

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДОМЕННОЕ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ
УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРАХ**

***Тейтельбаум Б. Я., Магдалев Е. Т., Ягфарова Т. А.,
Зимина М. Г., Апухтина Н. П.***

Методами рентгенографии и термомеханического анализа изучено формирование доменной структуры и термомеханических свойств полизифиретанмочевины, полученной отверждением предполимера при 120°. По данным исследования, совершенство доменной структуры и теплостойкость полученного рентгеноаморфного материала могут быть существенно улучшены путем его прогревания до температур выше указанной. Наблюдаемые факты объясняются кинетическим запределиванием процессов структурообразования при температуре отверждения и возможностью продолжения их (до нового предела) при более высокой температуре. Процесс локализован в микрофазе доменов и происходит в условиях, когда материал в целом сохраняет высокоеэластичность. В ходе термического совершенствования структуры возможна также кристаллизация доменов.

Движущей силой формирования доменной структуры в блок-сополимерах является термодинамическая несовместимость блоков (сегментов) различной природы, приводящая к их сегрегации [1, 2]. В уретановых сегментированных полимерах возникает микрогетерогенность: гибкие олигоэфирные цепочки обычно составляют матрицу, а образующиеся в ходе синтеза (на этапе отверждения в результате реакций удлинения цепи) диолуретановые либо диаминомочевинные последовательности составляют жесткие домены. Склонность к сегрегации, как правило, растет с увеличением длины рассматриваемых последовательностей и в случае удлинителей-диаминов проявляется в большей мере, нежели в случае диолов [3, 4].

Кривые термомеханического анализа типичных полимеров такого рода характеризуются протяженным плато высокоэластичности, ограниченным с низкотемпературной стороны стеклованием олигоэфирной матрицы и с высокотемпературной — размягчением жестких доменов, наступающим при достижении температуры стеклования (у термоэластопластов [5]), или же началом деструктивных процессов [6]. Нередко на термомеханических кривых наблюдаются, кроме того, элементы, свидетельствующие о происходящих в ходе нагревания изменениях структуры полимера.

В литературе, посвященной полиуретанам, имеется немало данных об их структуре и свойствах [4—8], однако сами процессы формирования структуры и ее изменения в зависимости от различных (прежде всего термических) воздействий слабо изучены. Для установления связи между характеристиками доменной структуры и свойствами материала в зависимости от термических условий представлялось целесообразным подробно изучить один из полимеров, кривые термомеханического анализа которого показывают отклонение от обычного хода.

Нами исследована в обширном ряду других подобных соединений полизифиретанмочевина (ПЭУМ), полученная отверждением 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном предполимера, синтезированного одностадийным способом без катализатора из олигооксипропиленгликоля с $M \sim 1000$, 1,4-бутандиола и 2,4-толуилендизоцианата. Мольное соотношение названных компонентов 1,425 : 1 : 1,5 : 4. Такое соотношение

