

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 3

1978

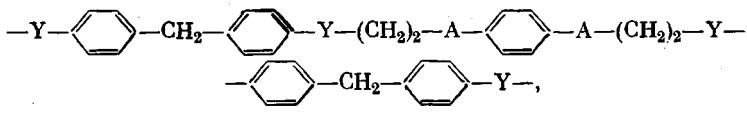
УДК 541:64:539.2:535:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГМЕНТИРОВАННОГО
ПОЛИЭФИРАМИДОУРЕТАНА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Ватулов В. Н., Лаптий С. В., Кузьмина В. А.,
Керча Ю. Ю.

Методом ИК-спектроскопии исследовано ориентационное поведение различных участков полимерной цепи в образцах сегментированного полиэфирамидоуретана, содержащих сферолитные образования. Учитывая характер различий в ориентационном поведении уретановых и амидных групп, входящих в состав одного и того же участка жесткого домена, высказано предположение о неоднородности домена по поперечному сечению. Исследованы спектроскопические проявления разрушения жестких доменов при больших удлинениях образца. Найдены обратимые изменения в спектре, которые можно связать с разрушением доменов путем дробления. Сферолиты сохраняют целостность вплоть до разрушения образца, и на оптическом уровне размеров деформация в пределах сферолита близка к однородной. Обнаруженные эффекты рассматриваются в рамках модели, в которой рост жестких доменов происходит вдоль лучей сферолита, жесткие сегменты ориентированы перпендикулярно длине домена, а гибкие – вытесняются в межлучевые (междоменные) области.

Особенности так называемой доменной структуры сегментированных полиуретанов, как и других классов блок-сополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов, привлекают сейчас внимание многих исследователей. Изучая дихроизм различных полос в ИК-спектре, связанных с функциональными группами, входящими в жесткие и гибкие сегменты, можно получать сведения об ориентационном поведении этих сегментов при различных (механических, тепловых) воздействиях на образец. Полученные данные в свою очередь могут быть использованы для изучения деталей морфологии сегментированного сополимера. Метод ИК-дихроизма использовали для изучения сегментированных полиуретанов в ряде работ, опубликованных в последние годы [1–5]. Данная работа посвящена исследованию описанного в [6] сегментированного полиэфирамидоуретана (ПЭАУ) на основе диэтилолтерефталамида, 4,4'-дифенилметандизоцианата и олигоокситетраметиленгликоля с молекулярной массой 1500, в котором амидные и уретановые группы, входящие в состав жесткого сегмента



где Y – уретановая группа $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$, A – амидная $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$, использованы в качестве своего рода «меток», позволяющих следить не только за поведением жесткого сегмента в целом, но и отдельных его участков. Для этой цели использовали полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной и уретано-

вой групп. Об ориентации гибких блоков $[-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-]_{22}$ судили по положениям валентных колебаний групп CH_2 .

Исходя из условий синтеза [6], можно думать, что исследуемый ПЭАУ частично сплит, и, следовательно, в образце могут присутствовать аллофанические и биуретовые группы, поглощение которых накладывается на поглощение уретановых и амидных групп. Однако такое наложение не может существенно исказить спектр: полимер растворим, и, следовательно, степень спивки (а значит, и содержание аллофанических и биуретовых групп) не может быть велика. Не может существенно повлиять на результаты измерений и присутствие групп CH_2 в жестких сегментах, так как относительное содержание их по сравнению с гибкими сегментами не-

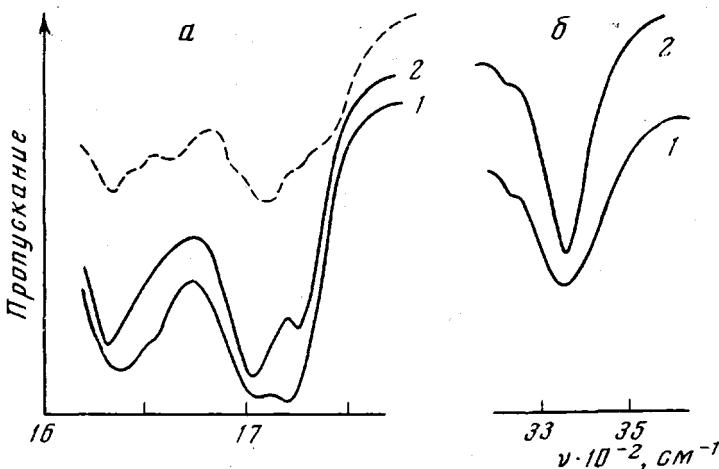


Рис. 1. ИК-спектры в области $\nu(\text{C}=\text{O})$ (а) и $\nu(\text{NH})$ (б) для первой (1) и второй (2) структур ПЭАУ; пунктирная кривая соединение



