). Очевидно также, что статистический сополимер дает большую возможность образования водородных связей между различными компонентами сополимера, чем блочный.

Высказанные положения подтверждаются также и данными по энергиям активации E_a процесса дипольно-сегментальной релаксации. Из приведенных ниже данных следует, что переход к большей длине последовательностей звеньев сопровождается резким (более чем вдвое) снижением кажущейся энергии активации. Дальнейшее увеличение длины блока и происходящая при этом сегрегация, сопровождающаяся упорядочением, должна приводить вновь к возрастанию энергии активации.

Образец, №	1	2	3
E_a , ккал/моль	46,0	20,9	40,6

Для более детального изучения особенностей релаксационного поведения сополимеров нами были построены круговые диаграммы обобщенной диэлектрической проницаемости (рис. 3). Асимметричность круговых диаграмм и разделение их связано с протеканием при данной температуре, по крайней мере, двух релаксационных процессов с наложением их друг на друга. Из диаграмм были рассчитаны обычным способом [9, 10] параметры распределения времен релаксации $\alpha_{\text{к.д.}}$. Температурная зависимость этих параметров для ряда образцов приведена на рис. 4. Как видно из рис. 4, б, в, зависимости эти в целом близки друг другу и указыва-

ют на то, что с ростом температуры спектры времен релаксации сужаются. Это свидетельствует о выравнивании по величине релаксационных единиц с ростом температуры. Особый случай представляет рис. 4, а, где аномальные изменения $\alpha_{\text{к.д.}}$ с температурой наблюдаются здесь впервые. Это может быть связано с большим набором типов водородных связей по

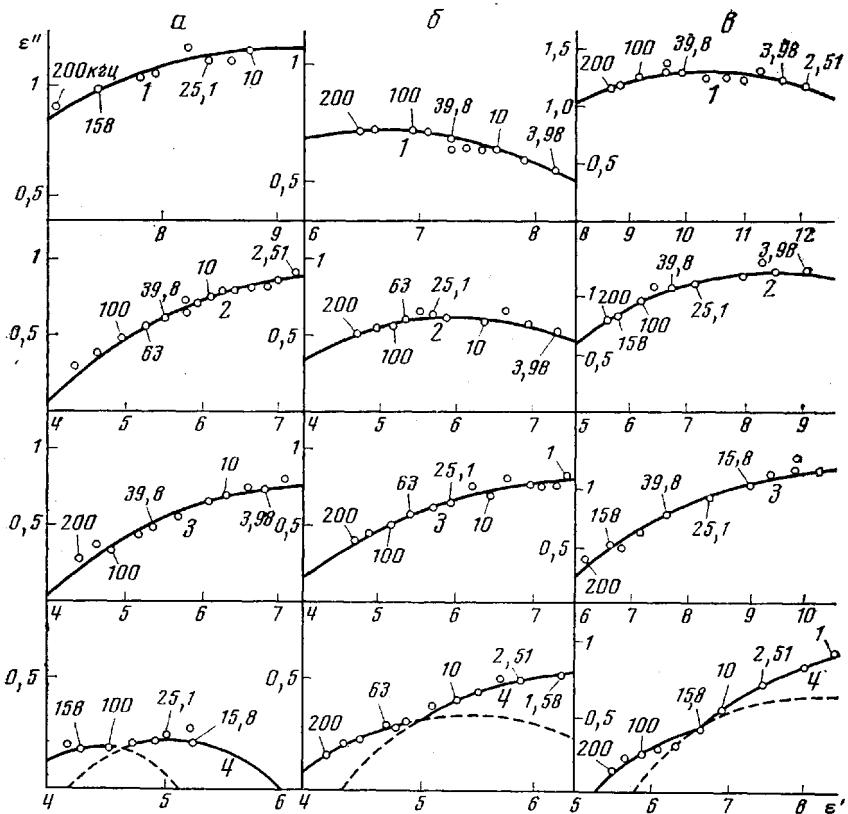


Рис. 3. Круговые диаграммы обобщенной диэлектрической проницаемости (Коле - Коле) для образцов (таблица) 1 (а), 5 (б) и 6 (в), снятые:
а — при 20 (1), 10 (2), 0 (3) и 10,5° (4); б — при 20 (1), 10 (2), 1 (3) и 9 (4); в — при
19 (1), 9 (2), 21,5 (3) и 12,5° (4)

