

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДОМЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Гайдук Р. Л., Лаптый С. В., Керча Ю. Ю.*

Многие свойства полиуретановых термоэластопластов определяются наличием в них доменной структуры [1–3]. Поэтому представляет интерес изучение стабильности этой структуры при различных тепловых и деформационных воздействиях.

Процессы разрушения доменной морфологии в результате термического воздействия и кинетика доменного образования при комнатной температуре в сегментированных полиуретанах была исследована различными методами, включая рентгеноструктурный анализ [4–6], калориметрию и термомеханику [5, 7, 8]. Эти исследования показали, что отжиг образцов способствует смешению гибких и жестких сегментов, о чем свидетельствует возрастание температуры стеклования гибких сегментов, понижение модуля Юнга и интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния при фиксированном угле. Восстановление указанных параметров до равновесных значений при комнатной температуре имеет одинаковую функциональную зависимость от времени, что, несомненно, обусловлено одним и тем же физическим процессом, т. е. возрастанием степени микросегрегации в системе.

Цель данной работы — изучение методом ИК-спектроскопии в условиях восстановления доменной структуры кинетических характеристик образования водородных связей и перераспределения их по разным типам.

Объектом исследования служил сегментированный полиэфиуретан (ПЭУ), синтезированный на основе полиокситетраметиленгликоля ( $M=1000$ ), 4,4'-дифенилметандиизоционата и 1,4-бутандиола при мольном соотношении компонентов 1 : 2 : 1. Известно, что при такой молекулярной массе олигоэфира и таком соотношении компонентов ПЭУ не кристаллизуется. Это очень важно для решения поставленной задачи, поскольку кристаллизация является управляющей силой в микрофазовом разделении, следовательно, высокотемпературный отжиг будет способствовать фазовому разделению в противоположность смешению сегментов в образцах с некристаллизующимися жесткосегментными доменами.

Образцы для исследования получали из 3%-ного раствора полимера в ДМФА на подложке  $\text{CaF}_2$  при  $60^\circ$ . Для удаления растворителя пленки откачивали при  $100^\circ$  в течение 1 ч, а затем выдерживали при комнатной температуре 1 мес (исходные образцы). Кинетические исследования проводили в условиях, аналогичных описанным в работе [9], т. е. образцы с установившейся структурой (исходной) отжигали 15 мин при  $190^\circ$  и резко охлаждали до комнатной температуры. Спектры записывали на спектрофотометре UR-10 (скорость сканирования  $50 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ ). Для контроля степени микрофазового разделения параллельно проводились измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния на приборе КРМ-1 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения, отфильтрованного Ni.

Известно, что в полиэфиуретанах могут реализоваться различные типы водородных связей [10]. Водородная связь между NH-группой и уретановым карбонилом характеризует наличие доменной структуры, а взаимодействие между NH-группой и кислородом гибкого сегмента наблюдается в случае диспергирования жестких сегментов в гибкой матрице. В очень сегрегированных системах последнее взаимодействие происходит на границе раздела микрообластей. Изучение распределения водородных связей по типам в процессе сегрегации может дать важную информацию о морфологических изменениях со временем.

На рис. 1 сравниваются ИК-спектры образца с исходной структурой и этого же образца, резко охлажденного после термообработки. В ИК-спектре исходного образца наблюдаются две интенсивные полосы:  $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям ассоциированных групп  $\text{C}=\text{O}$ , находящихся в жесткосегментных доменах, и  $\nu=1733 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания неассоциированных карбонилов уретановых фрагментов,  $\text{NH}$ -группы которых участвуют в водородной связи с эфирным кислородом гибкого блока. Как видно из рис. 3, в исходном образце доля ассоциированных карбонилов значительно преобладает. Это свидетельствует о

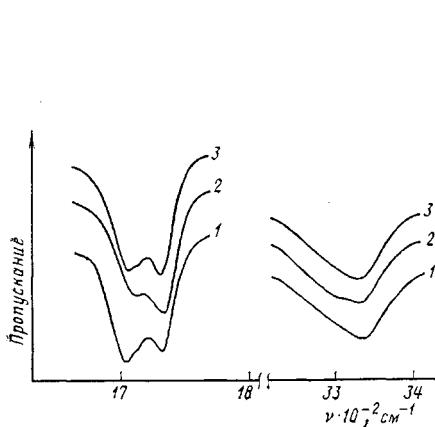


Рис. 1

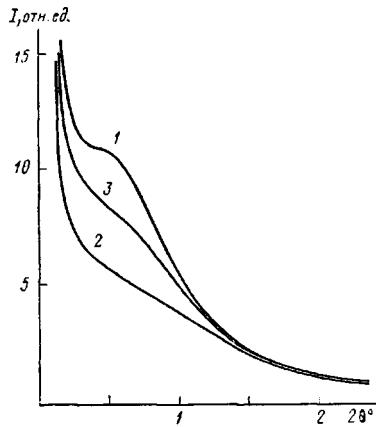


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры пропускания ПЭУ в области валентных колебаний  $\text{CO}$ - и  $\text{NH}$ -групп: 1 – исходный образец; 2 – исходный образец, выдержаный 15 мин при  $190^\circ$  и резко охлажденный до комнатной температуры; 3 – этот же образец, выдержанный после закалки при комнатной температуре в течение 1 ч

