

УДК 541.64:547.548.82

**О СЕЛЕКТИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
В СЕГМЕНТИРОВАННОМ ПОЛИУРЕТАНЕ**

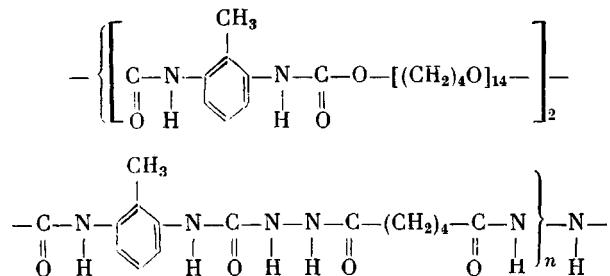
Керча Ю. Ю., Шелковникова Л. А., Хайленко Л. В.,
Липатов С. Ю., Чарнецкая А. Г.

Реологические и термомеханические исследования сегментированного полиуретана, модифицированного сильнополярной метилцеллюлозой, выявили способность метилцеллюлозы к селективному действию на структуру полиуретана. Локализуясь преимущественно в областях жестких блоков (доменов), метилцеллюлоза усиливает микрофазовое разделение в сегментированном полиуретане, что проявляется в резком повышении сегментальной подвижности гибких блоков, увеличении деформируемости полиуретана, изменении энергии активации вязкого течения.

Известно, что свойства полиуретанов сегментного строения (СПУ) в существенной мере определяются глубиной протекающих в них сегрегационных процессов, в основе которых лежит структурная и термодинамическая несовместимость составляющих полиуретан сегментов (блоков). При этом микрофазовое расслоение в определенной степени можно инициировать как химическим путем (изменяя химическую природу, строение, ММ и т. д. гибких и жестких блоков), так и физическими воздействиями (термообработкой, деформированием и т. п.) [1–3]. В работе [4] показан эффективный способ модификации доменной морфологии СПУ обработкой СПУ полярными низкомолекулярными жидкостями, приводящий к увеличению порядка в жестких доменах.

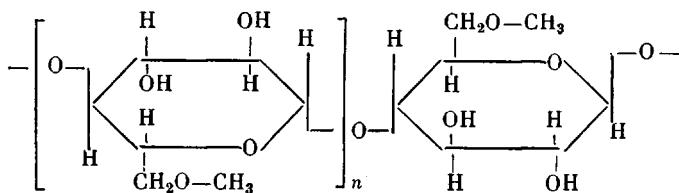
В настоящей работе рассмотрена возможность целенаправленного регулирования микрофазового расслоения в СПУ путем введения в композиции добавок сильнополярных полимеров, способных вступать в специфическое взаимодействие (образовывать водородные связи) преимущественно с сегрегирующими жесткими блоками СПУ.

Объектом исследования служил СПУ, полученный в виде водной дисперсии на основе олигоокситетрамиленгликоля с $M=1000$ (ОТМГ-1000), толуилендиизоцианата и удлинителя цепи – дигидразида адипиновой кислоты по методике [5]. Структурная формула элементарного звена исследуемого СПУ имеет вид



В качестве полярного модифицирующего полимера была выбрана водорастворимая метилцеллюлоза (МЦ) марки МЦ-100, в которой одна из трех гидроксильных

групп заменена на метаксильную



Для данной системы основной тип водородных связей это $\text{NH}\cdots\text{O}$.

В присутствии сильнополярных макромолекул МЦ может происходить предпочтительное взаимодействие NH -групп СПУ с кислородом МЦ. Соотношение активных групп O МЦ и NH -групп СПУ в эквивалентном соотношении 1:1,8.

Исследовали реологические свойства водных растворов МЦ и композиций СПУ – МЦ, а также термомеханические свойства пленок. Исходные композиции готовили, добавляя МЦ к водной дисперсии СПУ, пленки получали путем высушивания до постоянного веса при 20°. Вязкость измеряли на вискозиметре «РеоТест-2» в широком интервале скоростей и напряжений сдвига при 20–60°. Для характеристики реологического поведения исследованных систем выбраны следующие величины: максимальная ньютоновская вязкость η_0 , которая определяет течение раствора с неразрушенной структурой и рассчитывается из зависимости вязкости от напряжения сдвига ($\eta - t$) при $t \rightarrow 0$; условный предел текучести τ_m , эффективная энергия активации вязкого течения E , определяемая по максимальной вязкости. Термомеханические исследования проводили на установке УИП-70, описанной в работе [6], в интервале температур -120 – $+250^\circ$ при постоянной нагрузке 1,0 МПа; скорость охлаждения 5 и нагревания 2,5 град/мин. Образцы вырубали из пленок толщиной 2 мм. По термомеханическим кривым находили температуры переходов: T_1 – температуру расстекловывания гибких блоков и T_2 – температуру размягчения жестких доменов, образованных уретансодержащими блоками.

