

УДК 541(64+14):539.3

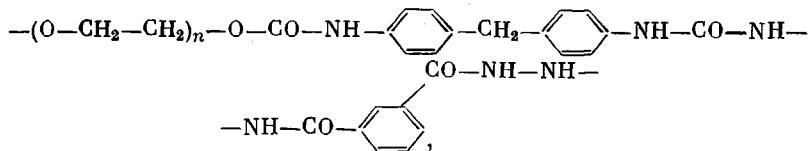
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Николаев В. Я.,
Янчевский В. А., Лебедев А. Ф., Сказка В. С.*

Исследован фотоэластический эффект в пленках сегментированных полиуретанов, отличающихся ММ олигооксиэтиленовых блоков. Обнаружены сложные временные зависимости двойного лучепреломления при включении и выключении нагрузки. Показано, что это связано с двухфазной морфологией исследованных полимеров. Сопоставление экспериментальных значений оптической анизотропии исследованных полимеров и рассчитанных по валентно-оптической схеме позволило оценить термодинамическую жесткость цепи.

Один из способов модификации полимерных материалов заключается в проведении сополимеризации. Получающиеся при этом статистические сополимеры представляют собой гомогенные системы, свойства которых определяются средневесовой долей мономеров. В отличие от таких систем свойства блок-сополимеров качественно отличаются даже при сохранении количественного содержания входящих в полимерную молекулу компонентов. Это отличие заключается, прежде всего, в гетерогенности структуры блок-сополимеров, обусловленной микрофазовым разделением [1]. Последнее справедливо и для относительно нового класса полимеров блочного строения — так называемых сегментированных полиуретанов, отличающихся от классических блок-сополимеров (бутадиен-стирольных и т. д.) относительно небольшими длинами блоков различной жесткости [2].

В работе исследуются фотоэластические свойства пленок на основе сегментированных полиуретанов. Изученные сополиуретаны имели следующее химическое строение:



где $n=7, 9, 13, 22$.

Таким образом, исследованные образцы отличались ММ олигоэтилен-гликоловых блоков.

Образцы сегментированных полиуретанов получали по общепринятой двухстадийной методике синтеза: на первой стадии при взаимодействии дифенилметандиизоцианата и олигоэтиленгликоля в мольном соотношении 2:1 получали преполимер с концевыми изоцианатными группами (растворитель ДМФ), а на второй — преполимер удлиняли дигидразидом изофтальевой кислоты. Полученные полимеры имели характеристическую вязкость, равную 1,0–1,2 дL/g. Пленки формировали отливкой из 17%-ных растворов в ДМФ на полированное стекло и сушили при 60–70° до постоянного веса. Толщина полученных пленок составляла 0,2–0,5 мм. Характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Исследовали зависимости двойного лучепреломления Δn от растягивающего напряжения σ при различных температурах. Это позволило получить температурные зависимости коэффициента фотоупругости $\varepsilon = \Delta n / \sigma$ четырех образцов (рис. 1). Кроме того, методом торсионного маятника изучали температурные зависимости тангенса угла механических потерь. Зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ также представлены на рис. 1.

В области температур стеклования T_c исследовали временные зависимости коэффициента фотоупругости ε . Эти зависимости для образца 3 показаны на рис. 2. Аналогичные зависимости $\varepsilon(t)$ получены и для остальных образцов.

Как видно из рис. 1, при комнатной температуре значения ε исследованных полимеров малы. Однако при нагревании их эластичность возрастает. При этом величина коэффициента фотоупругости претерпевает резкое изменение. Температуру, при которой это происходит, следует отнести к T_c жестких уретановых блоков [3]. Значения T_c приведены в таблице. Там же представлены максимальные значения коэффициентов фотоупругости ε_{\max} , характеризующие механооптические свойства исследо-

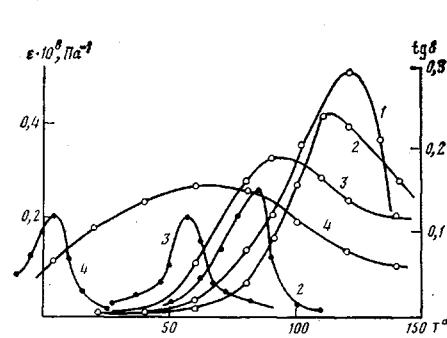


Рис. 1

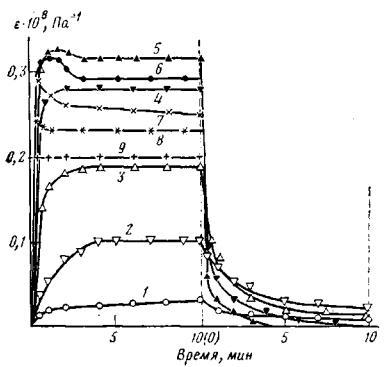


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости ε (светлые точки) и $\tan \delta$ (темные) для изученных полиуретанов. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Временные зависимости коэффициента фотоупругости ε после включения и выключения механического напряжения при 50 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5), 100 (6), 110 (7), 120 (8) и 140° (9)

