

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. В. А. Виленский, Ю. Н. Липатников, Н. А. Липатников,
Ю. Ю. Керча

ВЛИЯНИЕ НЕСОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОЭФИРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНОНОМЕРОВ

Методами рентгеновского малоуглового рассеяния, сканирующей калориметрии и термомеханического анализа исследованы ПУ и ПУ-иономеры, гибкими блоками которых являются смеси несовместимых олигоэфиров. Кватернизация третичного азота в удлинителе цепи жестких сегментов позволила создавать ионные центры и тем самым осуществить переход от ПУ к ПУ-иономеру. Введение в жесткий сегмент ПУ ионных центров приводит к усилению микрофазового разделения сегментов, образующих его макромолекулярную цепь. Ионные группы являются стабилизирующими центрами структуры ПУ, что паряду с изменением композитного состава гибких сегментов позволяет эффективно модифицировать структуру и свойства полимеров сегментного строения.

В работах [1–3] было показано, что несовместимость простого и сложного олигоэфиров проявляется в их смеси уже при соотношениях компонентов 0,95 : 0,05 (по весу) в виде дисперсных включений в основную структуру олигоэфира. Обращение фаз наступает при соотношении компонентов 70 : 30. Области появления дисперсной фазы и обращения фаз характеризуются резкими изменениями теплофизических и термомеханических свойств олигомерных композиций и полимеров на их основе.

В последние годы много внимания уделяется исследованию влияния ионных центров различной природы на процессы микрофазового разделения и сегрегации в микрообласти гомогенного состава в блок-сополиуретанах [4–6].

Данная работа имеет две цели: во-первых, исследовать, как отражается несовместимость компонентов, образующих гибкий блок ПУ на процессах микрофазового разделения блоков различной природы и их влияние на структуру и термические свойства сегментированных ПУ и, во-вторых, исследовать, как изменяются процессы микрофазового разделения с появлением в жестких блоках ионных центров, энергия когезии которых почти на порядок выше энергии водородных связей.

Для проведения исследования был синтезирован ряд ПУ (табл. 1). Полимеры синтезировали через стадию форполимера с концевыми изоцианатными группами, которые получали реакцией 4,4'-дифенилметандиизоцианата с олиготетраметиленгликолем (ОТМГ) или с олигобутиленгликольадипинатом (ОБГА), или с их смесью. Для удлинения цепи полученный форполимер растворяли в ДМФА, при 353 К в него вводили раствор N-метилдиэтаноламина в ДМФА, перемешивание продолжалось 1 ч.

Наличие в удлинителе цепи жестких блоков N-метилдиэтаноламина третичного азота позволяло путем воздействия на него кислоты перевести в солевую форму, при которой на азоте выделяется заряд «+», а на остатке кислоты – HSO_4^- .

Методами исследования были малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, сканирующая калориметрия и термомеханический анализ. Установки, методы препарирования образцов и условия проведения экспериментов описаны в работе [3].

Рассмотрим, как различаются гибкие блоки сегментированных ПУ. Из данных табл. 1 можно заключить, что изменение композитного состава олигоэфиров приводит к изменению как ММ гибкой составляющей, так и ее полярности. Последнее обусловливает изменение интенсивности взаимодействий между гибкой и жесткой составляющими ПУ, что ока-

Таблица 1

Состав и некоторые характеристики гибких блоков

Образец ПУ	Состав гибкого блока		ММ гибкого блока	Полярность гибкого блока	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\rho_a \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
	ОТМГ ($M=1030$)	ОБГА ($M=2000$)				
1	1,0	0,0	1000	0	1,108	1,108
2	0,9	0,1	1100	0,014	1,118	1,119
3	0,8	0,2	1200	0,028	1,137	1,127
4	0,7	0,3	1300	0,042	1,149	1,137
5	0,6	0,4	1400	0,056	1,156	1,146
6	0,5	0,5	1500	0,070	1,166	1,156
7	0,4	0,6	1600	0,084	1,172	1,166
8	0,3	0,7	1700	0,098	1,182	1,175
9	0,2	0,8	1800	0,112	1,193	1,185
10	0,1	0,9	1900	0,126	1,199	1,194
11	0,0	1,0	2000	0,140	1,204	1,204

зывают влияние на структурообразование, а следовательно, и на его свойства.

