

УДК 541.64:536.7

**ИНИЦИРОВАНИЕ МИКРОФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ
В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДАХ**

Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Штомпель В. И.,
Щрубович В. А., Шевченко В. В.

Исследованы иономерные полиуретансемикарбазиды, удлинителями цепи жестких блоков которых использованы четвертичные галоидные (Cl , Br , I) соли пиридиния. Комплексом методов (малоугловая рентгенография, ДСК и другие) показано, что превалирующую роль в процессах микрофазового расслоения и, соответственно, свойствах полимеров данного ряда играют полярность и электроотрицательность противоионов. Предложена расчетная формула для определения степени гетерогенности сегментированных полиуретанов по результатам, полученным методом ДСК. Вычисленные по этой формуле величины хорошо согласуются со степенью гетерогенности, рассчитанной по данным малоугловой рентгенографии, для подобных полимерных систем.

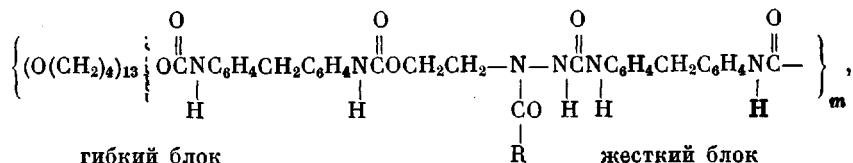
Исследованию процессов структурообразования в ПУ сегментного строения, с ионогенными группами в жестких сегментах в настоящее время уделяется значительное внимание [1, 2]. Обычно формирование ионных центров, содержащих в своем составе третичные аминогруппы, осуществляют нейтрализацией последних органическими или минеральными кислотами либо кватернизацией их соответствующими агентами, причем эти операции могут быть проведены как на стадии синтеза промежуточных олигомеров, так и в готовом полимере [3].

В катионактивных ПУ, полученных методом нейтрализации (а такие полимеры и являлись предметом исследования до настоящего времени) выделение вклада ионных взаимодействий в процессы структурообразования затруднено из-за участия протона кислоты в образовании водородной связи с уретановой группой [4]. Последнее и обуславливает двоякую точку зрения на роль ионных взаимодействий в формировании структуры сегментированных ПУ в зависимости от природы противоиона и его окружения [5, 6].

Большую ясность в изучение влияния ионных центров на структурообразование в процессе микрофазового расслоения в катионактивных ПУ можно внести, если для построения жестких сегментов (блоков) использовать удлинители цепи, содержащие в своем составе группы четвертичного аммония, полученные кватернизацией третичного атома азота. Такие жесткие блоки строго заданного строения позволяют в «чистом» виде исследовать роль ионных центров в микрофазовом расслоении. Характер структурообразования и его влияние на физико-механические свойства подобных систем до настоящего времени в литературе не описан.

В этой связи, цель данной работы — попытка целенаправленного изменения микрофазового расслоения в сегментированных ПУ, используя ряд четвертичных галоидных (Cl , Br , I) солей аммония.

Для проведения такого исследования был синтезирован ряд полиуретансемикарбазидов следующего строения:



где $\text{R} = \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_5$ (ПУ-1); $\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 : \text{An}^-$ (ПУ-2 — ПУ-4).

Синтез ПУ сегментного строения, компонентный состав которых приведен в табл. 1, осуществляли предполимерным способом. На первой стадии получали макро-диизоцианат на основе олигоокситетраметиленгликоля с $M=1,1 \cdot 10^3$ и дифенилметандиизоцианата в ДМФА. На второй — добавлением стехиометрического количества N-(1-(2-гидроксиэтил) гидразинокарбонилметил) пиридиний галогенидов осуществляли удлинение цепи жестких блоков. Соотношение компонентов, образующих сегментированный ПУ, было равным 1 : 2 : 1. Для удобства изложения, обозначим ПУ с анионом Cl⁻, как ПУ-2, с анионом Br⁻ — ПУ-3 и с анионом I⁻ — ПУ-4.

