

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX

1988

№ 7

УДК 541.64:536.7:543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕСТКИХ БЛОКОВ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

Идиятуллин Д. Ш., Смирнов В. С., Летуновский М. П.,  
Страхов В. В.

Методами импульсного ЯМР исследовано влияние содержания жестких блоков на фазовое состояние и структуру жестких доменов в сегментированных ПУ на основе полиэтиленбутиленгликольадипината, 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Из анализа спадов свободной индукции и используя методику Гольдмана – Шена показано, что в образце с наименьшей длиной жесткого блока образуется микрофаза, домены которой имеют резкие границы без промежуточных областей. С увеличением длины жесткого блока, наряду с первым, появляется второй тип доменов, состоящих из центральной части и промежуточной области с большей молекулярной подвижностью. Соотношение между количеством доменов разных типов зависит от температуры. Проведены оценки размеров доменов и промежуточных областей. Обсуждены возможные модели структуры.

Физические свойства сегментированных полиуретанов (СПУ) во многом определяются способностью компонентов к сегрегации, в ходе которой из полиэфирной матрицы выделяется микрофаза жестких блоков (МФЖБ), состоящая из жестких доменов [1].

Исследование фазового состояния в СПУ посвящен ряд работ, в которых использовалась малоугловая рентгенография [2] и ДСК [3]. Ранее [4, 5] была показана принципиальная возможность использования импульсной методики ЯМР. Эта методика может дать непосредственную информацию о глубине фазового расслоения, о наличии промежуточных областей, которую в некоторых случаях нельзя получить другими известными методами. Изучение процесса спиновой диффузии дает информацию о размерах и форме жестких доменов [6]. Однако в последующих работах данное направление исследований не получило своего развития.

В настоящей статье методом ЯМР изучается влияние длины жесткого блока на фазовое состояние СПУ и структуру жестких доменов.

Исследуемые СПУ представляют собой продукты взаимодействия сложного полизфира полиэтиленбутиленгликольадипината (ПЭБГА),  $M \sim 1940$  (гибкий блок) и 1,4-бутандиола (БД), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) (жесткий блок), получение и характеристики которых описаны ранее [7]. Обозначения образцов даны в таблице. Образцы для исследований получали в виде пленок из 20%-ного раствора в ДМФА. Условия сушки пленок: 70°, 3 ч; вакуумная сушка 70°, 6 ч.

### Обозначения и некоторые характеристики исследованных образцов

Образец	Соотношение компонент			$\varphi^*$
	ПЭБГА	БД	МДИ	
Э1	1	1	2	0,23
Э2	1	2	3	0,33
Э4	1	4	5	0,45
Э7	1	7	8	0,58

\* Весовое содержание жесткого блока.

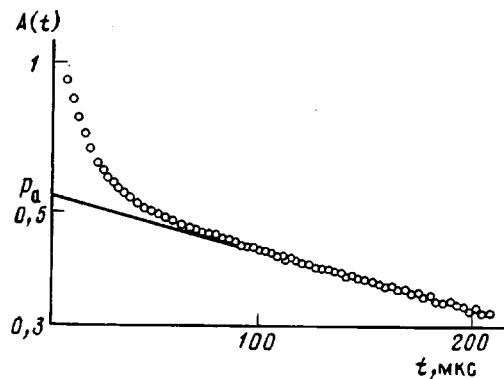


Рис. 1. ССИ для образца Э7 и медленно релаксирующий компонент, представленный одной экспонентой (сплошная линия). 50°

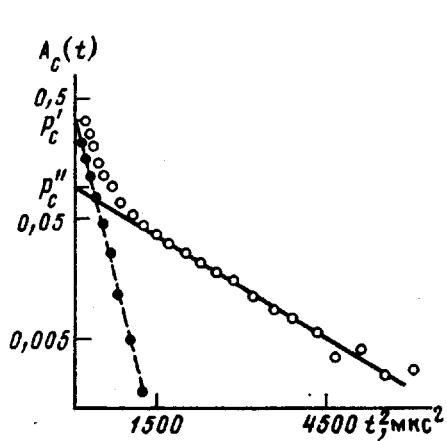


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости быстро релаксирующей компоненты  $A_c$  (светлые точки),  $A_c'$  – (штриховая линия) и  $A_c''$  (сплошная линия) от времени в гауссовых координатах, 50°

