

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 1

УДК 541.64:539.2:535.557

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРМОЧЕВИНОУРЕТАНОВ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

Турков В. К., Кирьянова Н. А., Нестеров А. Е.,
Грищенко А. Е.

Методами фотоупругости и временных зависимостей ДЛП исследованы полиэфиромочевиноуретаны с чередующимися последовательностями гибких и жестких блоков. Выявлены четыре температурные области, отличающиеся характером молекулярной подвижности исследованных полимеров. Предполагается, что жесткие блоки сегрегированы в домены, которые погружены в матрицу, состоящую из гибких блоков олигоэфиров. Жесткие фрагменты макромолекул в доменах ориентированы перпендикулярно оси максимальной вытянутости доменов. Статистический сегмент жесткого блока $A \geq 13$ нм.

Одна из характерных особенностей надмолекулярной структуры сегментированных ПУ — их микрогетерогенность, обусловленная сегрегацией гибких и жестких блоков в домены [1]. Степень микрофазового разделения, структура и совершенство образующихся доменов помимо химической природы составляющих блоков в существенной мере будут определяться и их относительной длиной, характером ориентационной упорядоченности блоков как в пределах домена, так и в межфазных областях и т. д. Поскольку свойства такого рода систем непосредственно связаны с их надмолекулярной структурой, представлялось интересным выяснить, каким образом эти свойства зависят от химической природы гибких и жестких блоков, их размеров, а также установить характер молекулярной упорядоченности в надмолекулярных структурах. Одним из методов, чувствительных к ориентационному порядку химических связей, групп и молекулярных фрагментов в надмолекулярных полимерных структурах является метод ДЛП [2, 3].

В настоящей работе метод ДЛП был использован для исследования структуры сегментированных полиэфиромочевиноуретанов (ПЭМУ) с чередующимися последовательностями гибких и жестких блоков.

Полимеры получали взаимодействием дифенилметандиизоцианата (МДИ) со смесью олигоуретандиамина (БД-3) с полифуритом в 10%-ном растворе в ДМФА. Раствор ингредиентов перемешивали в инертной атмосфере в течение 1 ч при 343 К, оставляли при комнатной температуре на 3 сут и стабилизировали добавкой этилового спирта (2%). Мольное соотношение гидроксил- и аминосодержащих ингредиентов

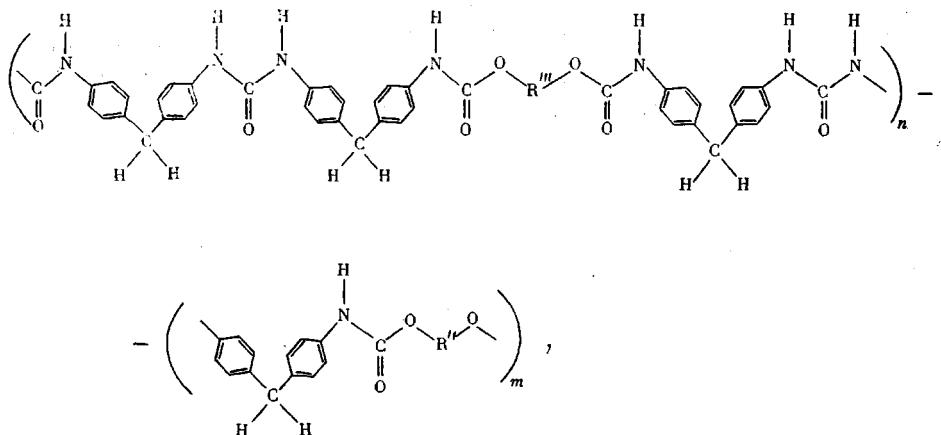
Мольная концентрация компонентов K , коэффициент фотоупругости ϵ , сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$, анизотропия поляризуемости $\Delta\beta$ единицы длины молекулярной цепи и размер статистического сегмента исследованных молекул

Образец, №	K	$\epsilon \cdot 10^{10}$, Па $^{-1}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{31}$, м 3	$\Delta\beta \cdot 10^{23}$, м 2	A , нм
2	0,9	—	—	5,02	—
4	0,7	40	180	5,07	3,6
5	0,6	38	166	5,08	3,3
6	0,5	37	154	5,10	3,0
7	0,4	35	141	5,12	2,8
8	0,3	34	133	5,13	2,6

дентов, т. е. БД-3 и полифурита, изменяли через 0,1 моля, что и определило нумерацию образцов (таблица). Пленки для исследования получали методом полива на тefлоновую подложку при 343 К.

