

УДК 541.64 : 539.2

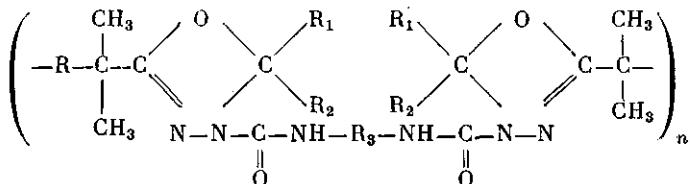
**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В КАРБАМАТНЫХ ПОЛИМЕРАХ С ИХ МИКРОФАЗОВОЙ
СТРУКТУРОЙ**

Кочетов Д. П., Гомза Ю. П., Баранцова А. В., Федоренко О. М.,
Храновский В. А., Грищенко В. К.

Рассмотрена специфика межмолекулярных взаимодействий и их влияние на формирование надмолекулярной структуры в полиизопреноксдиазолинилкарбаматах, получаемых на основе олигоизопреноидигидразонов и диизоцианатов. Движущей силой сегрегации гибких и жестких блоков являются водородные связи, образующиеся во время синтеза полимера. Определена связь между химическим строением концевых групп исходных олигомеров, способностью к образованию водородных связей карбаматными группами и степенью сегрегации блоков образующегося сегментированного полимера.

Одним из важнейших вопросов химии и физикохимии полимеров является взаимосвязь между химическим строением полимера и его надмолекулярной структурой, так как именно последняя оказывает наиболее существенное влияние на макроскопические свойства полимерного материала [1]. В блок-сополимерах, одним из представителей которых являются сегментированные ПУ, термодинамическая несовместимость блоков приводит к их сегрегации и выделению в виде отдельных микрофаз, различающихся по составу [2, 3]. Теоретические основы фазового разделения для линейных блок-сополимеров разработаны достаточно подробно [4—6]. Термодинамическая несовместимость отдельных блоков обусловлена разной энергией их межмолекулярного взаимодействия. В случае ПУ особый вклад в этот процесс вносят водородные связи [7]. В то же время количественно не определены роль водородных связей и их вклад в межмолекулярное взаимодействие и обусловленную им сегрегацию блоков.

На основе олигодиендиgidразонов и диизоцианатов были получены линейные полидиеноксдиазолинилкарбаматы (наличие карбаматных групп и способ получения позволяет отнести их к полимерам уретанового ряда) общей формулы [8]



(R=(-C₅H₈)_m; R₁, R₂=-CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉; R₃=-C₆H₃(CH₃)₂, -C₁₃H₂₆-), в которых в зависимости от величины и разветвленности радикалов R_{1,2} изменяется соотношение водородно-связанных и несвязанных групп NH и CO в свежеприготовленных образцах. Во времени (1,5 года) происходит полное насыщение водородных связей. Таким образом, в практически одинаковых по природе и строению блоков полимерах оказывается возможным изменять соотношение между скоростью химической реакции роста линейной цепи и скоростью образования поперечных межмолекулярных водородных связей [9].

В настоящем исследовании использовали полиизопреноксдиазолинилкарбаматы (ПИОК) на основе олигоизопреноидигидразонов ацетона — метилэтилкетона и диизобутилкетона, полученные из олигоизопреноидигидразида с M=3,2·10³ и соответствующих кетонов [10], которые отверждали 2,4-толуилидендиизоцианатом (ТДИ, т. кип. 121/10, т. пл. 21,8°, n_D²⁰ 1,5678) или 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДФМИ, т. кип. 156/0,1, т. пл. 40°). Синтез проводили по методике [8].

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей изучали на дифрактометре КРМ, дополнительно снабженном коллиматором Кратки [11]. Кривые рассеяния регистрировали в режиме автоматического шагового сканирования детектора с шагом 0,02° в диапазоне углов 0–1 и 0,1° в диапазоне 1–5°. Использовали излучение Си-анода, отфильтрованное Ni-фольгой. Выбор оптимальных условий эксперимента (величины сечения первичного пучка, ширины приемной щели перед детектором, времени регистрации в каждой точке кривой рассеяния) проводили, задавая допустимые инструментальные искажения регистрируемых профилей интенсивности в пределах 2–5% [3]. Для приведения данных рассеяния к электронным единицам использовали стандартный образец Lupolen из лаборатории профессора Кратки [12]. На основании экспериментальных данных рассчитывали следующие величины: средний квадрат флуктуации электронной плотности для реальных двухфазных систем [3, 13]

$$\Delta\eta^2 = \frac{2\pi \int_0^\infty i(\theta) d\theta}{f_e^2 \lambda^3 A^2 i_0 h},$$

где f_e – фактор Томсона; $\lambda=0,154$ нм – длина волны рентгеновского излучения; h – толщина образца; i_0 – интенсивность рассеяния эталоном; $i(\theta)$ – интенсивность рассеяния образцом, приведенная к точечной коллимации; θ – угол рассеяния; A – база камеры – расстояние между образцом и приемной щелью.