велико. Для характеристики ориентации сегментов использовали «фактор ориентации» [7] — функцию, которую для одноосно ориентированного образца можно записать в виде $f = \frac{2}{2-3 \sin^2 \alpha} \cdot \frac{D-1}{D+2} = \frac{D_0+2}{D_0-1} \cdot \frac{D-1}{D+2}$

где D — измеренное дихроичное отношение; $D_0 = 2 \operatorname{ctg}^2 \alpha$ — дихроичное отношение при полной ориентации; L — угол между вектором момента перехода и локальной осью цепи, который принимали равным 90° для групп CH и NH и 79° для групп $\text{C}=\text{O}$. Измерения проведены на ИК-спектрофотометре UR-10 с поляризаторами фирмы Карл Цейсс.

В исследованных образцах найдены две структуры [8, 9], различающиеся по спектрам (рис. 1), рентгеновским дифрактограммам (рис. 2), ориентационному поведению участков цепей, а также по данным оптикомикроскопических исследований. Обе структуры имеют доменный характер, о чем можно судить по различию в ориентационном поведении жестких и гибких сегментов, которые ведут себя так, как если бы они находились в различных микрообластях, по-разному реагирующих на нагрузку. В первой структуре, для которой всегда $f > 0$ (что соответствует ориентации сегментов в направлении растяжения), это различие проявляется в различии величины f , и в особенностях остаточной функции f для жестких и гибких сегментов [8]. Различия для второй структуры вид-

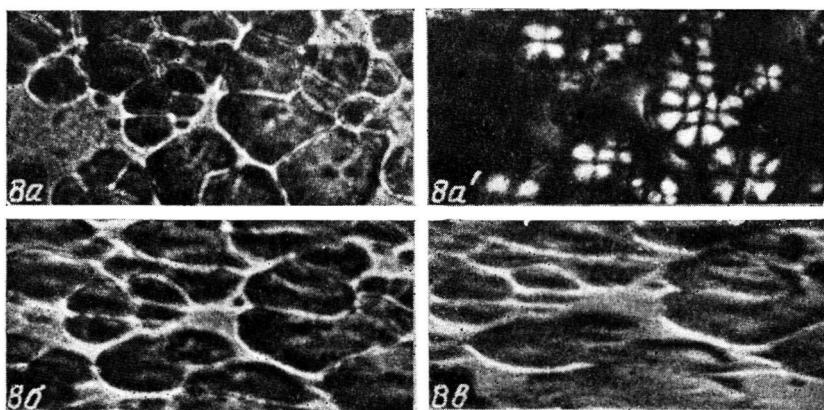


Рис. 8. Микрофотографии участка пленки ПЭАУ, содержащего значительную долю межсферолитных областей; *a*, *a'* — исходная пленка в скрещенных (*a'*) и параллельных (*a*) николях; *б* — удлинение 70%, параллельные николи; *в* — удлинение 125%, параллельные николи