Поскольку вязкость растворов МЦ во много раз превышает вязкость водных дисперсий СПУ, вязкостные свойства композиций СПУ – МЦ должны определяться главным образом вязкостью МЦ. Известно, что МЦ является жесткоцепным полимером, обладающим высокой степенью ориентации и большой интенсивностью межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, агрегаты макромолекул МЦ в воде покрыты гидратной оболочкой [7]. При нагревании раствора или добавлении солей молекулы МЦ наряду с изменением конформации теряют гидратную оболочку вследствие разрыва водородных связей; при этом происходит агрегирование макромолекул на новом уровне, что приводит к застудневанию раствора, или образование сплошной структурной сетки. Растворы МЦ в воде обладают аномальной зависимостью вязкости от температуры [7, 8], т. е. начиная с некоторой температуры T_a вязкость начинает увеличиваться с повышением температуры, и тем сильнее, чем выше ММ полимера и концентрация раствора.

В табл. 1 представлена температурная зависимость η_0 для водных растворов МЦ-100 различной концентрации c . Видно, что для исследуемого типа МЦ-100 температурная область аномальной зависимости вязкости от температуры лежит в области 30–50°. Нами было показано, что аномальное изменение вязкости растворов МЦ от температуры определяется также величиной скорости или напряжения сдвига, при котором измеряется вяз-

Таблица 1

Зависимость η_0 водных растворов МЦ от температуры

c , г/100 мл	Максимальная вязкость, Па·с					
	20	25	30	40	50	60
0,5	0,05	0,05	0,05	0,02	0,06	0,50
1,0	0,15	0,11	0,10	0,07	0,58	6,45
2,0	1,19	1,01	0,96	0,73	17,30	—
3,0	5,24	5,09	3,22	10,43	13,58	—
4,0	36,79	24,69	23,70	74,11	108,15	—
5,0	223,65	80,28	15,55	98,86	142,75	—

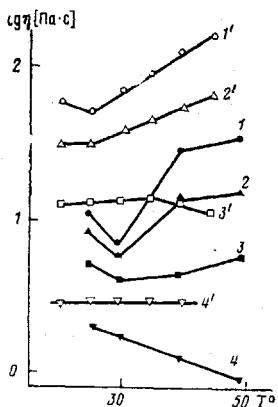


Рис. 1

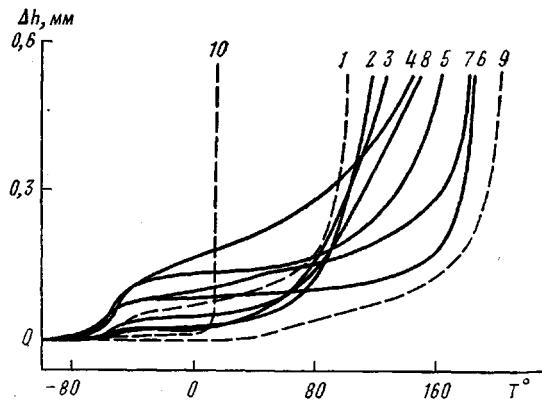


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры для растворов МЦ (1–4) и композиций СПУ – МЦ (1'–4'). МЦ:СПУ=1:6. Скорость сдвига 1 (1, 1'); 3 (2, 2'); 16 (3, 3') и 145 см⁻¹ (4, 4')

Рис. 2. Кривые ТМА для исследуемых систем: 1 – исходный СПУ, 9 – МЦ, 10 – ОТМГ-1000, 2–8 – композиции СПУ – МЦ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

кость, как это показано на рис. 1. При малых скоростях сдвига (кривая 1) вязкость вначале падает с повышением температуры, а затем при температуре T_a начинает расти. При увеличении скорости сдвига значительно уменьшается аномальное изменение величины вязкости от температуры (кривая 2). При достаточно больших скоростях сдвига (кривая 4) аномальный эффект зависимости вязкости от температуры исчезает.