Рис. 3. Зависимость формы быстро релаксирующей компоненты в гауссовых координатах при различных временах диффузии в методике Гольдмана – Шена  $\tau = 0,3$  (1); 1,2 (2) и 2,4 мс (3). 4 – быстро релаксирующая компонента ССИ после одиночного 90°-ного импульса, 25°

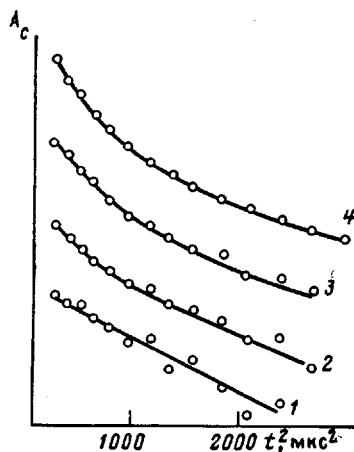


Рис. 3

ЯМР-измерения проводили на частоте резонанса  $^1\text{H}$  19,5 МГц. Релаксометр соединен с вычислительным комплексом 15ИПГ-32 и оснащен графическим дисплеем. Имеется программное обеспечение для графической обработки спадов свободной индукции (ССИ) в логарифмическом масштабе амплитуд при линейном или квадратичном масштабах времени, а также с использованием метода наименьших квадратов. Длительность 90°-ного импульса 2 мкс, время нечувствительности приемника 8 мкс. Во всех измерениях расстояние между измерительными стробами было одинаковым и равнялось 3 мкс. Число измерительных стробов 256. Количество накоплений выбирали в зависимости от отношения сигнал/шум от 100 до 200. Наблюдали ССИ после 90°-ного импульса, в интервале 25–200°, кроме того (при 25°) использовали трехимпульсную последовательность Гольдмана – Шена  $90_x - t_0 - 90_x - \tau - 90_x$  – ССИ [8]. Время  $t_0$  во всех измерениях было одинаково – 75 мкс, длительность  $\tau$  меняли от 60 мкс до 4 мс. (Время продольной релаксации при 25°  $T_1 \sim 50$  мс.)

Из рис. 1, где представлен ССИ для образца Э7, видно, как хорошо различаются быстро и медленно релаксирующие компоненты. Первая затухает за время порядка 70 мкс и характеризует релаксацию ядер, находящихся в МФЖБ [4]. Медленно релаксирующая компонента характеризует релаксацию гибких блоков, которые не способны к кристаллизации и имеют  $T_1$  около  $-30^\circ$  [3]. При временах до 250 мкс медленно релаксирующая компонента спад описывается единственной экспонентой, которая представлена на рисунке сплошной линией. Ее начальная амплитуда, обозначенная на рисунке  $p_a$ , будет использована ниже как доля протонов

в полизифирной матрице. Результат вычитания медленно релаксирующей компоненты из общего ССИ приведен на рис. 2, который описывается суммой двух гауссовых функций в виде

$$A_c(t) = A_c'(t) + A_c''(t) = p_c' \exp(-t^2 M_2'/2) + t p_c'' \exp(-t^2 M_2''/2),$$

где  $p_c'$ ,  $M_2'$  и  $p_c''$ ,  $M_2''$  — населенности и вторые моменты соответственно для более быстро и более медленно спадающих гауссовых функций, и

$$p_a + p_c = p_a + p_c' + p_c'' = 1$$

Для наглядности на рис. 2 также представлены функция  $A_c''$  (сплошная линия) и функция  $A_c'$  (штриховая), полученная после вычитания  $A_c''$  из быстро релаксирующей компоненты  $A_c$ .

Аналогичная форма ССИ характерна для всех исследованных образцов, за исключением образца Э1, в котором компонента  $A_c''$  отсутствует.

Величины  $M_2'$  и  $M_2''$  остаются практически неизменными в исследованной температурной области и приблизительно равны  $0,64 \cdot 10^{10}$  и  $0,13 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-2}$  соответственно.

