

УДК 541.64:536.7:543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРОЦЕССА
ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИУРЕТАНАХ МЕТОДОМ ЯМР**

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

Методами импульсного ЯМР исследовано фазовое состояние и процесс фазового расслоения в сегментированных ПУ на основе 1,4-бутандиола, 4,4'-дифенилметандиизоцианата с кристаллизующимся (полибутиленгликольадипинат) и некристаллизующимся в составе ПУ (полибутиленэтиленгликольадипинат) полизифирами. Для обоих образцов наблюдается одинаковая T_c гибких блоков (-20°) и температура исчезновения микрофазы жестких блоков (110°). Обнаружены двустадийность процесса сегрегации и ускорение процессов сегрегации с увеличением температуры в определенном интервале. Наблюдается влияние процессов кристаллизации гибких блоков на скорость сегрегации жестких блоков.

Степень и скорость фазового расслоения в сегментированных полиуретанах (СПУ) определяются как способностью к сегрегации жестких блоков из полизифирной матрицы и образования при этом микрофазы жестких блоков (МФЖБ) (или жестких доменов), так и кристаллизацией гибких блоков [1]. Оба типа расслоения, а также их взаимосвязь имеют не только научное, но и промышленное значение.

Изучению фазового состояния и кинетики фазовых переходов в СПУ посвящен ряд работ [2—4], среди которых метод ЯМР занимает заметное место, поскольку позволяет получать информацию непосредственно в ходе кинетических изменений.

Работа посвящена изучению процесса сегрегации в образцах с кристаллизующимися и некристаллизующимися гибкими блоками.

Были выбраны образцы СПУ с одинаковыми типами жестких блоков на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД) — как удлинителя цепи, но с различным олигозифирным (ОЭ) блоком. Образец, содержащий статистический олигогидрофенилентиленгликольадипинатный блок (ОЭБГА) с $M \sim 1940$, обозначим Э1 [5], а образец с хорошо кристаллизующимся олигобутиленгликольадипинатным блоком (ОБГА) ($M \sim 2000$) — Б1. Мольное содержание компонентов ОЭ : МДИ : БД = 1 : 2 : 1. Получение и характеристики образцов описаны ранее [6].

Согласно рентгенографическим данным (25°), образец Э1 полностью аморфный, а в образце Б1 наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллической решетке ОБГА.

Измерения проводили на импульсном ЯМР-релаксометре с частотой резонанса H_1 19,5 МГц, сопряженном с вычислительным комплексом 15ИПГ-32. Обрабатывали спады свободной индукции (ССИ) после одиночного 90° -ного импульса.

Кинетические измерения проводили непосредственно в датчике ЯМР. Для быстрого установления температуры нагретый образец вначале помещали в водянную баню с заданной температурой, где он находился в течение 1 мин, затем образец помещали в датчик ЯМР. Предварительно было установлено, что в течение 1 мин процессы выравнивания температуры в образце полностью заканчиваются.

Анализ ССИ в исследуемых образцах, проведенный в температурном интервале $-20 - +120^\circ$, показал, что его форма во временах до 250 мкс может быть представлена выражением, предложенным ранее [5]

$$A(t) = p_c f(t) + (1-p_c) \exp(-t/T_2),$$

где p_c , $(1-p_c)$ — доли протонов в жесткой и гибкой фазах; $f(t)$, $\exp(-t/T_2)$ — функции ССИ в жесткой и гибкой фазах.

Такое представление позволяет без проведения сложного анализа ССИ получить наиболее быстро и точно два параметра, характеризующих фазовое состояние СПУ: T_2 и p_c . T_2 является характеристикой молекулярного движения в гибкой фазе СПУ. В свою очередь p_c — доля протонов, находящихся в областях с сильно заторможенным молекулярным движением, в котором участвуют как расстеклованные, так и закристаллизованные области полимера.

На рис. 1 представлены температурные зависимости p_c исследуемых образцов, полученные без предварительной термической обработки.

При температурах ниже -20° в обоих образцах $p_c=1$. В температурном интервале $-20 - +30^\circ$ значение p_c образца Э1 (кривая 1) уменьшается от 1 до 0,05, при дальнейшем росте температуры изменяется мало и исчезает при 110° . Величина p_c для образца Б1 также начинает уменьшаться при -20° , однако этот процесс замедляется при температурах $\sim 10^\circ$, а затем в интервале $30 - 45^\circ$ вновь резко уменьшается, и начиная с 45° температурные зависимости образцов Э1 и Б1 совпадают.

Учитывая, что образцы отличаются только способностью к кристаллизации гибких блоков, можно допустить, что уменьшение p_c при -20° обусловлено расстекловыванием фазы гибких блоков (Э1) или расстекловыванием аморфных областей гибких блоков (Б1). Дополнительное уменьшение p_c в интервале $30 - 45^\circ$ связано с плавлением кристаллических областей, образованных гибкими блоками в образце Б1. Начиная с 45° в обоих образцах значение p_c обусловлено наличием МФЖБ, которая разрушается при $\sim 110^\circ$. Таким образом, в интервале $0 - 40^\circ$, видимо, можно наблюдать кинетику сегрегации жестких блоков (в образце Э1) или кинетику сегрегации, сопровождающую кристаллизацией гибких блоков (в образце Б1).