Полимером сравнения был ПУ, полученный тем же способом, но в качестве удлинятеля цепи жестких блоков использовался 2-(2-гидроксиэтил)-4-фенилсемикарбазид (ПУ-1).

Синтезированные полимеры имели следующие значения логарифмической приведенной вязкости: 0,068 (ПУ-1); 0,066 (ПУ-2); 0,065 (ПУ-3) и 0,060 м³/кг (ПУ-4).

Исследовали пленки, полученные из 20%-ных растворов ПУ в ДМФА, высушенные в вакууме при 80° до постоянного веса и выдержанные при комнатной температуре в течение 6 мес.

Структуру полимеров исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами на дифрактометре типа КРМ-1 в медном, отфильтрованном Ni-фильтром излучении. Кривые рассеяния нормировали к единой величине рассеивающего объема и поглощения рентгеновых лучей образцами исследованных полимеров. Температурная зависимость теплоемкости полимеров, их термомеханическое и релаксационное поведение при постоянной и равной 10% деформации изучали на установках, описанных в работах [7, 8]. Релаксационное поведение образцов полимеров исследовали при комнатной температуре, а кривые релаксации обрабатывались на ЭВМ [8]. ИК-спектры пленок, приготовленных из 3%-ных растворов ПУ в ДМФА, были получены на спектрометре UR-20.

Сопоставляя строение жесткого блока ПУ-1 с результатами исследований [9, 10], можно априори утверждать, что наличие в боковой части цепи жестких блоков сегментированного ПУ фенильного радикала большого собственного объема будет не только экранировать уретановые и мочевинные группировки основной цепи, препятствуя образованию межмолекулярных водородных связей, но и вследствие своих размеров способствовать совмещению сегментов различной природы.

Действительно, как видно из рис. 1, кривая, построенная для ПУ-1, имеет дискретный максимум, что характерно для гетерогенных систем, но слабая рассеивающая способность элементов его структуры и угловая протяженность максимума свидетельствуют о том, что возникшие в результате сегрегации жесткие домены характеризуются как низкой плотностью, так и большой дисперсией размеров.

Замена фенильного радикала на более полярный радикал пиридиния приводит к существенному усилинию межмолекулярных взаимодействий между жесткими блоками, в результате чего гетерогенность структуры ПУ резко усиливается. Об этом свидетельствуют кривые рассеяния рентгеновых лучей полимерами ПУ-2 — ПУ-4. Возрастание интенсивности рассеяния при практическом постоянстве углового положения максимума рассеяния, т. е. неизменности размеров самих доменов, указывает на то, что природа противоиона отражается прежде всего на внутренней структуре и плотности упаковки жестких доменов.

Усиление способности жестких блоков к самоассоциации, иницииро-

Таблица 1

Состав исходных компонентов (вес. %)

Компонент	Полиуретансемикарбазиды			
	ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4
Олигоокситетраметиленгликоль	61,28	60,06	58,63	57,20
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	27,86	27,30	26,65	26,00
2-(β-гидроксиэтил)-4-фенилсемикарбазид	10,86	—	—	—
N-(1-(β-гидроксиэтил) гидразинокарбонил) пиридиний хлорид	—	12,64	—	—
N-(1-(β-гидроксиэтил) гидразинокарбонилметил) пиридиний бромид	—	—	14,72	—
N-(1-(β-гидроксиэтил) гидразинокарбонилметил) пиридиний иодид	—	—	—	16,80

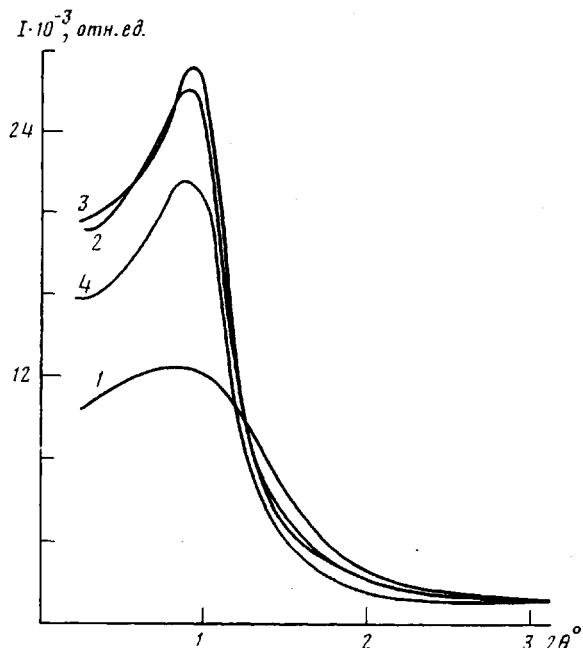


Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы исследованных образцов ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3) и ПУ-4 (4)

