

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.2

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИУРЕТАНОСЕМИКАРБАЗИДОВ

Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И.,
Сухорукова С. А., Греков А. П., Левченко Н. И.

Методами сканирующей калориметрии, рентгенографии под малыми углами рассеяния и релаксации напряжения исследованы иономерные полиуретаносемикарбазиды, находящиеся в кислотной или солевой форме. Перевод в солевую форму анионоактивного полиуретаносемикарбазида приводит к частичному подавлению способности сегментов к микрофазовому расслоению.

Известно, что введение в уретансодержащие полимеры ионных центров существенно влияет на процессы структурообразования вследствие изменения характера и интенсивности межмолекулярных взаимодействий [1–6]. В случае классических углеводородных полимеров интенсивность межмолекулярных взаимодействий обычно регулируют путем различной степени нейтрализации карбоксильных групп, т. е. частичной или полной заменой атомов водорода на ионы металла [7].

В связи со сказанным цель настоящей работы — сравнительная оценка структуры и свойств полиуретанов на основе производных гидразина — полиуретаносемикарбазидов (ПУС) с карбоксильными группами в цепи — до и после нейтрализации их карбоксильных групп и выявление таким образом возможных особенностей структурообразования в этих полимерах, содержащих ионы металла. Актуальность работы обусловлена неоднозначностью трактовки роли ионных центров в анионоактивных полиуретанах [5, 6].

Объектом исследования служили ПУС, которые получали через стадию форполимера с концевыми изоцианатными группами путем взаимодействия сухого олиготетраметиленгликоля ОТМГ-1000 с $M=1000$ с гексаметилендиизоцианатом при 350 К. К форполимеру при 333 К прибавляли раствор диагидрида пиromеллитовой кислоты в ацетоне и перемешивали до получения однородного раствора. Затем в реакционную смесь добавляли при перемешивании удлинитель — тщательно измельченный дигидразид изофталевой кислоты. Раствор выдерживали при 333 К перемешивали еще 3 ч и таким способом получали кислотную форму (ПУИ-Н) полимера. Солевую форму (ПУИ-К) полимера получали добавлением в указанную вязкую массу водно-ацитонового раствора КОН при интенсивном перемешивании [5].

Реакцию форполимера с удлинителем контролировали по изменению полосы группы NCO в области 2270 cm^{-1} [5].

Надмолекулярную структуру полимеров изучали с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра КРМ-1. При съемке использовали $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, отфильтрованное Ni-фильтром.

Температурную зависимость теплоемкости C_p полимеров исследовали на сканирующем микрокалориметре, конструкция которого описана в работе [9]. Погрешность определения теплоемкости полимеров с учетом конструкции калориметра, констант теплового потока и теплопередачи стенок калориметра составляет $\pm 2,7\%$. Термомеханический анализ проводили на установке УТУ-1, описанной в работе [10]. Погрешность измерений с учетом сохранения формы и размеров образцов составляла $\pm 3\%$. Полимеры исследовали в виде пленок, полученных из 20%-ных растворов сегментированных полиуретаноимидов (ПУИ) в ДМФА, которые сушили в течение 1 сут при комнатной температуре и при 340 К в вакууме до постоянного веса. Для формирования равновесной структуры полимеры выдерживали в течение одного года при комнатной температуре (~ 300 К).

На рис. 1 приведена двумерная модель жесткого домена, в предположении плоской зигзагообразной конформации образующих его цепей. Модель