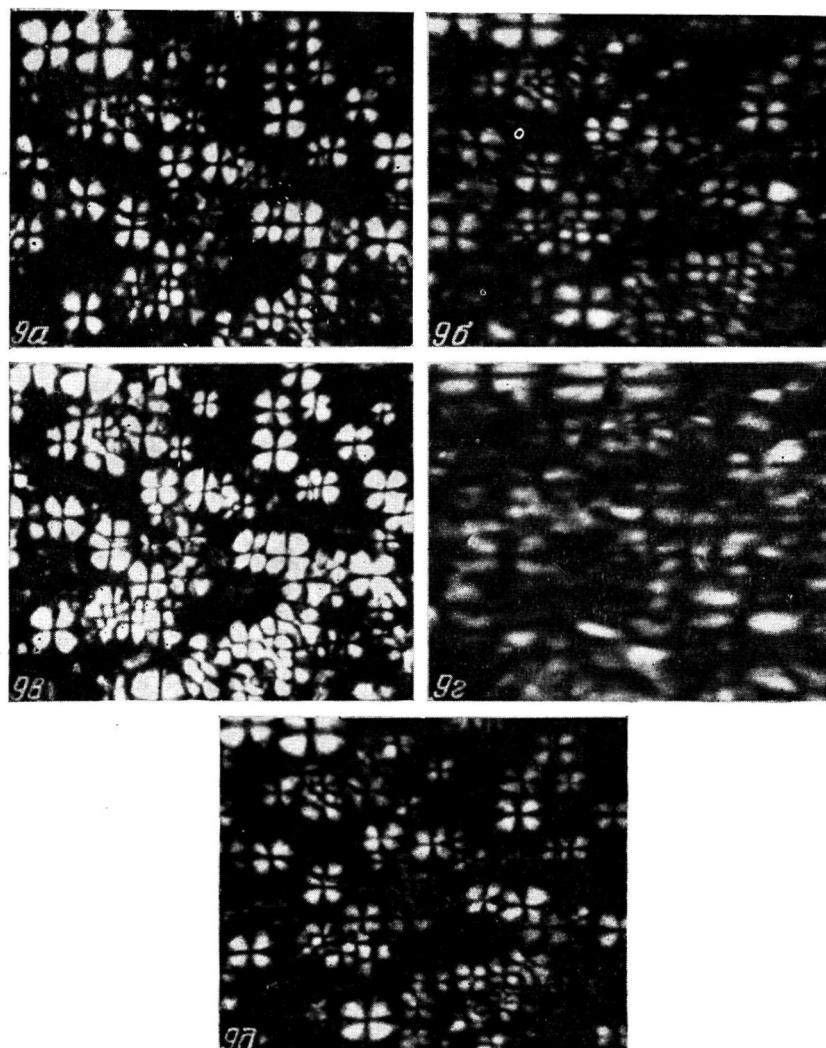


Рис. 9. Микрофотографии в скрещенных николях пленки ПЭАУ при малых степенях растяжения: исходная пленка (*a*); растянутая на 40 (*б*) и 130% (*в*); **освобожденная от растягивающего усилия после удлинения на 40 (*г*) и 130% (*д*)**

К статье Ватулёва В. Н. и др.

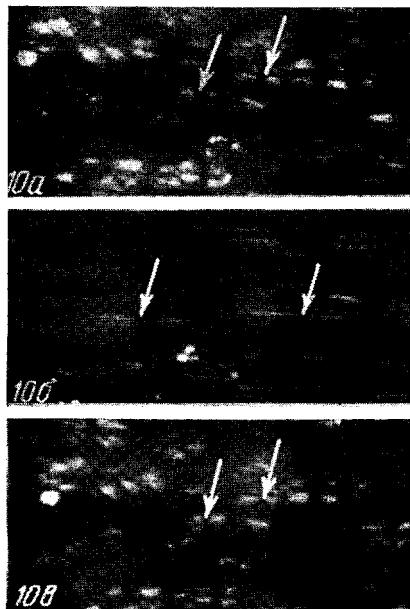
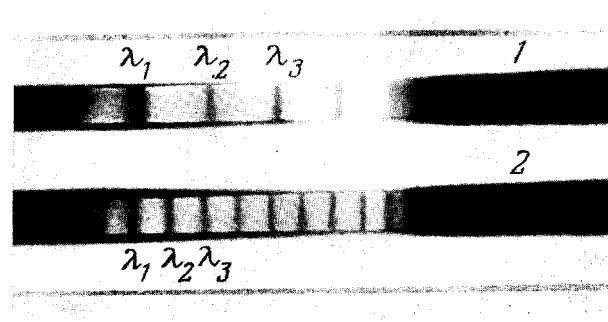


Рис. 10. Микрофотографии в скрещенных николях пленки ПЭАУ при растяжении на 100 (а), 500% (б) и после освобождения от растягивающего усилия (в). Стрелки указывают на центры двух сферолитов, за которыми велись наблюдение

К статье Корниухиной Т. А. и др., к стр. 708



Спектры цветов интерференции поляризованного света пленок ПЭТФ: 1 — образец толщиной d , 2 — образец толщиной $2d$.

ны из рис. 3, I и II. Отрицательный знак f для центральных участков жестких сегментов (кривые a) свидетельствует о перпендикулярной направлению растяжения ориентации. При малых предрастяжениях (до 75–100%) после разгрузки образцы второй структуры сохраняли небольшое (до 10–15%) остаточное удлинение; f амидных карбонилов уменьшается почти до нуля, оставаясь в области отрицательных значений. При повторных

