

УДК 541(64+15):539.3

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ
ПОЛИУРЕТАН — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ, ПОДВЕРГНУТЫХ
РАДИАЦИОННОМУ ОБЛУЧЕНИЮ**

Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Боярский Г. Я.

Проведены структурно-механические исследования ряда смесей полиуретан — холестерический жидкий кристалл, подвергнутых радиационному облучению различными дозами. Показано, что радиационное облучение смеси, состоящей из микрообластей включения жидкого кристалла в полимерной матрице, приводит к существенным структурным перестройкам полимерной матрицы вследствие возникновения дополнительной микродоменной структуры локализованных спшивок макромолекул. Такие структурные перестройки приводят к немонотонным изменениям механических свойств смесей в зависимости от дозы облучения. Наилучшие прочностные характеристики наблюдаются в образцах с максимальной гетерогенностью структуры полимерной матрицы, достигаемой при дозах облучения в 20 Мрад.

Получение многокомпонентных полимерных материалов смешением с различными низкомолекулярными компонентами — эффективный способ создания материалов с требуемыми свойствами. Один из наиболее перспективных материалов этого класса — смеси обычных полимеров с различными ЖК-соединениями. Однако до настоящего времени известно только ограниченное число работ, посвященных излучению структурного состояния систем на основе смесей полимеров и ЖК-соединений [1—6]. При этом было показано, что в таких системах, как правило, происходит фазовое разделение разнородных компонентов с образованием областей включения жидкого кристалла в полимерную матрицу. Процесс образования такой микрогетерогенной системы полимер — жидкий кристалл — растворитель происходит, по данным работы [7], по механизму спирального распада.

Особенности морфологии смеси полимер — жидкий кристалл, а также их механические характеристики зависят как от условий приготовления образцов, так и от природы полимерной матрицы. Наиболее эффективный путь изменения последней для уже готового материала — радиационное облучение [8]. С его помощью можно менять степень химической спшивки, а значит и свойства данного материала. Однако до настоящего времени свойства и структура смесей полимер — жидкий кристалл с различной упорядоченностью матрицы не исследовали.

В связи с этим нами проведено структурно-механическое изучение ряда смесей полиуретанов с холестерическими жидкими кристаллами, свойства которых варьировали изменением дозы радиационного облучения.

Объектами исследования служили смеси полиуретануреиленов с холестерическими жидкими кристаллами. Смесь готовили из общего растворителя с последующей сушкой при повышенной температуре. Подробно процесс приготовления описан в работах [1, 9, 10].

В качестве ЖК-компонента использовали термодиктаторную смесь ТИ-28-33 (НПО «Монокристаллреактив», Харьков), а в качестве высокомолекулярного компонента — линейный полиуретануреилен на основе полиоксипропиленгликоля $M=2000$ [10]. В работе наиболее детально исследовали систему, содержащую 40 вес. % жидкого кристалла. Для исследования готовили ряд идентичных образцов толщиной 100 мкм. Для облучения образцов использовали кобальтовую пушку. Дозу облучения варьировали в пределах 5—50 Мрад.

