

УДК 541.64:539.2

МИКРОФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ИОНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИУРЕТАНОУРЕИЛЕНОВ

*Липатов Ю.С., Шилов В.В., Дмитрук Н.В.,
Цукрук В.В., Поляцкова Н.В., Шевченко В.В.,
Васильевская Г.А.*

Методом мало- и широкоугольной рентгенографии проведено структурное исследование ряда карбоксилсодержащих полиуретануреиленов и их калиевых солей. Введение ионов калия в состав жесткого блока вызывает усиление микрофазового разделения разнородных компонентов. Это приводит к увеличению степени сегрегации компонентов в 1,5–2 раза и уменьшению толщины переходных микрофазовых слоев на 30–40%.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию ионсодержащих полиуретанов [1, 2]. Это связано с тем, что введение ионов металла в состав фрагментов полиуретановых макромолекул может приводить к существенным изменениям микрофазовой структуры полимеров [3]. Так, при ЯМР-исследованиях ионсодержащих взаимопроницающих сеток обнаружено улучшение сегрегации компонентов [4]. В некоторых работах [5, 6] показано, что введение ионов металлов вызывает характерные изменения малоугольного рентгеновского рассеяния. Последнее связывается с усилением микрофазового разделения компонентов, а в некоторых случаях с его уменьшением. Однако количественные данные, позволяющие судить об изменении микрофазовой структуры полиуретанов при введении ионов металлов, в настоящее время отсутствуют.

Для получения соответствующих количественных характеристик (таких, как степень сегрегации компонентов [4]) нами проведены малоугольные рентгенографические исследования ряда полиуретануреиленов, содержащих в боковой цепи жесткого блока карбоксильные (ПУ) и калийкарбоксильные (ПУИ) группы общей формулы



где R=4,4-C₆H₄CH₂C₆H₄; X=H, K; x=18, 35.

В качестве гибких блоков в полиуретануреиленовых использовали олигооксипропиленгликоли с M=10³ (ПУ-1000, ПУИ-1000) и 2·10³ (ПУ-2000 и ПУИ-2000). Для ПУ-1000 η=0,061 м³/кг (ДМФ). Найдено, %: COOH 2,68 (вычислено 2,50). Для ПУ-2000 η=0,054 м³/кг (ДМФ). Найдено, %: COOH 3,39 (вычислено 3,30). ПУИ получены путем 100%-ной нейтрализации карбоксильных групп ПУ раствором КОН. Для исследования использовали свежеприготовленные образцы ПУ и ПУИ.

Образцы для структурных исследований представляют собой прозрачные пленки толщиной (0,5–1)·10⁻³ м. Для полного удаления растворителя и отжига полимеры выдерживали в вакууме в течение 3–4 ч при повышенной температуре.

Широкоугольные кривые рассеяния рентгеновых лучей получали на автоматическом дифрактометре, разработанном в нашей лаборатории на базе генератора УРС-2,0 (излучение медного анода, никелевый фильтр, пропорциональный детектор, шаговое сканирование, амплитудная дискриминация).

Малоугольные кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей получали на дифрактометре ДРАМ-2,0, который функционировал в режиме автоматического шагового сканирования по обычной схеме [7, 8]. Использовали излучение медного анода.

(никелевый фильтр, спинтилляционный детектор). Вычитание фона рассеяния воздухом проводили по известной методике [9]. Для приведения кривой рассеяния к абсолютным единицам использовали эталон Кратки [7]. При приведении к точечной коллимации учитывали распределение интенсивности вдоль пучка. Полную обработку экспериментальных данных, включающую сглаживание, определение флуктуации электронной плотности $\Delta\bar{\rho}^2$, расчет корреляционных функций γ_3 , проводили по программе Фонка [7, 10]. При определении толщины переходного слоя использовали методику Стейна [11].

