

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНОВЫХ КАТИОНОМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП

Липатов Ю. С., Шилов В. В., Олейник С. П.,
Богданович В. А., Шелковникова Л. А.

Проведены рентгенографические исследования в области широких и малых углов катионоактивных блок-сополиуретансемикарбазидов в зависимости от концентрации ионогенных групп. Увеличение числа квaternизированных атомов азота в жесткоцепном сегменте приводит к последовательному, но незначительному увеличению степени сегрегации компонентов, что способствует ухудшению совместимости полимерной системы в целом. Это явление сопровождается возрастанием размеров микрообластей, обогащенных ионсодержащим компонентом.

Как известно, для сополиуретанов характерно микрофазовое разделение блоков различной химической природы [1]. Степень фазового разделения, размер и форма областей гетерогенности, совершенство образуемой ими макрорешетки зависят от длины и химической природы гибких и жестких блоков [2, 3]. Как было установлено в последнее время, большие возможности модификации микрофазовой структуры блок-сополиуретанов и связанного с последней комплекса физико-химических характеристик заключает в себе метод внедрения непосредственно в полимерную цепь или в боковые заместители ионогенных центров. Благодаря этому оказывается возможным улучшить адгезионные [4], тромборезистентные [5], физико-химические и теплофизические [6] характеристики блок-сополиуретанов, решить проблему стабилизации дисперсий на их основе [7].

Введение ионных центров в обычные гибкоцепные полимеры, как правило, сопровождается формированием мультиплетов, содержащих определенное количество взаимодействующих ионных пар с последующим образованием на их основе ассоциатов или кластеров, включающих большое количество мультиплетов и неионных групп макромолекулы [8]. В некоторых случаях это явление объясняют микрофазовым разделением компонентов, а в других — обычной ассоциацией мультиплетов. Однако в любом случае не вызывает сомнения тот факт, что введение солевых групп приводит к существенному повышению гетерогенности гибкоцепных полимеров, что и определяет их ценный в практическом отношении комплекс свойств [9].

Блок-сополиуретаны характеризуются собственной высокоразвитой гетерогенностью, поэтому зачастую нельзя предугадать, снизится или повысится микрогетерогенность системы при введении ионных центров [10]. Следует признать, что с точки зрения прогнозирования и направленного изменения свойств блок-сополиуретанов такая ситуация является неудовлетворительной. Очевидно, что для решения указанных задач необходимо установление взаимосвязи таких важных характеристик гетерогенной структуры как степени сегрегации компонентов и размеров микрообластей фазового разделения с величиной зарядов, входящих в состав ионогенных групп, с местом расположения ионных центров и их содержанием в макромолекуле. В настоящей работе поставлена задача нахождения корреляций характеристик гетерогенной структуры с содержанием квaternизированных атомов азота в главной цепи жесткого блока катионоактивных полиуретанов.

Таблица 1

Макроскопические параметры исследуемых систем

Образец	d , г/см ³	$\bar{\rho}_T$	$\bar{\rho}_K$	$\bar{\rho}_{TK}$	Φ_T	Φ_K
		е·моль/см ³				
ПУ	1,151	0,582	0,660	0,078	0,522	0,478
ПУИ-1	1,153	0,582	0,672	0,090	0,530	0,470
ПУИ-2	1,159	0,582	0,678	0,096	0,526	0,474

Таблица 2

Параметры гетерогенной структуры исследуемых систем

Образец	I_{\max} , имп.	δ , град	$I_{\max} \cdot 10^{-24}$, е ² /см ³	d , нм	$(\Delta\eta^2) \cdot 10^3$, е ² ·моль ² / см ⁶	r_1	r_2	r_3	$\Delta\bar{\rho}^2 \cdot 10^3$, е ² ·моль ² / см ⁶	a , %
						нм				
ПУ	13 300	6,6	4,47	8,4	0,890	2,0	4,8	8,2	1,518	58,6
ПУИ-1	8800	7,0	18,28	9,7	1,245	2,9	5,3	9,8	2,018	61,7
ПУИ-2	7200	7,4	27,92	9,7	1,803	3,2	5,5	9,9	2,298	78,5

В качестве объектов исследования были использованы полиуретансемикарбазиды на основе политетрафамиленгликоля с $M=1000$, толуилендиизоцианата (смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 13 : 7), метилдизтаноламина и дигидразида бутилмалоновой кислоты; мольное соотношение компонентов: 1 : 3, 7 : 1, 7 : 1. Подробное описание синтеза имеется в работе [11]. Кватернизация третичного азота, содержащегося в жестком сегменте блок-сополиуретана, производилась в 1 н. растворе HCl. Было получено два полиуретановых иономера со степенью кватернизации 70% (ПУИ-1) и 100% (ПУИ-2). Характеристики образцов приведены в табл. 1.

