

4. Пугилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1961.
5. Кей Д. Техника электронной микроскопии. М.: Мир, 1965.
6. Шукин Е. Д., Перецов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ. 1982, с. 286.
7. Егоров В. В., Батракова Е. В., Титкова Л. В., Демин В. В., Зубов В. П., Барнаков А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 370.
8. Лукин Ю. В., Адаменкова М. Д., Егоров В. В., Зубов В. П., Картусов М. Д., Ланшина Л. В. Ж. физ. химии, 1984, т. 58, № 9, с. 2233.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30.VIII.1983

УДК 541.64:539.2:546.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРАМИДОУРЕТАНА ПРИ ВВЕДЕНИИ ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ

Лаптий С. В., Керча Ю.Ю., Гайдук Р. Л.,
Батулов В. Н., Косенко Л. А., Штомпель В. И.

Известно, что свойства полиуретановых термоэластопластов, их структура во многом предопределются интенсивностью и характером распределения возникающих в них межмолекулярных физических связей, которые в свою очередь легко могут перестраиваться под влиянием термических, механических воздействий, при введении ионогенных центров в цепь полимера, добавки наполнителей, неорганических солей типа LiCl и т. д. [1–4]. Неорганические соли используются при синтезе полиуретановых термоэластопластов (сегментированных полиуретанмочевин, полиуретан-семикарбазидов), термостойких волокнообразующих полиамидов в аprotонных растворителях для улучшения растворимости синтезируемых полимеров [5].

Согласно современным представлениям [6, 7], повышение растворимости таких полимеров связано с участием добавляемой соли в комплексообразовании: катионы солей сильно сольватируются растворителем, в то время как анионы образуют комплексы с атомами водорода амидных и уретанмочевинных сегментов, препятствуя самоассоциации полимеров. При получении пленок методом испарения растворителя соль, оставаясь в полимере, приводит в дальнейшем к изменению его структуры, а следовательно, и свойств.

Изменение свойств полимера, обусловленное введением неорганических солей, изучалось для ряда систем полимер – соль. Так, добавка солей LiCl, LiBr к найлону-6 вызывает понижение его температуры плавления и скорости кристаллизации, приводит к увеличению вязкости расплава, к возрастанию температуры стеклования. Наблюдаемые эффекты в целом объясняются возникновением сильных взаимодействий между полимером и вводимыми солями [8–10]. Некоторые авторы высказывают предположение о том, что в этом случае полимер можно представить как сополимер с блоками полимерной цепи и молекул соли по типу иономерных структур [11, 12].

Цель настоящего исследования — изучение механизма взаимодействия сегментированных полиуретанов с неорганической солью LiCl, сопоставление данных о природе межмолекулярных взаимодействий в этих системах и в полиуретановых катионсодержащих иономерах.

Для исследования использовали пленки хорошо изученного ранее сегментированного полизифирамидоуретана (ПЭАУ), синтезированного на основе дигтилолтерефталамида, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и олигоокситетраметиленгликоля с $M=1500$ [13, 14]. Образцы для исследования готовили из раствора в ДМФ на стеклянной подложке при 60° . LiCl вводили в раствор в количестве 4% к весу полимера. Для удаления растворителя пленки вакуумировали в течение 3 ч при 60° . Спектры записывали на спектрофотометре UR-20. Спектр поверхности пленки получали с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с Ge-элементом (угол падения 45°). Калориметрические исследования проводили на микрокалориметре, описанном в работе [15]. Рентгенографические — на малоугловом рентгеновском дифрактометре типа КРН-1 и рентгеновском дифрактометре ДРОН-0,5. В обоих случаях использовали $\text{Cu } K\alpha$ -излучение, отфильтрованное Ni. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей нормировали к единой величине рассеивающего объема вещества с последующим вычитанием фонового рассеяния камеры.