В работе были изучены температурные зависимости коэффициента фотоупругости ϵ , равного отношению ДЛП Δn , возникающего в пленках при приложении к ним механических растягивающих напряжений, к величине напряжения. Кроме того, были изучены временные зависимости ДЛП при включении и выключении нагрузки.

На схеме приведена общая химическая формула и молекулярная структура изученных ПЭМУ



где $R'' = [(CH_2)_4O]_{14}(CH_2)_4$ – остаток полифурита; $R''' = [(CH_2)_4O]_3(CH_2)_4$ – остаток тетрабутандиола.

Относительные мольные концентрации изображенных на схеме химических фрагментов, входящих в общую химическую формулу $K = \frac{[n]}{[n]+[m]}$ ($[n]$ и $[m]$ – количество блоков в сополимере), представлены в таблице.

Температурные зависимости ϵ исследованных ПЭМУ приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, для полимера, находящегося в твердом состоянии, характерны небольшие значения ϵ . Это связано с тем, что ДЛП в полимере, находящемся в твердом состоянии, возникает вследствие анизотропного изменения расстояний между атомами и молекулами под действием приложенных напряжений (атомарный эффект). В этой области температур ($T < 400$ К) для изученных объектов $\epsilon \leq 3 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹, причем ДЛП при приложении напряжения устанавливается практически мгновенно, а при снятии нагрузки образец становится оптически изотропным (временные зависимости ДЛП, рис. 2, а и б).

В области > 400 К $\epsilon < 0$, при дальнейшем нагревании ДЛП оказывается вновь положительным, а коэффициент ϵ , характеризующий фотоупругие свойства исследуемого полимера, принимает относительно большие значения ($\epsilon > 30 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹).

Анализ экспериментальных результатов (рис. 2 и 3) зависимости угла поворота компенсатора $\Delta\phi$ (величина $\Delta\phi$ пропорциональна Δn) от времени после включения и выключения механического напряжения позволяет выделить четыре температурные области, отличающиеся характером временных зависимостей Δn . В области температур от комнатной до ~ 400 К при включении механического напряжения ДЛП устанавливается практически мгновенно (рис. 2, а и б). При этом $\Delta L P > 0$. При выключении нагрузки эффект мгновенно исчезает. В области первой инверсии знака ДЛП наблюдается сложный характер временных зависимостей ДЛП (рис. 2, в – д): при включении нагрузки «мгновенно» появляется положительный эффект ДЛП, на который накладывается релаксирующий со временем эффект отрицательного знака. При выключении нагрузки эффекты исчезают в том же порядке. Сначала мгновенно исчезает положительный эффект. При этом суммарное $\Delta L P < 0$. Затем наблюдается релаксация эффекта противоположного знака. Обращают на себя внимание