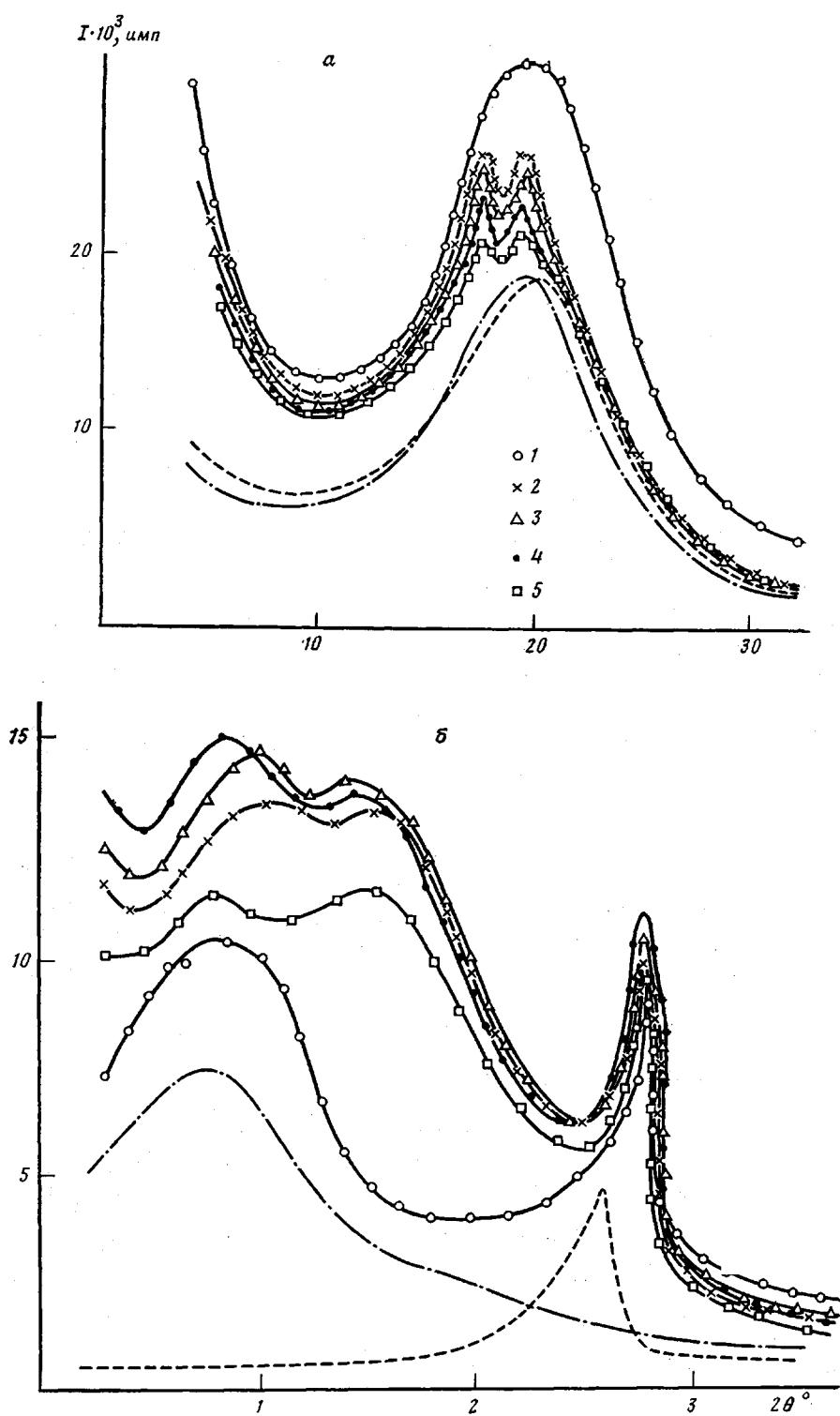


Рис. 1. Кривые широкоуглового (а) и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей (б). Штриховая линия — жидкий кристалл, штрих-пунктирная — полиуретан. Здесь и на рис. 5: 1 — исходная необлученная смесь, 2—5 — смеси после облучения дозами 5, 10, 20 и 50 Мрад соответственно

Кривые широкоуглового рассеяния рентгеновых лучей получали на автоматическом дифрактометре в режиме шагового сканирования в интервале углов $4\text{--}35^\circ$ с шагом 0.5° . Съемку малоугловых кривых рассеяния проводили на дифрактометре ДРАМ-2 в интервале углов $0.2\text{--}5^\circ$ с шагом 0.05° . В обоих случаях использовали медное излучение, фильтрованное никелевой фольгой, сцинтиляционные счетчики,

амплитудную дискриминацию. Электронно-микроскопические исследования углеродно-платиновых реплик проводили на микроскопе JEM-100С [10]. Температуру начала интервала селективного отражения определяли на установке, снабженной ФЭУ и интерференционными фильтрами [9]. Кривые деформация – напряжение получали на разрывной машине при скорости вытяжки 2 мм.

