

УДК 541.64:536.7

МИКРОФАЗОВАЯ СТРУКТУРА БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ БЛОКОВ

Шилов В. В., Оранская Е. И., Липатов Ю. С.

Проведены структурные исследования полиуретанов с различной длиной жесткоцепных блоков. Определены параметры, характеризующие гетерогенную структуру. Обнаружено, что по мере удлинения жесткого блока происходит переход от однородного к микрофазовому состоянию системы с формированием пространственно-неоднородной структуры.

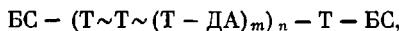
Известно, что наиболее характерные свойства линейных блок-сополиуретанов определяются особенностями их микрофазовой структуры, формирующейся в результате микрофазового разделения компонентов: гибких гликоловых и жестких уретановых блоков. К настоящему времени для многих таких систем определены размеры микрообластей фазового разделения, толщины межфазных переходных слоев и степени сегрегации компонентов [1, 2]. Особенности полиуретанов, связанные с чередованием в молекулярных цепях гибких и жестких блоков и с наличием межцепных водородных связей, исключают возможность строгого описания этих систем в рамках существующих теорий, развитых для гибкоцепных блок-сополимеров [3–8]. Следовательно, ведущая роль в совершенствовании наших представлений о фазовом разделении таких полиблочных полимеров принадлежит прямым структурным исследованиям. В этом аспекте представляется важным установление взаимосвязи параметров микрофазовой структуры полиуретановых блок-сополимеров с длиной жесткоцепных блоков. До настоящего времени количественной структурной информации об особенностях фазового разделения в такого рода системах не было получено. Ранее [9] блок-сополиуретаны с различной длиной жестких блоков были изучены только на чисто качественном уровне. Показано, что при определенной длине жесткого блока в блок-сополиуретанах наблюдается переход в пространственно-неоднородное состояние.

Таблица 1
Макроскопические параметры исследуемых полимеров

<i>m</i>	<i>b_ж</i> , Å	<i>ρ</i>	<i>ρ_г</i>	<i>ρ_ж</i>	<i>ρ_г</i>	<i>ρ_ж</i>	<i>φ_ж</i>
		г/см ³	г/см ³	г/см ³	г/см ³	г/см ³	
1	20	1,106	1,015	1,25	0,5611	0,6538	0,15
2	35	1,115	1,015	1,25	0,5611	0,6560	0,23
3	50	1,131	1,015	1,25	0,5611	0,6570	0,30

Исследуемые полимеры представляли собой линейные полимеры на основе политетраметиленгликоля (ПТМГ) с $M=10^3$, 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) и цианэтилированного этилендиамина (ДА) ¹.

Были получены образцы трех типов:



где \sim – блок ПТМГ, Т – ТДИ, БС – бутиловый спирт, *m* изменяется от 1 до 3, *n* ~ 16.

В табл. 1 приведены макроскопические характеристики исследуемых блок-сополиуретанов: *ρ* – их плотность, *ρ_г* – плотность гибкоцепного компонента, *ρ_ж* –

¹ Блок-сополиуретаны были синтезированы В. Ф. Матюшовым и А. В. Шевчуком.

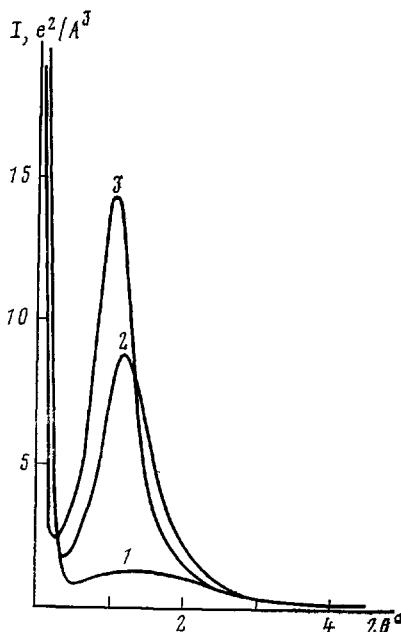


Рис. 1.