Рис. 2. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния ПЭУ в исходном состоянии (1), после прогревания при  $190^\circ$  с последующим резким охлаждением до комнатной температуры (2) и ПЭУ, выдержанного в течение 1 ч при комнатной температуре (3)

достаточно высокой степени микрорасслоения, что также подтверждается наличием четко выраженного максимума на кривой интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 2, кривая 1).

Упомянутый выше отжиг исходного образца с последующим резким охлаждением до комнатной температуры приводит к значительному падению интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния и к вырождению рефлекса, обусловленного сегрегированной структурой, что свидетельствует о сближении электронных плотностей обеих фаз. В ИК-спектре этого образца интенсивность полосы с  $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$  существенно снижается. Состояние образца при этом характеризуется четко выраженной полосой с  $\nu=1712 \text{ см}^{-1}$ , которая, согласно работе [11], отвечает колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$  в самоассоциатах небольших размеров (димеры, тримеры), расположенных случайным образом в гибкой матрице, и более интенсивной полосой с  $\nu=1733 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2). Как видно из рисунка, в результате закалки от температуры отжига до комнатной в области валентных колебаний ассоциированных  $\text{NH}$ -групп наряду с основной полосой  $3335 \text{ см}^{-1}$  возрастают низкочастотное плечо с  $\nu=3315 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт нам кажется интересным, так как известно, что прогревание образцов при температурах выше  $T_c$  жестких сегментов сдвигает полосу ассоциированных  $\text{NH}$ -групп в сторону более высоких частот как вследствие наложения поглощения свободными от водородной связи  $\text{NH}$ -группами, так и в результате ослабления энергии водородных связей. Появление низкочастотного

плеча в области валентных колебаний NH наряду со спектральными изменениями в области  $\nu_{\text{с=о}}$  при резком охлаждении образца является характеристикой фазового смешения, так как известно [12, 13], что полоса, отвечающая колебаниям NH-групп, связанных с эфирным кислородом, имеет более низкую частоту, чем  $\nu_{\text{NH}}$  в самоассоциатах. Отметим, что полуширина полосы  $\nu_{\text{NH}}$  в закаленном образце возрастает от 100 до 110  $\text{см}^{-1}$  именно за счет увеличения поглощения со стороны низких частот.

Таким образом, из спектральных данных можно сделать вывод, что смешение гибких и жестких сегментов при термообработке способствует обра-

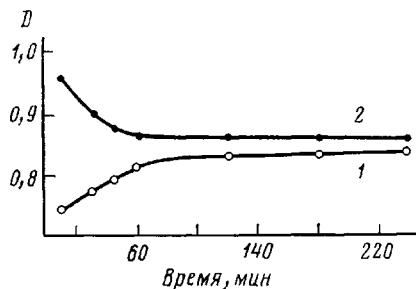


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос  $1705 \text{ см}^{-1}$  (1) и  $1733 \text{ см}^{-1}$  (2) от времени выдерживания при комнатной температуре после прогревания при  $190^\circ$  15 мин

Рис. 4. Сравнение спектров пропускания в области  $\nu_{\text{NH}}$  и  $\nu_{\text{с=о}}$  свежеприготовленного из раствора в ДМФА образца ПЭУ (1) и выдержанного 1 ч при комнатной температуре (2)

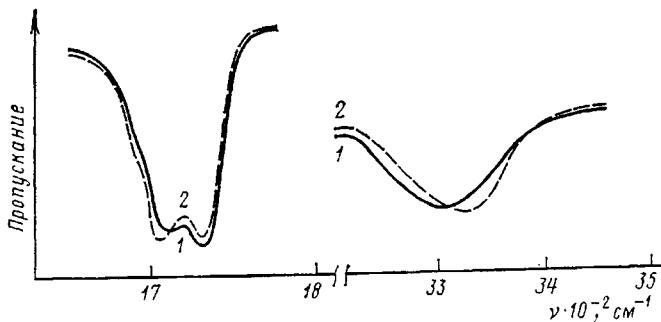


Рис. 4

зованию водородной связи между сегментами различной природы. При резком охлаждении образца до комнатной температуры такой тип водородной связи значительно преобладает в первоначальный момент.