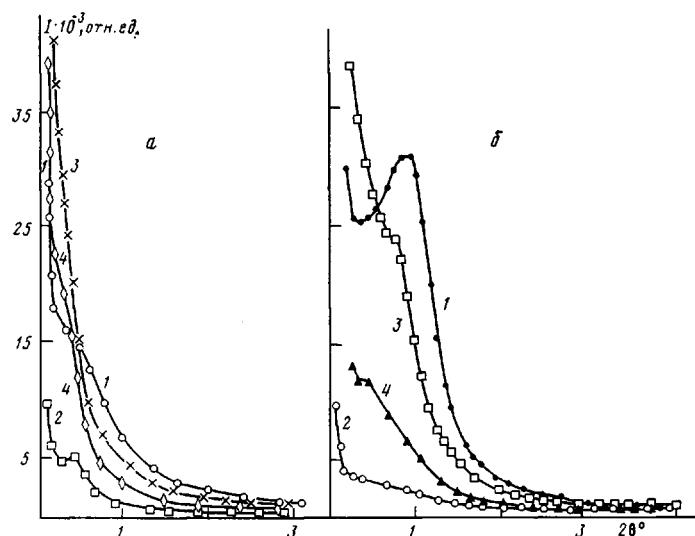
Из табл. 1 также видно, что реальная плотность полимера ρ возрастает с изменением указанных характеристик гибких блоков. Сравнение ее с плотностью, рассчитанной по аддитивному вкладу блоков ρ_a , показывает, что ρ изменяется не линейно, и это отражает нарастание межмолекулярных взаимодействий между гибкими и жесткими блоками при одновременном процессе формирования кристаллической фазы в составе ПУ.

Из рисунка (кривые 1 и 2) можно заключить, что ПУ-1 и ПУ-11 являются гетерогенными полимерами; природа гетерогенности связана с существованием сегрегированных структур, состоящих в основном из микрофаз гибких или жестких сегментов. Расчеты степени сегрегации α по результатам малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [7] (табл. 2) показывают, что сегрегация в ПУ-1 прошла глубже. Это согласуется с литературными данными [8, 9], согласно которым наличие специфических взаимодействий между гибкими и жесткими блоками приводит к понижению сегрегации блоков.

Введение 0,1 моля ОБГА в состав гибких блоков ОТМГ изменяет фазовый состав ПУ (табл. 2): в структуре ПУ-2 появляется кристаллическая фаза. Этот результат интересен тем, что при таком соотношении этих олигоэфиров в ПУ с другим строением жестких блоков [3] кристаллическая фаза не образовывалась. В данном же случае возникшая кристаллическая фаза — это β -модификация ОБГА, которая обычно реализуется как примесь к α -модификации [10, 11]. В ПУ-2 — ПУ-4 β -модификация одна и по мере увеличения ОБГА в составе гибких сегментов ее количество возрастает (об этом можно судить по изменению теплоты плавления ΔH). В ПУ-5 появляется вторая кристаллическая модификация, но β -фаза остается доминирующей.

Переход от β к α прослеживается через весь ряд, и только в ПУ-11 β -форма исчезает. Существование и перераспределение этих кристаллических модификаций отражается на структуре ПУ и их свойствах. Различия в рассеянии рентгеновских лучей образцами ПУ-1 и ПУ-4 (рисунок) обусловлены существованием в ПУ-4 дополнительных элементов структуры, т. е. кристаллитов β -формы ОБГА-2000. Такие же существенные изменения в структуре предопределили различие кривых рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУ-4, ПУ-8 и ПУ-8, ПУ-11.

В образце ПУ-8 (состав гибких блоков 0,3 : 0,7 (табл. 1) происходит обращение фаз. На термограмме образца это выразилось в качкообразном перераспределении величин тепловых эффектов плавления от β -к α -фазе. На малоугловой дифрактограмме это выразилось в смещении пле-ча интенсивности рассеяния в область углов $2\theta=30'$, что соответствует угловому положению максимума на кривой ПУ-11 и, следовательно, подтверждает доминирование α -формы.



Малоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей образцов ПУ (а) и ПУИ (б): 1 – ПУИ-1, 2 – ПУИ-11, 3 – ПУИ-4, 4 – ПУИ-8

Фазовые различия, обусловленные композитным составом гибких блоков, отражаются на термомеханическом поведении сегментированных ПУ. Поскольку доля гибких блоков этих ПУ изменялась от 0,62 до 0,76, что составляет большую часть ПУ, соотношение между кристаллической фазой и жесткими доменами будет определять температуру текучести T_g полимера. Термомеханическая кривая ПУ-11 имеет вид, типичный для кристаллического полимера [12]. Перегибы на кривой в области 260 и 313 К связаны с процессами релаксации гибких блоков и их докристаллизации, что согласуется с данными табл. 2. Термомеханическая кривая ПУ-1 имеет иной вид, отражая двухфазность структуры ПУ. Наблюдаемый на кривой перегиб в области 220–230 К связан с расстекловыванием гибкой матрицы. Последующий рост деформации образца в интервале 230–280 К обусловлен состоянием высокоэластичности гибкой фазы ПУ-1, а нарастающая деформируемость ПУ в интервале 280–340 К связана с расстекловыванием и переходом в высокоэластическое состояние узлов физической сетки (доменов) и упругостью самой сетки. Разрушение сетки приводит к переходу полимера в вязкотекущее состояние при 340 К.