В свою очередь термомеханические исследования МЦ также обнаруживают в температурной области, соответствующей аномальной температурной зависимости вязкости раствора, температурный переход T_1 , вызывающий увеличение деформируемости МЦ (рис. 2, кривая 9), т. е. и в самой молекуле МЦ в ходе структурной перестройки освобождаются активные полярные группы МЦ, способные вновь вступать во взаимодействие. Поэтому ожидали, что введение МЦ в способный к специфическому взаимодействию СПУ должно привести к характерным изменениям в его структурообразовании благодаря возможному селективному взаимодействию (посредством водородных связей) молекул МЦ с жесткими блоками СПУ.

Микрогетерогенность структуры СПУ приводит к тому, что в зависимости от температуры две микрофазы (жесткие домены и гибкая олигоЭФИРНАЯ матрица) могут находиться в разных физических состояниях. Это позволяет выделить два температурных перехода T_1 и T_2 (рис. 2, кривая 1). Положение температурных переходов на температурной шкале определяется характером и интенсивностью взаимодействий между жесткими и гибкими блоками и структурой жесткого блока. Как видно из рис. 2, в результате введения МЦ в СПУ изменяется положение T_1 и T_2 . Наблюдается смещение T_1 в область низких, а T_2 в область высоких температур.

Характер термомеханических кривых изменяется в зависимости от концентрации МЦ в СПУ. Исходная кривая СПУ (рис. 2, кривая 1) не имеет явно выраженной горизонтальной площадки высокоеэластичности, но имеет размытый переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное и крутой переход в вязкотекучее состояние. Малые добавки МЦ порядка 1,2–2,5% (кривые 2, 3), несколько уменьшая деформируемость материала, не изменяют вида термомеханических кривых. С повышением концентрации до 4,8–9,2% (кривые 4–6) область высокоеэластичности расширяется в область низких и высоких температур. При дальнейшем повышении концентрации МЦ до 13,2–15,0% (кривые 7, 8) область высокоеэластичности снова сужается. В табл. 2 приведены значения T_1 и T_2 , определенные по термомеханическим кривым [6]. Видно, что для всех концентраций МЦ в СПУ значение T_2 лежит между T_2 для исходного СПУ

и чистой МЦ. Кроме того, для композиций с малой концентрацией МЦ величины T_1 и T_2 близки к исходному СПУ. С увеличением концентрации МЦ наблюдается резкое понижение T_1 и повышение T_2 . Однако для больших концентраций T_1 снова приближается к первоначальному значению, характерному для СПУ, существенно понижается и T_2 .

Сказанное однозначно свидетельствует о перераспределении межмолекулярных взаимодействий в сегментированном СПУ в присутствии МЦ, характер которого зависит от концентрации последней. Резкое понижение T_1 , вплоть до величины, близкой T_1 исходного олигоэфира ОТМГ-1000 (рис. 2, табл. 2), свидетельствует о разрушении физических связей между гибкими и жесткими блоками и углублении микрофазового разделения в СПУ [9], по мере протекания которого расширяется интервал между T_1 и T_2 . Возрастание T_2 указывает, с одной стороны, на усиление жестких доменов СПУ, возможно, из-за углубления самоассоциации жестких блоков в присутствии МЦ; а с другой,— о предпочтительном взаимодействии молекул МЦ с жесткими блоками, что приводит к образованию между ними более прочных ассоциатов, играющих роль узлов физической сетки в модифицированной системе. Так как молекулярная масса МЦ значительно больше ММ жесткого блока, следует ожидать появления связей между жесткими блоками разноименных молекул.

Как видно из табл. 2, модифицирующий эффект МЦ на СПУ зависит от ее концентрации. Так, при увеличении содержания МЦ в СПУ с 1,2 до 11,2%, как уже говорилось, T_1 заметно снижается до минимального значения, близкого к T_1 гибких блоков. Исходя из значений ММ элементарного звена СПУ (2696) и МЦ (176), получаем, что для эквивалентного соотношения групп, ответственных за образование водородных связей, количество МЦ по отношению к СПУ должно составлять 11,75 вес.%. Конечно, невозможно рассчитывать на участие всех полярных групп в образовании всех возможных водородных связей, поскольку исследуемые пленки получены из раствора МЦ в 20% водной дисперсии СПУ. Но очевидно, что и в данном случае рассчитанное оптимальное соотношение сохраняется. При концентрации МЦ 15% наблюдается резкое возрастание T_1 гибкой матрицы. Это свидетельствует о «пересыщении» жестких доменов молекулами МЦ и распределении последних в гибкой матрице, что по аналогии с дисперсными наполнителями должно понизить сегментальную подвижность олигоэфирных блоков СПУ [10]. Понижается и T_2 композиции.