На рис. 1 приведены кривые рассеяния рентгеновых лучей в области больших углов для исходных компонентов смеси полиуретана и жидкого кристалла, а также для соответствующих смесей. Кривые рассеяния для исходных компонентов характеризуются наличием одного диффузного максимума в области 20° . Положение вершины максимума отличается незначительно, а его полуширина несколько больше в полиуретане. Кривая рассеяния для смеси компонентов также характеризуется одним размытым максимумом в том же интервале углов, но его полуширина увеличивается до 8° . Среднее межмолекулярное расстояние в смеси, рассчитанное из положения широкоуглового максимума, составляет $5,0 \text{ \AA}$.

При облучении смеси в широкоугловой области на месте одного диффузного максимума появляется двойной пик, соответствующий межмолекулярным расстояниям в $5,10$ и $5,75 \text{ \AA}$ соответственно (рис. 1, а). Таким образом, в облученных смесях существует два типа межцепной упаковки, различающихся средними межмолекулярными расстояниями. Может ли это быть связано с появлением в облученных смесях микрообластей, существенно различающихся по структуре? Ответ на этот вопрос можно получить из данных по малоугловому рассеянию рентгеновых лучей.

На малоугловой кривой для полиуретана, используемого в данной смеси, имеется максимум в области $0,8^\circ$, что характерно для блок-полиуретановых систем с хорошо выраженной микродоменной структурой [11] (рис. 1, б). Последняя представляет собой массив микрообластей, упорядоченно размещенных в гибкоцепной матрице и состоящих преимущественно из жесткоцепных фрагментов [11]. На кривой рассеяния исходным жидким кристаллом наблюдается один острый рефлекс в области $2,6^\circ$, соответствующий продольной упорядоченности молекул холестерина.

Кривые малоуглового рассеяния исследуемой смеси характеризуются некоторыми особенностями. Наряду с диффузным максимумом при $0,8^\circ$ виден острый рефлекс при $2,7^\circ$ (рис. 1, б). Наличие такой суперпозиции рассеяния чистыми компонентами, а также сохранение оптических характеристик жидкого кристалла в смеси, как было показано в работе [10], свидетельствуют о том, что в процессе формирования смеси из общего растворителя происходит практически полное фазовое разделение компонентов с сохранением индивидуальности структуры последних. Согласно электронно-микроскопическим данным (рис. 2), области выделения ЖК-компонента при этом представляют собой включения неправильной формы размерами $\sim 10 \text{ мкм}$. Таким образом, хотя формирование микроструктуры смеси и проходит на определенном этапе по механизму спинодального распада [7], конечная морфология определяется более поздними стадиями роста и укрупнения микрообластей ЖК-компонента.

Характер структурных перестроек, происходящих в полиуретановой матрице и микрообластях жидкого кристалла при радиационном облучении, проявляется на малоугловых кривых рассеяния и в оптических свойствах (рис. 1, б; 3). Температура начала интервала селективного отражения при увеличении дозы облучения сдвигается в высокотемпературную область. Подобное поведение наблюдается и для исходного ЖК-компонента, подвергнутого радиационному облучению. Сдвиг начала интервала селективного отражения в высокотемпературную область при облучении может быть связан с различным характером воздействия γ -облучения на компоненты разной химической природы в термоиндикаторной смеси. Вероятно, компоненты смеси, ответственные за понижение температур перехода в ЖК-фазу (появление селективного отражения), менее устойчивы к радиационной деструкции, чем остальные компоненты. Естественно, что уменьшение доли низкотемпературного компонента при увеличении дозы облучения будет приводить к росту температур перехода в холестерическую мезофазу.

