

УДК 541.64:539.2

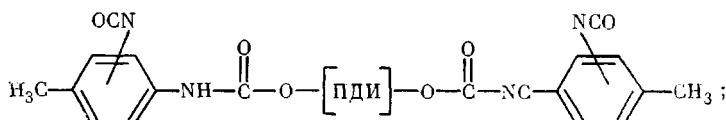
**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ОРГАНИЗАЦИИ ОЛИГОДИЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

*Андреев В. С., Мисюк К. Г., Фиошина М. А.,
Фальковский М. Г., Каллистов О. В., Грибовоков В. В.*

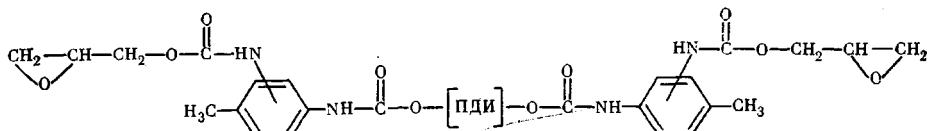
Методами рассеяния рентгеновского излучения и поляризованного света в больших и малых углах, а также электронной микроскопии определены параметры надмолекулярной организации олигодиенов. Первичным элементом структуры являются ассоциаты концевых функциональных групп, из которых формируется более высокий уровень — доменные образования. Последние, в свою очередь, способны агрегировать в более крупные супердоменные образования. Формирование того или иного уровня надмолекулярных структур предопределяется химическим строением и полярностью концевых функциональных групп олигодиенов.

Олигодиены с концевыми функциональными группами представляют собой класс полимерных соединений, свойства которых во многом определяются специфическими межмолекулярными взаимодействиями (**ММВ**) за счет концевых групп. В работах [1—3] указывается, что ММВ олигомеров в значительной мере определяет морфологию сформированных из этих материалов пространственно-сетчатых эластомеров и влияет на весь комплекс физико-механических характеристик композиций на их основе.

Цель настоящей работы — изучение морфологии олигодиенов на разных уровнях надмолекулярной организации в зависимости от химического строения функциональных групп. Исследовали четыре образца олигодиенов с концевыми группами различного строения: нефункциональный олигодиен (**НФОД**): H-[ПДИ]-H (ПДИ — блок-сополимер дивинила и изопрена); олигодиендиол (**ОДД**): HO-[ПДИ]-OH; олигодиендиизоцианат (**ОДДИ**)



олигодиендиэпоксиуретан (**ОДДЭУ**)



Молекулы исследованных объектов включают в себя общую для всех олигомеров углеводородную цепь, представляющую собой блок-сополимер дивинила и изопрена [4], к которому присоединены различные функциональные группы. Молекулярная масса ПДИ составляет 4000; содержание изопрена 18%. ОДДИ и ОДДЭУ получены на основе олигодиендиола [5], у которого содержание OH-групп составляло 0,85%, а распределение по типам функциональности (**РТФ**) составляло 8% нефункциональных, 20%mono- и 72% бифункциональных макромолекул. В ОДДИ содержание изоцианатных групп составляло 1,99%, а в ОДДЭУ эпоксидных групп 1,8%.

Для изучения морфологии олигодиенов использовали методы рассеяния рентгеновского излучения и поляризованного света в больших и малых углах, а также электронную микроскопию. Рентгеноструктурные исследования проводили на установках ДРОН-2,0 и УРС-55у с использованием Си K_{α} -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром. Рассеяние видимого поляризованного света изучали при длине волны $\lambda_0=578$ нм в малых углах ($\theta=0-5^\circ$) на установке типа описанной в работе [6] (фотометрирование проводили на быстродействующем микрофотометре «Carl Zeiss, Jena») и в больших углах ($\theta=30-150^\circ$) на приборе ФПС-ЗМ. Для калибровки использовали свежепергнанный бензол.