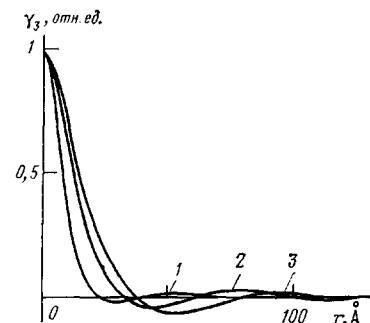


Рис. 2.

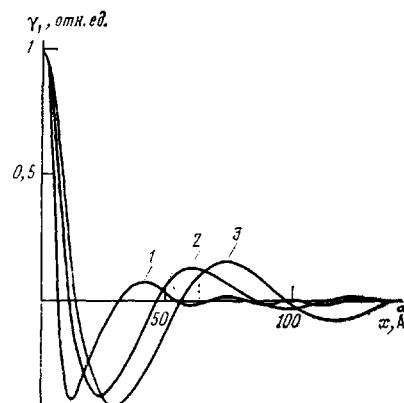


Рис. 3

Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния полиуретанов с $m=1$ (1), 2 (2) и 3 (3), приведенные к абсолютным единицам

Рис. 2. Трехмерные функции корреляции полиуретанов с $m=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

плотность жесткоцепного компонента, $\varphi_{ж}$ — объемная доля жесткоцепных блоков, $b_{ж}$ — их длина.

Для изучения структурного состояния исследуемых систем в основном использовали метод малоугловой рентгенографии. Соответствующие эксперименты проводили на дифрактометре с камерой типа Кратки. Обработку экспериментальных данных для получения параметров микрофазовой структуры осуществляли по программе FFSAXS [10]. Для приведения данных рассеяния к абсолютной шкале использовали стандартный образец Lupolena из лаборатории проф. Кратки [11]. Подробности экспериментальных и расчетных процедур описаны в работе [12]. Использовали излучение медного анода. Электронно-микроскопические исследования проводили методом реплик на микроскопе JEM-100 C².

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния исследуемых блок-сополиуретанов. Эти кривые приведены к точечной коллимации и выражены в абсолютных единицах. Как можно отметить, для данных малоугловых дифрактограмм характерны существенные различия. При минимальной длине жесткого блока ($m=1$) интенсивность рассеяния сравнительно невелика, а дифракционный максимум едва заметен. Переход к образцу с $m=2$ приводит к резкому повышению интенсивности малоуглового рассеяния, а также к увеличению остроты и высоты интерференционного максимума. Дальнейшее возрастание длины жесткого блока обусловливает повышение интенсивности максимума малоугловой интерференции. В ряду образцов с последовательно возрастающей длиной жесткого блока наблюдается смещение малоуглового максимума в сторону меньших углов. В табл. 2 приведены величины брэгговских периодов, соответствующих положениям максимумов. Как видно, возрастание дли-

² Электронно-микроскопические снимки были получены В. Н. Близнюком.

Таблица 2

Экспериментальные параметры гетерогенной структуры исследуемых полиуретанов

<i>m</i>	<i>d</i> , Å	<i>r</i> ₀ , Å	<i>r</i> _{мин} , Å	<i>r</i> _{макс} , Å	<i>r</i> ₀ , Å	<i>r</i> _{мин} , Å	<i>r</i> _{макс} , Å	$\overline{\Delta\rho^2}$, $\frac{e^2 \cdot \text{моль}^2}{\text{см}^6}$
		$\gamma_3(r)$			$\gamma_1(x)$			
1	62	25	30	54	7	13	41	0,000593
2	71	33	45	82	11	25	62	0,000964
3	85	38	53	96	14	30	74	0,000997

ны жесткого блока сопровождается увеличением соответствующих межплоскостных расстояний.

На основании экспериментальных функций малоуглового рассеяния были рассчитаны функции корреляции. На рис. 2 приведены трехмерные функции корреляции $\gamma(r)$, определенные посредством сферически симметричного фурье-преобразования функций интенсивности. Соответствующие одномерные функции корреляции $\gamma(x)$ показаны на рис. 3. Последние представляют косинус-преобразование фурье-функций интенсивности малоуглового рассеяния.