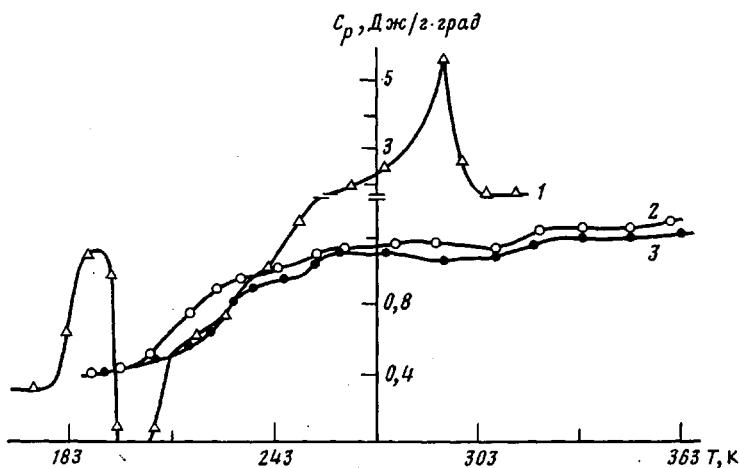


Рис. 2. Термограммы нагревания олигоэфира (1), ПУ-1 (2) и ПУ-3 (3)

ванное присутствием в них ионных центров, обуславливает выделение гибких блоков в отдельные микрообласти. Из рис. 2 следует, что характер упорядочения в них, судя по температурной области расстекловывания гибкой компоненты ПУ и величине скачка теплоемкости в области этого перехода, также оказался чувствительным к природе аниона. Максимальное обособление гибких блоков, как следует из данных табл. 2, реализуется в полимерах, содержащих анионы Cl^- и Br^- . Это вытекает не только из температурных значений T_c — процесса сегментальной релаксации при расстекловывании гибких блоков, но и из величины ΔC_p — скачка теплоемкости при этом переходе, по которому качественно можно судить о количестве кинетических сегментов, участвующих в процессе релаксации (значения ΔC_p полимеров ПУ-1 — ПУ-4 приведены в табл. 2).

Увеличение количества релаксационных переходов, проявляющихся при нагревании полимера, а также немонотонный характер изменения величины ΔC_p являются свидетельством того, что появление ионного центра в цепи жестких блоков приводит к усилению гетерогенности структуры сегментированного ПУ. Величина степени гетерогенности, исходя из фи-

зических характеристик анионов галоидов [11], коррелирует с их электроотрицательностью и поляризуемостью.

Представление о количественном изменении степени гетерогенности α полиуретанов можно получить, модифицируя уравнение (1) из работы [12]

$$\alpha = (\Delta C_{p_r} / \Delta C_{p_3} \Phi_r) \cdot (1 - \delta T_c / T_{c_3}),$$

где ΔC_{p_r} — скачок теплоемкости при переходе гибких блоков ПОС в высокоэластическое состояние, ΔC_{p_3} — скачок теплоемкости при переходе в высокоэластическое состояние закаленного образца индивидуального олигоэфира (для олигоэфира $\Delta C_{p_3} = 0,785 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг·К), T_{c_3} — температура стеклования индивидуального олигоэфира и Φ_r — весовая доля гибких блоков в ПУ. Полученные по этой формуле численные значения степени гетерогенности исследованных ПУ хорошо согласуются с величиной α , рассчитанной из данных малоугловой рентгенографии для подобных полимерных систем [13].