Структурные перестройки в полиуретановой матрице до доз облучения в 30 Мрад проявляются в расщеплении первого малоуглового максимума при общем значительном увеличении интенсивности рассеяния в этой области углов. При больших дозах облучения происходит некоторое уменьшение интенсивности двойного малоуглового максимума. Положение первого малоуглового максимума изменяется немонотонно, сначала он сдвигается в сторону больших углов рассеяния, а при дозе облучения более 10 Мрад — к меньшим углам. Соответственно, межплоскостные расстояния меняются немонотонно в пределах 80–113 Å (рис. 3).

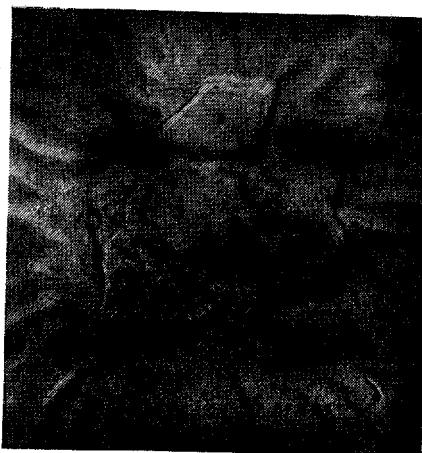


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография области включения жидкого кристалла в полиуретановой матрице

Часться от периода исходной макрорешетки. Естественно, что образование такой дополнительной макрорешетки можно связать с неизбежными процессами межмолекулярного сшивания, происходящего при воздействии γ -квантов. Учитывая, что природа компонентов в пределах жесткоцепных доменов и гибкоцепной матрицы существенно различаются, причем устойчивость первых к радиационному воздействию значительно выше [8, 11], можно полагать, что радиационные сшивки локализуются прежде всего в гибкоцепной матрице. В результате этого в объеме облученного образца наряду с микрообластями повышенной плотности, соответствующими жесткоцепным доменам, появляется дополнительный массив микрообластей повышенной плотности, состоящих из узлов радиационной сшивки (рис. 4).

Такая модель образования дополнительной сетки микродоменов в гибкоцепной матрице является единственной приемлемой с точки зрения периодичности в их размещении. Действительно, дополнительный малоугловой максимум, отвечающий периодичности в ~2 раза меньшей исходной, свидетельствует о появлении локальных отклонений плотности от средней на расстояниях посередине между исходными жесткоцепными доменами. Так как сами жесткоцепные домены связаны гибкими полиоксипропиленовыми цепочками, новые области локальной флуктуации электронной плотности приходятся именно на гибкоцепную часть макромолекул. Учитывая, что единственное отличие облученных образцов от исходных — наличие радиационных сшивок, в месте локализации которых должно наблюдаться повышение плотности, остается предположить, что новый массив микрообластей образуется именно за счет концентрации узлов радиационной сшивки в гибкоцепной матрице.

Что же происходит с холестерическим компонентом в пределах микрообластей включения ЖК-фазы при облучении? Как видно из полученных данных, хотя температурный интервал селективного отражения и сдвигается при радиационном облучении, характер структурной упорядоченности молекул холестерина при этом практически не изменяется. Последнее следует из неизменности положения и формы малоуглового максимума, отвечающего продольной упаковке молекул жидкого кристалла при комнатной температуре (рис. 1, б). Вероятно, процессы химической деструкции, протекающие в ЖК-фазе и влияющие на ее цветотемпературные ха-

рактеристики двойного малоуглового максимума. Положение первого малоуглового максимума изменяется немонотонно, сначала он сдвигается в сторону больших углов рассеяния, а при дозе облучения более 10 Мрад — к меньшим углам. Соответственно, межплоскостные расстояния меняются немонотонно в пределах 80–113 Å (рис. 3).