Ранее при спектральных исследованиях ПЭАУ были найдены две структуры. Исходя из различия в ориентационном поведении жестких и гибких сегментов цепи, был сделан вывод о том, что обе структуры имеют доменный характер, но различаются степенью порядка в жесткосегментных доменах. Структура с более упорядоченными жесткими доменами образуется при медленном испарении растворителя при отжиге первой структуры, полученной в результате быстрого испарения растворителя. Повышение температуры отжига от 120 до 180° существенно повышает скорость и глубину превращения [13].

Введение хлористого лития в ПЭАУ затрудняет упорядочение жестко-сегментных блоков, и ни при каких условиях отжига образцов с первой структурой не удалось получить полимер со второй структурой. Диффуз-

ный характер широкоуглового максимума на дифрактограммах свидетельствует о наличии только ближней упорядоченности в расположении фрагментов макромолекул (рис. 1).

Затруднение кристаллизации наблюдали также и при введении ионогенных центров в цепь сегментированного полиуретана при кватернизации атома третичного азота соляной кислотой. Это связывали с ухудшением условий для самоассоциации жестких сегментов из-

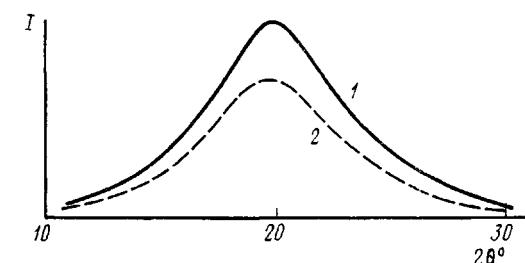


Рис. 1. Дифрактограммы первой структуры ПЭАУ (1) и образца ПЭАУ+4% LiCl, отожженного при 140° в течение 6 ч (2)

за появления в системе ион-дипольных взаимодействий с участием аниона ионогенной группы и протона уретановой группировки (ион-молекулярных водородных связей) [16, 17].

Согласно данным, полученным на модельных амидах [18, 19], взаимодействие между неорганической солью и полимером может осуществляться как через водородные связи между анионами солей и протонами амидной или уретановой группировки, так и в результате комплексообразования между катионом соли и кислородом карбонильных групп полимера. Следовательно, в отличие от полиуретановых иономеров, где в качестве катиона выступает фрагмент полимерной цепи, который по условиям синтеза находится в жестком сегменте и из-за своей громоздкости не участвует в комплексообразовании, в рассматриваемом случае при введении неорганических солей в комплексообразовании с полимером могут принимать участие и катионы и анионы.

Сравним спектральные эффекты, сопровождающие введение неорганической соли в полиуретан (смесь полимер — соль), со спектральными эффектами при введении ионогенных групп в полимерную цепь полиуретана при синтезе (полиуретановые иономеры). Можно ожидать, что в обоих случаях участие протонов амидного или уретанового фрагментов полимерной цепи в образовании ион-молекулярных водородных связей будет приводить к сходным между собой изменениям в области валентных колебаний NH. Действительно, как видно из рис. 2, где сравниваются спектры чистого ПЭАУ (структура 1) и ПЭАУ с добавкой 4% LiCl в области полос, чувствительных к водородным связям, полоса 3300 см^{-1} , характеризующая валентные колебания NH, при введении хлористого лития сдвигается в низкочастотную область (3270 см^{-1}), что, согласно работе [19], обусловлено образованием водородных связей NH и Cl⁻. Этот сдвиг аналогичен наблюдавшемуся в исследованных нами полиуретановых иономерах [16]. В спектрах смеси линейного кристаллизующегося полиуретана типа перлон-У с 4% LiCl, как и для полиуретановых иономеров такого типа [17], наряду с полосой 3300 см^{-1} , характеризующей валентные колебания группы NH, связанных водородной связью с карбонильными группами, появляется