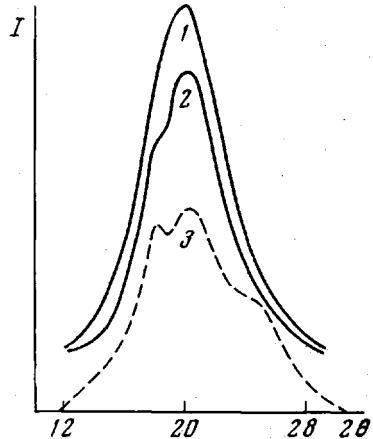


Рис. 2

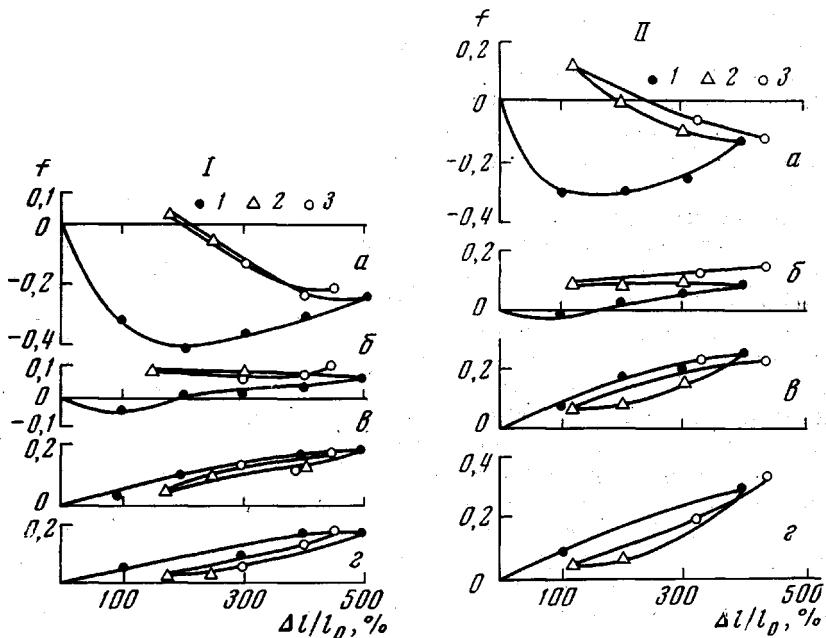


Рис. 3

растяжениях, которые для одного из образцов были повторены 10 раз, экспериментальные точки ложатся очень близко к первоначальной кривой, без сколько-нибудь заметного гистерезиса. При увеличении растяжения величина f проходит через экстремум, разгрузка же образца приводит к инверсии дихроизма: f переходит в область положительных значений, а при повторном растяжении – вновь в область отрицательных. Различие между соответствующими кривыми на рис. 3, I, II, которые относятся к двум образцам, по-видимому, следует отнести в основном за

счет различного содержания «примеси» первой структуры, которая всегда присутствовала в образце.

Из рис. 1 видно, что относительная интенсивность полосы неассоциированных уретановых карбонилов (1730 см^{-1}) по сравнению с полосой самоассоциированных (1705 см^{-1}) значительно выше, чем амидных (1660 и 1633 см^{-1} соответственно) [8]. Это можно связать с тем, что значительная часть «уретановых» концов жестких сегментов выступает из жесткого домена и находится в окружении гибких сегментов, участвую таким образом в образовании переходного слоя между жестким доменом и гибкосегментной матрицей. Исходя из такого представления, легко понять сходство характера изменения f для неассоциированных уретановых карбонилов (кривые σ) и для групп СН (кривые τ): выступающие участки жестких сегментов при удлинении образца увлекаются вслед за гибкими сегментами.

Ассоциированные уретановые карбонилы относятся к «уретановым» участкам цепи, входящим в жесткий домен, причем в ту же часть домена, в которую входят соседние по цепи амидные группы. Однако ориентационное поведение ассоциированных уретановых групп (кривые δ) существенно отличается от амидных (кривые α) для каждого образца. Из сравнения кривых для различных образцов можно также сделать вывод, что в ориентационном поведении ассоциированных карбонилов уретановых и амидных групп в общем случае нет параллелизма. Так, например, в одних образцах, подвергнутых большому растяжению (до 400, 500% и больше), после освобождения образца из зажима соответствующие обеим этим группам полосы сохраняют значительный остаточный дихроизм, как, например, на рис. 3, II. В других случаях, как, например, на рис. 3, I, остаточная функция f амидных карбонилов, в отличие от уретановых, оказывается близкой к нулю.

Отрицательный знак функции f наблюдался ранее другими авторами [1–4] для некоторых полиуретанов с кристаллическими или паракристаллическими жесткими доменами. Ориентационное же поведение, наблюдавшееся нами для первой структуры, обычно характерно для некристаллических образцов, как следует из тех же работ.

Вторая структура исследованного нами ПЭАУ имеет более высокую степень упорядоченности жестких доменов по сравнению с первой. Об этом свидетельствует сужение некоторых полос в спектре при переходе ко второй структуре, появление сферолитов и наличие дополнительных максимумов на рентгеновской дифрактограмме второй структуры (рис. 2). Видно, что положение этих максимумов соответствует расположению максимумов на дифрактограмме соединения, моделирующего жесткий сегмент. Распределение интенсивностей в спектре этого образца (рис. 1, пунктирная кривая) напоминает вторую структуру ПЭАУ.