В ИК-спектре, снятом через 1 ч после закалки образца, интенсивность полосы  $1705 \text{ см}^{-1}$  снова возрастает, а частота валентных колебаний ассоциированных NH-групп имеет исходное значение ( $\nu = 3335 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о восстановлении доменной структуры в образце (рис. 1). О росте степени микрофазового разделения свидетельствует также возрастание относительной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 2, кривая 3).

Приведенные данные показывают, что в момент резкого охлаждения образцов до комнатной температуры система находится в нестабильном состоянии. По термодинамическим причинам, приводящим к фазовой сегрегации при комнатной температуре, в системе происходит перераспределение водородных связей с образованием самоассоциатов. На рис. 3 приведена зависимость оптической плотности полосы  $\nu = 1705 \text{ см}^{-1}$  (характеризующей, как указывалось выше, наличие доменной структуры в системе) от времени. Зависимость процесса образования водородной связи по типу уретан — уретан хорошо коррелирует с приведенными данными [4] по временной зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния при фиксированном угле, температуры стеклования гибких сегмен-

тов и модуля Юнга. Обогащение жесткосегментной фазы со временем осуществляется за счет выделения жестких сегментов из гибкой матрицы, при этом происходит разрыв водородной связи NH-групп с полизэфирным кислородом. Этот процесс должен отразиться на поведении полосы с  $\nu = 1733 \text{ см}^{-1}$ . Действительно, оптическая плотность этой полосы уменьшается в сторону равновесного значения по экспоненциальному закону (рис. 3).

Следует отметить, что аналогичные спектральные изменения в области полос, чувствительных к водородным связям, наблюдаются при получении тонких пленок из 3%-ного раствора полиуретана в ДМФА, высушенных при  $60^\circ$ . При проведении подобных исследований образцы не вакуумировались, но в спектрах этих пленок не было обнаружено полос, свидетельствующих о наличии остатков растворителя. В области карбонильного поглощения образца, свежеприготовленного и резко охлажденного от температуры приготовления до комнатной, наблюдаются две полосы — 1712 и  $1733 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4). При этом интенсивность последней полосы значительно больше. Это свидетельствует о том, что если при получении пленки из раствора в момент затвердевания образца зафиксировать морфологию резким охлаждением, то в образце будет преобладать тип водородной связи гибкий сегмент — жесткий сегмент. Но со временем в результате несовместности гибких и жестких сегментов в образце происходит микрофазовое разделение, сопровождающееся перестройкой водородных связей. Так, в спектре того же образца, но выдержанного в течение 1 ч при комнатной температуре появляется полоса  $\nu = 1705 \text{ см}^{-1}$  и ее интенсивность со временем заметно возрастает, в то время как интенсивность полосы  $1733 \text{ см}^{-1}$  уменьшается. О росте степени самоассоциации за счет разрыва связи NH с полизэфирным кислородом свидетельствует также сдвиг полосы валентных колебаний ассоциированных NH-групп от  $\nu = 3315$  к  $\nu = 3335 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

Таким образом, смешение сегментов в результате термообработки при повышенных температурах характеризуется образованием водородных связей главным образом типа уретан — гибкий сегмент с включениями самоассоциатов небольших размеров (димеры, тримеры). Стремление системы к равновесному сегрегированному состоянию при комнатной температуре сопровождается перераспределением водородных связей в сторону реализации взаимодействия уретан — уретан в жесткосегментных доменах. Вследствие кинетических и вязкостных эффектов этот процесс не является мгновенным, и кинетические данные по водородным связям, полученные нами, хорошо коррелируют с данными по временной зависимости структуры и свойств, приведенными в литературе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 439.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 220.
3. West S., Cooper S. L. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 60, р. 127.
4. Wilkes G. L., Emerson J. A. J. Appl. Phys., 1976, v. 47, № 10, p. 4261.
5. Paih Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 111.
6. Abouzahr S., Wilkes G. L., Ophir Z. Polymer, 1982, v. 23, № 6, p. 1077.
7. Seymour R. W., Cooper S. L. Macromolecules, 1973, v. 6, № 1, p. 48.
8. Wilkes G. L., Bagrodia S., Humphries W., Wildnauer R. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 6, p. 321.
9. Kwei T. K. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 8, p. 2891.
10. Seymour R. W., Estes G. M., Cooper S. L. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 579.
11. Жарков В. В., Конусов Л. И., Козлова Т. В. Пласт. массы, 1981, № 12, с. 41.
12. Tanaka T., Yokoyama T., Yamaguchi L. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 8, p. 2137.
13. Жарков В. В., Рудневский Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 1, с. 29.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
13.XII.1983