Кривые $\gamma(r)$ характеризуются быстрым спадом от единицы до нуля в определенном интервале радиальных расстояний, минимумами в области отрицательных значений и слабыми максимумами при больших величинах радиальных расстояний.

В ряду полиуретанов с последовательно возрастающей длиной жесткого блока характерные точки кривых $\gamma(r)$: пересечение их с осью абсцисс, положения минимумов и максимумов закономерно сдвигаются в сторону больших радиальных расстояний. Соответствующие величины радиальных расстояний для нулевого значения функций корреляции r_0 , положения минимумов r_{\min} и максимумов r_{\max} этих функций приведены в табл. 2.

Одномерные функции корреляции $\gamma(x)$ внешне подобны функциям $\gamma(r)$. Однако можно отметить также и существенные различия кривых $\gamma(r)$ и $\gamma(x)$. Во-первых, осцилляции функций $\gamma(x)$ выражены в большей степени, чем функций $\gamma(r)$. На кривых $\gamma(x)$ имеется несколько минимумов и максимумов. Во-вторых, характерные точки кривых $\gamma(x)$ сдвинуты в сторону меньших радиальных расстояний по сравнению с аналогичными точками $\gamma(r)$. Величины радиальных расстояний для этих точек также приведены в табл. 2. Значения межплоскостных расстояний для образцов с $m=2$ и 3 находятся между значениями расстояний, соответствующих первому максимуму функций корреляции $\gamma(r)$ и $\gamma(x)$. Для полиуретана с $m=1$ величина межплоскостного расстояния намного меньше соответствующих значений радиальных расстояний.

На рис. 4 приведен электронно-микроскопический снимок реплики, полученной с поверхности полиуретана при максимальной длине жесткого блока. Видно, что на надмолекулярном уровне в системах рассматриваемого типа существуют анизодиаметричные образования.

В табл. 2 приведены значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\overline{\Delta\rho^2}$, рассчитанные из абсолютных величин интенсивности малоуглового рассеяния. При переходе от полиуретана с $m=1$ к образцу с $m=2$ величина $\overline{\Delta\rho^2}$ возрастает почти вдвое. Дальнейшее увеличение длины жесткого блока обусловливает незначительное возрастание $\overline{\Delta\rho^2}$.

На основании приведенных в табл. 1 значений электронных плотностей гибкоцепного и жесткоцепного компонента и соответствующих объемных долей компонентов были рассчитаны теоретические величины среднего квадрата флуктуации электронной плотности в предположении полного фазового разделения компонентов и резких межфазных переходных слоев по формуле

$$\overline{\Delta\rho_c^2} = \varphi_{ж} (1 - \varphi_{ж}) (\rho_r - \rho_{ж})^2$$

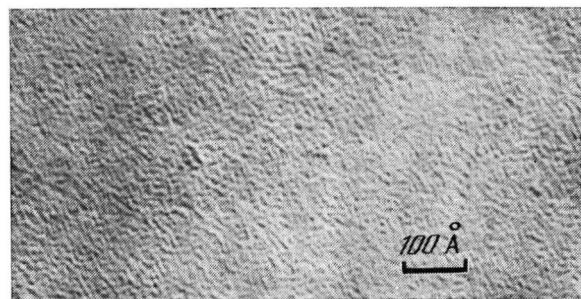


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок полиуретанов с $m=3$

Из данных табл. 2 и 3 были найдены степени сегрегации компонентов [3]

$$\alpha = \overline{\Delta \rho^2} / \overline{\Delta \rho_c^2}$$

Величины $\overline{\Delta \rho_c^2}$ и α приведены в табл. 3. Теоретические значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности последовательно возрастают в ряду полиуретанов с $m=1, 2, 3$. Характерным для исследуемых систем является то обстоятельство, что при существенных различиях функции рассеяния образца с $m=1$ и кривых рассеяния остальных двух образцов степень сегрегации компонентов имеет одинаковый порядок величины.