Исследование структурных изменений олигодиенов проводили с помощью рассеяния поляризованного света на основе теории Дебая - Бики - Штейна, аналогично работе [7]. Данный метод позволяет определять размеры неоднородностей по корреляции плотности (или поляризуемости) a_V , и средней ориентации a_H ; флуктуационные характеристики среды: среднеквадратичное значение поляризуемости (или плотности) $\langle \eta^2 \rangle^{1/2}$ и среднее значение анизотропии δ .

Морфологические исследования проводили также на электронном микроскопе УЕМ-6А с применением метода углеродных реплик, оттененных платиной со сколов и срезов замороженных образцов аналогично работе [8].

Таблица 1

Параметры структурных образований олигодиенов с различными функциональными группами на рентгеновском уровне (по рассеянию рентгеновского излучения)

Образец	Большие углы d_1 , Å	Малые углы d_2 , Å
НФОД	4,73 диф *	—
ОДД	4,67 диф	—
ОДДИ	4,64 диф	53 сл **
ОДДЭУ	4,63 диф	60 с **

* Диффузное гало.

** Обозначения интенсивности рефлекса: сл — слабый, с — сильный.

олигомеров. В области малых углов рефлексы имеют вид дискретного кольца и наблюдаются только для ОДДИ и ОДДЭУ. Это свидетельствует о существовании в ОДДИ и в ОДДЭУ чередующихся областей с различающейся электронной плотностью, т. е. микрогетерогенности. Обнаруженная микрогетерогенность аналогично работе [9] связывается с сегрегацией концевых функциональных группировок от диеновой части макромолекулы с последующей их агрегацией в образования надмолекулярного порядка на рентгеновском уровне. Несколько большие у ОДДЭУ по сравнению с ОДДИ значения периодичности ($d_2=60$ и 53 Å соответственно) и интенсивность рефлексов свидетельствуют о более регулярном распределении микронеоднородностей в ОДДЭУ. Все это дает основание рассматривать обнаруженную микронеоднородность олигодиенов как проявление первичной морфологической формы их надмолекулярной организации, представляющей собой ассоциаты концевых функциональных групп (АКФГ) за счет водородных связей. В связи с этим данные рентгеноструктурных исследований (табл. 1) можно интерпретировать как параметры первичных структурных образований — АКФГ на рентгеновском уровне.

Таблица 2

Параметры структурных образований олигодиенов с различными функциональными группами на оптическом уровне (по рассеянию поляризованного света)

Образец	Корреляционные размеры неоднородностей по		Средняя анизотропия $\delta \cdot 10^6$	Флуктуация поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^4$	Корреляционные размеры неоднородностей по плотности $a_V v_i$, мкм
	ориентации $a_H v$, Å	плотности $a_V v$, Å			
большие углы					
НФОД	—	—	—	—	—
ОДД	—	410	—	2,24	—
ОДДИ	320	545	5,18	5,87	1,12
ОДДЭУ	500	560	7,16	8,20	1,37
малые углы					

Для изучения особенностей морфологических форм на более высоких уровнях надмолекулярной организации олигодиенов последние исследовали с использованием методов рассеяния поляризованного света в области малых и больших углов. Результаты этих исследований представлены в табл. 2. Для НФОД не наблюдали асимметрии рассеяния света как в больших, так и малых углах. Это свидетельствует об отсутствии неоднородностей на оптическом уровне, т. е. на этом уровне НФОД является структурно-однородным, гомогенным.

С появлением концевых гидроксильных групп в ОДД в области больших углов появляется асимметрия рассеяния H_v компоненты.

Корреляционный размер изотропных областей для данной системы $a_{H_v} = 410 \text{ \AA}$.