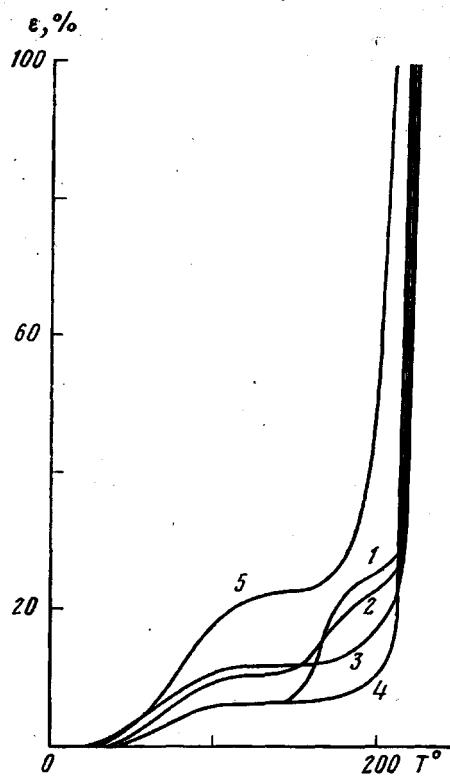


Рис. 1

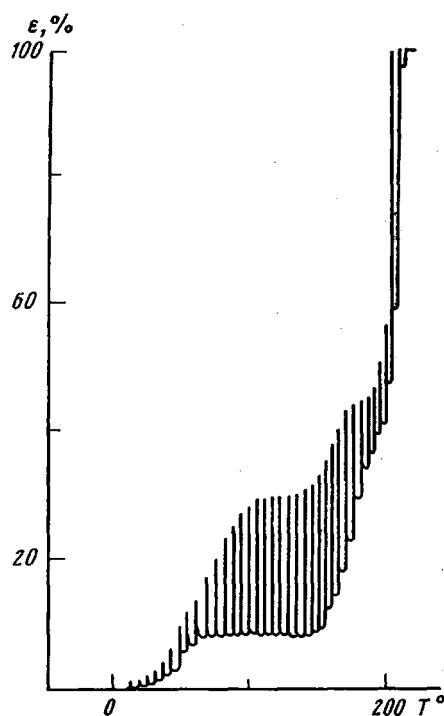


Рис. 2

Рис. 1. Кривые термомеханического анализа образца ПЭУМ в исходном состоянии (1) и образцов, предварительно прогретых в режиме термомеханического анализа (без наложения груза) до 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210° (5). После прогревания образцы подвергали закалке в жидком азоте. Постоянная нагрузка 0,32 МПа, скорость нагревания ~3 град/мин

Рис. 2. Кривая термомеханического анализа образца ПЭУМ в исходном состоянии в режиме импульсного нагружения (нагрузка 3,20 МПа налагалась на 10 с с периодичностью 120 с; постоянная составляющая 0,063 МПа). Скорость нагревания ~3 град/мин

предусматривающее небольшой избыток NCO-групп по отношению к сумме OH- и NH₂-групп, обеспечивало образование некоторого количества разветвлений и спицок благодаря биуретовым и аллофанатным связям, которые не являются препятствием для сегрегации микрофаз и обычно рассматриваются как дополнительный фактор, стабилизирующий структуру. Отвреждение проводили в форме при 120° в течение 12 ч. Образцы исследовали не ранее чем через 15 дней выдерживания при комнатной температуре. В качестве методов исследования использовали термомеханический анализ и рентгенографию в малых и больших углах.

Термомеханический анализ выполняли методом пénéтрации на автоматической регистрирующей установке [9] при непрерывном действии груза или в условиях кратковременного (импульсного) нагружения. Интенсивность малоглавового рентгеновского рассеяния (излучение Cu K_α, фильтрованное Ni) измеряли при комнатной температуре на установке КРМ-1 с измененной по Кратки системой щелевой коллимации (ширина первичного пучка у приемника не превышала 4°), при дифференциальной дискриминации и параллельном отсчете для каждого угла интенсивности поглощения по методу Уоррена [10, 11]. Полученные для неориентированных образцов интенсивности рассеяния пересчитывали на точечную коллимацию [12, 13], фон большеглавового рассеяния исключали. Съемки при нагревании выполняли путем непрерывной регистрации на самописце интенсивности рассеяния в функции времени для фиксированного угла 2θ. Образцы представляли собой прямоугольные пластинки 20×5 мм при толщине 2 мм. Для обеспечения неизменности формы в случае возможного перехода полимера в пластическое состояние образец помещали в оболочку из алюминиевой фольги. Рентгеновское исследование в больших углах (дифрактометр УРС-50И с использованием сцинтилляционного счетчика) показало, что в исходном состоянии в исследуемом полимере кристаллические фазы отсутствуют.

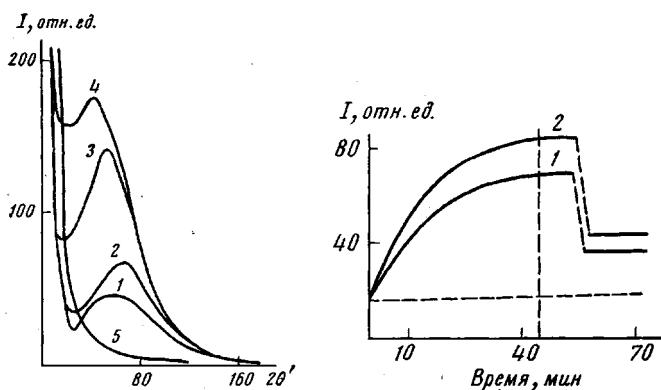


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния (в пересчете на точечную коллимацию) в зависимости от угла рассеяния $2\theta'$ для образца ПЭУМ в исходном состоянии (1) и образцов, предварительно прогретых со скоростью 3 град/мин до 170 (2), 190 (3), 220 (4) и 250° (5). По достижении указанных температур образец подвергали закалке в жидком азоте; съемку вели при комнатной температуре

Рис. 4. Интенсивность рентгеновского рассеяния под фиксированным углом $2\theta=40'$ в зависимости от времени для образца ПЭУМ в ходе его нагревания от комнатной температуры до 170 (1) и 190° (2) и выдерживания при указанных температурах.