Максимальное значение α соответствует $m=2$.

Из широкоугловых рентгенограмм, имеющих один диффузный максимум, следует аморфный характер тонкой структуры полиуретанов исследуемого ряда. Следовательно, резкое повышение интенсивности малоуглового рассеяния, формально аналогичное помутнению системы в спектре рентгеновского излучения, может быть связано только с фазовым разделением блоков различной химической природы.

В данном случае весьма показательным является то обстоятельство, что интенсивность рассеяния и форма малоугловых дифрактограмм существенно изменяются при переходе от образца с $m=1$ к образцам с $m=2$ и 3. Это трактовалось как результат микрофазового разделения компонентов при возрастании длины жесткого блока от 20 до 35 Å.

В принципе, увеличение длины жесткого блока при неизменных размерах гибкого должно приводить к возрастанию размеров микрообластей, образованных жесткоцепными блоками, а следовательно, и к увеличению межплоскостного расстояния макрорешетки. Это также находит отражение в полученных результатах.

По определению [14] трехмерная корреляционная функция $\gamma(r)$ связана с изменением локальной электронной плотности в сферически симметричном пространстве вокруг произвольно выбранного начала координат. Одномерная корреляционная функция $\gamma(x)$ в отличие от этого отражает характер изменения локальной электронной плотности в направлении, перпендикулярном поверхности ламеллярных слоев. Очевидно, в обоих случаях смещение характерных точек на функциях $\gamma(x)$ и $\gamma(r)$

Таблица 3

Расчетные значения параметров гетерогенной структуры исследуемых полиуретанов

m	$\overline{\Delta \rho_c^2}$, $\frac{e^2 \cdot \text{моль}^2}{\text{см}^6}$	α	$\varphi_{ж}'$	χ	$\chi_{кр}$
1	0,001095	0,52	0,235	1,53	1,63
2	0,001546	0,78	0,240	1,56	1,08
3	0,001830	0,62	0,244	1,57	0,85

в область больших расстояний по мере удлинения жесткого блока (табл. 2) может быть обусловлено возрастанием размеров микрообластей фазового разделения.

В качестве критерия, позволяющего использовать ту или иную конкретную форму функций корреляции, для дальнейшего анализа исследуемых систем можно выбрать электронно-микроскопические снимки. Из рис. 4 следует квазиламельярный характер морфологии исследуемых полиуретанов. Анизодиаметричность надмолекулярных образований и их незначительная толщина по сравнению с длиной позволяют полагать, что лучшим приближением для описания микрофазовой структуры является одномерная корреляционная функция. Преимущество такой функции заключается в том, что анализ ее формы дает возможность определить не только размерные характеристики, но и объемную долю микрообластей микрофазового разделения [15]. Если степень сегрегации компонентов приближается к единице, то полученные из анализа функции $\gamma(x)$ значения объемной доли микрообластей микрофазового разделения φ_{jk}' должны совпадать со значениями φ_{jk} , приведенными в табл. 1. В противном случае величина φ_{jk}' может быть больше или меньше φ_{jk} . Найденные значения φ_{jk}' приведены в табл. 3. Как видим, в исследуемом ряду они различаются незначительно. Для полиуретана с наибольшей длиной жесткого блока $\varphi_{jk}' < \varphi_{jk}$. При $m=2$ наблюдаются приблизительно одинаковые значения φ_{jk} и φ_{jk}' . В случае $m=1$ $\varphi_{jk}' > \varphi_{jk}$. Полученные оценки объемной доли жесткоцепных микрообластей полезно сопоставить с остальными характеристиками гетерогенной структуры исследуемых систем.

Прежде всего следует отметить, что в случае $m=1$ величина $\overline{\Delta r^2}$ не стремится к нулю, как это можно было бы ожидать в соответствии с предполагаемым однофазным характером данной системы. Однако резкое возрастание $\overline{\Delta r^2}$ при увеличении длины жесткого блока необходимо связывать с различиями фазового состояния полиуретана, имеющего минимальную длину жесткого блока и блок-сополиуретанов с $m=2$ и $m=3$. По этой же причине при переходе от образца с $m=1$ к образцу с $m=2$ наблюдается большее возрастание $\overline{\Delta r^2}$, чем в результате перехода от образца с $m=2$ к образцу с $m=3$.