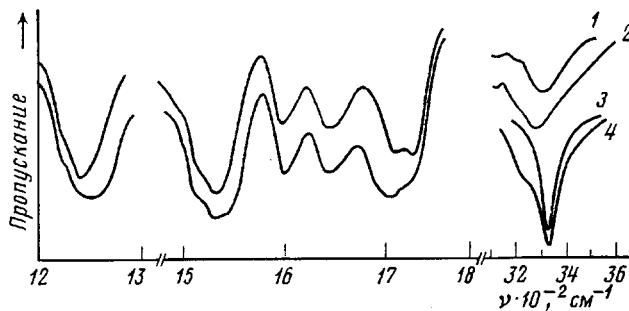


Рис. 2. ИК-спектры пропускания в области валентных колебаний $\text{—C}\overset{\parallel}{\text{—}}\text{O}$, C=O, NH первой структуры ПЭАУ (1) и ПЭАУ+4% LiCl (2), а также в области ν_{NH} полиуретана на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата без LiCl (3) и с 4% LiCl (4)

ся четкая полоса с $\nu=3280 \text{ см}^{-1}$, отвечающая образованию комплекса с участием NH-групп по типу ион-молекулярных водородных связей.

В области карбонильного поглощения спектральные эффекты для этих двух случаев неодинаковы. При введении ионогенных групп в цепь наблюдается уменьшение концентрации самоассоциированных групп [17]. В отличие от этого добавка в ПЭАУ хлористого лития мало сказывается на частотах и интенсивностях полос 1645 и 1710 см^{-1} , характеризующих валентные колебания самоассоциированных амидных и уретановых карбонилов (рис. 2). Исходя из уменьшения интенсивности полосы при 1730 см^{-1} (обусловленной валентными колебаниями CO-групп, свободных от водородной связи и находящихся в тех фрагментах молекул, где NH-группы связаны водородной связью с кислородом простого эфира), а также появления сильных полос при 1690 и 1240 см^{-1} , можно предположить образование комплекса между Li⁺ и кислородом карбонильных групп. Известно, что при появлении такого комплекса происходит низкочастотный сдвиг $\nu_{\text{C=O}}$ и высокочастотный сдвиг $\nu_{\text{C—O}}$ сложноэфирного фрагмента уретановой группировки [20]. Появление полос 1690 и 1240 см^{-1} мы объяснили соответственно низкочастотным сдвигом максимума при 1730 см^{-1} и

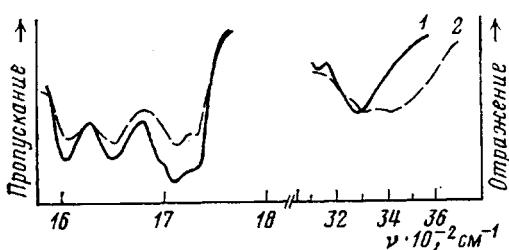


Рис. 3. Сравнение ИК-спектров пропускания (1) и МНПВО (2) образца ПЭАУ с 4% LiCl, выдержанного на воздухе в течение 1 сут

сравнением спектров пропускания ПЭАУ с LiCl со спектрами МНПВО этих же образцов. Как видно из рис. 3, вследствие насыщения поверхности влагой (в спектрах МНПВО наблюдается сильная полоса с $\nu = 3420 \text{ см}^{-1}$, отвечающая колебанию ν_{OH}) исчезают все спектральные эффекты, связанные с влиянием LiCl.

В отличие от работы [4] (где в присутствии LiCl агрегация мочевинных групп в полиуретанмочевинах совсем не происходит и имеется только один переход на кривых ДТА, из чего авторы сделали вывод о «гомогенизации» структуры при введении LiCl) в исследованном ПЭАУ, как уже отмечалось выше, форма и положение полосы амидных карбонилов (1645 см^{-1}) в присутствии LiCl мало чем отличаются от положения и формы этой полосы в спектре первой структуры ПЭАУ (рис. 2). Следовательно, большинство «амидных карбонилов» самоассоциировано за счет водородных связей, что свидетельствует о сохранении микрофазового разделения в ПЭАУ.