На данном этапе исследований без квантово-химических расчетов трудно сделать однозначный вывод о природе усиления межцепных взаимодействий в жесткой составляющей полимеров ПУ-2 — ПУ-4, однако основную роль в этом играют взаимодействия двух типов: во-первых, взаимодействие между диполями соседних молекул, величина которого, как следует из эксперимента, определяется физическими характеристиками аниона и, во-вторых, взаимодействие уретановых и семикарбазидных группировок, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей. Вероятность образования и характер упорядочения последних будет определяться конформационными изменениями основной цепи, обусловленными диполь-дипольными взаимодействиями между пиридиневыми радикалами.

Данное предположение подтверждается результатами термомеханического анализа поведения этих полимеров.

Из строения жестких блоков ПУ-2 — ПУ-4 видно, что количество полярных групп и их набор остается постоянным. Однако из рис. 3 следует, что температура текучести и величина предельного удлинения ϵ образцов полимеров существенно различны, что является следствием значительных различий по теплостойкости жестких доменов, а также образованных ими физических сеток, узлами которых они являются.

Тот факт, что температурная область ($\sim 30^\circ$) начала разрушения физической сетки жестких доменов ПУ-4 (рис. 3, кривая 4) существенно ниже таковой ПУ-2 и ПУ-3, позволяет утверждать, что величина диполь-дипольных взаимодействий ионных центров, содержащих анион иода, неизначительна и они не способны компенсировать возмущение в распределении водородных связей между соседними жесткими блоками, обусловленное пространственными размерами радикала пиридиния, находящегося в межмолекулярных областях.

Причиной сравнимых термомеханических характеристик ПУ-1 с ПУ-2 и ПУ-3 в высокотемпературной области является значительное совмеще-

Таблица 2
Термические свойства и некоторые характеристики сегментированных ПУ

Полимер	T_c^I , К	$\Delta C_p \cdot 10^{-3}$, Дж кг·град	T_c^{II} , К	$\Delta C_p \cdot 10^{-3}$, Дж кг·град	T_c^{III} , К	$\Delta C_p \cdot 10^{-3}$, Дж кг·град	T_c^{IV} , К	$\Delta C_p \cdot 10^{-3}$, Дж кг·град	δT_c^*	Φ_r	α , %
ПУ-1	227	0,31	254	0,15	—	—	315	0,12	44	0,61	49
ПУ-2	217	0,47	253	0,07	278	0,06	315	0,12	34	0,60	81
ПУ-3	215	0,47	253	0,10	278	0,05	315	0,12	32	0,58	84
ПУ-4	219	0,37	278	0,15	—	—	301	0,21	36	0,57	66

* $\delta T_c = T_{c_r} - T_{c_3}$.

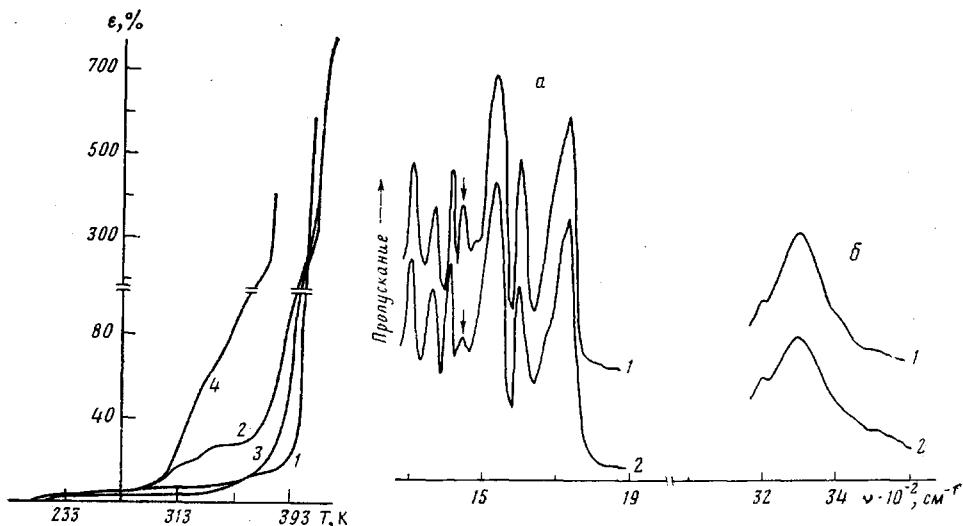


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3), ПУ-4 (4). Удельная нагрузка 0,8 МПа