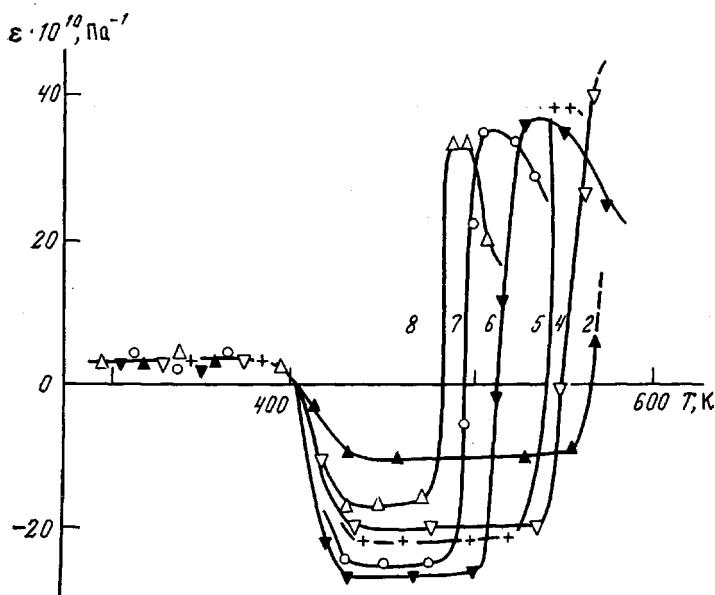


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента фотоупругости ε исследованных полимеров. Цифры у кривых — номера образцов

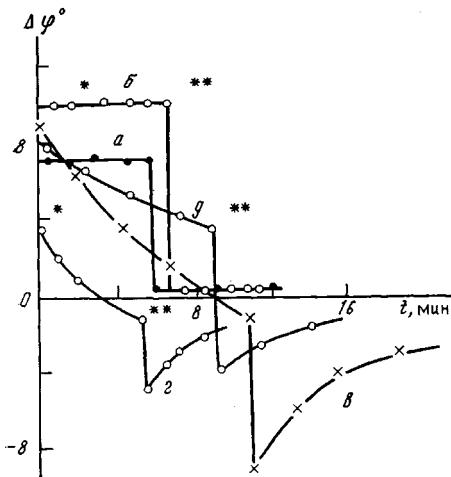


Рис. 2

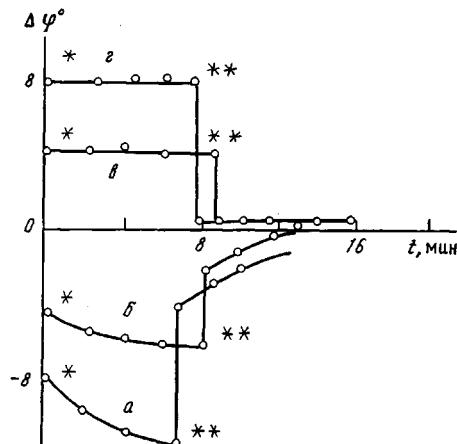


Рис. 3

Рис. 2. Временные зависимости $\Delta\phi$ ($\Delta\phi \sim \Delta n$) для образцов 6 (а—е), 2 (с, д) и 4 (е) при 354 (а, б), 401 (в, д) и 409 К (е) и нагрузке 10 (а), 15 (б), 0,5 (в, д) и 0,7 Н (е). Здесь и на рис. 3 одной звездочкой обозначен момент включения, двумя — выключение действия нагрузки

Рис. 3. Временные зависимости $\Delta\phi$ для образца 6 при 418 (а, б) или 530 К (с, д) и нагрузке 0,3 (а); 0,15 (б); 0,01 (в); 0,02 Н (е)

ние кривые *в* и *г* на рис. 2, показывающие, что при достаточно большом времени приложения нагрузки отрицательный эффект может полностью скомпенсировать положительный эффект и даже превзойти его, так что суммарное ДЛП становится отрицательным.

В третьей температурной области (рис. 3, *а* и *б*) наблюдается отрицательное ДЛП, а при переходе к более высоким температурам (>473 К) наблюдается вторая инверсия знака ДЛП (рис. 3, *в* и *г*). При этом величина ДЛП, отнесенная к единице механического напряжения, в этой температурной области существенно больше по сравнению с первой областью (рис. 2, *а* и *б*). Характер временных зависимостей ДЛП для всех исследованных образцов аналогичен. Температура перехода из третьей