Для ПУ с композитным составом гибких блоков характерно поведение, близкое к ПУ-1 или ПУ-11, а границей этого перехода является ПУ-8, где, как показано выше, происходит обращение фаз.

Таблица 2

Некоторые термические и структурные свойства ПУ на смесях олигоэфиров

Образец ПУ	Температура стеклования, К			ΔC_p , кДж/кг·К	T_g' , К	T_g'' , К	ΔH , кДж/кг	α	X , %
	начало	конец	середина						
1	228	247	234	0,65	—	—	0,57	—	—
2	225	252	238,5	0,64	315	—	0,61	0,63	0,9
3	222	256	239	0,70	315	—	0,31	0,53	7,60
4	206	253	233	0,71	315	—	11,8	0,42	16,5
5	219	247	233	0,57	315	324	17,5	0,49	25,1
6	228	260	244	0,67	315	325	18,06	0,46	25,6
7	229	258	243,5	0,52	313	325	22,03	0,61	31,5
8	218	238	228	0,43	315	325	24,3	0,51	34,6
9	235	260	247,5	0,40	315	325	29,5	0,40	39,3
10	241	262	251,5	0,40	315	325	28,0	0,61	34,3
11	244	259	251,5	0,27	—	325	33,8	0,40	38,8

Таблица 3

Некоторые термические и структурные свойства полиуретанономеров на основе смесей олигоэфиров

Образец ПУ	Температура стеклования, К			ΔC_p , кДж/кг·К	$T'_{\text{пр}}$, К	$T''_{\text{пр}}$, К	ΔH , кДж/кг	α	X , %
	начало	конец	середина						
1	213	225	219	0,36	—	—	—	0,46	—
2	208	227	217,5	0,40	—	—	—	0,52	—
3	210	236	223	0,40	—	—	—	0,516	—
4	211	238	223,5	0,48	—	321	16,3	0,65	23,6
5	211	226	218,5	0,28	—	325	23,5	0,39	34,3
6	209	235	222	0,33	—	325	28,7	0,465	42,5
7	209	246	227,5	0,48	—	325	31,2	0,69	46,3
8	216	237	226,5	0,22	—	320	33,5	0,32	47,6
9	214	236	225	0,28	—	320	36,1	0,44	48,6
10	214	237	225	0,18	—	321	37,0	0,27	45,0
11	215	240	227,5	0,25	—	325	41,4	0,39	45,1

Кватернизация третичного азота N-метилдиэтаноламина серной кислотой и образование в межмолекулярном пространстве жестких блоков

ионного центра строения $\text{---N}^+ \text{---H}(\text{HSO}_4^-)$ оказало существен-

ное влияние на процессы структурообразования в полиуретановых иономерах (ПУИ). Это следует из данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рисунок). Сравнение дифрактограмм ПУ-1 и ПУИ-1 показывает, что возрастание интегральной интенсивности и дискретного максимума рассеяния в ПУИ-1 связано с усилением микрофазового разделения, инициируемого ионными центрами. Возросли число и плотность упаковки жестких доменов и одновременно значительно уменьшилась величина большого периода (l , Å) (если для ПУ-1 $l=132$ Å, то для ПУИ-1 $l=96$ Å). Переход к композитному составу гибких блоков неоднозначно отражается на процессах структурообразования в ПУИ. Это выражается в том, что малые добавки ОБГА в составе гибких блоков усиливают микрофазовые разделения, что приводит к возрастанию плотности жестких доменов (это видно из сравнения ПУИ-1 и ПУИ-2). Увеличение содержания ОБГА до 20% (в объеме гибких блоков) приводит к ослаблению интенсивности рассеяния и увеличению большого периода ПУИ, что связано с возникновением конкуренции между взаимодействиями типа жесткий — жесткий блок и нарастающим жесткий — гибкий при участии ионных центров [6].