данных образцов в высокоэластическом состоянии. Видно, что с увеличением молекулярной массы олигоэтиленгликоловых блоков $M_{oэ}$ значение T_c понижается. Это подтверждается также экспериментальными зависимостями $\tan \delta = f(T)$. Из рис. 1 видно, что наблюдаемый релаксационный процесс, проявляющийся в том, что зависимость $\tan \delta$ от T проходит через максимум, соответствует значениям T_c , определенным из зависимостей $\varepsilon = f(T)$.

В области T_c для всех исследованных полимеров наблюдаются сложные временные зависимости ε при включении и выключении механического напряжения, свидетельствующие об их сложном релаксационном спектре. При $T < T_c$ включение напряжения влечет за собой появление положительного двойного лучепреломления, что может быть объяснено ориентацией гибких олигоэфирных блоков вдоль направления растяжения. С увеличением температуры характер временных зависимостей качественно меняется. При приложении напряжения в образцах возникает положительное двойное лучепреломление, а со временем проявляется релаксационный эффект, характеризующийся отрицательным значением Δn . Другими словами, временные зависимости характеризуются двумя глав-

Физические свойства исследованных полиуретанов

Образец, №	$M_{oэ}$	$T^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^8, \text{Па}^{-1}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{31}, \text{М}^3$	$\Delta n \cdot 10^{31}, \text{М}^3$	s
1	300	75	0,52	140	29	4,8
2	400	85	0,42	120	27	4,3
3	600	55	0,32	85	25	3,4
4	1000	5	0,27	66	23	2,9

Примечание. $M_{oэ}$ — значения ММ олигоэтиленгликоловых блоков.

ными релаксационными процессами, отличающимися разными знаками $\Delta\alpha$. Подобное явление, как известно [4–6], может наблюдаться в том случае, когда полимер состоит из структур, имеющих как положительную, так и отрицательную анизотропию поляризуемостей. Вклад отрицательной анизотропии уменьшает общую анизотропию образца. Этим и объясняется уменьшение со временем суммарного двойного лучепреломления. Фрагменты с положительной оптической анизотропией являются более подвижными, а с отрицательной — характеризуются большими временами релаксации.

Обнаруженные эффекты свидетельствуют о сложной структуре исследованных сополиуретанов. Они могут быть объяснены исходя из предположения, что исследованные системы характеризуются двухфазной морфологией, т. е. структурной моделью, согласно которой дискретные жесткие домены сополиуретана распределены в непрерывной (гибкой) матрице [2]. В нашем случае жесткие домены образуются вследствие сегрегации жестких уретановых сегментов цепи, образованных звенями дизопираната и удлинителя, а непрерывную матрицу составляют олигооксиэтиленгликоловые блоки.

Поскольку в исследованных нами сополиуретанах длины жестких сегментов постоянны, их массовая доля в полиуретане предопределенается молекулярной массой олигоэфирного блока. Массовая доля жестких сегментов в свою очередь является одним из основных параметров, влияющих на глубину процесса их сегрегации, а следовательно, на структуру и свойства жестких доменов. Именно с возникновением более структурно упорядоченных и прочных доменов следует связать увеличение T_c исследованных полиуретанов. Отметим, что значения T_c отражают сегментальную подвижность звеньев жестких доменов, так как подвижность звеньев олигоэфира проявляется в области отрицательных температур [2, 3].

При включении нагрузки практически мгновенно ориентируются олигооксиэтиленовые сегменты, обладающие положительной оптической анизотропией. А во времени начинает проявляться ориентация доменов, характеризующихся отрицательным знаком оптической анизотропии и большим временем релаксации.

Следует отметить, что ориентация молекулярных фрагментов жестких блоков в доменах характеризуется перпендикулярным расположением относительно оси наибольшей вытянутости этих доменов.

Известно, что в случае небольших значений ММ блоков фазовое разделение не наблюдается при рентгеновской дифракции. То обстоятельство, что метод фотоупругости обнаруживает двухфазную структуру исследованных образцов, свидетельствует о его высокой чувствительности.