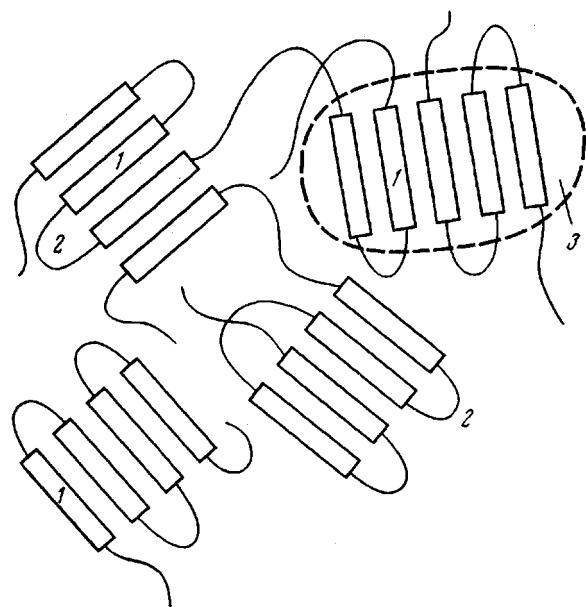


Рис. 4. Молекулярная модель полиэфирмочевиноуретанов: 1 – жесткие молекулярные блоки, 2 – гибкие молекулярные блоки, 3 – домены

температурной области в четвертую с увеличением содержания жестких блоков смещается в область все более высоких температур (рис. 1).

Рассмотренные экспериментальные результаты могут быть объяснены на основе молекулярной модели, представленной на рис. 4. Модель построена на основании предположения, что жесткие блоки сегрегированы в домены, которые погружены в матрицу, состоящую из гибких блоков олигоэфиров.

Можно предположить, что благодаря наличию особой структуры промежуточного слоя, прилегающего к доменам, а также благодаря водородным связям между уретановыми группами жестких блоков и эфирным кислородом гибких блоков матрицы, при $T < 400$ К домены образуют жесткий каркас (перколяционный кластер). Именно по этой причине при $T < 400$ К исследованные полимеры ведут себя как твердые тела.

При $T > 400$ К происходит разрушение связей между доменами из-за «плавления» оксибутилена в промежуточных слоях, а также из-за ослабления водородных связей между уретановыми группами жестких блоков и эфирным кислородом гибких блоков матрицы. Это приводит к тому, что домены получают возможность автономной подвижности при механических воздействиях. В этих условиях приложение нагрузки приводит к ориентации доменов в направлении вытяжки. Тот факт, что при $T > 400$ К $\Delta L_P < 0$, свидетельствует о том, что жесткие фрагменты макромолекул в доменах ориентированы перпендикулярно оси максимальной вытянутости доменов, ориентирующихся вдоль оси растяжения. В этой области температур эффект, связанный с оптической анизотропией доменов, существенно превосходит эффект, обусловленный анизотропией полиефирмочевиновых блоков.

При $T > 473$ К происходит плавление доменов, и полимер полностью переходит в высокоэластическое состояние. Так как оптическая анизотропия жестких и гибких блоков ПУ положительна, то и $\Delta L_P > 0$. Величина Δl_p в этой области температур пропорциональна разности главных поляризуместий молекулярных цепей ПЭМУ. Следует отметить, что начало плавления доменов (температура плавления) существенно зависит от длины (концентрации) жестких блоков: с увеличением последней температура начала плавления доменов повышается (рис. 2).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о сложной морфологии изученных ПЭМУ.

Значения ϵ , определенные в высокотемпературной области, позволяют определить сегментную оптическую анизотропию молекулярных цепей ПЭМУ ($\alpha_1 - \alpha_2$) по формуле Куна – Трелоара [4]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kT}{2\pi} n(n^2+2)^{-2} \frac{\Delta n}{\sigma},$$

где n – показатель преломления полимера, σ – механическое напряжение.

В свою очередь значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ позволяет определить термодинамическую жесткость исследованных ПУ.