Отсутствие асимметрии анизотропной компоненты H_v для этого олигомера указывает на то, что структура этих неоднородностей лишена какой-либо преимущественной внутренней упорядоченности, т. е. является изотропной. При замене концевых гидроксильных групп ОДД на дизопицанатные (ОДДИ) и эпоксиуретановые (ОДДЭУ) наряду с некоторым увеличением корреляционного размера областей изотропной неоднородности появляется, как это видно из табл. 2, асимметрия анизотропной компоненты H_v . Причем, если протяженности неоднородностей у ОДДИ и ОДДЭУ по плотности a_{H_v} близки между собой (545 и 560 \AA), то по анизотропии a_{H_v} они отличаются более чем в 1,5 раза и составляют 320 и 500 \AA соответственно. Появление асимметрии анизотропной компоненты рассеяния H_v у олигодиенов ОДДИ и ОДДЭУ свидетельствует, что структура их неоднородности приобретает определенную преимущественную упорядоченность, которая для последнего выражена в большей степени.

Обращает на себя также внимание увеличение флуктуационных параметров (b и $\langle \eta^2 \rangle^{1/2}$) с повышением полярности концевых групп олигодиена, имеющих наибольшие значения у ОДДЭУ.

Сопоставление и анализ результатов рентгеноструктурных (табл. 1) и оптических (табл. 2) исследований изучаемых олигомеров позволяет сделать вывод о том, что наряду с обнаруженными в ОДДИ и ОДДЭУ первичными образованиями на рентгеновском уровне (АКФГ) имеются образования и на оптическом уровне. Эти образования, характеризующиеся размерами корреляции ориентации (a_{H_v}), можно рассматривать как надмолекулярные образования доменного типа, возникающие вследствие корреляции ориентации близлежащих АКФГ.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что параметры доменных образований изменяются в зависимости от строения концевых функциональных групп олигомеров: с увеличением их полярности от ОДД к ОДДЭУ значения всех определяемых характеристик возрастают. Наличие такой закономерности позволяет сделать вывод о том, что обнаружение неоднородностей в наименее полярном из этих исследуемых олигомеров — ОДД, свидетельствует о проявлении начальной стадии формирования в нем доменных структур из первичных образований АКФГ, для которых характерно отсутствие корреляции ориентации, в то время как для более полярных ОДДИ и ОДДЭУ она проявляется.

Чтобы выяснить, существуют ли в изучаемых олигомерах структурные образования более высокого уровня по сравнению с доменами, были проведены исследования по рассеянию поляризованного света в малых углах. При этом неоднородности, рассеивающие свет в малых углах, были обнаружены, как это видно из табл. 2, только для ОДДИ и ОДДЭУ, корреляционный размер для которых составляет $a_{H_v} = 1,12$ и $1,37 \text{ мкм}$ соответственно, что на два порядка превышает размеры доменных образований. Асимметрия анизотропной компоненты H_v для рассматриваемых олигомеров не была обнаружена. Величина корреляционного размера и изотропность структурных неоднородностей позволяет отнести их к образованиям супердоменного типа, представляющим собой агрегаты доменных структур.

Для выяснения характера взаимосвязи между элементами надмолекулярной организации разных уровней дальнейшие исследования проводили на ОДДЭУ, содержащем на концах цепи макромолекул более поляр-

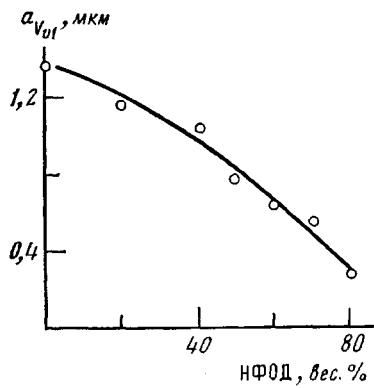


Рис. 1

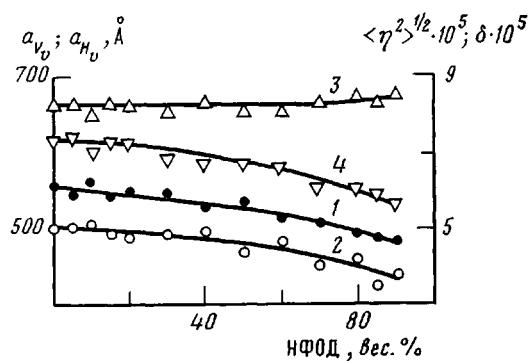


Рис. 2

Рис. 1. Изменение размеров супердоменов ОДДЭУ в зависимости от содержания НФОД

Рис. 2. Изменение размеров доменов ОДДЭУ по плотности (1) и ориентации (2), флюктуации поляризуемости (3) и среднего значения анизотропии (4) в зависимости от содержания НФОД

ные функциональные группы и имеющим вследствие этого наиболее четко выраженную надмолекулярную структуру на всех трех уровнях.