Степень сегрегации компонентов α в соответствии с работами [7, 12] определяется

$$\alpha = \Delta\bar{\rho}^2 / \Delta\bar{\rho}_T^2,$$

где $\Delta\bar{\rho}^2$ — средний квадрат флуктуации электронной плотности, определяемый из соотношения

$$\Delta\bar{\rho}^2 = 4\pi \int s^2 I(s) ds$$

Для системы с резкими границами $\Delta\bar{\rho}_T^2$ связано с разностью плотностей микрообластей с плотностями ρ_1 и ρ_2 соотношением

$$\Delta\bar{\rho}_T^2 = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где φ_1 и φ_2 — объемные доли областей с различной электронной плотностью.

При наличии переходных зон конечной толщины в системе с ламелярной структурой для $\Delta\bar{\rho}_T^2$ справедливо выражение [13]

$$\Delta\bar{\rho}_T^2 = (\varphi_1 \varphi_2 - \varphi_3/6) (\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где φ_3 — объемная доля переходного слоя.

При расчетах использовали следующие значения плотности жестких и гибких блоков: $\rho_1 = 1,33 \cdot 10^3$ и $\rho_2 = 1,00 \cdot 10^3$ кг/м³.

Широкоугольные дифрактограммы исследованных полимеров (рис. 1) содержат характерный один диффузный максимум с брегговским периодом, равным 0,455 нм. На всех кривых форма и положение данного максимума идентичны.

Кривые малоуглового рассеяния исследуемых полимеров характеризуются наличием одного максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию $\sim 8-9$ нм (рис. 2). Интенсивность максимума при переходе от полимера с короткими фрагментами (ПУ-1000) к полимеру с более длинными гибкими фрагментами (ПУ-2000), а также при переходе от кислой к солевой форме значительно увеличивается.

Трехмерные кривые корреляции γ_3 получали путем фурье-обращения данных интенсивности [7]. На рис. 3 приведены кривые корреляции γ_3 для всех исследованных полимеров. На этих кривых проявляется по одному максимуму. Их положение соответствует 6,6 нм для ПУ-1000 и 9,0 для ПУ-2000.

При переходе к солевой форме положение максимума на γ_3 остается неизменным, а в ПУИ-2000 появляется дополнительный максимум при 18 нм.

Наличие интенсивного малоуглового рассеяния в исследуемых образцах свидетельствует о высокой степени их гетерогенности [7, 13]. В аморфных блок-полимерных системах единственной причиной этой гетерогенности может быть микрофазовое разделение жестких и гибких фрагментов макромолекул [7, 14].

В общем случае появление малоуглового максимума на кривой рассеяния можно связать с одним из трех факторов: наличием в системе монодисперсных сферических микрообластей, случайным образом распределенных в матрице полимера [15], с немонотонным изменением плотности от центра к периферии случайно распределенных микрообластей [16] или с упорядоченным размещением микрофазовых областей в объеме полимера [7]. Наличие только одного сравнительно диффузного максимума свидетельствует о нереальности первого из рассмотренных объяснений данного интерференционного эффекта. Второе объяснение, вполне правдоподобное для иономерных систем, также является недостаточно обоснованным, поскольку аналогичный максимум уже существует в исходном полиуретане. Как известно, в полиуретановых системах малоугловой мак-