Для идеально сегрегированных систем средний квадрат флуктуации электронной плотности рассчитывали на основании химических формул и макроскопических характеристик полимеров

$$\Delta\rho^2 = \varphi(1-\varphi)(\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где $\rho_i = \frac{n_e}{M} d$ – электронная плотность отдельных блоков, n_e – суммарное число элект-

ронов в нем, M – ММ блока, d – плотность, φ – объемная доля компонента.

Степень микрофазового разделения определяли как отношение реального значения флуктуации электронной плотности к ее максимально возможному значению: $\alpha_p = \Delta\eta^2 / \Delta\rho^2$.

ИК-спектры исследуемых полимеров снимали на спектрографе UR-20 в тонких пленках, отверждаемых между стеклами КВг. Долю водородно-связанных групп NH и CO определяли как отношение интегральных оптических плотностей соответствующих полос

$$\alpha'_{\text{ИК}} = \frac{D'(v_{\text{CO}}^{\text{связ}})}{D'(v_{\text{CO}}^{\text{своб}}) + D'(v_{\text{CO}}^{\text{связ}})} \cong \frac{D'(v_{\text{NH}}^{\text{связ}})}{D'(v_{\text{NH}}^{\text{связ}}) + kD'(v_{\text{NH}}^{\text{своб}})},$$

где $D'_i = DS$ (D – оптическая плотность в максимуме, S – полуширина полосы поглощения), k – коэффициент, связанный с неодинаковой поглощающей способностью свободных и связанных водородной связью групп NH, в настоящей работе его принимали равным 15 [14].

На рис. 1 представлены кривые малоуглового рассеяния ПИОК, из которых видно, что профили рассеяния по угловой зависимости интенсивности отличаются от рассеяния гомогенными системами [3]. Во-первых, для них характерно значительное повышение уровня рассеяния, во-вторых, на кривых имеются явно выраженные интерференционные максимумы. Повышение мутности в спектре рентгеновского рассеяния свидетельствует о возникновении микрообластей (различающихся по составу), представляющих результат микрофазового разделения. Появление интерференционного максимума обусловлено тем, что указанные микрообласти образуют трехмерный периодически упорядоченный массив. Величины брэгговского периода ПИОК на основе ТДИ, определенные из угловых положений максимумов, лежат в пределах 5,22–5,34 нм (таблица). Для сравнения следует отметить, что для олигоизопренового блока расстояние между концами, рассчитанное при условии длины сегмента Куна 0,67 нм [15], составляет 3,8 нм. Если в жесткоцепной области в направлении периодичности лежит один блок длиной 1,6–2,0 нм (в зависимости от конформации), расчетная величина периода макрорешетки получается равной 5,4–5,8 нм. Это находится в хорошем соответствии с экспериментально найденными значениями большого периода.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в ПИОК формируется микрогетерогенная структура модулированного типа, обусловленная несовместимостью изопреновых и оксадиазолинилкарбаматных блоков. При

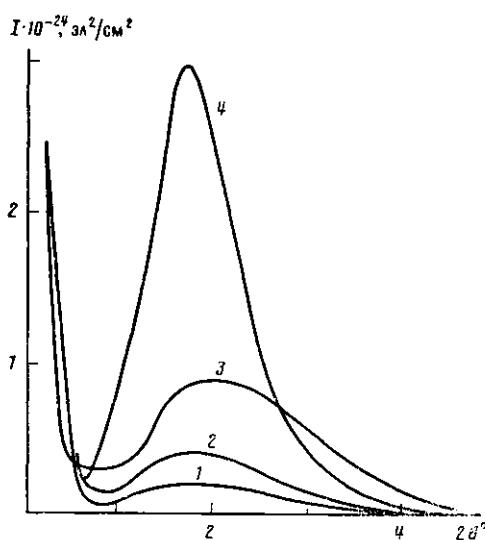


Рис. 1

Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновского излучения ПИОК на основе ТДИ и олигоизопрендиgidразона димизобутилкетона (1), метилэтилкетона (2), ацетона (3), а также на основе ДФМИ и олигоизопрендиgidразона ацетона (4)

Рис. 2. Зависимость степени сегрегации в ПИОК от степени насыщения водородных связей

