

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Р. Л. Гайдук, Ю. Ю. Керча, А. Г. Яковенко,
В. А. Богданович, Е. И. Оранская

СТИМУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИКРОСЕГРЕГАЦИИ В СЕГМЕНТИРОВАННОМ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДЕ

Методами ИК-спектроскопии и рассеяния рентгеновских лучей в больших и малых углах показано, что в таких системах, как аморфные полиуретансемикарбазиды, модификация низкомолекулярными полярными жидкостями (в частности, парами ацетона) способствует перераспределению водородных связей с реализацией взаимодействий между гидразидными фрагментами, стимулирует углубление процесса микросегрегации. Обогащение жесткой фазы гидразидными фрагментами приводит к изменению параметров микрофазовой структуры.

В настоящее время принято считать, что главным фактором, определяющим свойства сегментированных ПУ, является микрофазовое разделение сегментов различной природы, приводящее к образованию доменной структуры, параметры которой регулируются как химическими, так и физическими методами модификации [1]. Среди сегментированных ПУ широкое распространение получили полиуретансемикарбазиды (ПУС), которые способны образовывать высокоэластичные волокна и пленки и могут быть использованы для влаго- и газозащитных покрытий, синтетической кожи и др. Путем варьирования химического состава на базе этих полимеров были получены полимерные материалы с различным комплексом свойств [2], однако вопросы их физической модификации изучены недостаточно полно.

С целью установления возможности регулирования структуры и свойств ПУС без изменения их химического состава была использована модификация полимеров низкомолекулярными полярными жидкостями [3, 4], что позволило глубже изучить процессы микросегрегации в таких системах. Кроме того, проведение такого рода исследований расширило представление о возможностях самого метода модификации.

В работах [3, 4] было показано, что обработка низкомолекулярными полярными жидкостями кристаллизующегося полиамидоуретана приводит к возникновению структуры с высоким внутридоменным упорядочением жестких сегментов, что улучшает механические свойства полимера. Как известно [5], кристаллизация жестких сегментов способствует сегрегационным процессам, упрочняя жесткосегментные домены. Для исключения наложения кристаллизации на процесс микрофазового разделения для указанных исследований был выбран некристаллизующийся сегментированный ПУС, синтезированный на основе олигоокситетраметиленгликоля с $M=2 \cdot 10^3$, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, N-метилдиэтаноламина и дигидразида адииновой кислоты с мольным соотношением компонентов 1:3:1:1. Этот полимер представляет интерес и с той точки зрения, что является основой для получения полиуретановых иономеров. Синтез его описан в работе [6].

Пленки получали из 3%-ного раствора ПУС в ДМФА на стеклянной подложке при 60°; время испарения растворителя ~1 ч (ПУС-1). Для исследования возможности стимулирования микрофазового разделения указанные пленки выдерживали в парах ацетона 17–20 ч (ПУС-2). Свежеполученные и обработанные в ацетоне пленки вакуумировали при комнатной температуре до постоянного веса.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20. Для ориентационных исследований использовали пленочный поляризатор РПИ-3-01. Об ориентационном поведении жестких блоков судили, как и в работе [7], по дихроизму полосы, характеризующей валентные колебания групп C=O гидразидных фрагментов; об ориентации гибких блоков – по полосе $\nu=2950 \text{ см}^{-1}$, связанной с валентными колебаниями CH₂-групп.

Широкоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей регистрировали на при-

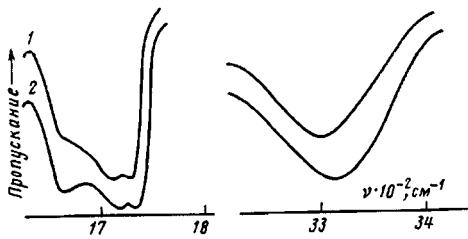


Рис. 1. ИК-спектры пленок исходного образца (1) и ПУС, обработанного парами ацетона (2)

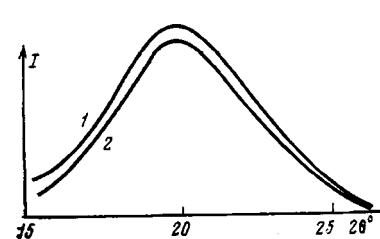


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПУС-1 (1) и ПУС-2 (2)

бore ДРОН-2.0 с излучением $\text{Cu } K_{\alpha}$ -линии. Малоугловые рентгеновские исследования проводили на автоматическом дифрактометре КРМ-1 со щелевой коллимацией рентгеновского пучка и монохроматизированным излучением $\text{Fe } K_{\alpha}$ -линии. Определение большого периода и расчет структурных параметров проводили по данным интенсивности рассеяния, приведенной к точечной коллимации.