Структурные исследования проводили методами рентгенографии. При рентгенографических исследованиях в широких углах использовали дифрактометр ДРОН-2,0 (излучение медного анода, никелевый фильтр в диафрагмированном пучке, спиральнаяционный детектор). Малоугловые исследования были выполнены с использованием автоматического дифрактометра с камерой типа Кратки [12]. При этом использовали излучение медного анода, отфильтрованное никелевым фильтром и монохроматором полного внутреннего отражения. Обработку данных малоуглового эксперимента проводили по программе ФФСАКС [13]. Для приведения данных малоуглового рассеяния использовали образец Люполена из лаборатории проф. Кратки [14].

На рис. 1 приведены широкоугловые дифрактограммы исследуемых блок-сополиуретанов. Видно, что все они характеризуются наличием одного максимума с вершиной при 20° и хорошо выраженным взлетом в области малых углов рассеяния. В табл. 2 приведены значения высот дифракционных максимумов I_{\max} и их полуширины δ . Как следует из табл. 2, при переходе от исходного полиуретана к иономеру и с увеличением степени кватернизации азота в последнем высота дифракционного максимума кристаллическости в области широких углов понижается, а полуширина возрастает.

На рис. 2 показаны кривые малоуглового рассеяния блок-сополиуретанов, приведенные к точечной геометрии съемки. Для них характерно наличие одного дифракционного максимума. Различия кривых рис. 2 представляются более значительными, чем широкоугловых данных. В частности, интенсивность максимума резко повышается при переходе к иономеру и при возрастании концентрации ионогенных групп. При этом его вершина сдвигается в область меньших углов рассеяния. В табл. 2 представлены величины межплоскостных расстояний d , соответствующих положению максимума и его высоты I_{\max} . Как можно заметить, кватернизация всех атомов азота приводит к возрастанию величины брэгговского периода на 20%. При этом дифракционный максимум возрастает почти в 6 раз.

На основании экспериментальных значений малоуглового рассеяния были рассчитаны функции корреляции [12]. Кривые, приведенные на рис. 3, характеризуются быстрым спадом от 1 до 0 с последующей слабой осцилляцией относительно оси абсцисс. В табл. 2 приведены величины ра-

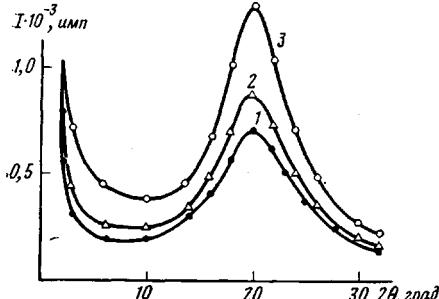


Рис. 1

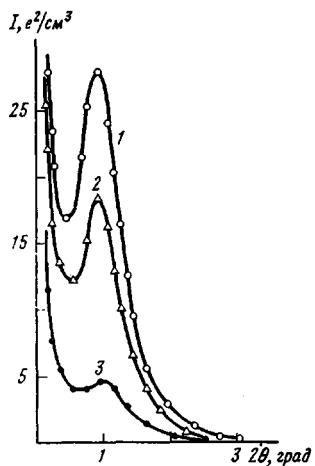


Рис. 2

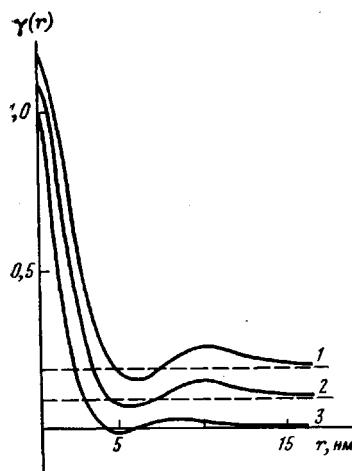


Рис. 3

Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы исследуемых блок-сополиуретанов. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – ПУИ-2, 2 – ПУИ-1, 3 – ПУ

Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния исследуемых блок-сополиуретанов

Рис. 3. Функции корреляции исследуемых блок-сополиуретанов

диальных расстояний, соответствующие характерным точкам кривых корреляции: пересечению касательной к склону их нулевого максимума с осью абсцисс r_1 , положению минимума r_2 и максимума r_3 их осциляций. Можно отметить, что с увеличением концентрации ионогенных групп происходит возрастание r_1 , r_2 . Величины r_3 находятся в удовлетворительном согласии со значениями межплоскостных расстояний.

В табл. 2 даны также значения среднего квадрата флюктуаций электронной плотности исследуемых блок-сополиуретанов $\langle \eta^2 \rangle$. Для исходной системы характерна величина $\langle \eta^2 \rangle$, типичная для большинства полиблочных полиуретанов [12]. Увеличение степени кватернизации азота приводит к последовательному возрастанию этой величины. Здесь же приведены теоретические значения среднего квадрата флюктуации электронной плотности $\Delta\bar{\rho}_c^2$. Эти величины рассчитаны на основе приведенных в табл. 1 значений объемной доли гибкоцепного и жесткоцепного компонентов цепи и величин электронной плотности материала гибких и жестких блоков (в предположении их полного микрофазного разделения) по формуле [4]

$$\Delta\bar{\rho}_c^2 = \varphi_g \varphi_{jk} (\bar{\rho}_g - \bar{\rho}_{jk})^2$$

В табл. 2 также приведены значения степени сегрегации компонентов α , найденные из отношения экспериментально полученных величин среднего квадрата флюктуации электронной плотности к теоретическим величинам $\Delta\bar{\rho}_c^2$, соответствующим разделению на чистую гибкоцепную и жесткоцепную компоненту. Можно видеть, что с увеличением концентрации

кватернизированного азота степень сегрегации компонентов в пределе возрастает на 1/3.

Широкоугловые дифрактограммы исследуемых блок-сополиуретанов являются типичными для большинства жидких и аморфных гибкоцепных полимеров. Наличие одного диффузного максимума для таких систем, как известно, является отражением ближней упорядоченности в расположении фрагментов молекулярных цепей в экваториальной плоскости, образуемой ими паракристаллической решетки [12]. Следовательно, высоту и полуширину данного дифракционного максимума можно связать с совершенством ближнего порядка в ряду соответствующих полимеров. Применительно к рассматриваемым соединениям это означает, что введение ионных центров приводит к постепенному возрастанию величины паракристаллических нарушений в блок-сополиуретане. Учитывая гетерогенный характер этих систем, широкоугловые максимумы рис. 1 следует рассматривать как наложение дифракционных картин, характеризующих ближнее окружение в гибкоцепных микрообластях, в областях с преимущественным содержанием жесткоцепной компоненты и в переходных зонах между указанными областями. Поскольку ионные центры вводятся в состав жесткоцепного блока, то надо полагать, что основные изменения картины широкоуглового рассеяния связаны с изменением характера взаимного расположения жесткоцепных фрагментов при переходе от исходного полиуретана к катионактивному иономеру.

Основываясь на классических схемах взаимного расположения жесткоцепных сегментов [15], для исходного полиуретана ассоциированные агрегаты можно представить в виде последовательности параллельных цепей. Их сдвиг друг относительно друга определяется положениями, при которых группы N—H и C=O соседних цепей образуют максимальное количество водородных связей. Соответствующая схема упаковки жестких фрагментов приведена на рис. 4. Штриховыми линиями показаны направления реализации водородных связей. Эта картина отражает тот факт, что наиболее приемлемой упаковкой листовых ассоциатов является параллельная укладка листов с наибольшим количеством водородных связей между ними.