Изменение степени сегрегации компонентов в рассматриваемом ряду полиуретанов имеет несколько иную тенденцию. В частности, α максимальна при $m=2$. Численные значения этого параметра изменяются незначительно при возрастании длины жесткого блока. Таким образом, на основании полученных оценок степени сегрегации компонентов полиуретан с $m=1$ будто бы нельзя рассматривать как однофазную систему. В пользу данного тезиса свидетельствует и наличие интерференционного максимума на кривой малоуглового рассеяния данного полимера. Может показаться, что оба отмеченных факта противоречат сделанным ранее выводам об однофазности полиуретана с $m=1$. Аналогичная неоднозначность при интерпретации малоугловых данных для такого рода систем была отмечена Роу и Чангом [16], изучавшим микрофазовое состояние расплавов гибкоцепных блок-сополимеров. В частности, эти авторы показали, что для типичных гомогенных систем величины $\overline{\Delta r^2}$ и α также имеют конечную величину. Они объяснили это тем, что указанные характеристики строго применимы только для описания двухфазных микрогетерогенных систем и не могут быть использованы для блок-сополимеров в однофазном состоянии.

С другой стороны, де Жен и Лейблер [7, 17] установили, что малоугловой максимум такого типа, как для исследуемого нами полиуретана с $m=1$, находит последовательную интерпретацию в рамках однофазной модели. Его появление связано с чередованием блоков различной химической природы в молекулярной цепи блок-сополимера. Таким образом, как особенности кривых малоуглового рассеяния, так и конечные значения степени сегрегации компонентов могут быть интерпретированы в рамках однофазной модели полиуретана с минимальной длиной жесткого блока.

Проанализируем теперь факт расхождения величин $\varphi_{ж}$ и $\varphi_{ж}'$ для полиуретанов с $m=1$ и 3 и практически одинаковые соответствующие значения для полиуретана с $m=2$. Очевидно, в последнем случае переход в микрофазовое состояние происходит в наиболее благоприятных для микрофазового разделения условиях, и выделяются микрообласти, которые с учетом конечной толщины переходного слоя достаточно близки по составу к чистым компонентам. В то же время при большей длине жестких блоков степень сегрегации меньше. Очевидно, при разделении фаз часть жестких блоков «застрекает» в гибкоцепной матрице. В результате найденная из функции корреляции истинная доля жесткоцепных микрообластей оказывается меньшей величины, характерной для полного фазового разделения. Учитывая, что размеры микрообластей при этом не уменьшаются, а возрастают, можно считать, что уменьшение $\varphi_{ж}'$ для полиуретана с $m=3$ связано с неравновесностью системы, т. е. с вынужденной растворимостью жесткоцепных блоков в гликоловой матрице. В случае минимальной длины жесткого блока, очевидно, нельзя получить достаточно обоснованной трактовки в рамках однофазной модели. Вопрос о такого рода противоречиях в трактовке результатов малоуглового исследования блочных систем, близких к однофазным, уже рассматривался выше.

Для анализа полученных результатов в рамках термодинамической теории фазового разделения были рассчитаны значения термодинамического параметра взаимодействия χ , являющегося характеристикой совместимости компонентов, т. е. гибких и жестких блоков данных полимерных систем. Они определялись методом групповых вкладов в параметры растворимости блоков различной химической природы [18]. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Как видно, величины параметра взаимодействия увеличиваются по мере возрастания длины жесткого блока. Это связано с тем, что в жестких блоках каждого сополимера число мономерных звеньев ТДИ на единицу больше, чем мономерных звеньев ДА, т. е. их соотношение изменяется с увеличением m .