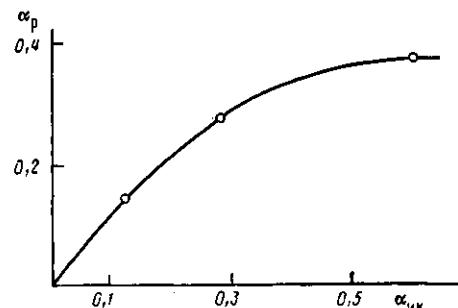


Рис. 2

в этом полизопреновые цепи молекул ПИОК находятся в практически невозмущенном состоянии. Степень совершенства макрорешетки этих полимеров ниже таковой для классических ди- и триблочных полимеров, поскольку кривые рассеяния характеризуются наличием только одного интерференционного максимума, что указывает на 18–35% относительные флуктуации расстояния между ближайшими соседями макрорешетки [3].

Обращает на себя внимание и тот факт, что, несмотря на практическую идентичность химической структуры исследованных ПИОК, уровни рассеяния в них закономерно поникаются при переходе от гидразона ацетона к гидразону димизобутилкетона. Как известно [3], интегральная интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату разности электронных плотностей областей гетерогенности. Сравнение ее с разницей электронных плотностей отдельных блоков дает возможность определить степень микроФазового разделения в указанных микрообластях, т. е. степень сегрегации блоков разной природы. В нашем случае наблюдается закономерное снижение этой величины в исследованном ряду полимеров (таблица). При этом степень сегрегации блоков, определяемая по рентгеновским данным, как видно из таблицы и рис. 2, изменяется симбатно степени насыщения водородных связей в свежеприготовленных образцах.

Отсутствие прямой пропорциональности между этими характеристикаами, по-видимому, можно объяснить исходя из следующих предположений: в случае затрудненного образования водородных связей образуются ассоциаты преимущественно небольших размеров, состоящие из двух – трех жестких блоков, для их образования достаточно задействовать одну – две

Структурные характеристики ПИОК, полученных на основе ТДИ и олигоизопрендиgidразонов

Олигоизопрендиgidразон	d , нм	$\Delta\rho \cdot 10^3$	$\Delta n^2 \cdot 10^3$	α_p	$\alpha_{ИК}^*$
ацетона	5,22	1,585	0,602	0,380	0,600
метилэтилкетона	5,30	0,900	0,253	0,281	0,280
дипропилкетона	5,34	0,889	0,130	0,146	0,125

* Для свежеполученных образцов.

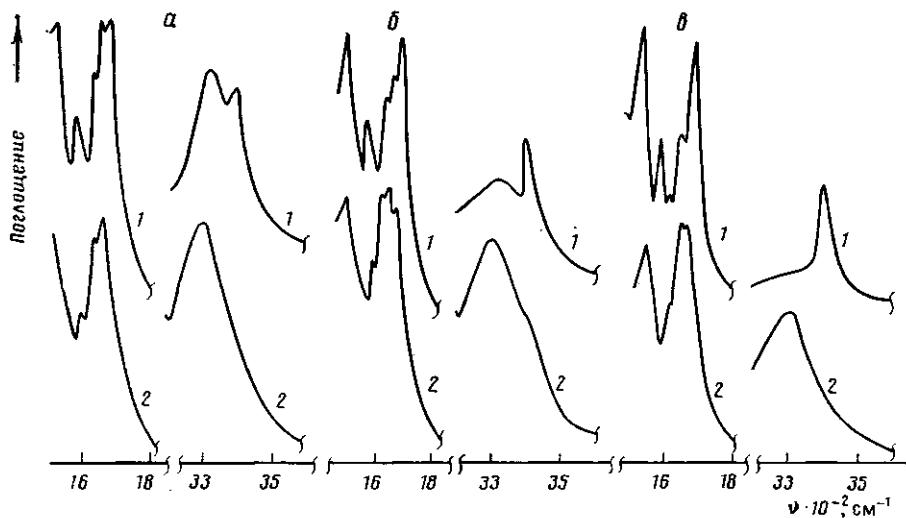


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров ПИОК на основе ТДИ и олигоизопрендиgidразонов ацетона (а), метилэтилкетона (б) и диизобутилкетона (в) для исходных образцов (1) и полимеров, выдержанных при комнатной температуре в течение 1,5 лет (2)

межмолекулярные связи. Это наблюдается для ПИОК на основе олигоизопрендиgidразона диизобутилкетона. Когда образование водородных связей облегчено в ПИОК на основе гидразона ацетона, образуются более протяженные ассоциаты, в которых возможно возникновение дополнительных межмолекулярных водородных связей. По аналогии с процессами химического сшивания это эквивалентно неэффективной циклизации. И, наконец, для ПИОК на основе гидразона МЭК, для которого характерны промежуточные значения как сегрегации блоков, так и степени насыщения водородных связей, наблюдается примерное равенство этих значений.