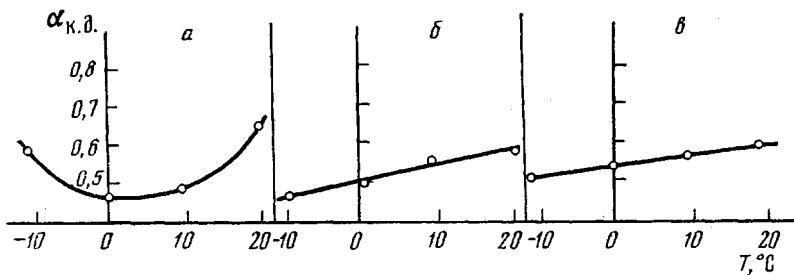


Рис. 4. Температурная зависимость параметров распределения времен релаксации для образцов 1 (а), 5 (б) и 6 (в)

сравнению с блочными полимерами, что приводит к нелинейному изменению ширины спектра релаксаторов. Расчет $\alpha_{\text{к.д.}}$ проводили по описанной в литературе методике из круговых диаграмм, построенных в одинаковых масштабах (рис. 3).

Рассмотренные выше изменения молекулярной подвижности с изменением длин последовательностей звеньев в цепях при постоянном моль-

ном соотношении компонентов наблюдаются, как это следует из сопоставления с данными ДТА, в пределах частично-кристаллического состояния, в области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию. Известно, что стеклование в частично-кристаллических полимерах связано с аморфными областями. Следовательно, найденные нами зависимости характеризуют прежде всего молекулярную подвижность в аморфных областях, как функцию от длины блоков. В связи с этим можно сделать предположение, что механизм кристаллизации в этих системах будет существенно зависеть от длины блоков, в результате различий в их подвижности.

Предположение о зависимости механизма кристаллизации от длины блока доказывается данными ДТА, из которых явствует, что при малых длинах блоков рекристаллизация одной кристаллической модификации в другую происходит без предварительного плавления, а при больших длинах блоков кристаллизации высокотемпературной модификации предшествует плавление низкотемпературной.

Можно также предположить, что сегрегация блоков различной химической природы будет зависеть от гибкости соседнего блока и свойств переходной зоны [11] даже для сегрегации блока одной и той же природы. Это означает, что переход к чередованию со звеньями иной природы может вызвать изменение критической длины блока, при которой происходит переход от свойств статистического к свойствам блок-сополимера.

Киевский технологический институт
легкой промышленности
Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Г. А. Васильевская, Высокомолек. соед., A17, 1596, 1975.
2. Т. М. Gritsenko, J. Macromolec. Sci., A9, 357, 1975.
3. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Укр. физ. ж., 12, 888, 1967.
4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A10, 1605, 1968.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A11, 724, 1969.
6. Т. М. Гриценко, И. А. Попов, Докл. АН СССР, 202, 188, 1970.
7. Т. М. Гриценко, И. А. Попов, А. Л. Кравченко, В. И. Виленский, В. И. Павлов, Р. Л. Шаповал, Ю. В. Пасечник, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1972, вып. 10, стр. 80.
8. Ф. Г. Фабуляк, И. А. Попов, О. М. Куценко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 13, стр. 72.
9. K. S. Cole, K. H. Cole, J. Chem. Phys., 2, 341, 1941.
10. K. S. Cole, K. H. Cole, J. Chem. Phys., 20, 1383, 1952.
11. Yu. S. Lipatov, L. A. Kosenko, Colloid. Polymer Sci., 252, 456, 1974.