Появление в составе макроцепей ионогенных групп существенно изменяет характер и энергетику межмолекулярных взаимодействий. В данном случае кватернизация азота приводит к возникновению ионных пар типа $\text{N}^+ \dots \text{Cl}^-$ с хлором в качестве противоиона. Это обуславливает то, что, во-первых, в системе реализуются интенсивные ион-ионные взаимодействия, а во-вторых, эти взаимодействия (в отличие от водородных связей) не имеют характерной направленности и насыщенности, они способствуют образованию мультиплетов, т. е. системы коллективно взаимодействующих диполей, содержащей максимально возможное количество ионных пар. Однако увеличение размеров мультиплетов лимитируется тем, что каждый диполь жестко связан с неионным каркасом цепей. Если определенное количество диполей образует мультиплет, то внешняя оболочка такого мультиплета представляет собой углеводородный каркас. При определенном размере мультиплета эта оболочка становится сплошной и больше не может принимать в свой состав фрагменты цепи. Таким образом, мультиплеты для каждого иономера могут содержать ограниченное количество ионных пар. Характерная особенность блок-сополиуретановых иономеров состоит в том, что анионы, как правило, конкурируют с электронодонорными группировками за протон групп N—H и тем самым вносят дополнительный вклад в реорганизацию структуры исходного полиуретана [16, 17]. В исследуемых системах возможности для такого рода взаимодействий облегчаются тем, что, как видно из рис. 4, количество групп N—H значительно больше числа карбонильных групп, являющихся наиболее сильными донорами электронов.

С учетом изложенного представляется очевидным, что появление ионных центров в исследуемых блок-сополиуретанах должно сопровождаться перестройкой взаимного расположения соответствующих жесткоцепных фрагментов. При этом должна быть реализована оптимальная с точки зрения энергетики межионных взаимодействий величина мультиплета и опти-