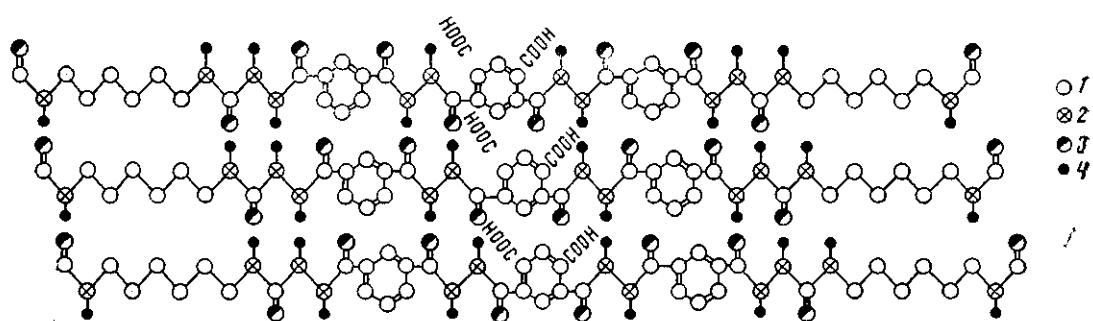


Рис. 1. Модель жесткого домена ПУИ-Н. Атомы: 1 – С, 2 – Н, 3 – О, 4 – Н

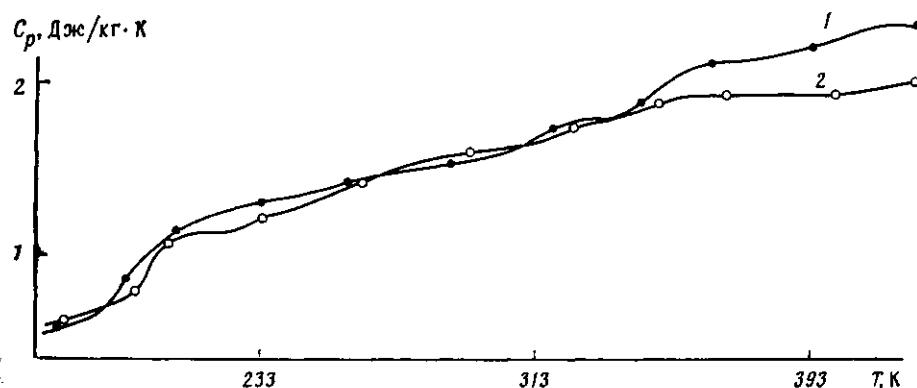


Рис. 2. Температурная зависимость C_p ПУИ-Н (1) и ПУИ-К (2)

делять можно рассматривать как грубое приближение реального состояния жесткого домена ПУИ-Н. Обращает на себя внимание прежде всего широкий набор функциональных групп (уретановые, амидные, семикарбазидные), способных к специфическому взаимодействию, и возможность образования ими достаточно регулярной сетки Н-связей. Наличие в межмолекулярном пространстве наряду с карбоксильными группами арильных группировок, способных поляризоваться, предопределяет возникновение взаимодействий (дипольных, диполь-дипольных и т. д.), которые локализованы в относительно небольшом промежутке цепи, соответствующем длине жесткого сегмента (34 Å) указанного строения.

Переход от кислотного состояния жесткого сегмента к солевому сопряжен с изменением степени ионности связей. Расчеты по работе [8] показывают, что связи $\text{COO}^- \dots \text{H}^+$ и $\text{COO}^- \dots \text{K}^+$ имеют соответственно 39 и 84% ионности, причем энергия образования последней связи на 10 кДж/г меньше, т. е. переход от ПУИ-Н к ПУИ-К энергетически выгоден.

Рассмотрим, как отразился указанный переход на термические и термомеханические свойства сегментированных полиуретанов.

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости теплоемкости образцов ПУИ-Н и ПУИ-К, на которых следует выделить две области температур 180–230 и 340–510 К, где различия в теплоемкости особенно заметны. Исходя из областей проявления этих различий, можно заключить, что изменилась структурная организация как в областях сегрегированной гибкой фазы, так и в жестких доменах и образованной ими физической сетки.

Обращает на себя внимание меньшее значение величины C_p ПУИ-К в сравнении с ПУИ-Н в области 350 К и практическое постоянство C_p в интервале 350–420 К для ПУИ-Н, т. е. в области температур, в которой следует ожидать разрыва уретановых, мочевинных и других сильных физических связей, вследствие чего будет возрастать C_p , как это проявляется для ПУИ-Н. Сказанное дает основание полагать, что в данном случае сег-