Рис. 4. ИК-спектры поглощения ПУ-1 (1) и ПУ-3 (2). Пояснения в тексте

ние фаз в этом полимере (по данным малоугловой рентгенографии и калориметрии), которое возникает из-за наличия «ниш» в межмолекулярных областях жестких блоков, образованных фенильными радикалами. Образование подобных ниш в ионосодержащих полимерах затруднено, вследствие конформационных изменений в макроцепях ПСС, как результата диполь-дипольных взаимодействий.

Селективное влияние природы аниона на инициирование микрофазового расслоения в ПУ проявляется и в вязкоупругих характеристиках этих полимеров.

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что замена фенильного радикала на пиридиниевый приводит к увеличению числа индивидуальных релаксаторов, возникающих в результате усиления процессов микрофазового расслоения, причем природа аниона отражается не только на степени гетерогенности структуры ПУ, но и на характеристиках релаксаторов (модуля E и времени релаксации τ). Обращает на себя внимание и тот факт, что если исходить из модели механизма релаксации напряжения, предложенной в работе [14], то появление ионных центров в жестких блоках существенно повлияло и на упорядоченность в гибкой полимерной матрице. Оптимальное значение упорядоченности, если об этом судить по изменению величин E_1 и τ_1 , достигается тогда, когда анионом является бром. Однако увеличение ионного радиуса и поляризуемости аниона приводят к ухудшению характеристик как физической сетки, образованной жесткими доменами (E_2 , τ_2), так и самих доменов, причем минимум прочностных характеристик этих релаксаторов реализуется, когда анионом является иод.

Таблица 3

Вязкоупругие свойства ПУ с различными противоионами

Полимер	E_1 , МПа	τ_1 , с	E_2 , МПа	τ_2 , с	E_3 , МПа	τ_3 , с	E , МПа	$\bar{\Delta}^2$, %
ПУ-1	5,55	3247	1,32	6,32	—	—	6,93	0,51
ПУ-2	6,69	678	2,45	7,60	2,37	1,07	11,51	0,70
ПУ-3	9,64	503	2,25	6,26	1,75	0,61	13,64	0,70
ПУ-4	2,85	2595	2,06	4,56	1,62	0,54	6,53	0,69

Примечание. E — полное значение модуля упругости.

Отметим, что по описанным выше результатам исследований можно сделать вывод о том, что влияние галоидного аниона на структуру и свойства ПУ данного строения сродни влиянию лигандов (*транс*-влияние) на свойства комплексных соединений [15].

Выше было высказано предположение о том, что в процессах микрофазового расслоения полиуретанономеров, данного строения, водородные связи играют подчиненную роль. Поэтому представлялось возможным проследить на исследуемых ПУ изменение соотношения между свободными и связанными группами С=О и N—H, как критерия протекания процессов сегрегации [16], по ИК-спектрам поглощения полимеров с уже известной выраженностью характера гетерогенности.

На рис. 4 приведены ИК-спектры поглощения ПУ в области частот, где различия в спектрах иономеров и их неионного аналога наиболее выражены. Из 4, а видно, что переход от ПУ-1 к ПУ-2 – ПУ-4 приводит к расщеплению полосы 1440 см^{-1} (отмечено стрелками) на две: 1440 и 1451 см^{-1} .

Полосы 1440 и 1451 см^{-1} , согласно данным работ [17, 18], соответствуют деформационным колебаниям CH_2 -групп и являются чувствительными к конформационным переходам. Столь резкое перераспределение интенсивности этих полос при переходе от полимера, не содержащего ионных центров, к полимерам с ионным центром в цепи жестких блоков свидетельствует о том, что конформационные изменения в макроцепи ПУ происходят под влиянием ионных центров.