Коэффициенты фотоупругости ε позволяют определить значения разностей главных значений поляризуемости ($\alpha_1 - \alpha_2$) исследованных молекулярных цепей. Значения ($\alpha_1 - \alpha_2$) представлены в таблице. По этим значениям можно оценить термодинамическую жесткость исследованных молекулярных цепей.

На основании валентно-оптической схемы [7] оценим оптическую анизотропию молекулярных цепей исследованных сополиуретанов. Будем считать, что вклады в анизотропию поляризуемостей усредненного мономерного звена $\Delta\alpha$ структурных групп (оксиэтиленовой, дифенилметановой и уретановой) пропорциональны весовым долям x_i этих групп в макромолекуле

$$\Delta\alpha = \sum_i \Delta\alpha_i x_i,$$

где $\Delta\alpha_i$ — анизотропия поляризуемости i -й группы.

В общем случае оптическая анизотропия химического радикала, состоящего из нескольких химических связей, может быть представлена в виде

$$\Delta\alpha_i = \sum_k \Delta\alpha_k F(\vartheta),$$

где $\Delta\alpha_k$ — оптическая анизотропия k -й связи; $F(\vartheta) = 0,5(3\cos^2\vartheta - 1)$ —

функция ориентации k -й связи относительно осей радикала; θ — угол, образованный направлением k -й связи с направлением молекулярной цепи.

Рассчитанные таким образом значения оптических анизотропий усредненных мономерных звеньев исследованных образцов представлены в таблице. Сопоставление их с величинами $(\alpha_1 - \alpha_2)$ позволяет оценить параметр S , характеризующий термодинамическую жесткость

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S \cdot \Delta a$$

Из таблицы видно, что исследованные полимеры характеризуются небольшими величинами термодинамической жесткости. Поэтому иссле-

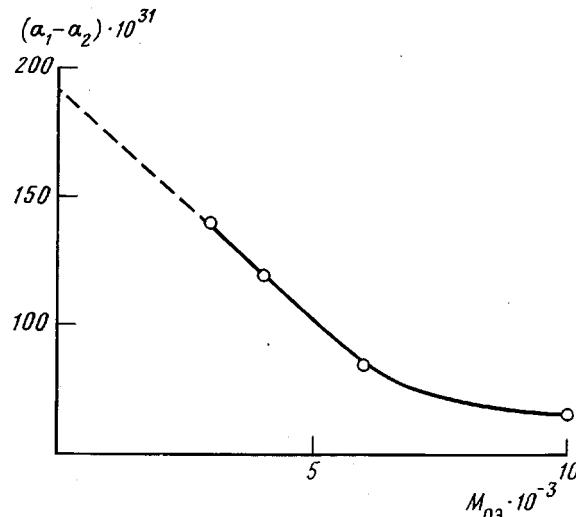


Рис. 3. Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от ММ олигооксиэтиленового блока в молекуле полиуретана

дованные сополимеры при $T > T_c$ ведут себя как обычные гибкоцепные высокомолекулярные соединения. Этот вывод подтверждается графиком на рис. 3, где изображена зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от ММ олигоэтиленгликолового блока. Экстраполированная на нулевые значения M_{03} величина собственной анизотропии статистического сегмента оказывается равной $(\alpha_1 - \alpha_2) = 190 \cdot 10^{31} \text{ м}^3$. Это практически совпадает с величиной $(\alpha_1 - \alpha_2)$ уретанового блока, рассчитанной по валентно-оптической схеме.

Молекулы полиуретанов содержат большое число кислородсодержащих связей. Потенциалы внутреннего вращения вокруг таких связей невелики [7], что и обуславливает высокую гибкость молекулярных цепей исследованных сополимеров.

Авторы благодарят Ю. Ю. Керча за полезное обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 479 с.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова Думка, 1979. 224 с.
3. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Греков А. П., Шаповал Р. Л. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1187.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 417 с.
5. Bonart R. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 58–59, № 2, S. 259.
6. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Пер. с англ. под ред. Ф. А. Шутова. М.: Химия, 1982. 240 с.
7. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15.IV.1983

**STUDY OF PHOTOELASTIC PROPERTIES OF SEGMENTED
POLYURETHANES**

Grishchenko A. Ye., Ruchin A. Ye., Nikolaev V. Ya.,

[Yanchevskii V. A.], Lebedev A. F., Skazka V. S.

Summary

The photoelastic effect in films of segmented polyurethanes with various MM of oligooxyethylene blocks has been studied. The complicated time dependences of birefringence for switch in and off of the load were found. This fact was shown to be related with two-phase morphology of polymers under study. The comparison of experimental values of optical anisotropy of these polymers and calculated following the valent-optical scheme permitted to evaluate the thermodynamic rigidity of the chain.