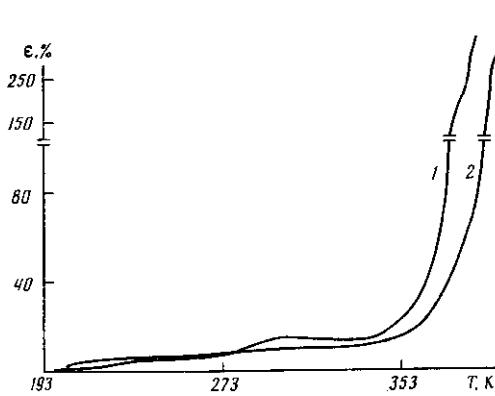


Рис. 3. Термомеханические кривые ПУИ-Н (1) и ПУИ-К (2) при напряжении 0,8 МПа

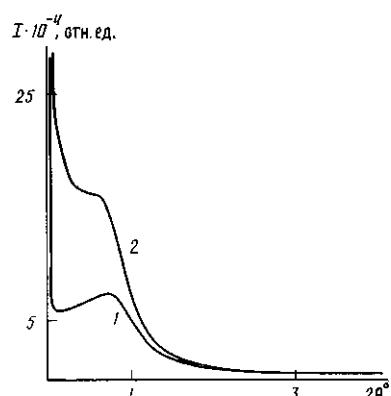


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на образцах ПУИ-Н (1) и ПУИ-К (2)

регированные жесткие сегменты ПУИ-К охвачены в значительной степени ион-ионным взаимодействием.

Включение высокоэнергетических ион-ионных взаимодействий в процессе сегрегации жестких сегментов (переход от ПУИ-Н и ПУИ-К) влияет на их энергию когезии. В пользу правильности данного положения могут быть отнесены результаты термомеханического анализа этих полимеров. Из рис. 3 следует, что переход от кислотной формы жестких сегментов к солевой, т. е. усиление ионности связей, приводит к увеличению жесткости полимера, о чем можно судить по проявлению тенденции к понижению деформируемости ПУИ-К в области плато высокоэластичности (280–360 К) и возрастанию температуры текучести T_t до ~380 К.

Более широкое сравнение термических характеристик ПУИ-Н и ПУИ-К приведено в табл. 1, из которой следует, что в последнем полимере возросла температура начала процесса расстекловывания гибких сегментов, уменьшилась величина ΔC_p , при стекловании и появился новый релаксационный переход в области 234–277 К, т. е. произошло ограничение сегментальной подвижности гибких сегментов и появились новые элементы структуры ПУИ-К с привлечением части гибких блоков. Такой характер изменения процесса расстекловывания гибких сегментов позволяет предположить, что причиной ограничения их подвижности может быть взаимодействие между сегментами гибкой матрицы и поверхностью жестких доменов в результате взаимопроникновения фаз.

Ослабление способности к сегрегации гибких сегментов ПУИ-К, которое следует из данных по калориметрии, кажется неожиданным, так как обычно [11] увеличение полярности жестких сегментов при сохранении их доли в сегментированном ПУ на основе простых олигоэфиров приводило к усилиению микрофазового разделения, причем это явление наблюдалось и в ПУ с ионными центрами [3, 4].

Таблица 1

Характеристики температурных переходов анионоактивных полиуретановых иономеров

Переход	T *, К		$\Delta C_p^* \cdot 10^{-3}$, кДж/кг·К	Переход	T *, К		$\Delta C_p^* \cdot 10^{-3}$, кДж/кг·К
	начало	конец			начало	конец	
T_c **	183	209	0,540	T^{II}	303	327	0,250
	193	208	0,400		302	320	0,140
T^I	—	—	—	T^{III}	333	359	0,250
	234	277	0,360		323	390	0,380

* В числителе приведены величины, относящиеся к ПУИ-Н, в знаменателе — к ПУИ-К.

** Температура стеклования гибких блоков ПУИ.

Таблица 2

**Зависимость вязкоупругих свойств сегментированных ПУ иономеров
от состояния жестких сегментов макроцепи ***

Полимер	E_1 , МПа	τ_1 , с	E_2 , МПа	τ_2 , с	E_3 , МПа	τ_3 , с	E_4 , МПа	τ_4 , с	$E_{\text{пол.}}$, МПа	ε^2 , %
ПУИ-Н	4,8	878,4	2,1	18,70	1,4	5,74	1,9	0,75	10,2	0,70
ПУИ-К	2,9	3788,4	1,5	120,0	2,3	6,28	2,3	0,35	9,0	0,78

* Кривые релаксации напряжения при постоянной (10%) деформации обрабатывали на ЭВМ по методике [10].

Примечание. ε^2 — среднеквадратическая погрешность между расчетным и экспериментальными значениями напряжения.