Естественно, что описанные изменения структуры отражаются на теплофизических свойствах ПУИ. Из табл. 3 следует, что существование ионных центров в жестких блоках привело к существенному ослаблению гибкой составляющей. Сравнение таких характеристик, как температура начала и конца процесса расстекловывания в ряду ПУИ, показывает на их незначительную зависимость от состава гибких блоков, и следовательно, определяющим фактором является энергия когезии жестких блоков, которая в данных условиях зависит от ионных центров. Верность этого положения подтверждается сравнением характеристик температурных переходов в рядах ПУ и ПУИ соответственно (табл. 2 и 3). Интенсивность межмолекулярных взаимодействий между жесткими блоками с участием ионных центров предопределила более жесткие условия для формирования кристаллической фазы в гибкой матрице. Это выражается в том, что структурообразование в ПУИ допускает формирование только одной кристаллической структуры в α -форме ОБГА. Как можно заключить из возросших величин ΔH и степени кристалличности X (табл. 2 и 3), ионные взаимодействия «исключили» часть гибких сегментов из взаимодействия с жесткими, что предопределило большее участие ОБГА-сегментов в создании кристаллической структуры. Увеличение X отразилось на термо-механических свойствах ПУИ. Образцы ПУИ-1 и ПУИ-2 характеризуются более высокой температурой плавления $T_{\text{пл}}$ и меньшей деформируе-

мостью при любых температурах по сравнению с ПУ-1 и ПУ-2, вследствие того что к физической сетке жестких доменов добавляется второй внутренний наполнитель — зарождающаяся кристаллическая фаза.

Нарастание X приводит к тому, что уже в ПУИ-4 она определяет теплостойкость полимера; это выражается в том, что $T_{\text{пл}}$ ПУИ-4 совпадает с $T_{\text{пл}}$ индивидуального ОБГА, равной 325 К. Образцы с содержанием ОБГА $\geq 60\%$ в составе гибких блоков являются хрупкими.

Проведенные исследования показали, что последовательным изменением состава гибких блоков сегментированных ПУ можно регулировать степень взаимодействия между блоками различной природы, а это приводит к изменению степени микрофазового расслоения в ПУ. Последовательное изменение ММ и степени полярности гибких блоков не позволяет линейно изменять такие характеристики ПУ, как плотность, T_c и T_t , и причиной этого является то, что термодинамическая несовместимость компонентов, составляющих ПУ, в каждый конкретный момент структурообразования определяется локальным составом взаимодействующих блоков. Введение в жесткий сегмент катионактивного ПУ ионогенных групп приводит к усилению микрофазового разделения. Ионные группы являются стабилизирующими центрами структуры ПУ, что наряду с изменением состава гибких блоков позволяет эффективно модифицировать структуру и свойства полимеров сегментного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Шаповал Р. Л. // Композиционные полимерные материалы. 1984. № 20. С. 29.
2. Виленский В. А., Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 1079.
3. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И., Хасанов М. Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1374.
4. Diterich D., Keberle W., Witt H. // Angew. Chemie. 1970. В. 20. № 82. S. 53.
5. Ярошенко В. В., Греков А. П., Яковенко А. Г. // Новые полимерные материалы. Киев, 1980. С. 3.
6. Vilensky V. A., Kercha Y. Y., Lipatov Y. S., Goncharova L. V., Grecov A. P., Shapoval R. L. // Angew. Chemie. 1984. B. 121. № 1858. S. 159.
7. Bonart R. // J. Macromol. Sci. B. 1968. V. 2. № 1. P. 115.
8. Ношей А., Мак-Грат Дж. // Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
9. Керча Ю. Ю. // Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
10. Ягфаров М. Ш., Власов В. Б., Ягфарова Т. А. // Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев, 1976. С. 18.
11. Minke R., Blacwell J. // J. Macromol. Sci. B. 1979. V. 6. № 3. P. 407.
12. Тейтельбаум Б. Я. // Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. 234 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12.10.88

V. A. Vilenskii, Yu. N. Lipatnikov, N. A. Lipatnikov,
Yu. Yu. Kercha

INFLUENCE OF INCOMPATIBILITY OF OLIGOESTERS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF SEGMENTED POLYURETHANES AND POLYURETHANE IONOMERS

Summary

PU and PU ionomers containing flexible blocks being blends of incompatible oligoesters have been studied by small-angle X-ray scattering, scanning calorimetry and thermomechanical analysis methods. Quaternization of tertiary nitrogen in a chain elongator of rigid segments permits to create ionic centres and to perform the correct transition from PU to PU ionomers. Introducing of ionic centres into the rigid segment of PU results in increase of microphase separation of segments forming its macromolecular chain. Ionic groups are stabilizing centres of the PU structure, that in combination with the change of the composition of flexible segments permits to modify effectively the structure and properties of polymers of the segmented structure.