В этой же таблице приведены критические значения параметра взаимодействия $\chi_{кр}$. Они определяют те граничные значения параметра, при достижении которого в системе возможно разделение фаз. Величины $\chi_{кр}$ рассчитывали согласно теории микрофазового разделения в блок-сополимерах, разработанной Краузе [3]. Это в какой-то мере приближенная оценка, так как данная теория строго применима только к гибкоцепным блок-сополимерам. Однако ее использование для целей данного исследования является полезным.

Итак, значения $\chi_{кр}$ убывают с возрастанием длины жесткого блока. Следовательно, условия для реализации разделения фаз улучшаются при переходе к полиуретанам с большей длиной жесткоцепной составляющей полимерной цепи. Кроме того, для образцов с $m=2$ и 3 выполняется соотношение $\chi > \chi_{кр}$, что соответствует разделению фаз. Для полиуретана с $m=1$ справедливо обратное соотношение: $\chi < \chi_{кр}$, т. е. гибкие и жесткие блоки в этой системе совместимы [18]. Совместимость компонентов в образце с $m=1$ и несовместимость их для образцов с $m=2$ и 3 подтверждается данными малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Таким образом, в ряду полиблочных полиуретанов с длиной жестких блоков, изменяющейся в пределах от 20 до 50 Å, происходит переход от однофазного к микрофазовому состоянию системы. Этот переход сопровождается формированием пространственно-неоднородной структуры с характерным периодом макрорешетки, возрастающим по мере увеличения длины жесткого блока. Критической для фазового разделения является длина жесткого блока, равная 30 Å. При такой длине реализуются оптимальные (с точки зрения подвижности компонентов) условия для разделения фаз. По мере дальнейшего роста длины жесткого блока его диффузия в матрице ПТМГ, необходимая для формирования микрофазовой структуры, становится более затруднительной.

В результате этого формируется пространственно-неоднородная структура с составом микрообластей, далеким от равновесного. Последнее позволяет заключить, что разделение фаз начинается не с выделения заро-

дышеи чистой фазы, а с малых по интенсивности флуктуаций состава, характерных для спинодального распада. Торможение этого процесса на определенной стадии приводит к образованию диффузных микрообластей фазового разделения, что и обусловливает характерные свойства систем такого рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonart R. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, v. 58–59, № 2, p. 259.
2. Bonart R. J. Macromolec. Sci. B, 1968, v. 2, № 1, p. 115.
3. Krause S. Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 84.
4. Meier D. I. J. Polymer. Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
5. Bonart R., Muller E. H. J. Macromolek. Sci. B, 1974, v. 10, № 1, p. 177.
6. Helfand E. Accounts Chem. Res. 1974, v. 8, № 2, p. 295.
7. Leibler L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1602.
8. Ерухимович И. Я. Высокомолек., соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1942.
9. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Ворона В. В., Матюшев В. Ф., Шевчук А. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 226, № 4, с. 907.
10. Vonk C. G. J. Appl. Cryst., 1975, v. 8, № 2, p. 340.
11. Pilz I., Kratky O. J. Colloid and Interface Sci., 1967, v. 24, № 1, p. 211.
12. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 295 с.
13. Bonart R., Muller E. H. J. Macromolec. Sci. Phys., 1974, v. 10, № 2, p. 369.
14. Debye P., Anderson H. R., Brumberg H. J. Appl. Phys., 1957, v. 28, № 6, p. 679.
15. Strobl G. R., Schneider M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 1343.
16. Roe R. I., Fishkin M., Chang I. C. Macromolecules, 1981, v. 14, N 4, p. 1091.
17. De Gennes P. G. J. Phys., 1970, v. 31, № 3, p. 235.
18. Krause S. J. Macromolec. Sci. C, 1972, v. 7, № 2, p. 251.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.III.1983

MICROPHASE STRUCTURE OF BLOCK COPOLYURETHANES HAVING RIGID BLOCKS OF VARIOUS LENGTH

Shilov V. V., Oranskaya Ye. I., Lipatov Yu. S.

Summary

The structure of polyurethanes having rigid blocks of various length has been studied. The parameters characterizing the heterogeneous structure were determined. The increase of the length of a rigid block was shown to be accompanied by transition from homogeneous to microphase state of the system with formation of space-heterogeneous structure.