Рентгенографические исследования указанных полимеров под малыми углами рассеяния дали результаты, которые противоречат результатам калориметрических исследований и термомеханического анализа поведения ПУИ-Н и ПУИ-К, но находятся в хорошем согласии с результатами работы [6], посвященной исследованию структуры анионоактивных ПУИ.

Действительно, из рис. 4 видно, что ПУИ-К характеризуется большей способностью к рассеянию рентгеновских лучей в области углов $2\theta \approx 8-90'$, что обусловлено более плотной упаковкой макромолекул в рассеивающих элементах структуры. Сравнение профиля спада кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей этими образцами позволяет заключить, что переход от кислотной формы жестких сегментов к солевой привел к изменению статистического распределения жестких доменов по размерам и плотности упаковки. В ПУИ-Н основной вклад в рассеяние вносили элементы (домены), характеризующиеся большим периодом в 112 Å. В ПУИ-К произошло расширение набора модулирующих структур в сторону возрастания большого периода. Это следует как из смещения максимума интенсивности интерференции в малоугловую область, так и из наличия плеча интенсивности на кривой рассеяния рентгеновских лучей в области углов $2\theta \approx 20-40'$. Следовательно, имеются достаточные основания утверждать, что усиление ионности связей в межмолекулярном пространстве жестких сегментов способствует сегрегации в домены и протеканию микрофазового расслоения в ПУИ-К более интенсивно, чем в ПУИ-Н.

Результаты исследования вязкоупругих свойств этих полимеров полностью согласуются с данными калориметрии и термомеханического анализа в том, что переход от ПУИ-Н к ПУИ-К приводит к увеличению взаимодействия фаз.

Из анализа данных, приведенных в табл. 2, следует, что указанный переход отражается на характеристиках индивидуальных релаксаторов: существенно увеличилось время релаксации τ_1 и одновременно понизилась величина модуля упругости E_1 релаксатора, который обычно идентифицируется как проявление релаксации гибкой матрицы; практически на порядок возросло время релаксации τ_2 и понизилась величина модуля E_2 , идентифицируемого как проявление релаксации переходных слоев между матрицей и жесткими доменами [12]. Характеристики релаксаторов с индексами 3 и 4, которые в работе [13] идентифицированы как реакция на мгновенную деформацию жестких доменов и элементов их внутренней структуры, не претерпели существенных изменений по следующей причине. Полагаем, что не произошло радикального изменения ионности связей в жестких сегментах, как это имело место в работе [13].

Изменение вязкоупругих свойств ПУИ-К наряду с уменьшением ΔC_p процесса стеклования гибких сегментов и проявление нового температурного перехода в области 234–269 K позволяет утверждать, что переход от ПУИ-Н к ПУИ-К сопровождается усилением неоднородности переходных слоев вследствие вовлечения во взаимодействие с жесткими доменами дополнительной части гибких сегментов.

Возникновение переходных областей является результатом перестройки структуры ПУИ-К вследствие установления электростатического баланса между ионными диполями и квадрупольями внутри жестких доменов. Именно с этим качественным изменением внутренней структуры жесткого домена связываем увеличение большого периода от 112 до 133 Å.

В заключение необходимо остановиться на причине возникновения противоречия между данными малоугловой рентгенографии и других примененных методов по оценке характера микрофазового расслоения в анионоактивных полиуретановых иономерах.

Здесь следует напомнить, что для сегментированных ПУ и катионоактивных ПУ иономеров [4–6, 11, 13] практически всегда возрастание интенсивности интерференционного максимума на кривых малоуглового рассеяния сопровождалось расширением температурного интервала $T_c - T_g$ и возрастанием модуля упругости при растяжении.

Однако, согласно обзору [7], повышение T_c и интенсивности малоуглового интерференционного максимума наблюдается в углеводородных иономерах (ПЭ+ММА, ПС+ММА и т. д.) при их переходе из кислотной в солевую форму. При этом интенсивность эффекта тем больше, чем больше сила ионного взаимодействия (q/a , где q – заряд катиона, a – минимальное расстояние между центрами взаимодействующих зарядов). Природу этого явления видят в существовании элементов рассеяния с высоким внутренним содержанием ионных центров (мультиплетов), появление которых является фактором, ограничивающим сегментальную подвижность макроцепей.