В ПИОК, полученном на основе олигоизопрендиgidразона ацетона и ДФМИ, степень насыщения водородных связей такая же, как в полимере, полученном на основе ТДИ, однако уровень рассеяния в рентгеновском спектре выше и максимум рассеяния сдвинут в сторону малых углов. Сдвиг максимума объясняется, вероятно, увеличением до 2,0–2,5 нм размеров жесткого блока, за счет которого и увеличивается (до 5,9 нм) период макрорешетки. Рост интенсивности рассеяния, а следовательно степени сегрегации (расчет дает значение $\alpha_p=0,50$), по-видимому, объясняется, с одной стороны, большей протяженностью жестких блоков, а с другой – большей энергией взаимодействия между ними. Наличие в молекуле ДФМИ двух бензольных колец повышает силу дисперсионных взаимодействий между блоками, что приводит к 25%-ному повышению степени сегрегации блоков. Сопоставление энергии водородной связи в ПИОК и того вклада, который вносят водородные связи и дисперсионные взаимодействия в них, дает возможность оценить энергию последних в ~4,2 кДж/моль, что соответствует известным значениям [16].

Как указывалось выше, во времени для всех образцов ПИОК происходит полное насыщение водородных связей (рис. 3). В связи с этим ожидаемым эффектом было бы повышение уровня рассеяния и степени сегрегации блоков хотя бы в тех образцах, где эти величины имеют наименьшее значение. Однако как для исходных, так и для выдержанных в течение 0,5–1 года образцов, кривые рассеяния абсолютно идентичны. Это свидетельствует о том, что образование водородных связей происходит либо внутри имеющихся ассоциатов, либо внутримолекулярно. В полимерах, содержащих диеновые блоки, вообще возможно образование водородных связей и с π-электронами мономерных остатков [17]. Энергия таких водородных связей ~6,3 кДж/моль. В нашем случае оценка энергии водородной связи по сдвигу полосы ν_{HH} дает значение 16 кДж/моль, что указывает на ее образование только за счет групп NH и CO, т. е. между или внутри

жестких блоков. Кроме того, при длительной выдержке образцов полимеров происходит некоторое смещение максимума полосы поглощения связанных NH в низкочастотную область ($5-20 \text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать об упрочнении водородной связи.

Мягкая олигодиеновая матрица в ПИОК при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии ($T_c = -60^\circ$), не являясь препятствием для подвижности жестких блоков. То, что при выдержке образцов, несмотря на насыщение водородных связей, не происходит дальнейшей сегрегации блоков, по-видимому, связано с пространственно-кинетическими затруднениями, возникающими в уже сформированном нетекучем полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 279 с.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полипропиленов. Киев, 1979. 223 с.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
4. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
5. Krause S. // Macromolecules. 1971. V. 1. № 1. P. 84.
6. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
7. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. 207 с.
8. Гриценко Ф. Р., Баранцова А. В., Кочетов Д. П., Грищенко В. К. // Каучук и резина. 1985. № 11. С. 47.
9. Федоренко О. М., Кочетов Д. П., Баранцова А. В., Храновский В. А., Грищенко В. К. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 606.
10. Баранцова А. В., Кочетов Д. П., Гриценко Ф. Р., Грищенко В. К. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 6. С. 657.
11. Kratky O. // Z. Electrochem. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1954. B. 58. S. 49.
12. Kratky O., Piltz J., Schmidt P. J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
13. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
14. Храновский В. А., Липатов Ю. С., Маслюк А. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 2. С. 406.
15. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Imniergut E. H. N. Y., 1975.
16. Соколов Н. Д. // Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. М., 1964. С. 96.
17. Атовмян Е. Г., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 23. № 8. С. 1649.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1.XII.1987

CORRELATION BETWEEN INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CARBAMATE POLYMERS AND THEIR MICROPHASE STRUCTURE

Kochetov D. P., Gomza Yu. P., Barantsova A. V., Fedorenko O. M.,
Khranovskii V. A., Grishchenko V. K.

Summary

The specifics of intermolecular interactions and their effect on formation of the supermolecular structure in polyisopreneoxadiazolinyl carbamates obtained from oligoisoprene dihydrazones and diisocyanates have been studied. The segregation of flexible and rigid blocks is a result of formation of hydrogen bonds in the course of synthesis of a polymer. The relation between chemical structure of the end groups of initial oligomers, capacity of carbamate groups to form the hydrogen bonds and degree of segregation of formed segmented polymer blocks is shown.