Приведенная дифрактограмма, очевидно, свидетельствует о том, что жесткие сегменты исследованного ПЭАУ способны кристаллизоваться, хотя степень кристалличности и невелика. Дифрактограмма второй структуры ПЭАУ скорее соответствует преимущественно паракристаллической упорядоченности жестких доменов. Наложение рассеяния от аморфной гибкосегментной фазы, преобладающей в полимерных образцах, затрудняет сравнение дифрактограмм, однако следует думать, что кристалличность ПЭАУ, во всяком случае, не выше, чем у модельного соединения.

Ранее при исследовании ИК-спектров ПВХ и некоторых других полукристаллических гомополимеров была обнаружена инверсия дихроизма полос, относящихся к кристаллическим областям образца [10–12]: при малых степенях удлинения дихроизм соответствовал ориентации сегментов полимерной цепи, перпендикулярной направлению растяжения, при больших — параллельной. Это явление было объяснено [11] тем, что при операции растяжения плоскости кристаллитов вначале ориентируются как целое параллельно направлению вытяжки. С увеличением степени

растяжения исходные кристаллиты разрушаются и полимерные цепи распрямляются, что приводит к переориентации сегментов, входящих в кристаллические участки. Аналогичное объяснение нашла и перпендикулярная направлению растяжения ориентация жестких сегментов в сегментированных полиуретанах [1–4]: жесткие домены как целое ориентируются своей длиной вдоль направления растяжения образца, в самих же доменах жесткие сегменты направлены перпендикулярно длине домена.

Такую модель можно использовать для объяснения ориентационного поведения амидных групп исследованного нами ПЭАУ. Учитывая отмеченное выше отсутствие параллелизма в ориентационном поведении ассоциированных карбонилов в уретановых и амидных участках жесткого сегмента, различие f для уретановых и амидных карбонилов можно связать с неоднородностью жесткого домена в направлении, перпендикулярном его длине. Наибольшую упорядоченность, по-видимому, имеют центральные области доменов, содержащие основную часть амидных участков сегментов. Уретановые участки сегмента, находящегося в менее упорядоченной области домена, при растяжении образца от части испытывают ориентирующее влияние центральных («амидных») участков, стремящихся ориентировать их перпендикулярно направлению вытяжки, от части же — влияние гибких сегментов, ориентирующихся вдоль направления вытяжки. В спектре же мы наблюдаем суммарный эффект (ниже будут приведены данные, подтверждающие предположение о наличии при малых степенях растяжения ассоциированных уретановых карбонилов с различной ориентацией). Скорее всего, ориентирующее влияние амидных участков испытывают в основном уретановые группы, расположенные ближе к центру жесткого сегмента.

Уменьшение абсолютной величины f при больших удлинениях такое, как на кривых a , обычно связывают с разрушением жестких доменов, о котором, в частности, свидетельствует и необратимое изменение дихроичного отношения. Эти представления согласуются также с результатами исследования циклических деформаций, которые иллюстрируются рисунками 3, I и II. Действительно, при больших удлинениях функция f ведет себя так, как если бы в образце лишь часть жестких доменов оставалась неразрушенной. Неразрушенные домены дают отрицательную компоненту в суммарную функцию f , причем после снятия растягивающего усилия эта отрицательная компонента уменьшается почти до нуля. Та же часть доменов, которая подверглась разрушению, дает вклад в положительную компоненту. Последняя в растянутом образце имеет меньшую абсолютную величину, чем отрицательная компонента, однако в разгруженном образце после большого предрастяжения положительная компонента преобладает. Отсюда следует, что в отличие от неразрушенных доменов домены, подвергшиеся разрушению, так же, как и домены первой структуры, дают значительную остаточную ориентацию.