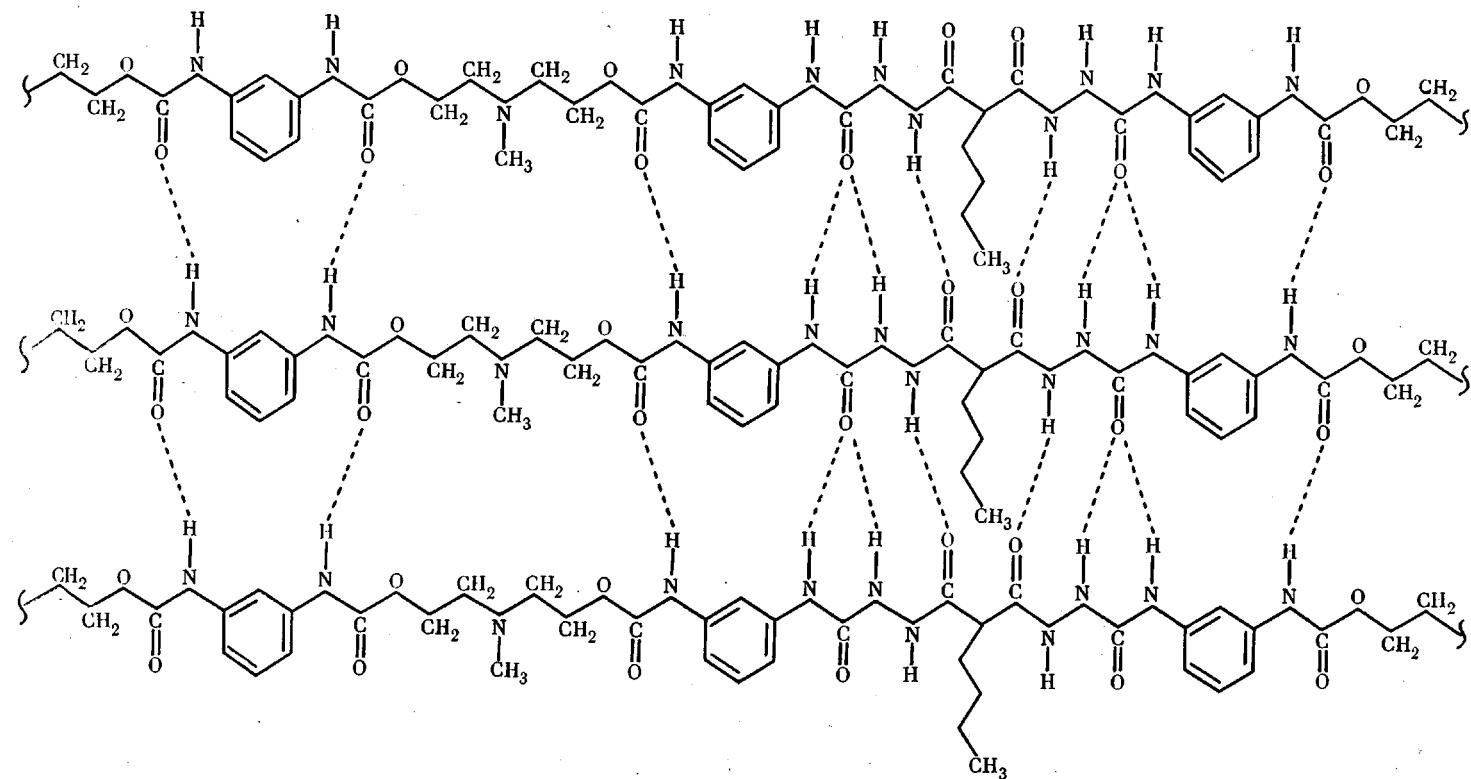


Рис. 4. Схема двумерной упаковки жестких блоков для исходного ПУ в вертикальной плоскости

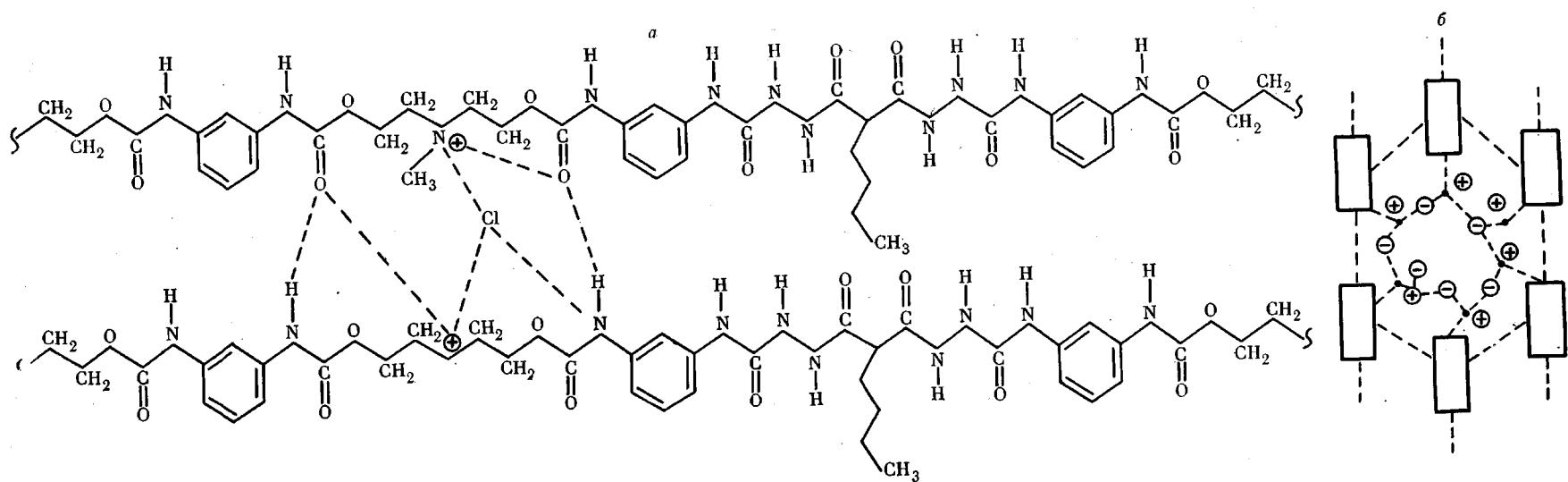


Рис. 5. Схема двумерной упаковки жестких блоков для ПУИ в вертикальной (а) и горизонтальной плоскости (б)

мальным же образом задействованы водородные связи между соответствующими протоно- и электронодонорными группировками фрагментов. Соответствующая двумерная схема взаимного расположения жестких блоков приведена на рис. 5, а. Гипотетическая схема упаковки данных фрагментов экваториальной плоскости приведена на рис. 5, б. Сопоставление рис. 4 и 5 показывает, что появление ионных центров приводит к искашению картины ближней упорядоченности жестких блоков, характерной для исходного полиуретана. Именно этими обстоятельствами можно объяснить уменьшение высоты и уширение минимума широкугловой дифракции, наблюдавшихся в результате кватернизации находящегося в жесткоцепном блоке атома азота.