Известно, что вязкость является одним из интегральных проявлений релаксационных свойств полимеров, чувствительна она и к структурной организации их растворов. Поэтому можно ожидать, что влияние введения МЦ в СПУ проявляется уже в свойствах исходных композиций СПУ — МЦ. Как отмечалось, способность агрегатов макромолекул МЦ удерживать воду делает МЦ менее активной в растворе. С повышением температуры молекулы МЦ освобождаются от гидратной оболочки, что способствует возникновению межфазной области с преимущественным взаимодействием между макромолекулами МЦ и СПУ. Это проявляется в изменении реологических свойств композиций СПУ — МЦ. Соли, применяемые в качестве ПАВ при получении водной дисперсии СПУ, также способствуют разрушению гидратной оболочки в МЦ. Как видно из рис. 1 (кривые 1'—4'), для смеси СПУ — МЦ наблюдается увеличение вязкости в 5—

Таблица 2

Температурные переходы исследуемых систем

Образец	(c , % в СПУ)	T_1 °	T_2 °	Образец	(c , % в СПУ)	T_1 °	T_2 °
1	0	-63	100	6	11,2	-88	192
2	1,2	-65	120	7	13,2	-86	185
3	2,5	-65	130	8	15,0	-65	150
4	4,8	-80	145	МЦ	—	35	200
5	9,2	-86	184	ОТМГ-1000	—	-90	14

Примечание. T_2 определяли при 100% пенетрации [6].

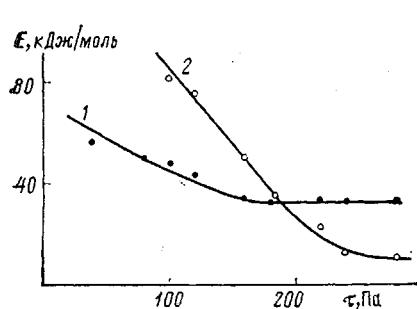


Рис. 3

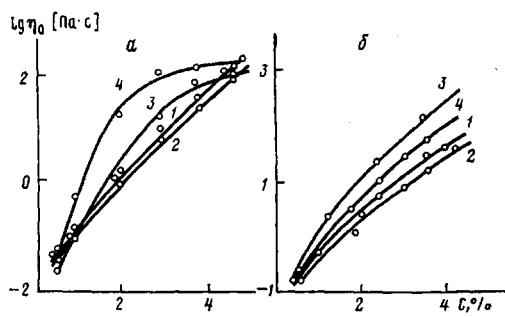


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения E от напряжения сдвига τ для растворов МЦ (1) и композиций СПУ – МЦ (2) при $T < T_a$. МЦ – СПУ = 1 : 6. Величины E определяли для равнонапряженного состояния

Рис. 4. Концентрационная зависимость максимальной ньютоновской вязкости в растворе МЦ (а) и в композициях СПУ – МЦ (б) при 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50° (4)

10 раз по сравнению с растворами МЦ в зависимости от скорости сдвига и температуры. Вязкость водных дисперсий СПУ на ~2 порядка ниже вязкости водных растворов МЦ, поэтому резкое возрастание вязкости смесей СПУ – МЦ может быть обусловлено только преимущественным взаимодействием макромолекул МЦ и СПУ. Об этом также свидетельствует изменение энергии активации вязкого течения в смесях СПУ – МЦ (рис. 3). При малых напряжениях сдвига E смеси вдвое превышает E растворов МЦ, что является следствием образования более прочных или в большем количестве межмолекулярных связей. Значительное уменьшение E при увеличении напряжения связано с тиксотропностью образованных структур.

В табл. 3 представлены реологические характеристики исследуемых композиций при температурах выше и ниже T_a . При всех концентрациях МЦ в СПУ повышается максимальная вязкость, условный предел текучести, абсолютные величины, кажущаяся энергия активации вязкого течения при $T > T_a$.