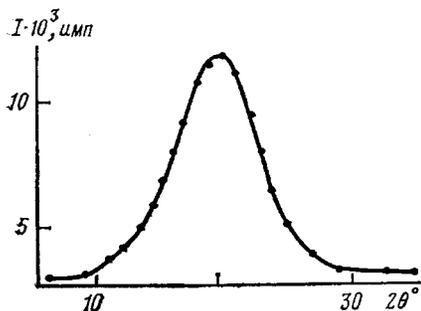


Рис. 1

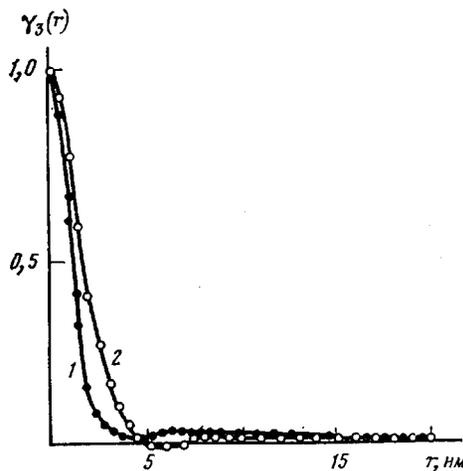


Рис. 3

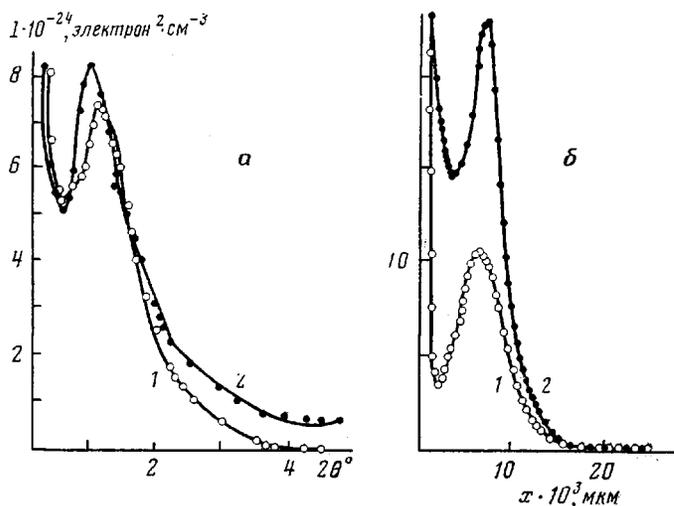


Рис. 2

Рис. 1. Широкоугольная дифрактограмма для исследованных полиуретанурейленов (типичная кривая)

Рис. 2. Малоугловые кривые рассеяния: а — ПУ-1000 (1) и ПУИ-1000 (2); б — ПУ-2000 (1) и ПУИ-2000 (2)

Рис. 3. Трехмерные кривые корреляции для ПУ-1000 (1) и ПУ-2000 (2)

симум свидетельствует о существовании в объеме полимера упорядоченной макрорешетки [7].

Таким образом следует признать, что малоугловый максимум на дифрактограммах исследуемых полиуретанов появляется в результате формирования упорядоченного массива микрообластей гетерогенности при фазовом разделении жестких и гибких фрагментов, а не в результате формирования ионных кластеров. Периодичность макрорешетки, определенная из положения малоугловых максимумов, составляет 7,8 нм для ПУ-1000 и 8,2 нм для ПУ-2000. Из функций корреляций следует, что среднее расстояние между соседними микрообластями составляет 6,6 нм для ПУ-1000 и 9,0 нм для ПУ-2000. Эти величины при переходе к ионо-содержащим полимерам остаются практически неизменными. Несовпадение периодичности макрорешетки и расстояний между соседними микрообластями, определенных из кривой корреляции γ_3 , свидетельствует об отклонении упаковки микрообластей от простой кубической.

Длина полностью вытянутого жесткого блока, рассчитанная из стан-

Параметры гетерогенной структуры ПУИ

Образец	$E, \text{ \AA}$	$\alpha, \%$	$d, \text{ \AA}$	$L^*, \text{ \AA}$
ПУ-1000	7	15	78	66
ПУИ-1000	5	26	78	66
ПУ-2000	8	22	82	90
ПУИ-2000	5	43	82	90

* L — среднее расстояние между соседними микрообластями.

дартных длин связей и валентных углов, составляет 3,9–4,0 нм. Расстояние между концами гибкой цепочки можно оценить, исходя из величины сегмента Куна (1,5 нм для олигооксипропиленгликоля согласно [17]) и контурной длины цепи, приведенной в работе [18]. Для ПУ-1000 мы получаем $r_0 \approx 2,3$ –3,0 нм, а для ПУ-2000 $r_0 \approx 3,7$ –4,2 нм. Приближенная оценка расстояний между жесткими фрагментами по цепи молекулы, таким образом, дает для ПУ-1000 6,3–7,0 нм, а для ПУ-2000 7,7–8,2 нм. Эти значения находятся в соответствии с величинами, полученными из корреляционных функций. Таким образом, в исследуемых полимерах, как и в других блок-полимерных системах [17], макрорешетка образована микрообластями с преимущественным содержанием жесткоцепного фрагмента, а расстояния между ними заполняются преимущественно гибкоцепной составляющей, объемная доля которой достигает 80%.