В то же время, из рис. 4, б следует, что переход от ПУ-1 к иономерным полиуретансемикарбазидам сопровождается изменением формы и положения максимума полосы валентных колебаний групп NН. Смещение максимума последней от частоты 3312 до 3298 см^{-1} является свидетельством усиления энергии межмолекулярных взаимодействий, вследствие участия в этих процессах групп NН. В области частот валентных колебаний свободных и связанных групп С=О никаких заметных различий не наблюдается.

Результаты ИК-спектральных исследований, а также описанные выше результаты исследования, полученные другими методами, позволяют утверждать, что в полиуретанономерах данного строения паряду с более энергичными ионными связями реализуются по крайней мере три типа водородных связей: образование обычных водородных связей групп NН с карбонилом жестких блоков и эфирным кислородом гибких блоков, групп NН с л-системой арила, как показано в работе [19], и образованием вокруг аниона протонной атмосферы групп NН по аналогии с существованием ионной атмосферы вокруг аниона в полизэлектролитах [20].

Таким образом, проведенные исследования полимеров сегментного строения, содержащих в цепи жестких блоков четвертичные галоидные соли пиридиния показывают, что использованием в качестве удлинятеля цепи жестких блоков мономеров подобного строения можно регулировать глубину процессов микрофазового расслоения и тем самым направленно воздействовать на формирование свойств таких полимеров.

Литература

1. Vilensky V. A., Kercha Yu. Yu., Lipatov Yu. S., Goncharova L. B., Grekov A. P., Shapoval R. L. Angew. Makromolek. Chemie, 1984, B. 121, № 1858, S. 159.
2. Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, вып. 21, с. 83.
3. Ярошенко В. В., Яковенко А. Г., Греков А. П. В кн.: Новые методы получения и исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 3.
4. Лаптий С. В., Батулов 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.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Цукрук В. В., Дмитрук Н. В., Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Поляцкова Н. В. Докл. АН УССР Б, 1982, № 7, с. 53.
6. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гончарова Л. Б., Греков А. П., Вишневский Е. В. Докл. АН ССР, 1982, т. 263, № 6, с. 1390.
7. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1975, с. 216.

8. Виленский В. А., Файнерман А. Е., Керча Ю. Ю. В кн.: Физические методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1981, с. 71.
9. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Шаповал Р. Д., Гончарова Л. Б., Греков А. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1149.
10. Керча Ю. Ю., Виленский В. А., Шандрук М. И., Касперский В. А. В кн.: Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений. Киев: Наук. думка, 1976, с. 62.
11. Ladd M. F. C. Structure and Bonding in Solid State Chemistry. N. Y.: John Wiley and Sons, 1979, p. 326.
12. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Мозжухина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 103.
13. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы исследования полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
14. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Кузьмина В. А., Шевченко В. В., Павлов В. И. В кн.: Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 81.
15. Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений (избранные труды). Л.: Наука, 1972, с. 435.
16. Seymour R., Estes G., Cooper S. L. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 579.
17. Shrichatrapituk V., Cooper S. L. J. Macromolec. Sci. B, 1978, v. 15, № 2, p. 267.
18. Ishihara H., Kimura J., Saito K., Ono H. J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 10, № 4, p. 591.
19. Атосян Е. Г. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 1, с. 128.
20. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 628.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10.X.1984

INITIATION OF MICROPHASE PLY SEPARATION IN SEGMENTED POLYURETHANE SEMICARBAZIDES

Vilenskii V. A., Kercha Yu. Yu., Lipatov Yu. S., Shtompel' V. I.,
Shrubovich V. A., Shevchenko V. V.

Summary

Ionomeric polyurethane semicarbazides having rigid blocks elongated with quaternary halide (Cl, Br, I) pyridinium salts have been studied. The predominant role of polarity and electronegativity of counterions in ply separation and properties of such polymers is shown by small-angle X-ray analysis, DSC and other methods. The formula for calculation of the degree of heterogeneity of segmented polyurethanes from DSC data is proposed. The results of calculation using this formula coincide with the degree of heterogeneity calculated from the data of the small-angle X-ray analysis for similar polymer systems.