С этой целью в образцы ОДДЭУ вводили разное содержание НФОД и проводили исследования с помощью рассеяния поляризованного света в больших и малых углах. На рис. 1 показано изменение размеров супердоменных образований a_{V_v} в зависимости от содержания НФОД. На рис. 2 представлены зависимости размеров доменных образований по плотности и ориентации, а также значения флюктуаций поляризуемости и средней анизотропии от содержания НФОД. Видно, что с увеличением концентрации НФОД размер супердоменов (рис. 1) претерпевает существенные изменения — уменьшается более чем в 5 раз, в то время как размеры доменных образований по анизотропии и плотности (рис. 2) практически не изменяются. Уменьшение размеров супердоменов вызвано, по-видимому, частичной их дезагрегацией при проникновении НФОД в междоменные прослойки. В то же время относительная стабильность размеров самих доменных образований объясняется затруднениями этих процессов в них из-за более сильных взаимодействий на уровне АКФГ. Это подтверждается неизменностью флюктуаций поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle^{1/2}$ для доменов. Незначительное падение среднего значения анизотропии δ связано, по-видимому, с некоторым уменьшением взаимодействия между доменами при увеличении прослойки между ними.

Подтверждением существования в олигодиене ОДДЭУ надмолекулярной структуры на разных уровнях организации могут также служить результаты прямых исследований методом электронной микроскопии. На рис. 3 и 4 приведены микроструктуры образцов ОДДЭУ при различных увеличениях. С целью выявления разных уровней надмолекулярной организации олигодиена реплики получали со сколов (рис. 3) и срезов (рис. 4) замороженных образцов.

Темные образования на рис. 3, а представляют собой доменные структуры, которые более рельефно видны при большем увеличении (рис. 3, б). Видно, что доменные образования имеют овальную форму с размерами 300–500 Å и окружены менее организованной и рыхлой прослойкой из нефункциональных макромолекул олигодиена. Области неоднородностей типа супердоменов обнаруживали при использовании метода холодного среза. На микрофотографиях (рис. 4) видны супердоменные образования размером 1–2 мкм, состоящие из доменов (рис. 4, б).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о существовании трех уровней надмолекулярной организации олигодиенов с концевыми функциональными группами. Первичным уровнем

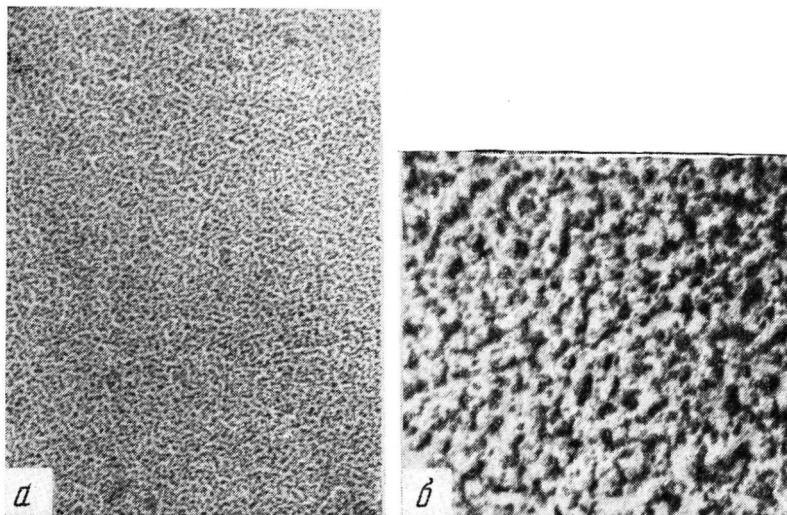


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки реплики с низкотемпературного скола образца ОДДЭУ при увличениях $1,2 \cdot 10^4$ (a) и $5,75 \cdot 10^4$ (b)