Для выяснения причин, вызывающих сложную форму быстро релаксирующей компоненты спада, была использована методика Гольдмана — Шена, позволяющая проследить за перераспределением намагниченности в образце за счет спиновой диффузии. На рис. 3 приведены быстро релаксирующие части спадов для образца Э7, полученные при различных временах диффузии  $\tau < 1,2 \text{ мс}$  (кривая 1) быстро релаксирующая компонента содержит только  $A_c''$ . С увеличением  $\tau$  появляется компонента  $A_c'$  (кривая 2), доля которой  $p_c'$  увеличивается с ростом  $\tau$  (кривая 3). Аналогичная зависимость формы быстро релаксирующей компоненты от  $\tau$  наблюдается в образцах Э2 и Э4. Из этого эксперимента следует, что  $A_c'$  и  $A_c''$  характеризуют различные области в жестких доменах. Причем запаздывание восстановления  $A_c'$  от восстановления  $A_c''$  указывает на то, что жесткий домен представляет собой центральное ядро с сильно заторможенной молекулярной подвижностью (компоненты  $A_c'$ ), окруженное промежуточной областью с более высокой молекулярной подвижностью (компоненты  $A_c''$ ). В образце Э1 компонента  $A_c''$  отсутствует, следовательно жесткие домены в этом образце не имеют промежуточных областей.

Для образца Э1 при использовании последовательности Гольдмана — Шена замечено восстановление быстро релаксирующей компоненты только за счет  $T_1$  (хотя  $T_1$  во всех образцах одного порядка). Видимо, из-за отсутствия промежуточной области спиновая диффузия через границу фаз в данном образце сильно заторможена.

Дополнительная информация о МФЖБ была получена из температурных зависимостей  $p_c'$  и  $p_c''$ , которые представлены на рис. 4 для образцов Э1 и Э7 (для образцов Э2 и Э4 зависимости имеют те же особенности, что и для образца Э7). Населенность промежуточной компоненты образца Э7 практически не изменяется во всем температурном интервале (кривая 2), тогда как  $p_c'$  того же образца при увеличении температуры до  $100^\circ$  монотонно уменьшается и затем выходит на плато (кривая 3). Именно при этих температурах полностью исчезает МФЖБ в образце Э1 (кривая 1). Отметим, что переход в области  $100^\circ$  для указанных образцов наблюдали методом ДСК в работе [3].

Совпадение температур, при которых исчезает  $p_c'$  в образце Э1 и выходят на плато зависимости  $p_c'$  для образцов Э2, Э4 и Э7, позволяет предположить, что часть жестких доменов в последних образцах имеют такую же структуру как в Э1, т. е. без промежуточных областей. Образование доменов двух типов возможно за счет достаточно широкого распределения жестких блоков по длинам [9].

При температурах более  $100^\circ$  остаются только домены с промежуточными областями. Необходимо отметить, что доля протонов, находящихся в промежуточных областях, от общего количества протонов в жестких до-

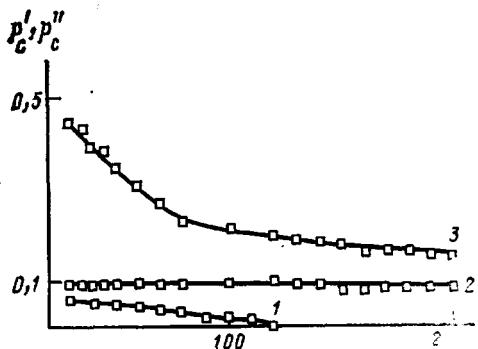


Рис. 4. Температурные зависимости  $p_c'$  для образца Э4 (1), а также  $p_c''$  (2) и  $p_c'$  (3) для образца Э7

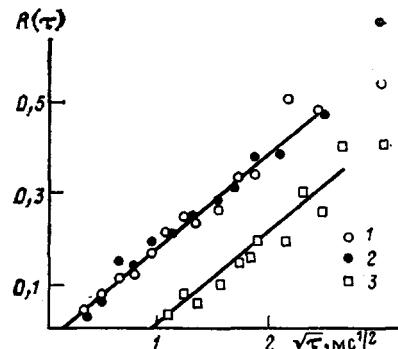


Рис. 5. Зависимости фактора восстановления  $R(\tau)$  от  $\sqrt{\tau}$  для образцов Э7 (1), Э4 (2) и Э2 (3). 25°

менах  $p_c''/p_c$  остается постоянной практически до 200° и для всех образцов равна соотношению  $p_c''/p_c=0,3$ .