Особо следует отметить концентрационную зависимость E , ведущую себя по-разному в области температур до и после T_a . Указанная зависимость в определенной области концентраций проходит через максимум; именно в этой области наблюдается максимальный модифицирующий эффект на термомеханические свойства СПУ (табл. 2). О взаимодействии молекул МЦ и СПУ свидетельствует сравнение концентрационных зависимостей максимальной ньютоновской вязкости раствора МЦ и композиций (рис. 4, а, б), которое показывает изменение характера кривой $\lg \eta_0 - c$ в температурной области аномальной температурной зависимости вязко-

Таблица 3

Реологические характеристики исследуемых систем

c , г/100 мл раствора СПУ	c , % (в СПУ)	η_0 , Па·с		τ_{in} , Н/м ²		E , кДж/моль	
		20°	40°	20°	40°	< T_a	> T_a
0	0	0,009	–	0,302	–	–	–
0,5	2,5	0,025	0,126	0,303	0,5	24,72	-15,21
1,0	4,8	0,15	1,05	0,575	1,23	22,8	-102,7
1,5	7,0	0,58	3,99	1,023	2,88	28,5	-146,4
2,0	9,2	2,0	10,72	1,66	6,31	34,2	-169,3
2,5	11,2	6,03	31,62	2,57	12,59	26,6	-176,9
3,0	13,2	15,5	66,60	3,72	25,12	22,8	-175,0
3,5	15,0	36,3	158,50	4,79	47,9	22,8	-186,4
4,0	16,8	63,1	333,1	5,62	87,1	22,8	-188,1
5,0	18,5	109,6	630,9	6,17	144,5	–	–

сти при введении МЦ в СПУ, а именно, достижение предела для чистой МЦ и непрерывное возрастание для композиций СПУ – МЦ.

Таким образом, реологические и термомеханические исследования композиций СПУ – МЦ дают основание для вывода о том, что при концентрациях МЦ, при которых благодаря селективному действию макромолекулы МЦ локализуются преимущественно в области жестких доменов, возможно усиление микрофазового разделения в СПУ и возникновение более развитой и прочной системы жестких доменов. С другой стороны, известен механизм пленкообразования из водных дисперсий полимеров, согласно которому при удалении воды происходит слипание (автогезия) частиц дисперсии с вытеснением на поверхность добавок ПАВ, стабилизирующих дисперсию. Можно предположить, что в условиях слипания тонкодисперсных частиц (в нашем случае 1 μ) благодаря сильному взаимодействию происходит внедрение молекул МЦ с поверхности в объем частицы. Можно также считать, что сильное взаимодействие МЦ с поверхностными группами частиц дисперсии способствует пленкообразованию (автогезии). При формировании пленки молекулы МЦ принимают такое же участие в процессах взаимодиффузии, как молекулы полимера. Хотя механизм этого процесса нуждается в детальном уточнении, не сделав этих допущений, нельзя понять сильных эффектов, проявляющихся при введении МЦ в СПУ на стадии пленкообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 278 с.
2. Ношай А., Мак-Гран Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
3. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Крафчик С. С., Виленский В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН УССР. 1974. № 8. С. 714.
4. Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 2. С. 150.
5. Ярошенко В. В., Греков А. П., Хелемская Г. В. Поверхностные явления в полимерах. Киев, 1976. С. 90.
6. Тейтельбаум В. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. 234 с.
7. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 518 с.
8. Солов'я A. // Целлюлоза и ее производные. М., 1974. с. 96.
9. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию:
16.III.1986

ON SELECTIVE ACTION OF METHYL CELLULOSE ON STRUCTURIZATION IN SEGMENTED POLYURETHANE

Kercha Yu. Yu., Shelkovnikova L. A., Khailenko L. V.,
Lipatov S. Yu., Charnetskaya A. G.

Summary

The selective action of the high-polar modifier – methyl cellulose – on the structure of segmented polyurethane has been shown by rheological and thermomechanical studies. Presumable localization of methyl cellulose in the regions of rigid blocks promotes microphase separation in segmented polyurethane resulting in sharp increase of segmental mobility of flexible blocks, enhancing of strain capacity of polyurethane, change of activation energy of viscous flow.