Учитывая это, можно было предположить, что после разрушения доменов второй структуры образуются менее упорядоченные домены первой структуры с характерным для них ориентационным поведением. В таком случае следовало бы ожидать смещения максимумов полос поглощения амидного и уретанового карбонилов от 1633 и 1705 cm^{-1} до 1640 и 1710 cm^{-1} соответственно. В действительности же, хотя такое смещение и наблюдается в растянутом образце, но оно в значительной степени обратимо. Об этом можно судить по изменению формы суммарной полосы поглощения амидных групп, показанному на рис. 4. На этом рисунке по оси ординат отложена полная оптическая плотность, рассчитанная по

формуле $A = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3}$, где $A = \ln \frac{I_0}{I}$. Видно, что при большом растяжении

образца полоса деформирована так, что ее положение и форма напоминают полосу, характерную для образцов с преобладанием первой структуры

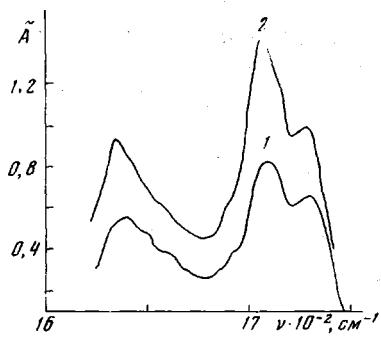


Рис. 4

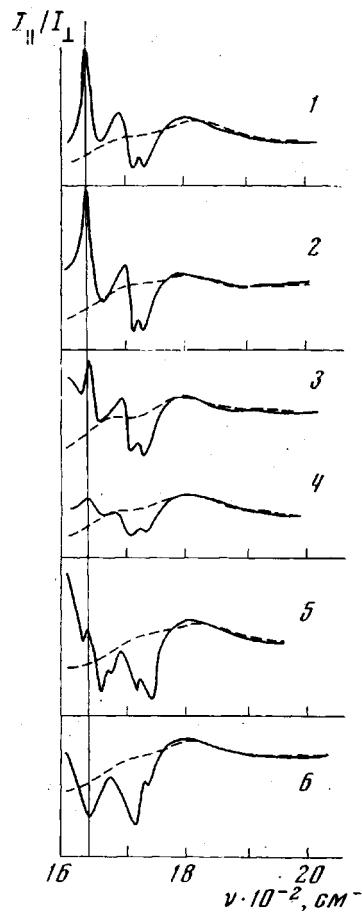


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры образцов ПЭАУ со второй структурой (полная оптическая плотность) в растянутом состоянии (500% удлинения) (1) и после снятия растягивающего усилия (2)

Рис. 5. Отношение интенсивностей двух пучков, поляризованных параллельно и перпендикулярно направлению растяжения образца, в области $\nu(\text{C=O})$ ПЭАУ; образец растянут на 100 (1, 1') и 700% (2, 2'); 1, 2 — I_{\parallel}/I_{\perp} ; 1', 2' — I_{\perp}/I_{\parallel}

Рис. 6. Отношение интенсивностей двух пучков, поляризованных параллельно и перпендикулярно направлению растяжения образца в области $\nu(\text{C=O})$ ПЭАУ; удлинение: 50 (1), 150 (2) и 250% (3); образец освобожден от растягивающего усилия, после растяжения на 250% (4); удлинение 700% (5); образец освобожден от растягивающего усилия после растяжения на 700% (6)

(сравнить с рис. 1). В спектре же разгруженного образца положение и форма полосы характерны для образца с преобладанием второй структуры. Аналогичные изменения наблюдаются и для полосы уретановых карбонилов.

Кривые, приведенные на рис. 3, I и II, построены из измерений суммарной полосы, состоящей из перекрывающихся полос с различной поляризацией. Разделить эти компоненты можно путем записи дифференциальных спектров.

Для записи дифференциальных спектров (рис. 5, 6) образец помещали внутрь прибора у апертурной диафрагмы, где оба световых пучка сходятся, а в кюветном отделении были помещены два поляризатора со взаимно перпендикулярными направлениями поляризации. При таком расположении образец находился между поляризатором и монохроматором, который, как известно, также частично поляризует излучение. Кроме того,

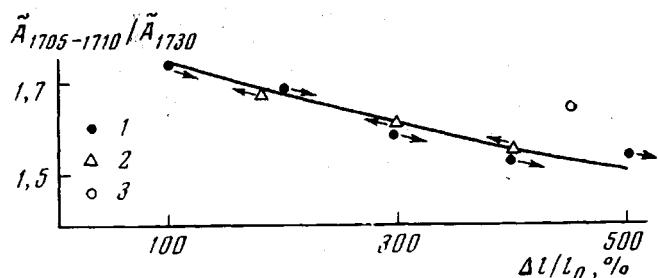


Рис. 7. Зависимость отношения полной интенсивности полосы $1705-1710 \text{ см}^{-1}$ к полной интенсивности полосы 1730 см^{-1} от степени удлинения образца ПЭАУ: 1 — первое растяжение, 2 — уменьшение растягивающего усилия, 3 — повторное растяжение

отсутствовала возможность ориентировать образец под углом 45° к направлению щели, что также является источником искажений, затрудняющих количественную обработку полученных спектров. Однако качественные выводы из рис. 5 и 6 можно сделать.