Между областями с различной электронной плотностью, содержащей преимущественно жестко- или гибкоцепную составляющую, согласно существующим представлениям и экспериментальным данным, должен существовать переходный слой толщиной E , плотность в котором плавно изменяется от ρ_1 до ρ_2 [19]. Толщина этого слоя зависит от гибкости фрагментов макромолекулы и величины параметра взаимодействия χ_{12} , а ее изменения связываются с завершенностью процессов микрофазового разделения компонентов [11, 19, 20]. Как известно, толщину переходного слоя можно оценить из зависимости интенсивности малоуглового рассеяния от волнового вектора на «хвосте» малоугловой кривой [10, 11]. Так, по методике Коберштейна — Морра — Стейна величина E определяется из наклона зависимости $\ln(s^4 I(s))$ от $s^{1,81}$. Рассчитанные значения E приведены в таблице. Как видно, толщина переходного слоя в кислотной форме ПУ значительно больше, чем в соответствующем иономере (0,7–0,8 против 0,5 нм).

Для количественной характеристики завершенности микрофазового разделения в исследуемых образцах полиуретанов мы использовали степень сегрегации компонентов α . Как видно из таблицы, величина α достигает 15% в ПУ-1000 и увеличивается до 22% при переходе к ПУ-2000. Последнее можно трактовать следующим образом. Из термодинамических теорий блок-полимеров известно, что увеличение MM одного из компонентов приводит к уменьшению величины параметра критического взаимодействия $\chi_{кр}$, определяющего границу совместимости компонентов. Следовательно, в системе увеличивается стремление разнородных компонентов к выделению в отдельные фазы, естественным следствием чего является увеличение степени сегрегации компонентов.

Рассмотрим теперь изменения в структуре, происходящие в полимерах при введении в состав жесткого блока ионов калия. Прежде всего отметим, что сохранение положения и формы широкоугольного максимума при переходе к ионсодержащему полиуретану свидетельствует о сохранении ближней упорядоченности фрагментов макромолекул при введении ионов калия.

Как отмечалось ранее, при переходе ПУ в солевую форму значительно увеличивается интенсивность малоуглового максимума, уменьшается его величина, а на кривой корреляции появляется дополнительный максимум (рис. 2, 3). При этом средняя периодичность макрорешетки остается неизменной. Таким образом, упорядоченность в размещении микрообластей

в объеме полимера значительно улучшается, в то время как периодичность макрорешетки не изменяется.

При переходе к солевой форме ПУ степень сегрегации компонентов увеличивается в 1,5–2 раза и составляет 26% в ПУИ-1000 и 43% в ПУИ-2000 (таблица), а толщина переходного слоя уменьшается на 30–40%.

Следовательно, в ПУИ уровень микрофазового разделения компонентов значительно повышается. Наблюдаемые изменения микрофазовой структуры находят свое объяснение в рамках термодинамики многокомпонентных систем.

Действительно, появление в полиуретановом иономере диполь-дипольных взаимодействий ионных групп $\text{COO}^- \text{K}^+$, входящих в состав жесткого блока, естественным образом приводит к увеличению вклада полярного члена δ_n в суммарный параметр растворимости жесткоцепного фрагмента

$$\delta_{\text{ж}}^2 = \delta_0^2 + \delta_n^2$$

Увеличение параметра растворимости жесткоцепной составляющей $\delta_{\text{ж}}$ в свою очередь приводит к увеличению параметра взаимодействия компонентов χ_{12} согласно выражению

$$\chi_{12} \approx (\delta_{\text{ж}} - \delta_r)^2,$$

где δ_r — параметр растворимости гибкоцепной составляющей, одинаковой для солевой и кислой форм полиуретанов. Как известно, увеличение параметра взаимодействия χ_{12} должно приводить к усилению микрофазового разделения компонентов. Это находит свое отражение в росте сегрегации компонентов и уменьшении толщины переходного слоя.