Показаны также уровни I после охлаждения образцов

Результаты термомеханического анализа представлены на рис. 1. Кри́вая 1 имеет сравнительно короткое плато высокой эластичности: около 150° наблюдается подъём и затем некоторое замедление хода зависимости в области температур, предшествующих окончательному переходу к течению. Причиной подъёма и замедления могут быть проявления пластичности, подавляемые дополнительным структурообразованием при повышении температуры. Такое объяснение подтверждается термомеханической кри́вой, полученной при импульсном нагружении (рис. 2); структурирование проявляется в сокращении амплитуд деформации в интервале температур 150–200°.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что исходный образец заструктурирован неполностью; дальнейшему совершенствованию структуры должно содействовать прогревание образца до температур, находящихся в указанном интервале. В самом деле, полученные после такого прогревания термомеханические кри́вые (рис. 1, кри́вые 2–4) последовательно изменяются и принимают вид, при котором обсуждаемые элементы вырождены и переход к течению происходит при наиболее высокой температуре. Уровень же плато высокой эластичности в зависимости от температуры прогревания сначала растёт, а затем понижается, что также отражает изменения в состоянии доменной структуры.

Синтезированная аналогичным образом ПЭУМ с соотношением компонентов 1,425 : 1 : 0,5 : 3 дает термомеханические кри́вые, подобные вышеописанным, но эффект дополнительного структурирования выражен несколько слабее, тогда как при соотношении 0,95 : 1 : 1 : 3 такого эффекта вовсе не наблюдается. Следует полагать, что рассматриваемый эффект связан, по-видимому, с высоким содержанием диамина, причем решающее влияние здесь может оказывать своеобразие кинетики отверждения. При больших концентрациях реагирующих групп образование доменов должно происходить с высокой скоростью и в большом числе центров, в результате чего они застекловываются, не достигая оптимальных размеров и степени совершенства. Ясно, что такие домены должны иметь относительно низкую температуру размягчения. (Аналогией может служить другой фазовый

процесс — быстрая кристаллизация полимера из сильно переохлажденного расплава, при которой образуются малого размера несовершенные кристаллы, имеющие низкую температуру плавления [14].¹

Совершенствование доменов при повышении температуры может происходить путем их роста и понижения дефектности вплоть до возникновения (в благоприятных случаях) кристаллической упорядоченности. В результате этих процессов повышается значение температуры размягчения, должны изменяться также рентгеноструктурные характеристики.

На рис. 3 приведены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния. Наличие четких рефлексов на кривых 1—4 указывает на существование в образцах микрофазовых неоднородностей (доменов), расположение ко-

Зависимость величины периода D , ширины рефлекса δ и относительной интегральной интенсивности $I^{\text{инт}}$ малоуглового рентгеновского рассеяния от температуры t , до которой прогревался образец

T°	$D, \text{ \AA}$	δ' , угл. мин	$I^{\text{инт}}/I_{120^\circ}^{\text{инт}}$	T°	$D, \text{ \AA}$	δ' , угл. мин	$I^{\text{инт}}/I_{120^\circ}^{\text{инт}}$
120	62	90	1,0	190	76	74	1,7
170	66	85	1,3	220	79	74	1,9

торых упорядочено по жидкостному типу. Для образца, прогретого до 250°, наблюдается спадающая («газового» характера) кривая 5.

В таблице представлены величины средних периодов D (расстояний между центрами доменов), рассчитанные по формуле Вульфа — Брэгга $D=\lambda/2\theta$ (λ — длина волны используемого излучения, 2θ — угол дифракции, соответствующий рефлексу). При определении значения D вносили поправку на фактор Лоренца, т. е. значения θ находили по максимуму интенсивности $i(s)$, вычисляемой из уравнения

$$i(s)=4\pi s^2 I(s) \quad (1)$$

($s=4\pi\theta/\lambda$, $I(s)$ — значения интенсивности, по данным эксперимента, пересчитанные на точечную коллимацию).