Как видно из сравнения ИК-спектров ПУС-1 и ПУС-2 (рис. 1), выдерживание исходных пленок в парах ацетона приводит к значительным изменениям в области валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и NH гидразидных фрагментов. В спектре исходного образца наблюдается сложный контур поглощения в области $1630-1700 \text{ см}^{-1}$, который, вероятно, является суперпозицией полос ассоциированных и свободных от ассоциации групп $\text{C}=\text{O}$. В результате обработки ПУС парами ацетона в этой области поглощения четко выделяется полоса $\nu=1668 \text{ см}^{-1}$, которая, согласно [7], может быть отнесена к валентным колебаниям ассоциированных карбонилов гидразидного фрагмента. В области валентных колебаний NH -групп в результате обработки ацетоном происходит сдвиг полосы от $\nu=3300$ до 3310 см^{-1} . Следует отметить, что в области валентных колебаний уретановых карбонилов ($\nu=1710 \text{ см}^{-1}$ — ассоциированные и $\nu=1733 \text{ см}^{-1}$ — неассоциированные) никаких заметных изменений не наблюдается.

Учитывая данные, полученные при исследовании пленок полизифирамидоуретана [3, 4], можно было бы предположить, что для изучаемого ПУС указанные изменения в ИК-спектрах обусловлены возникновением более высокоупорядоченной внутридоменной структуры жестких сегментов. Но как свидетельствуют рентгеновские исследования, на дифрактограммах ПУС-1 и ПУС-2 (рис. 2) наблюдается лишь один диффузный максимум с углом рассеяния $2\theta=20^\circ$. Это свидетельствует о том, что оба образца являются аморфными и для них характерен лишь близкий порядок. Вероятно, в случае сегментированного ПУС наблюдаемые спектральные эффекты (в частности, возрастание интенсивности полос ассоциированных гидразидных карбонилов) являются следствием увеличения доли сегментов, входящих в жесткую фазу.

На рис. 3 приведены кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов ПУС-1 и ПУС-2. Наличие максимумов на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния, свидетельствует о существовании в образцах микрофазовых неоднородностей. Для определения геометрических параметров микрофазовой структуры исследуемых

Параметры гетерогенной структуры образцов ПУС

Образец	$d, \text{ нм}$	$\bar{\rho}_{\text{г}}$ г/см³	$\bar{\rho}_{\text{ж}}$ г/см³	$\langle \Delta \eta^2 \rangle \cdot 10^2, \text{ эноль}^2/\text{см}^6$	$E, \text{ нм}$	$\varphi_{\text{г}}$	$\alpha, \%$
ПУС-1	9,2	0,9833	1,302	0,2581	0,97	0,748	62,6
ПУС-2	11,1	—	—	0,3055	0,74	—	74,1

Примечание. d — межплоскостное расстояние; $\bar{\rho}_{\text{г}}$, $\bar{\rho}_{\text{ж}}$ — плотность гибких и жестких блоков соответственно; $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ — экспериментальное значение квадрата флуктуации электронной плотности; E — толщина межфазного переходного слоя; $\varphi_{\text{г}}$ — объемная доля гибкого блока; α — степень сегрегации.

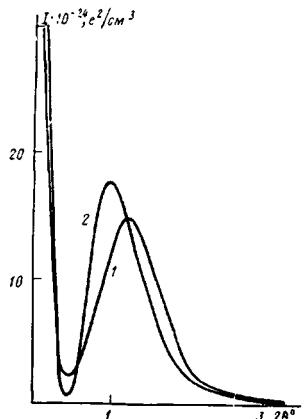


Рис. 3

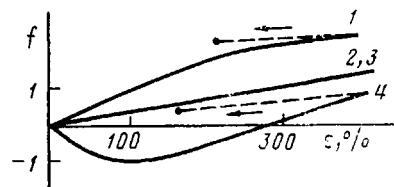


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния 2θ для ПУС-1 (1) и ПУС-2 (2)

Рис. 4. Сравнение кривых зависимости функции ориентации f от удлинения для пленок ПУС-1 (1, 2) и ПУС-2 (3, 4). Функция ориентации для жестких сегментов рассчитана по дихроизму полосы $v_{C=O}$ гидразидных фрагментов (1, 4); для гибких сегментов — по дихроизму полосы v_{C-H_2} (2, 3). Точками отмечены значения f через 5 мин после снятия нагрузки. Значения остаточного удлинения и остаточной функции ориентации являются усредненными значениями, полученными по результатам измерений трех пленок

систем методом машинной обработки кривых малоуглового рассеяния по комплексной программе [8] были рассчитаны размеры микрофазовых областей, степень микросегрегации и другие параметры (таблица). Анализ показывает, что в обработанных образцах ПУС наблюдается увеличение размеров областей микронеоднородностей (доменов), уменьшение толщины переходного слоя и увеличение степени микросегрегации.