Остановимся более подробно на изучении процесса сегрегации.

На рис. 2 представлены зависимости T_2 и p_c от логарифма времени в ходе изотермической сегрегации для образца Э1 при пяти различных температурах сегрегации.

Ранее в ходе сегрегации наблюдали увеличение значений T_2 [4] и связывали этот эффект с уменьшением в ходе процесса вклада протонов жестких блоков в T_2 . Однако такой подход не объясняет другие эффекты, наблюдаемые в нашем эксперименте, а именно уменьшение T_2 в начале и уменьшение p_c при увеличении T_2 в течение процесса сегрегации. Для более полного понимания этих результатов необходим учет межмолекулярных взаимодействий, влияющих на подвижность молекул, а следовательно, и на параметры, измеряемые методом ЯМР. К таким взаимодействиям можно отнести водородные связи и сильные ориентационные взаимодействия [1].

Наиболее ярко проявляется двустадийность процесса сегрегации при 5° (рис. 2, кривые 1, 1'). С первой стадией связано уменьшение T_2 , со второй — увеличение T_2 со временем.

В момент времени $t=0$ образец находится при 230° . При этой температуре образец гомогенный [3]. С резким понижением температуры начинается процесс образования физических спшивок, образующихся за счет сильных межмолекулярных связей. Скорость этого процесса, видимо, определяется коэффициентом самодиффузии и средним расстоянием, которое необходимо пройти молекуле до ближайшей возможной связи. Образуется сетка, узлами которой служат физические спшивки как между жесткими блоками, так и между жесткими и гибкими блоками, последние из-за большей подвижности гибких блоков менее прочные. Так как концентрация жестких блоков составляет 23 вес.%, то в начальный момент образуется большее число спшивок типа жесткий блок — гибкий блок. Это приводит к уменьшению молекулярной подвижности гибкой фазы и соответственно уменьшению T_2 (рис. 2, кривая 1). Вместе с этим наблюдается резкое увеличение p_c , что согласуется с предположением образования физических спшивок. При этом p_c принимает значение, по величине большее расчетной доли протонов в жестких блоках (0,17), а это означает, что в p_c вносят вклад и протоны, находящиеся в гибких блоках. В основном,

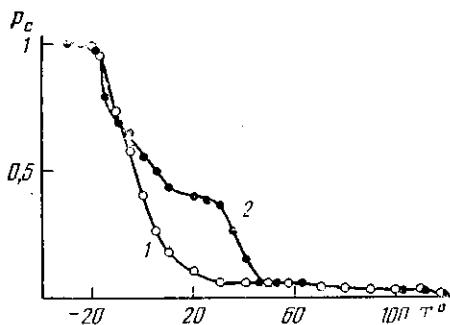


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости p_c для образцов Э1 (1) и Б1 (2)

Рис. 2. Зависимости T_2 (а) и p_c (б) от времени для образца Э1 после предварительного прогревания в течение 2 мин при 230° для 5 (1, 1'), 10 (2, 2'), 20 (3, 3'), 30 (4, 4') и 35° (5, 5')

Рис. 3. Зависимости T_2 (а) и p_c (б) от времени для образца Б1 после предварительного прогревания в течение 2 мин при 230° для 20 (1, 1') и 10° (2, 2')

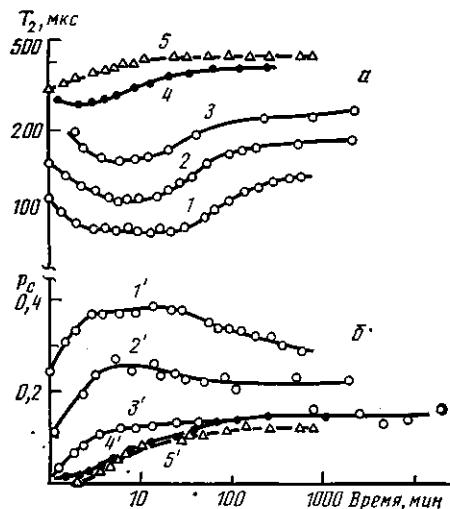


Рис. 2

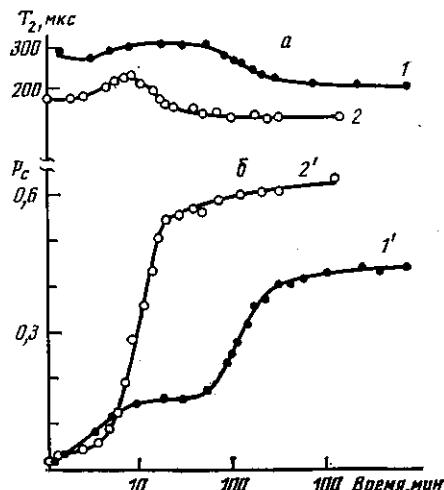


Рис. 3

видимо, это протоны сегментов гибких блоков, участвующих в сильных межмолекулярных связях.