Инвариант малоуглового рассеяния $Q \approx \int \theta I(\theta) d\theta$ увеличивается в 2 раза при облучении дозою 10 Мрад по сравнению с необлученной смесью, а затем опять уменьшается (рис. 3).

Появление дополнительного малоуглового максимума на кривой рассеяния после облучения смеси свидетельствует о появлении в такой системе дополнительной упорядоченной макрорешетки, период которой отли-

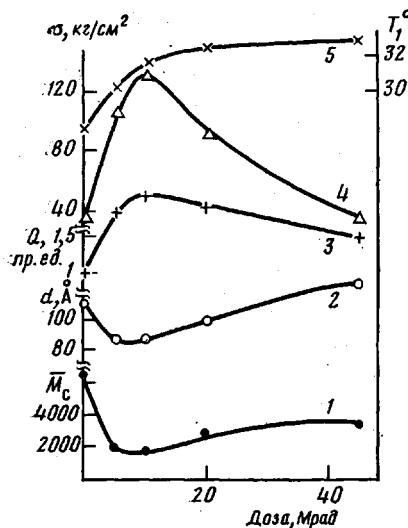


Рис. 3

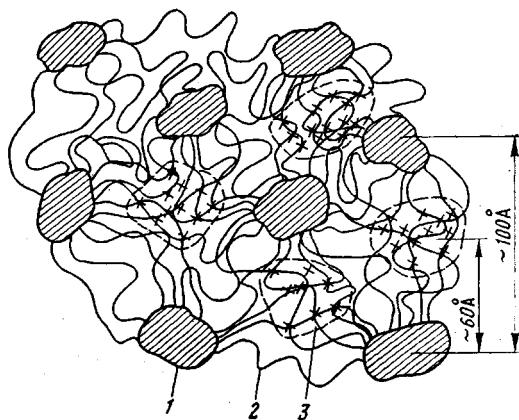


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости структурных и механических характеристик от дозы облучения: 1 – ММ между узлами сетки M_c ; 2 – межплоскостное расстояние первого малоуглового максимума d ; 3 – инвариант малоуглового рассеяния Q ; 4 – предел прочности на разрыв σ ; 5 – температура появления селективного отражения с длиной волны 640 нм

Рис. 4. Модель микродоменной структуры в полиуретановой матрице: 1 – исходные жесткоцепные домены, 2 – гибкоцепная матрица, 3 – области с повышенной концентрацией радиационных сшивок (обозначены крестиками)

рактеристики, все-таки мало изменяют структурное состояние ЖК-фазы на микроуровне. С другой стороны, учитывая, что на границе раздела жидкий кристалл – полиуретан, согласно данным работы [10], существует межфазный слой протяженностью в несколько десятых микрона со структурой, отличной от структуры полиуретановой фазы, можно полагать, что воздействие ЖК-фазы на полиуретановую матрицу ограничивается только областью межфазного слоя аналогично обычным полимер-полимерным смесям [11]. Так как доля межфазного слоя в данной системе незначительна (не более нескольких процентов), то основная доля полиуретановой матрицы практически не взаимодействует с ЖК-фазой. Следовательно, и химические превращения, протекающие в ЖК-микрообластях, не могут существенно влиять на структурное состояние полимерной матрицы.

Предложенная модель структурных перестроек, происходящих в полиуретановой матрице под воздействием радиационного облучения до доз в 20 Мрад, удовлетворительно объясняет и другие структурные и механические данные. Действительно, появление дополнительных микрообластей повышенной плотности должно неизбежно приводить к увеличению контрастности гетерогенной структуры и, значит, инварианта малоуглового рассеяния Q , что и наблюдается в эксперименте. Существенное различие жесткоцепных контактов в микрообластях различной природы отражается в появлении двойного пика на больших углах рассеяния (рис. 3).