Используемая нами методика Гольдмана – Шена позволяет оценить геометрические размеры жестких доменов и их промежуточных областей. Согласно выводам работы [10], фактор восстановления  $R(\tau)$ , определенный как

$$R(\tau) = \frac{p_a(\tau) - p_a(0)}{p_a(\infty) - p_a(0)}$$

( $p_a(0)$  и  $p_a(\infty)$  – величины  $p_a$  при  $\tau=0$  и  $\tau=\infty$  соответственно,  $p_a(\infty)$  равен  $p_a$  в ССИ после одиночного 90°-ного импульса), при условии малого изменения  $p_a$ , т. е. при  $\frac{p_a(\infty)}{p_a(0)} \sim 1$  и для малых  $\tau$ , описывается выражением

$$R(\tau) = \frac{2n}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D\tau}{l^2}}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент спиновой диффузии в жестких доменах,  $l$  – средний размер жестких доменов,  $n$  – число координат для описания направления распространения намагниченности.

Величину  $D$  можно оценить по формуле [10]

$$D = 0,13a^2\sqrt{M_2}$$

Здесь  $a$  – параметр кристаллической решетки,  $M_2$  – второй момент, который приняли равным  $M_2'' \sim 0,13 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-2}$ , поскольку рассматривается начальный момент распространения намагниченности, когда процесс контролируется промежуточной областью. За величину  $a$  принято среднее расстояние между протонами, входящими в соседние жесткие блоки, связанные водородной связью. Считая длину водородной связи равной 1,6 Å, получим  $a \sim 3,82 \text{ Å}$  и  $D \sim 6,81 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ .

На рис. 5 представлены зависимости  $R(\tau)$  от  $\sqrt{\tau}$  для образцов Э7, Э4 и Э2. Как следует из рисунка, начальные участки зависимостей удовлетворительно аппроксимируются прямыми с одинаковым наклоном, по которому с учетом формулы (1) были оценены значения  $l$ .

По известной величине  $l$ , предполагая одинаковую плотность протонов в пределах жестких доменов и по известному отношению  $p_c''/p_c$  были оценены размеры промежуточных областей  $d$ .

Оцененные нами величины для  $n=2$  ( $l \sim 90 \text{ Å}$  и  $d \sim 7,5 \text{ Å}$ ) согласуются с результатами работы [2], в которой использовали малоугловую рентгенографию и были получены величины  $l \sim 80 \text{ Å}$  и  $d \sim 16 \text{ Å}$ .

В заключение отметим, что полученные результаты подтверждают предположение, высказанное в работе [2], о существовании некоторой критической длины жестких блоков, большее которой могут образовываться до-

мены из сложенных цепей жестких блоков. Этим можно объяснить одинаковый размер жестких доменов в образцах с различными длинами жестких блоков.

Отсутствие промежуточных областей в образце Э1, в котором за счет малой длины жестких блоков могут образовываться только домены с вытянутыми цепями [11], дает основание предположить, что промежуточные области в исследованных образцах образованы поверхностями складок жестких блоков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. С. 220.
2. Koberstein J. T., Stein R. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. P. 1439.
3. Van Bogart J. W. C., Blemke D. A., Cooper S. L. // Polymer. 1980. V. 22. № 10. P. 1428.
4. Assink R. A., Wilkes G. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 11. P. 3689.
5. Nierswick W. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 4. P. 1203.
6. Assink R. A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1233.
7. Стражов В. В., Кафенгауз А. П., Жаркова И. А. // Пласт. массы. 1974. № 6. С. 12.
8. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 3. P. 321.
9. Speckhard T. A., Miller J. A., Cooper S. L. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 155.
10. Cheung T. T. P., Gerstein B. C. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 9. P. 5517.
11. Blakwell J., Gardner K. H. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 13.

Казанский государственный университет  
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
26.II.1987

#### IMPULSE NMR STUDY OF INFLUENCE OF RIGID BLOCKS CONTENT ON PHASE STATE OF SEGMENTED POLYRETHANES

Idiyatullin D. Sh., Smirnov V. S., Letunovskii M. P., Strakhov V. V.

#### Summary

Influence of rigid blocks content on the phase state and structure of rigid domains in segmented polyurethanes on the basis of polyethylenenbutyleneglycol adipate, 1,4-butanediol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate has been studied by impulse NMR methods. The formation of the microphase consisting of domains with sharp boundaries without intermediate regions is shown from analysis of free induction decays and using the Goldman-Shen technique. An increase of the length of the rigid block is accompanied by appearance of the second type of domains besides the first one. These domains consist of the central part and the intermediate region with higher molecular mobility. The ratio of various domains depends on temperature. The dimensions of domains and intermediate regions have been evaluated. The possible structural models are discussed.