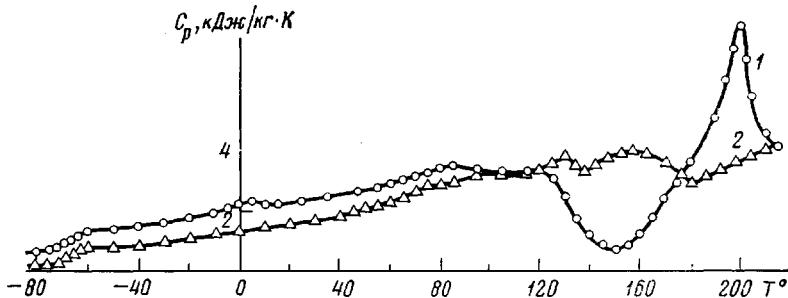


Рис. 4. Кривые температурной зависимости теплоемкости второй структуры ПЭАУ (1) и ПЭАУ, содержащего 4% LiCl (2). Оба образца вакуумированы при 100° в течение 6 ч

Такой же вывод о сохранении микрогетерогенности структуры при введении LiCl можно сделать и на основании данных калориметрических и малоугловых рентгенографических исследований. Так, на кривых температурной зависимости теплоемкости чистого ПЭАУ и ПЭАУ, содержащего 4% LiCl, кроме низкотемпературного стеклования (-70°) проявляются и высокотемпературные переходы, связанные с расстекловыванием областей с преимущественным содержанием амидоуретановых сегментов цепей (рис. 4). О микрогетерогенности структуры ПЭАУ свидетельствуют и интерференционные максимумы на малоугловых дифрактограммах (рис. 5). Периодичность распределения областей с различной электронной плотностью изменяется при переходе от первой ко второй структуре от 16 до 22 нм. Следовательно можно сделать вывод, что первая структура характеризуется не только меньшей степенью упорядоченности жесткосегмент-

высокочастотным сдвигом полосы 1220 см^{-1} , характеризующей валентные колебания C—O сложноэфирного фрагмента.

Отметим, что при хранении пленок на воздухе, эффекты, вызванные введением LiCl, уменьшаются. Подобное явление наблюдали в работе [21] при насыщении влагой образцов найлона-6 с добавкой LiCl. Очевидно, и в нашем случае проявляется влияние атмосферной влаги. Это подтверждается

ных доменов, меньшей степенью микрорасслоения по сравнению со второй [13, 14], но и меньшими размерами доменов [22]. Наблюдаемый сдвиг максимума малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в область больших углов при введении LiCl по сравнению с его положением в случае первой структуры в отсутствие LiCl свидетельствует о дальнейшем уменьшении областей гетерогенности (14 нм).

Таким образом, введение LiCl, хотя и не приводит к гомогенизации структуры ПЭАУ, все же затрудняет рост жесткосегментных доменов, их упорядочение. Уместно рассмотреть механизм влияния LiCl на структуру ПЭАУ с учетом результатов проведенных ранее исследований особенностей доменной структуры ПЭАУ [13, 14]. Полученные данные привели к

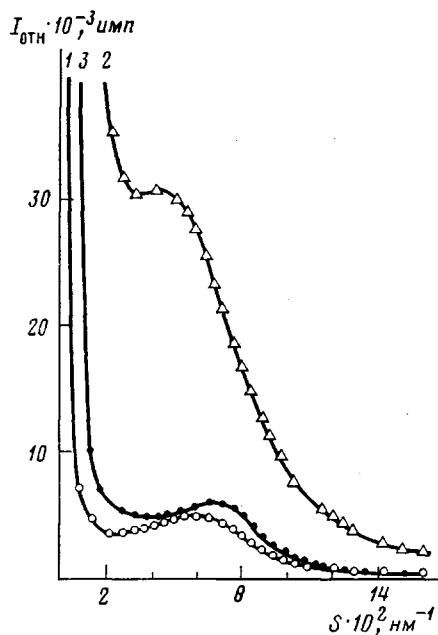


Рис. 5. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для первой (1), второй структуры ПЭАУ (2), и для ПЭАУ с добавкой 4% LiCl (3).
 $S = \sin 2\theta / \lambda$