При дозах облучения более 20 Мрад данный тип структурной упорядоченности сохраняется, однако повышается дефектность структуры (уменьшается инвариант малоуглового рассеяния Q) и увеличивается период макрорешетки (рис. 3). Эти изменения можно связать с появлением большого числа радиационных дефектов во всем объеме образца.

Для исходного полиуретанового компонента, применяемого при приготовлении исследуемых смесей, кривая напряжение – деформация имеет вид, типичный для высокоэластичных полимерных систем: для нее характерен низкий модуль упругости и высокое относительное удлинение до разрыва (рис. 5). Форма деформационной кривой необлученной смеси мало отличается от таковой для исходного полиуретана (рис. 5). Можно отме-

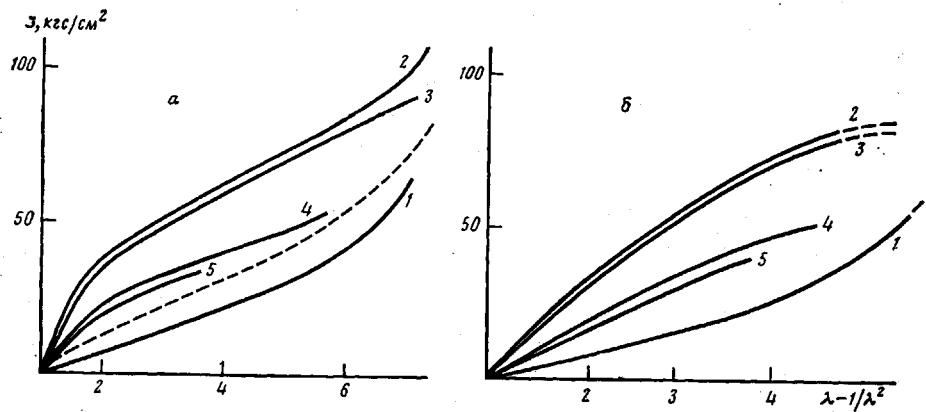


Рис. 5. Кривые напряжение – деформация в обычных координатах (а) и в координатах уравнения (1) (б). Штриховая линия – для чистого полиуретана

тить некоторое понижение прочности на разрыв, вызванное наличием микронеоднородных включений жидкого кристалла в полиуретановой матрице. После облучения образцов характер деформационных зависимостей существенно изменяется: до доз в 20 Мрад значительно увеличивается модуль упругости при сохранении высокого относительного удлинения, а при более высоких дозах прочность и эластичность образцов значительно уменьшаются (рис. 5).

Поскольку (согласно данным рентгенографии) все исследуемые системы аморфны и характеризуются наличием трехмерной макрорешетки, при анализе механических данных можно воспользоваться классическим уравнением высокоэластичности, применимым к сетчатым системам [12]

$$\sigma(\lambda) = G(\lambda - 1/\lambda^2), \quad (1)$$

где G – модуль выскоэластичности, $\lambda = l/l_0$ – относительное удлинение.

Деформационные кривые, перестроенные в координатах $\sigma \sim \lambda - 1/\lambda^2$, приведены на рис. 5. Как видно, полученные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями до $\lambda < 3$, а при больших λ наблюдается отклонение от зависимости (1). Следовательно, можно считать, что до $\lambda < 3$ справедливо принятное нами приближение (1). Величину G , получаемую из уравнения (1), можно использовать для расчета плотности сшивок [12, 13]

$$G = \frac{\rho R T}{\bar{M}_c}, \quad (2)$$

где ρ – плотность образца, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, \bar{M}_c – средняя ММ между узлами сетки.

Зависимость расстояний между узлами сетки \bar{M}_c от дозы облучения имеет явно немонотонный характер: при увеличении дозы до 20 Мрад \bar{M}_c значительно уменьшается, что соответствует увеличению радиационных сшивок, а при больших дозах облучения несколько возрастает (рис. 3).