На этих рисунках базисные линии, проведенные пунктиром, получены при записи без образца, с одними поляризаторами.

Из рис. 5 видно, что при растяжении образца на 100% в области поглощения амидных карбонилов присутствует лишь одна полоса с максимумом у 1633 см^{-1} , соответствующая отрицательной (перпендикулярной направлению вытяжки) ориентации амидного сегмента. При растяжении же на 700%, как и следовало ожидать, наряду с отрицательной хорошо видна также положительная компонента, причем максимум этой полосы расположен в той области, где должна находиться полоса первой структуры. На этом рисунке каждая кривая записана дважды (с одновременным поворотом обоих поляризаторов на 90°).

Как видно из рис. 6, при растяжении на 150 и 250% в спектре все еще видна практически только отрицательная компонента, причем отрицательный знак и положение максимума этой полосы сохраняются после освобождения образца от нагрузки и релаксации. При освобождении же от нагрузки образца, растянутого на 700%, в спектре остается лишь положительная компонента, однако положение ее максимума скорее соответствует второй, чем первой структуре.

Таким образом, разрушение доменов второй структуры нельзя свести к их перестройке с образованием менее совершенных доменов первой структуры.

Не происходит и полного распада домена с «растворением» жестких сегментов в гибкосегментной матрице. Правда, как можно видеть, например, из рис. 7, относительная интенсивность неассоциированных уретановых карбонилов несколько возрастает при удлинении образца, что свидетельствует о частичном разрушении водородных связей с участием карбонильных групп. Однако, как видно из того же рисунка, и это изменение в значительной степени обратимо.

Учитывая сказанное, разрушение жесткого домена второй структуры, можно, по-видимому, представить как дробление на части. Вполне возможно, что внутренняя структура при этом в основном сохраняется.

Наличие при малых степенях удлинения в области 1700 см^{-1} двух компонент с различной поляризацией, которое следует из рис. 5 и 6, может служить подтверждением приведенного выше объяснения малой величины измеренного фактора ориентации в начальных участках кривых на рис. 3, I, б и II, б.

Представляет интерес поведение наблюдающихся в образцах со второй структурой сферолитов при деформациях, в частности при больших

деформациях, сопровождаемых разрушением жестких доменов, так как именно они, очевидно, должны составлять каркас сферолита.

На рис. 8 приведены фотографии участка пленки под поляризационным микроскопом в скрещенных и параллельных николях. На рис. 8, а видны более темные области — агрегаты сферолитов, либо вплотную прилегающие друг к другу, либо разделенные более светлыми межсферолитными областями. Одна из таких межсферолитных областей помещена в центре рисунка. Из сравнения рис. 8, а' и 8, а можно сделать вывод, что центральные участки сферолитов, дающие малтийские кресты, имеют большую упорядоченность чем периферические. Из рис. 8 и 9 можно заключить, что основную часть объема пленки занимают сферолитные образования, а межсферолитные области составляют незначительную часть полного объема (на рис. 8 эта доля несколько больше среднего, так как этот участок специально выбран для сравнения поведения при растяжении сферолитных и межсферолитных областей). Межсферолитные области, которые, предположительно, представляют собой «примесь» первой структуры, при растяжении пленки обычно деформируются значительно больше, чем отдельные сферолиты и их агрегаты, и больше, чем пленка в целом. Это хорошо видно из сравнения формы межсферолитной области в центре и окружающих агрегатов сферолитов на рис. 8, а—в. Таким образом, пленка в целом деформируется весьма неоднородно. Но в пределах одного сферолита или агрегата сферолитов на оптическом уровне размеров деформация приближается к однородной. Из рис. 9 и 10 можно судить об изменении формы сферолитов при небольших деформациях образца (рис. 9), когда разрушение доменов второй структуры еще незначительно и при большой деформации (рис. 10).

Из рис. 9 можно сделать вывод об однородной деформации сферолитных образований. Остаточная деформация сферолитов, хорошо заметная после растяжения на 150 %, примерно соответствует остаточной деформации пленки в целом. Наблюдения в скрещенных николях при больших удлинениях в значительной степени затруднены вследствие уменьшения контрастности наблюдаемой картины, однако на рис. 10 все же можно различить картину, соответствующую сильно удлиненным сферолитам, причем не наблюдается не только их разрушения, но и не заметно никаких признаков образования в сферолитах шеек, характерных для неоднородной деформации. При снятии с образца растягивающего усилия как форма сферолитов, так и их относительное расположение, а значит, и форма межсферолитных областей, возвращаются к тем значениям, которые они имели при первоначальном растяжении пленки до длины, соответствующей остаточной деформации, о чем можно судить из сравнения рис. 10, а и в.