Из данных малоуглового рассеяния исследуемых систем с необходимостью следует вывод об их высокогетерогенной структуре, что, как уже отмечалось, является характерным для блок-сополиуретанов. При этом увеличение содержания кватернизированного азота сопровождается изменением размерных параметров гетерогенной структуры и степени ее контрастности [12].

Относительно характерных размеров гетерогенной структуры рассматриваемых систем можно сказать, что они определяют величину периодичности в трехмерной модулированной структуре, представляющей периодический массив чередующихся областей, обогащенных либо жесткоцепным, либо гибкоцепным компонентом. Поскольку содержание компонентов в системах приблизительно одинаково, можно предположить, что те и другие микрообласти имеют одинаковый размер. Возрастание периодичности в расположении этих микрообластей при наличии ионных центров в жестких блоках (при прочих одинаковых условиях), очевидно, происходит за счет увеличения размеров жесткоцепных агрегатов в направлении периода макрорешетки. Причиной этого может служить перераспределение компонентов в разноименных микрообластях вследствие изменения степени сегрегации компонентов.

Последнее обстоятельство, а именно степень сегрегации компонентов, необходимо тщательно проанализировать с учетом тех противоречивых данных, которые имеются в литературе, посвященной влиянию ионогенных групп на фазовое состояние блок-сополиуретанов [18–20]. Здесь следует отметить, что указанные работы не содержат результатов прямых измерений величины параметра, называемого степенью сегрегации компонентов. Эта характеристика определяется на основании фундаментальных соотношений теории дифракции, содержащих в качестве независимого параметра локальную разность электронных плотностей системы [2], и в силу этого обстоятельства может определяться непосредственно из абсолютных величин интенсивности малоуглового рассеяния. Имеющиеся в цитируемой литературе заключения об увеличении или уменьшении степени микрофазового разделения компонентов при введении в блок-сополиуретаны ионных центров базируются, с одной стороны, на данных ИК-спектроскопии [21, 22], с другой – на результатах измерения относительной (а не абсолютной) интенсивности малоуглового рассеяния [18–20]. Однако при этом, как правило, не учитываются реальные возможности и ограничения этих методов применительно к оценке степени сегрегации. Поэтому целесообразно сделать следующие замечания. ИК-спектроскопия позволяет получить сведения о характере и интенсивности взаимодействия функциональных групп, образующих водородные связи. Однако при всей информативности ИК-спектроскопии данные, полученные этим методом, нельзя однозначно связывать с составом микрофаз.

Столь же неоднозначные заключения об изменении степени сегрегации при введении в полимер ионогенных групп возможны и при интерпретации результатов относительных измерений малоуглового рассеяния. Это можно продемонстрировать следующим образом. Известно, что интенсивность максимума малоугловой интерференции зависит от разности плотностей в микрообластях различной природы (в качестве одного из параметров) [12]. Однако в системах типа исследуемых легко представить такую ситуацию, когда электронная плотность жесткоцепных микрообластей увеличи-

вается только за счет повышения в них содержания тяжелых атомов пары ион — противоион. Действительно, из табл. 1 следует, что при одинаковой степени сегрегации компонентов в изучаемых блок-сополиуретанах введение ионных центров обусловливает возрастание величины $\bar{r}_k - \bar{r}_f$. В соответствии с этим, при неизменной степени сегрегации интенсивность малоуглового максимума в случае иономера должна быть намного выше, чем в исходном полиуретане. Поэтому анализируя только изменения интенсивности малоуглового максимума, можно прийти к ложному заключению о тенденции к изменению степени микрофазового разделения при введении в полиуретан ионных групп.