С увеличением температуры прогревания (при последовательном переходе от кривой 1 к кривой 4), во-первых, наблюдается рост среднего расстояния между центрами доменов D , что можно объяснить уменьшением их числа, возможном при их укрупнении, во-вторых, — увеличение интегральной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния

$$I^{\text{инт}}=4\pi \int s^2 I(s) ds=k\Delta\rho^2 VN \quad (2)$$

($\Delta\rho$ — разность электронных плотностей домена и матрицы, V — объем домена, N — число доменов в облучаемом объеме, k — коэффициент). Из соотношения (2) следует, что в рассматриваемом случае возрастание интегральной интенсивности связано с увеличением $\Delta\rho$. (Если считать, что рост доменов компенсируется убыванием их числа, то $VN=\text{const}$.) Это

¹ Поскольку формирование доменной структуры происходит уже в самом ходе реакции предполимера с отвердителем, не исключено, что в момент стеклования доменов в них содержатся и непрореагировавшие компоненты [15]. Дальнейшее взаимодействие этих компонентов становится возможным лишь при нагревании выше той температуры, при которой домены застекловались. Хорошо известны подобные процессы «самозамораживания» в реакциях синтеза полимеров, при переработке реактопластов. Различие состоит в том, что в рассматриваемом нами случае процесс локализован в пределах микрофазы доменов, материал же в целом находится в высокоЗластическом состоянии.

свидетельствует о том, что с повышением температуры продолжается микрофазовое разделение, т. е. из матрицы, которая в обобщенном смысле может рассматриваться как раствор, выделяются сегменты, составляющие домены.

В-третьих, с увеличением температуры прогревания происходит уменьшение ширины рефлексов δ . Это свидетельствует об улучшении регулярности в расположении центров доменов, т. е. об уменьшении дисперсии в расстояниях D , что может служить одним из показателей совершенства доменной структуры. Ширину δ определяли делением площади под кривой, соответствующей зависимости (1), на высоту максимума $i(s)$.

Все приведенные факты говорят об углублении процесса микрофазового разделения, о дальнейшем совершенствовании доменной структуры с увеличением температуры прогревания по крайней мере до 220° . У образца, прогретого до 250° , картина резко меняется. Наблюдается лишь диффузное рассеяние, соответствующее дифракции от расположенных некоге-

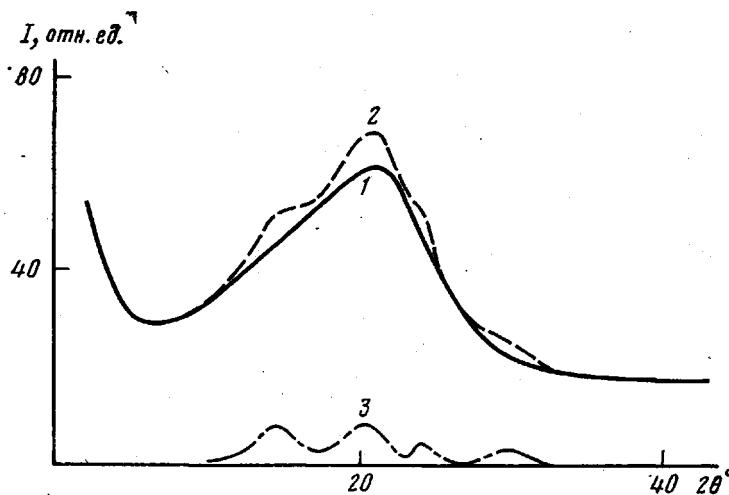


Рис. 5. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от величины угла 2θ : 1 – исходное состояние; 2 – после нагревания до 190° ; 3 – разностная кривая, соответствующая рассеянию от кристаллических областей

рентно областей со средним радиусом инерции $\sim 300 \text{ \AA}$, которые предположительно могут отождествляться с микронеоднородностями и пузырьками, присутствующими, возможно, в небольшом количестве в прогретом материале.

Интересные результаты получены при наблюдении картины малоуглового рентгеновского рассеяния непосредственно в ходе изменения температуры образца (рис. 4). Образец полимера в вакуумной камере прибора КРМ-1 нагревали до заданной температуры (на что требовалось $\sim 3-4$ мин) и термостатировали. На протяжении 40–50 мин происходит нарастание до некоторого предела интенсивности рассеяния, фиксируемого под определенным углом, выбранным в области рефлекса, которому на кривых $I(\theta)$ при щелевой коллимации соответствует горизонтальный участок. При последующем охлаждении интенсивность понижается, но остается на уровне существенно более высоком, нежели исходный. Таким образом, нарастание интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в ходе нагревания складывается из обратимой (связанной, по-видимому, с температурными изменениями плотностей доменов и среды) и необратимой части, обусловленной процессами совершенствования доменной структуры. Поскольку в последующих опытах повторное (обратимое) нарастание интенсивности рассеяния происходит быстро (со скоростью

нагревания печи), следует заключить, что отмеченный интервал времени (40–50 мин) соответствует длительности процессов совершенствования доменной структуры в ПЭУМ.