Далее, по мере развития процесса сегрегации, происходит перераспределение этих связей в пользу образования большего количества связей между жесткими блоками и выделения МФЖБ. С уменьшением количества связей между жесткими и гибкими блоками происходит увеличение T_2 . При этом должен уменьшаться вклад в p_c от протонов гибких блоков, что и наблюдается в зависимости p_c при временах начиная с 30 мин, где происходит заметное уменьшение p_c .

При увеличении температуры подвижность гибких блоков растет, следовательно, вклад в p_c от протонов гибких блоков будет уменьшаться. Действительно, при 10° (рис. 2, кривая 2') p_c имеет меньшее значение, но все еще большее расчетной доли протонов в жестких блоках, и также наблюдается его уменьшение при сегрегации. При 20° (кривые 3, 3') уменьшение p_c не наблюдается, а наоборот, имеется даже некоторое его увеличение при увеличении T_2 .

Как видно из рис. 2, а, при 30° (кривые 4 и 4') и 35° (кривые 5 и 5') первая стадия процесса сегрегации (уменьшение T_2) отсутствует, а вторая (увеличение T_2) начинается при нулевом значении p_c . Если при этих температурах все же образуются физические сшивки, то, видимо, этот процесс заканчивается за время ~ 1 мин, а подвижность связей жесткий блок — гибкий блок настолько высока, что в p_c они вклада не дают. Изменение p_c в данном случае характеризует поведение и рост МФЖБ.

Итак, можно отметить, что процесс сегрегации проходит через две различаемые методом ЯМР стадии и скорость сегрегации в исследованном температурном интервале увеличивается с увеличением температуры.

Далее, предполагая, что структурные различия в олигоэфирной части СПУ не должны приводить к существенным отличиям свободной энергии смешения жестких и гибких блоков, проведем сравнительный анализ кинетических зависимостей для обоих образцов, полученных в одинаковых условиях.

Рассмотрим процесс сегрегации в образце Б1, у которого при этих температурах наблюдается кристалличность гибких блоков (рис. 1). Для разделения процессов кристаллизации и сегрегации и изучения их возможного влияния используем зависимость скорости кристаллизации от температуры переохлаждения. Рассмотрим кинетические изменения, когда процесс кристаллизации происходит после сегрегации и в ходе сегрегации.

На рис. 3 представлены зависимости T_2 и p_c от логарифма времени образца Б1 в ходе кинетических изменений (предыстория аналогична описанной выше) при двух разных температурах.

При 20° сначала происходит процесс сегрегации, в ходе которого p_c возрастает до значения 0,15 и увеличивается T_2 . Затем с ~30 мин начинается S-образное увеличение p_c , характерное для кристаллизации, при этом T_2 уменьшается, что также характерно для кристаллизации в блок-сополимерах.

При 10° эти процессы на зависимости p_c не разделяются. Однако для зависимости T_2 также наблюдается сначала рост, затем уменьшение.

Не обсуждая детально процесс кристаллизации, отметим только некоторые отличия процесса сегрегации в образцах с кристаллизующимися и некристаллизующимися гибкими блоками. Во-первых, в образце с кристаллизующимся гибким блоком практически не наблюдается первой стадии процесса сегрегации T_2 . Во-вторых, не наблюдается ускорения процесса сегрегации с увеличением температуры, как для образца Э1. Более того, имеется корреляция между полупериодом кристаллизации и началом сегрегации, что проявляется в ускорении сегрегации при -10°.

Таким образом, в предкристаллизационном периоде происходят процессы, способствующие фазовому разделению. Это может быть вызвано уменьшением связей жесткий блок — гибкий блок за счет выделения в предкристаллизационный период (период образования зародышей) гибких блоков в отдельные области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. С. 220.
2. Koberstein J. T., Stein R. S. // J. Polymer Phys. 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. J. // Polymer Engng and Sci. 1977. V. 17. № 8. P. 606.
5. Идиатуллин Д. Ш., Смирнов В. С., Летуновский М. П., Страхов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1500.
6. Страхов В. В., Кафенгауз А. П., Жаркова И. А. // Пласт. массы. 1974. № 6. С. 12.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
22.IX.1987

NMR STUDY OF PHASE COMPOSITION AND KINETICS OF PHASE PLY SEPARATION IN SEGMENTED POLYURETHANES

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

Summary

Phase state and phase ply separation in segmented PU on the basis of 1,4-butane diol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate with crystallizable (polybutylene glycol adipate) and noncrystallizable in PU composition (polybutyleneethyleneglycol adipate) polyesters have been studied by impulse NMR methods. Both samples have the same T_g of flexible blocks (-20°) and the same temperature of disappearance of the rigid blocks microphase (110°). The two-stage character of segregation and its acceleration with increase of temperature in some range are shown. Crystallization of flexible blocks affects the rate of segregation of rigid blocks.