Данные табл. 2 показывают, что по изложенным выше причинам даже результаты измерения абсолютной интенсивности (величины $\langle \eta^2 \rangle$) без предварительной нормировки не отражают истинной картины изменения степени сегрегации блок-сополиуретаниономеров. Только нормировка $\langle \eta^2 \rangle$ к соответствующим расчетным величинам Φ_r, Φ_k , учитывающим изменения величины $\bar{r}_k - \bar{r}_f$ за счет введения тяжелых ионов, позволяет получить корректные значения степени сегрегации в виде приведенных в табл. 2 значений.

Сопоставление величин α для исследуемых систем показывает, что возрастание концентрации ионных центров в блок-сополиуретанах, содержащих кватернизованные атомы азота в цепи, приводит к последовательному, но незначительному увеличению степени сегрегации компонентов. С термодинамической точки зрения это свидетельствует о том, что введение ионных групп в один из компонентов (жесткий блок) способствует ухудшению совместимости полиблочной системы в целом. Указанное явление сопровождается возрастанием размеров микрообластей, обогащенных ионсодержащим компонентом. Эти микрообласти представляют собой практического же рода микрофазовые образования, что и в полиуретане неионной формы. Однако их внутренняя структура модифицируется вследствие образования характерных для иономеров мультиплетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonart R. Angew. Macromolek. Chemie, 1977, B. 58/59, № 2, S. 259.
2. Bonart R., Miller E. R. J. Macromolec. Sci. B., 1974, v. 10, № 2, p. 345.
3. Bonart R. Polymer, 1979, v. 20, № 11, p. 1389.
4. Zielinski R., Rutkowska M. In: IUPAC Macro'83, Bucharest, 1983, p. 448.
5. Watfanabe M., Takizawa Y., Shimobara K. Polimer, 1983, № 4, p. 491.
6. Miller J., Hwang H. S., Cooper S. L. J. Macromolec. Sci. B., 1983, v. 22, № 2, p. 321.
7. Сухорукова С. А., Левченко Н. И., Греков А. П., Храновский В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 938.
8. Macknight W. J., Earnest T. R. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1981, v. 16, p. 41.
9. Meyer C. T., Pineri M. Polymer, 1976, v. 17, p. 382.
10. Hoolge I. M., Eisenberg A. Macromolecules, 1978, v. 11, № 3, p. 15.
11. Сухорукова С. А., Шагалова Г. Т., Навроцкая Р. П., Танчук Ю. В., Горниенко А. А. Синтез и физикохимия полимеров, 1976, № 18, с. 24.
12. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Громза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982, с. 296.
13. Vonk C. C. FFSAXS' Program for the Procedding of Small-angle X-ray Scattering Data. Geleen: DSM, 1975, p. 83.
14. Kratky O., Pilz I., Schmidt P. I. J. Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, № 1, p. 24.
15. Bonart R., Morbitzer L., Müller E. J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 10, № 3, p. 345.
16. Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Корсакова Л. Н., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Кузьмина В. А. Укр. хим. журн., 1983, т. 48, № 1, с. 84.
17. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 221.
18. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гончарова Л. Б., Греков А. П., Вишневский В. Е. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1390.
19. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гончарова Л. Б., Греков А. П., Вишневский В. Е. Докл. АН СССР, 1982, т. 283, № 6, с. 1390.
20. Шилов В. В., Цукрук В. В. Докл. АН УССР. Б, 1982, № 7, с. 53.
21. Керча Ю. Ю., Лаптий С. В. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1982, № 14, с. 40.
22. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North Holland Co., 1962, p. 730.

**STRUCTURAL STATE OF BLOCK COPOLYURETHANE CATIONOMERS HAVING
VARIOUS CONCENTRATION OF IONOGENIC GROUPS**

**Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Oleinik S. P., Bogdanovich V. A.,
Shelkovnikova L. A.**

S u m m a r y

Cationactive block copolyurethane semicarbazides having various concentration of ionogenic groups have been studied by X-ray analysis in wide and small angles. An increase of the number of quaternized nitrogen atoms in the rigid segment results in successive but small increase of the degree of segregation of components and decrease of compatibility of the polymer system as a whole. This phenomenon is accompanied by increasing of the size of microregions enriched with ion-containing component.