Используя валентно-оптическую схему, можно вычислить разность главных поляризумостей Δb повторяющегося звена ПЭМУ.

$$\Delta b = \sum_i \Delta a_i F_i(\theta),$$

где Δa_i – оптическая анизотропия i -й связи; $F(\theta)$ – функция ориентации i -й связи относительно оси повторяющегося звена, равная $1/2(3\cos^2\theta - 1)$.

Предполагая для простоты, что валентные углы в исследованной молекулярной цепочке одинаковы и равны 110° , можно показать, что

$$\Delta b_{\text{ПЭМУ}} = 0,51(K^{C-N}\Delta a^{C-N} + K^{Pn}\Delta a^{Pn} + K^{C-C}\Delta a^{C-C} + K^{C-O}\Delta a^{C-O}) - 0,5(K^{C=O}\Delta a^{C=O} + K^{N-H}\Delta a^{N-H} + K^{C-H}\Delta a^{C-H})$$

Здесь K – количество соответствующих связей в повторяющемся звене.

Также нетрудно оценить длину повторяющегося звена молекулы ПЭМУ

$$L_{\text{ПЭМУ}} = (K^{C-N}l^{C-N} + K^{Pn}l^{Pn} + K^{C-C}l^{C-C} + K^{C-O}l^{C-O}) \cos \theta,$$

где l – длина соответствующей связи.

Зная $\Delta b_{\text{ПЭМУ}}$ и $L_{\text{ПЭМУ}}$, можно определить анизотропию поляризумости $\Delta \beta$ единицы длины исследованных молекулярных цепей: $\Delta \beta = \Delta b_{\text{ПЭМУ}}/L_{\text{ПЭМУ}}$.

Тогда длина статистического сегмента исследованных полимеров может быть вычислена по формуле $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\Delta \beta}$.

В таблице представлены значения коэффициентов фотоупругости, измеренные в области высокоэластичности, значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, $\Delta \beta$ и A исследованных полимеров. Видно, что оценка размеров сегмента Куна исследованных полимеров существенно превосходит аналогичные оценки обычных гибкоцепных макромолекул.

Полученные результаты позволяют произвести оценку размеров A_x статистического сегмента жестких блоков, входящих в молекулярные цепи ПЭМУ. Воспользовавшись принципом Погодиной – Цветкова [4] об аддитивности термодинамических гибкостей, размер сегмента жесткого блока можно определить путем экстраполяции экспериментальной зависимости величины $1/A_x$ от мольного содержания гибких блоков x_1 на нулевую концентрацию гибких блоков

$$\frac{1}{A_x} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{1}{A_x}$$

Такие оценки приводят к значению $A_x \geq 13$ нм, что позволяет отнести названные молекулярные цепи к классу жесткоцепных молекул.

Изучение полимерных систем, способных к микрофазовому разделению, может пролить свет на природу стеклообразного состояния аморфных полимеров, так как эти исследования можно проводить на модельных соединениях, характеризующихся как различными размерами жестких доменов, так и их концентрацией, изменяющейся от малых до больших значений вплоть до образования переколяционного кластера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 221 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
3. Грищенко А. Е. Дис... докт. физ.-мат. наук. Сыктывкар: Сыктывкар. гос. ун-т, 1986. 292 с.
4. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. // Высокомолек. соед. А, 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20.VII.1987

STUDY OF MOLECULAR AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYESTERUREAURETHANES BY THE BIREFRINGENCE METHOD

Turkov V. K., Kir'yanova N. A., Nesterov A. Ye.,
Grishechenko A. Ye.

S u m m a r y

Polyesterureaurethanes having the alternating sequences of flexible and rigid blocks have been studied by photoelasticity and time dependence of birefringence methods. Four temperature regions with different character of molecular mobility of polymers under study are observed. The rigid blocks are supposed to be segregated into the domains immersed into the matrix consisting of the flexible oligoester blocks. Rigid fragments of macromolecules in domains are oriented normally to the axes of the maximal elongation of domains. The statistical segment of the rigid block has the length $A \geq 13$ nm.