Таким образом, при деформации образца сферолиты испытывают однородную, в значительной степени обратимую деформацию и не разрушаются вплоть до разрыва образца. Поэтому разрушение жестких доменов следует рассматривать в пределах сферолита.

В литературе рассматривались различные морфологические модели, учитывающие агрегацию жестких сегментов в домены и наличие сферолитных образований в образце [13, 14]. В одной модели кристаллические или паракристаллические жесткие домены ориентированы в сферолите радиально, а составляющие их жесткие сегменты — тангенциальны, в другой модели, наоборот, радиально ориентированы жесткие сегменты. Описанные выше в настоящей работе эффекты в основном согласуются с моделью, в которой рост жестких доменов происходит вдоль лучей сферолита, жесткие сегменты ориентированы перпендикулярно длине домена, а гибкие — вытесняются в межлучевые (междоменные) области. Деформация сферолита при малых удлинениях образца сопровождается ориентацией жестких доменов как целого, которая практически полностью обратима. Наряду с вращающим моментом, стремящимся развернуть жесткий домен длиной осью в направлении растяжения, появляется также

момент, направленный в противоположную сторону и возникающий при распрямлении «проходных» участков цепей между жесткими доменами. Жесткий домен при этом находится в напряженном состоянии, напряжение возрастает с ростом удлинения сферолита и в конце концов приводит к дроблению домена на более короткие участки. Уменьшение длины домена облегчает его разворот, благоприятствующий ориентации жестких сегментов в направлении растяжения.

Авторы выражают благодарность Г. А. Янголь за предоставление образцов для исследования.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
24 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper, *Macromolecules*, **4**, 452, 1970.
2. R. W. Seymour, A. E. Allegrezza, Jr., S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 896, 1973.
3. A. E. Allegrezza, Jr., R. W. Seymour, H. N. Ng, S. L. Cooper, *Polymer*, **15**, 433, 1974.
4. H. Ishihara, J. Kimura, K. Saito, H. Ono, J. Macromolec. Sci., **B10**, 591, 1974.
5. Т. В. Козлова, В. В. Жарков, Тезисы доклада на Всесоюзном научно-техническом совещании «Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них», ВНИИСС, 1976, стр. 144; Г. С. Китухина, В. В. Жарков, Там же, стр. 175.
6. Г. А. Янголь, К. А. Корнев, Н. И. Щепеткина, Синтез и физико-химия полимеров, вып. 8, «Наукова думка», 1971, стр. 17.
7. И. И. Новак, В. И. Веттеренъ, Высокомолек. соед., **4**, 706, 1964.
8. В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча, Г. А. Янголь, Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 9.
9. В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий, В. А. Кузьмина, Ю. Ю. Керча, Тезисы докладов на Всесоюзном научно-техническом совещании «Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них», ВНИИСС, 1976, стр. 124.
10. R. G. Quynn, R. Stelle, *Nature*, **173**, 1240, 1954.
11. M. Tasumi, T. Shimanoushi, *Spectrochim. acta*, **7**, 731, 1961.
12. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 82.
13. S. L. Samuels, G. L. Wilkes, *J. Polymer Sci.*, *Polymer Symposium*, **43**, 149, 1973.
14. Y. P. Chang, G. L. Wilkes, *J. Polymer Sci.*, *Polymer Phys. Ed.*, **13**, 455, 1975.

STUDY OF THE DOMAIN STRUCTURE OF SEGMENTED POLY (ETHER-AMIDOURETHANE) BY IR-SPECTROSCOPY AND OPTICAL MICROSCOPY

Vatul'ev V. N., Laptit S. V., Kuz'mina V. A.,
Kercha Yu. Yu.

Summary

The orientation behavior of different sections of a polymer chain in segmented poly(ether-amidourethane) specimens containing spherulite formations has been studied by IR-spectroscopy. On the basis of the nature of the differences in the orientation behavior of urethane and amide groups belonging to the same part of a rigid domain, a suggestion is made about the cross-sectional inhomogeneity of domains. The spectroscopic evidence of the breaking of rigid domains in the case of large elongations of specimens has been examined. Some reversible changes in the spectrum have been observed which can be associated with the breaking of domains. Spherulites remain whole until the specimen is fractured and at the optical level of dimensions the deformation within spherulite is nearly homogeneous. The observed effects are considered with the use of a model in which the growth of rigid domains occurs in radial directions, rigid segments being oriented normal to domain length and flexible ones being displaced into the interdomain regions.