Приведенные ИК-спектральные и рентгеновские данные свидетельствуют о том, что в исследуемом сегментированном ПУС, полученном из его раствора в ДМФА, микрогетерогенная структура не достигает своих оптимальных характеристик (размеров доменов, степени сегрегации). Необходимо отметить, что в отличие от полиэфирамидуретана [3], в данном полимере изменение условий получения пленок (увеличение времени испарения растворителя или изменение вида растворителя) не привело к каким-либо заметным изменениям в спектрах, указывающим на изменения в структуре.

Низкомолекулярные полярные жидкости, разрушая водородные связи между гибкими и жесткими сегментами [3], зафиксированные стеклованием жесткой фазы, в некристаллизующемся ПУС способствуют перераспределению водородных связей с реализацией взаимодействий между гидразидными фрагментами, стимулируют продолжение процесса микросегрегации.

В связи с этим представлялось целесообразным проследить, каким образом такие изменения морфологии скажутся на ориентационных свойствах изучаемого ПУС. На рис. 4 приведены зависимости функции ориентации от удлинения для исходных (кривая 1) и обработанных (кривая 2) пленок ПУС. Как видно из рисунка, для ПУС-1 функция ориентации $f > 0$ даже при очень малых нагрузках ($\varepsilon < 50\%$). Это свидетельствует о том, что жесткие сегменты при деформации ориентируются вдоль оси растяжения. В то же время для ПУС-2 на кривой зависимости f от удлинения наблюдается область отрицательных значений с экстремумом при $\varepsilon \approx 100\%$. Согласно работам [7, 9, 10], наличие области $f < 0$ обусловлено тем, что жесткосегментные домены при приложении малых нагрузок ($\varepsilon < 150\%$) как единое целое своей большой осью ориентируются вдоль растяжения, а жесткие сегменты при этом ориентированы перпендикулярно направлению растяжения. Различие в ориентационном поведении

пленок ПУС-1 и ПУС-2 указывает на то, что в обработанных образцах углубление процесса микросегрегации и обогащение жесткой фазы гидразидными фрагментами сопровождается упрочнением внутридоменных физических связей. Такие изменения в доменной морфологии приводят к тому, что в обработанных пленках остаточное удлинение на 15–20% ниже по сравнению с исходными.

Таким образом, модификация аморфных ПУС парами низкомолекулярных полярных жидкостей позволяет снизить уровень взаимодействия между гибкими и жесткими блоками и стимулировать продолжение процесса микрофазового разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 221 с.
2. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. Киев, 1976. 215 с.
3. Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 150.
4. Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. Ю., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2177.
5. Тейтельбаум Б. Я., Магдалес Е. Т., Азгарова Т. А., Пантелеева Б. Н., Анухтина Н. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 409.
6. Ярошенко В. В., Яковенко А. Г., Греков А. П. // Новые методы получения и исследования полимеров. Киев, 1978. С. 3.
7. Ishihara H., Kimura I., Saito K., Ono H. // J. Macromolec. Sci. Phys. B. 1974. V. 10. № 4. P. 599.
8. Vank C. G. // J. Appl. Crystallogr. 1975. V. 8. № 2. P. 340.
9. West J. C., Cooper S. L. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. № 60. P. 127.
10. Hoffman K., Bonart R. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 7. S. 1529.

Институт химии высокомолекулярных
соединений

Поступила в редакцию
26.08.88

R. L. Gaiduk, Yu. Yu. Kercha, A. G. Yakovenko, V. A. Bogdanovich,
Ye. I. Oranskaya

STIMULATION OF MICROSEGREGATION IN SEGMENTED POLYURETHANE SEMICARBAZIDE

Summary

It has been shown by IR-spectroscopy and wide- and small-angle X-ray scattering methods that in systems of the amorphous polyurethane semicarbazides type the modification with low-molecular polar liquids (particularly acetone vapors) promotes the redistribution of hydrogen bonds realizing the interactions between hydrazide fragments extending the microsegregation process. Enrichment of the rigid phase with hydrazide fragments results in the change of parameters of the microphase structure.