представлению о неоднородности распределения жесткосегментных доменов по поперечному сечению. Об этом свидетельствует прежде всего наличие значительного количества неассоциированных уретановых групп, в то время как почти все амидные группы участвуют в водородных связях. Этот экспериментальный факт привел к представлению о размытых боковых поверхностях жесткосегментного домена, из которых выступают наподобие «ресничек» концы жестких сегментов с уретановыми группами, участвуя таким образом в образовании переходных областей между жесткосегментными доменами и гибкосегментной матрицей. Именно в этих областях взаимного перекрывания двух фаз скорее всего и образуются связи между полимерными сегментами с участием ионов Li^+ и Cl^- , о чём можно судить по приведенным выше спектральным данным (рис. 2). Такие связи могут играть роль спивок, затрудняющих упорядочение жестких доменов и приводящих, судя по данным малоугловых рентгенографических исследований, к доменам меньших размеров при формировании пленок в присутствии LiCl. Отметим, что определенное сходство в спектральных эффектах при добавлении неорганической соли к полиуретану (механическая смесь) и при введении ионогенных групп в макроцепь по-

лимера вызвано возникновением ион-дипольных взаимодействий в том и другом случае, а отличия связаны с разными типами этих взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. К.: Наукова думка, 1970, с. 278.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. К.: Наукова думка, 1979, с. 220.
3. Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. Полиуретановые иономеры. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 83.
4. Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Палюткин Г. И., Жарков В. В., Козлова Т. В., Самигуллин Ф. К., Нельшковский В. М. Матер. V Всес. конф. по физико-химической механике. Уфа, 1971, с. 214.
5. Пат 871580 (Англия), 1961; Греков А. П., Медведева В. В., Мушкин С. И. А. с. 258581 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1970, № 1.
6. Паркер А. Успехи органической химии. М.: Мир, 1968, с. 10.; Федоров А. А., Соколов Л. Б., Златогорский М. Л., Гречишкян В. С., Прошутинский В. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 205.
7. Panar M., Beste L. F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1401.
8. Valenti B., Bianchi E., Greppi G., Tealdi A., Ciferri A. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, № 3, p. 389.
9. Valenti B., Bianchi E., Tealdi A., Russo S., Ciferri A. Macromolecules, 1976, v. 9, № 1, p. 117.
10. La Mantia F. P., Acierno D. Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, № 7, p. 693.
11. Siegmann A., Braam Z. Internat. J. Polymer Mater., 1980, v. 8, № 4, p. 243.
12. Acierno D., Bianchi E., Ciferri A., de Cindio B., Miglarese C., Nicolais L. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, v. 54, p. 259.
13. Ватулев В. Н., Лаптев С. В., Керча Ю. Ю., Янголь Г. А. В кн.: Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, с. 9.
14. Ватулев В. Н., Лаптев С. В., Кузьмина В. А., Керча Ю. Ю. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 663.
15. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пласт. массы, 1965, № 7, с. 57.
16. Лаптев С. В., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Яковенко А. Г., Ярошенко В. В., Греков А. П., Литвин И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 760.
17. Лаптев С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1982, вып. 14, с. 40.
18. Balasubramanian D., Shaikh R. Biopolymers, 1973, v. 12, № 7, p. 1639.
19. Павлова Т. Е., Федоров А. А., Полинов И. С., Соколов Л. Б. Ж. прикл. спектроскопии, 1970, т. 13, № 3, с. 544.
20. Лирова В. И., Смолянский А. Л., Тагер Л. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 731.
21. Acierno D., La Mantia F. P., Titomanlio G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 739.
22. Abouzahr S., Wilkes G. L., Ophir Z. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1077.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3.IX.1983

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННО-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕРАХ

Тютнев А. П., Ванников А. В., Саенко В. С.

Под радиационно-диэлектрическим эффектом (РДЭ) традиционно понимают обратимое изменение диэлектрических характеристик (тангенс углов диэлектрических потерь $\tg \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ') полимеров в процессе их облучения ионизирующими излучениями высокой энергии. Наиболее детальные исследования этого эффекта выполнены в работах [1–3] при импульсном облучении и в работах [4–6] при стационарном воздействии ионизирующих излучений.

Было показано, что относительное изменение диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon'/\epsilon'$ ряда полимеров (ПС, ПЭ, ПТФЭ, ПЭТФ и ПММА) может