Увеличение прочности и модуля упругости образцов при увеличении дозы облучения естественно объясняется в рамках структурных перестроек, предложенных на основании данных рентгенографии. Увеличение прочности характеристик обусловлено появлением дополнительной сетки микрообластей с повышенной концентрацией радиационных сшивок. Максимум прочностных характеристик достигается при максимальном числе таких микрообластей (максимальной контрастности гетерогенной структуры). Минимальное расстояние между доменами в макрорешетке, полученное из малоугловых рентгенограмм, достигается при дозах облучения, соответствующих минимальному расстоянию между узлами сетки \bar{M}_c , получаемому из результатов механических испытаний.

Таким образом, на основании изложенного выше можно сделать следующие выводы о микроструктуре исследуемых смесей.

В процессе формирования смеси происходит практически полное фазовое разделение низкомолекулярного и высокомолекулярного компонентов с образованием микрообластей включения жидкого кристалла размерами ~10 мкм. Жидкий кристалл в пределах микрообластей включения и полиуретановая матрица практически сохраняют структуру и свойства чистых компонентов.

Под действием γ -облучения изменяются цветотемпературные характеристики жидкого кристалла и формируется дополнительная микродоменная структура в полиуретановой матрице, образуемая микрообластями с повышенной концентрацией радиационных спивок. Последнее приводит, в свою очередь, к улучшению механических характеристик смесей. Наилучшие прочностные характеристики наблюдаются в образцах с максимальной гетерогенностью микроструктуры и минимальными расстояниями между узлами макрорешетки, достигаемыми при 20 Мрад. Увеличение дозы облучения более 20 Мрад приводит к ухудшению механических характеристик и увеличению дефектности микродоменной структуры.

Авторы выражают благодарность В. В. Шевченко за предоставление образцов полимеров и смесей, а также В. Н. Близнюку за проведение электронно-микроскопических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 938.
2. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шевченко В. В., Шилов В. В., Тищенко В. Г. Докл. АН УССР. Б, 1983, № 3, с. 52.
3. Шевчук С. В., Махотило А. Г., Тищенко В. Г. В кн.: Холестерические жидкие кристаллы. Новосибирск: Наука, 1976, с. 67.
4. Генералова Э. В., Сонин А. С., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Шибаев И. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2274.
5. Жаркова Г. М. В кн.: Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск: Наука, 1980, с. 3.
6. Сонин А. С., Шибаев И. Н. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 12, с. 3109.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Коверник Г. П., Шевчук С. В., Онищенко Л. Н., Тищенко В. Г. В кн.: Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983, т. 2, ч. 2, с. 96.
8. Ungar G. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 10, p. 2635.
9. Шевченко В. В., Цукрук В. В., Шилов В. В., Клименко Н. С., Васильевская Г. А., Липатов Ю. С. В кн.: Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983, т. 2, ч. 2, с. 6.
10. Цукрук В. В., Шилов В. В., Близнюк В. Н., Шевченко В. В., Рачков В. И., Липатов Ю. С. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1984, № 22, с. 54.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982.
12. Треолар Л. Физика упругости каучуков. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
13. Joseph E., Wilkes G., Park K. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 10, p. 3355.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15.V.1984

STRUCTURAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYURETHANE — LIQUID CRYSTAL BLENDS AFTER γ -IRRADIATION

Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Boyarskii G. Ya.

Summary

The structural-mechanical studies of some polyurethane — cholesteric liquid crystal blends after irradiation with various doses have been performed. Irradiation of the blend consisting of microregions of inclusion of a liquid crystal in the polymer matrix is shown to result in essential structural rearrangements of the polymer matrix because of the appearance of the additional microdomain structure of localized crosslinks of macromolecules. Such structural rearrangements result in nonmonotonous changes of mechanical properties of blends for various irradiation doses. The best strength characteristics are observed in samples having the maximal heterogeneity of the structure of the polymer matrix corresponding to 20 Mrad irradiation doses.