Изложенное выше позволяет с достаточной уверенностью считать, что причиной выявленного противоречия является возникновение внутри доменов ПУИ-К ионных мультиплетов. Эта посылка позволяет полностью объяснить выявленные особенности в зависимости «структура – свойства» в анионоактивном ПУ. Возникновение в ходе мягких условий синтеза (водно-ацитоновая среда) ионных мультиплетов сопровождается установлением определенного электростатического баланса между ион-ионными, и ион-дипольными взаимодействиями, что наряду с конкуренцией за реализацию Н-связей должно приводить к динамике поверхности жесткого домена. Результатом этого является совмещение части гибких сегментов с поверхностью домена и ограничение их подвижности. Такое уплотнение поверхности жестких доменов, являющихся узлами физической сетки, предопределяет их более высокую теплостойкость, что выражается в возрастании T_g ПУИ-К согласно данным термомеханического анализа.

То, что описанная модель имеет смысл, иллюстрируется влиянием закалки на надмолекулярную структуру исследованных ПУ.

Отсутствие сильных ионных взаимодействий в жестких доменах ПУИ-Н наряду с хорошо развитой сеткой регулярных водородных связей (рис. 1) приводит к высокой лабильности жестких сегментов при сегрегации. В результате закалки ПУИ-Н от 410 до 80 К и выдержки образца в течение 1 ч при 298 К восстанавливается сегрегированная структура образца, идентичная исходной. Закалка образца ПУИ-К в тех же условиях приводит к развалу жестких доменов и возникновению квазигомогенной структуры полимера; выдержка образца в течение 3 сут при 298 К – к появлению развития процесса фазового расслоения вследствие восстановления межмолекулярных взаимодействий жестких сегментов, инициированного в данном случае Н-связями.

Структура достигает состояния близкого к равновесному после трехнедельной выдержки образца при 298 К. Заторможенность процесса сегрегации обусловлена как существованием ионных взаимодействий, так и их небольшой концентрацией (4,1 мол. %) в ПУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hsu S. L., Xiao H. X., Szmant H. H., Frisch K. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 8. P. 2467.
2. Rutkowska M., Lielinski R. // IUPAC MACRO-83. Abstrs Sec. 4. Bucharest, 1983. Sec. A. P. 453.

3. Лаптій С. В., Керча Ю. Ю., Корсакова Л. Н., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Кузьмина В. А., Васильєвська Г. А. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 1. С. 84.
4. Виленський В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Штомпель В. І., Шрубович В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1137.
5. Сухорукова С. А., Левченко Н. І., Греков А. П., Храновський В. А. // Високомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 932.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Цукрук В. В., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Васильєвська Г. А. // Високомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1628.
7. Basuin C. G., Eisenberg A. // Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development. 1981. № 20. Р. 271.
8. Полінг Л., Полінг П. Хімія/Пер. с англ. Сахарова В. С. под ред. Карапетянц М. Л. М., 1978. 683 с.
9. Годовський Ю. К. Теплофізичні методи дослідження полімерів. М., 1976. 216 с.
10. Виленський В. А., Файнерман А. Е., Керча Ю. Ю. Фізичні методи дослідження полімерів. Київ, 1981. С. 71.
11. Керча Ю. Ю. Фізикохімія поліуретанів. Київ, 1979. 221 с.
12. Виленський В. А., Керча Ю. Ю., Кузьмина В. А., Шевченко В. В., Павлов В. И. // Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев, 1977. С. 81.
13. Vilensky V. A., Kercha Yu. Yu., Lipatov Yu. S., Shtompel V. I., Yakovenko A. G., Grekov A. P. // Angew. Makromolek. Chemie. 1984. B. 126. № 1965. S. 125.

Інститут хімії високомолекулярних
соєдинень АН УССР

Поступила в редакцію
2.III.1987

COMPARATIVE STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF IONOMIC POLYURETHANE SEMICARBAZIDES

Vilenskii V. A., Kercha Yu. Yu., Shtompel' V. I.,
Sukhorukova S. A., Grekov A. P., Levchenko N. I.

Summary

Ionomeric polyurethane semicarbazides being in acidic and salt forms have been studied by scanning calorimetry, small-angle X-Ray scattering and stress relaxation methods. The transition of anion-active polyurethane semicarbazide into the salt form is shown to result in partial depressing of the capacity of segments to microphase ply separation.