Рентгеновское исследование прогретых образцов обнаруживает появление слабых кристаллических рефлексов в больших углах, соответствующих межплоскостным расстояниям 6,1; 4,3; 3,7 и 3,1 Å (рис. 5). Несмотря на невысокую степень кристалличности и затруднительность анализа структуры на основании этих данных, сам факт возникновения кристаллической упорядоченности в доменах сомнений не вызывает. Такая же картина получена нами в результате аналогичного прогревания ПЭУМ, не содержащей бутандиола, соотношение ранее названных компонентов которой составляет 0,95:1:0,2. Это дает возможность идентифицировать кристаллическую фазу, однозначно отнеся ее к жесткому сегменту, образованному диизоцианатом и диамином. Ширина рефлексов позволяет оценить размеры кристаллических областей по формуле Селякова – Шерера [16]. Полученные значения от 30 до 60 Å дают разумное представление о величине доменов.

Образование доменов в системах, подобных изученной, отличается от расслоения в низкомолекулярных системах типа жидкость – жидкость не только тем (подчеркиваемым в литературе) обстоятельством, что в силу специфики строения сополимерной цепи, отдельные части которой принадлежат различным фазам, невозможно макроскопическое разделение фаз. Специфика полимеров сказывается, по нашему мнению, также в том, что выделение микрофазы может быть связано с ее стеклованием. Последнее же ведет к стабилизации возникшей структуры, поскольку делает невозможной коалесценцию, характерную для капельно-жидких частиц и являющуюся необходимым этапом расслоения низкомолекулярных жидких систем [17].

Вследствие вышесказанного в процессе выделения микрофазы в случае быстрого застеклования доменов оптимальная степень сегрегации и оптимальные размеры доменов при данной температуре могут оказаться недостигнутыми. При понижении температуры состояние доменов измениться не может, но при ее повышении, когда домены размягчаются, они сливаются и укрупняются; возможна при этом и кристаллизация.

Предельным состоянием можно считать такое, когда в равномерно распределенных по объему полимера доменах сконцентрированы все жесткие сегменты. Отвечающим предельному (идеальному) состоянию средний размер доменов должен обеспечивать связывание максимального числа гибких цепей, сообщая материалу наибольшую жесткость. Однако такая полная сегрегация едва ли окажется наилучшей в отношении технологических и эксплуатационных свойств материала; имеются сведения, что благоприятной является некоторая оптимальная для данного полимера степень сегрегации, при которой структура легче приспособливается к действию деформирующих усилий. Для достижения оптимальной доменной структуры необходим соответствующий термический режим отверждения. Практикуемый обычно стандартный режим вряд ли может считаться оптимальным для любых уретановых эластомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. McGrath J. E., Matzner M., Roberson L. M., Barklay R., Jr. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, № 60, p. 29.
2. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, р. 46, № 10, с. 1871.
3. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. 224 с.
4. Bonart R. Polymer, 1979, v. 20, № 11, p. 1389.
5. Morton M. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 60, p. 1.
6. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
7. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 280 с.
8. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973. 304 с.
9. Тейтельбаум Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 969.
10. Warren B. E. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, № 1, p. 96.

11. Guinier A., Fournet G. Small – Angle Scattering of X-Rays. N. Y.: John Wiley and Sons, 1955, 268 p.
12. Du Mond J. W. M. Phys. Rev., 1947, v. 72, № 1, p. 83.
13. Kortleve G., Vonk C. G. Kolloid. Z. und. Z. für Polymere, 1968, v. 225, № 2, S. 124.
14. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966. 334 с.
15. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, с. 156.
16. Китаевгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Гостехиздат, 1952, с. 130.
17. Ребиндер П. А., Поспелова К. А. В кн.: Эмульсии/Под ред. Клейтон В. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 14.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова КФ АН СССР

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29.I.1982

TEMPERATURE EFFECT ON DOMAIN STRUCTURIZATION IN SEGMENTED POLYURETHANES

*Tettel'baum B. Ya., Magdalev Ye. T., Yagfarova T. A.,
Zimina M. G., Apukhtina N. P.*

S u m m a r y

The formation of domain structure and thermomechanical properties of polyesterurethane urea prepared by curing of prepolymer at 120° have been studied by X-ray and thermomechanical analysis methods. The organization of domain structure and heat-resistance of obtained X-ray-amorphous material can be essentially improved by heating up to temperatures above 120°. These facts are explained by kinetic limitation of structurization processes at the cure temperature and by the possibility of their continuation (up to the new limit) at higher temperature. The process is localized in microphase of domains and proceeds in conditions of high elasticity of material as a whole. During thermal prefectioning of the structure the crystallization of domains is also possible.