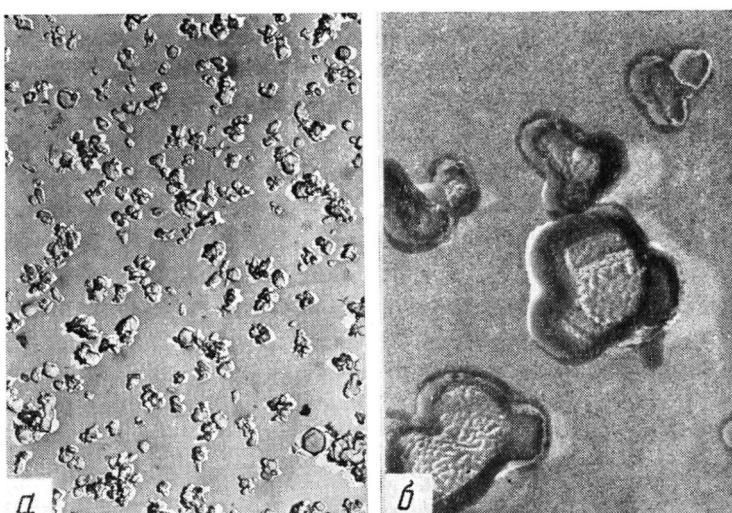


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки реплики с низкотемпературного среза образца ОДДЭУ при увличениях $0,6 \cdot 10^4$ (a) и $6 \cdot 10^4$ (b)

являются ассоциаты концевых функциональных групп, которые формируют более высокий уровень — доменные образования. Последние, в свою очередь, агрегируют в супердоменные образования. Формирование типа надмолекулярных структур на этих уровнях зависит от строения концевых функциональных групп олигогибена.

Авторы благодарят С. Я. Френкеля и А. Д. Вилесова за проявленный интерес к работе и ценные замечания при ее обсуждении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т. И., Рубштейн В. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 9, с. 2017.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Осинцева Л. А., Берестнева З. Я., Калашников В. Г., Каргин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 7, с. 504.
3. Матвеева Н. Г., Земскова З. Г., Сивергин Ю. М., Берлин А. А.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 588.
4. Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П., Шибанова О. М. А. с. 224060 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1968, № 25, с. 79.

5. Петров Г. Н., Раннопорт Л. Я., Файнштейн Б. И., Бляхман Е. М., Коган Ф. С. А. с. 283569 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1970, № 31, с. 109.
6. Stein R. S., Rhodes M. B. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, N 11, p. 1873.
7. Каллистов О. В., Гридинев В. Н., Хрипунов А. К., Силинская И. Г., Долгова Н. А. Композиционные полимерные материалы, 1980, № 8 с. 21.
8. Шиммель Г. Методы электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. 300 с.
9. Морозов Ю. Л., Моисеенко В. М., Занегин В. Д., Альтер Ю. М., Прибылов Л. М. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 9, с. 707.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19.IV.1983

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

MORPHOLOGICAL FORMS OF SUPERMOLECULAR ORGANIZATION OF OLIGODIENES WITH END FUNCTIONAL GROUPS

*Andreev V. S., Mis'yuk K. G., Fioshina M. A., Fal'kovskii M. G.,
Kallistov O. V., Krivobokov V. V.*

Summary

The parameters of supermolecular organization of oligodienes have been determined by X-ray and polarized light scattering in wide and small angles and electron microscopy methods. The primary elements of the structure are associates of the end functional groups, which form the higher level — domains, which are aggregated into larger formations of cluster type. The type of the level of supermolecular structure depends on the chemical structure and polarity of end functional groups of oligodienes.