Таким образом, изменения микрофазовой структуры полиуретаноуреиленов при введении в состав жесткого фрагмента ионов калия можно представить следующим образом: во-первых, наличие ионов калия в составе жесткого блока не нарушает ближней упорядоченности фрагментов макромолекул, характерной для исходного полимера; во-вторых, хотя периодичность макрорешетки в полиуретанах остается неизменной, ее совершенство при переходе к солевой форме значительно улучшается. Аналогичным образом изменяется и степень сегрегации компонентов α , а толщина переходного слоя уменьшается. Эти изменения связаны с улучшением микрофазового разделения компонентов вследствие увеличения их параметра взаимодействия.

Таким образом, хотя введение ионных групп в состав макромолекулы ПУ существенным образом сказывается на микрофазовой структуре полимеров, оно не приводит к формированию в этих системах (в отличие от гибкоцепных полимеров) специфических ионных кластеров. Микрофазовая структура определяется прежде всего характером фазового разделения жестких и гибких фрагментов макромолекулы. Ионные же группы влияют только на степень этого разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Носенко В. Г. Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 24, с. 83.
2. Matsuda H. J. *Macromolec. Sci. Chem.*, 1977, v. 11, № 2, p. 431.
3. Dieterich D., Rieck J. N. *Adhesive Age*, 1978, v. 2, № 1, p. 24.
4. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Цукрук В. В., Дмитрук Н. В., Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Поляцкова Н. В. Докл. АН УССР, 1982, № 7, с. 53.
5. Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. *Высокомолек. соед. Б*, 1982, т. 24, № 8, с. 612.
6. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гончарова Л. Б., Греков А. П., Вишневский В. Е. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 6, с. 1390.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы исследования полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982, с. 297.
8. Lipatova T. E., Shilov V. V., Basilevskaya N. P., Lipatov Yu. S. *Eur. Polym. J.*, 1976, v. 9, № 5, p. 159.
9. Hermans P., Weidinger A. *Macromolec. Chem.*, 1961, v. 44–46, № 3, p. 24.
10. Vonk O. G. J. *Appl. Cryst.*, 1975, v. 8, № 2, p. 340.
11. Koberstein J. T., Morra B., Stein R. J. *Appl. Cryst.*, 1980, v. 13, № 1, p. 34.

12. Bonart R., Muller E. H. J. *Macromolec. Sci. Phys.*, 1974, v. 10, № 1, p. 177.
13. Стейн Р. В. В кн.: *Полимерные смеси*. М.: Мир, 1981, с. 437.
14. Керча Ю. Ю. *Физическая химия полимеров*. Киев: Наукова думка, 1979.
15. Hashimoto T., Suehiro S., Shibayama M., Saijo K., Kawai H. *Polymer J.*, 1981, v. 13, № 4, p. 501.
16. Roche E. J., Stein K. S., Russel T. P., Makknight W. J. J. *Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1980, v. 18, № 7, p. 1497.
17. Цветков В. Н., Гармонов Г. Н., Станкевич Р. П. *Высокомолек. соед. А*, 1966, т. 8, № 7, с. 980.
18. Цветков В. Н., Рюмцев Е. В., Штенникова И. Н. В кн.: *Жидкокристаллический порядок в полимерах*. М.: Мир, 1980, с. 57.
19. Липатов Ю. С., Шилов В. В. *Композиционные полимерные материалы*, 1981, № 11, с. 55.
20. Helfand E., Wasserman Z. *Macromolecules*, 1976, v. 9, № 3, p. 879.
21. Ahmand H. J. *Macromolec. Sci. Chem.*, 1982, v. 17, № 4, p. 585.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3.1.1983

MICROPHASE STRUCTURE OF ION-CONTAINING POLYURETHANOUREYLENES

*Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Dmitruk N. V., Tsukruk V. V.,
Polyatskova N. V., Shevchenko V. V., Vasil'evskaya G. A.*

Summary

The structure of the range of carboxyl-containing polyurethanoureylenes and their potassium salts has been studied by small- and wide-angle X-ray analysis method. Introducing of potassium ions into the rigid block results in increasing of microphase separation of different components. That leads to 1.5–2-fold increase of the degree of segregation of components and 30–40% decrease of the thickness of transitional microphase layers.