

УДК 541(183.12+64):539.2

© 1990 г. В. В. Цукрук, С. П. Олейник, Л. А. Шелковникова,
В. В. Шилов, Ю. Ю. Керча

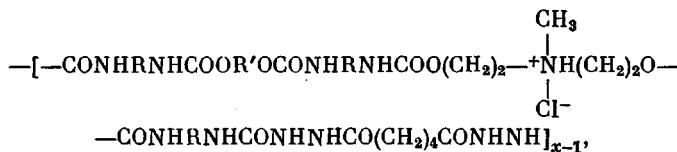
**СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ИОНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИУРЕТАНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ
ГИБКОГО БЛОКА**

Проведены рентгенографические исследования ряда ПУ, отличающихся длиной гибкого политетраметиленгликолового блока ($M=1000$, 1410 и 2000) и различной концентрацией ионогенных групп. Установлено, что увеличение длины гибкого блока в исходных ПУ-системах приводит к существенному улучшению микрофазового разделения жестких и гибких блоков, проявляющемуся в увеличении степеней сегрегации компонентов от 10 до 70%. В зависимости от ММ гибкого блока наблюдаются существенно различные закономерности изменения уровня микрофазового разделения при введении ионогенных групп: он остается практически неизменным для образца с ММ гибкого блока 2000 и постепенно возрастает (степень сегрегации растет от 10 до 70%) для образца с ММ гибкого блока 1000.

Введение в состав макромолекулярных ПУ-цепей ионсодержащих группировок — эффективный способ модификации их физических свойств. Вариации физических свойств определяются прежде всего изменением характера структурной упорядоченности (микрофазовой структуры) вследствие изменения энергетики взаимодействия блоков различной химической природы. Различные авторы отмечают возможность реализации существенно различных структурных превращений при введении в состав жестких фрагментов ПУ-цепей ионсодержащих группировок [1–3]. В зависимости от природы ионных группировок и особенностей химического строения возможны существенное улучшение упорядоченности, ухудшение порядка или его неизменность. С другой стороны, практически отсутствуют работы, в которых рассматривается корреляция в изменениях структурной упорядоченности и физико-механических свойств ПУ для систем с различной степенью ионизации.

В настоящей работе исследовано изменение микрофазовой структуры при введении в состав ПУ-цепи ионсодержащих группировок. При этом рассматривали также корреляции между структурными вариациями и соответствующими изменениями физико-механических характеристик.

Исследовали катионсодержащие ПУ на основе простых олигоэфиргликолов типа полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) с $M=1000$, 1410 и 2000, N-метилдиэтаноламин и 4,4'-дифенилметандизоцианат при мольном соотношении 1:3:1 общей формулы



где $R=C_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $R'=[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n$; $n=14, 19, 25$.

Синтезированный ряд ПУ отличался длиной олигоэфира и соответственно концентрацией ионогенных центров в жестких доменах. Синтез осуществляли по двухстадийному методу, описанному в работе [4]. Протонирующим агентом служил 1 н. раствор соляной кислоты. Макроскопические параметры исследуемых ПУ приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Макроскопические параметры, модуль упругости и температуры
релаксационных переходов ионсодержащих ПУ**

Образец, №	ММ гибкого блока	Степень ней- трализации, %	Плотность d , г/см ³	Плотность гибкого блока ρ_T	Плотность жесткого блока ρ_J	Объем гибкой фазы φ , %	Модуль упру- гости Гулпр, МПа	Temperatury переходов, °C			
								кривые ТМА *		диэлектриче- ская релакса- ция	
								T_1	T_2	T_1	T_2
1	1000	0	1,1354	1,002	1,302	54	24,17	-58	140	-120	-15
2	1000	25	1,1425	1,002	1,302	54	22,6	-57	92	-	-
3	1000	50	1,1423	1,002	1,302	54	28,6	-60	96	-	-
4	1000	100	1,1457	1,002	1,302	54	37,1	-80	108	-97	-34
5	1410	0	1,0493	1,000	1,302	63	15,3	-79	100	-101	-48
6	2000	0	1,0704	0,9833	1,302	69	9,7	-82	78	-105	-52
7	2000	50	1,0688	0,9833	1,302	69	11,06	-85	84	-	-
8	2000	100	1,0846	0,9833	1,302	69	12,50	-87	87	-101	-63

* Термомеханический анализ.

Таблица 2

Структурные характеристики ионсодержащих ПУ

Образец *, №	d_1 , нм	d_2 , нм	$\Delta\rho^{-2} \cdot 10^4$, эл ² /нм	E , нм	Φ_E , %	l_p , нм	a , %
1	8,5	10,2	0,023	1,1	22	10,5	10
2	8,5	10,8	0,12	1,3	24	-	60
3	8,6	10,4	0,14	1,0	19	-	70
4	9,3	11,5	0,14	1,7	28	-	70
5	12,0	13,2	0,12	1,4	22	11,3	60
6	10,5	12,3	0,14	1,4	20	12,0	70
7	10,8	13,6	0,12	1,4	24	-	60
8	11,5	14,3	0,14	1,6	22	-	70

* По табл. 1.

Рентгенографические исследования проводили на установке ДРАМ-2,0 по обычной схеме [5]. Использовали излучение медного анода, фильтрованное никелевой фольгой. Кривые рассеяния получали в режиме автоматического шагового сканирования в интервале углов 0,06–5°. Обработку малоугловых данных проводили с помощью комплекса программ Фонка [5], включающего следующие процедуры: вычитание фонового рассеяния, учет широкоуглового рассеяния, сглаживание данных, учет коллимационных поправок, приведение к абсолютным единицам рассеяния, расчет сферически-симметричных корреляционных функций, расчет среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho^2$. Расчет толщин переходных слоев проводили по методике Стейна [6]. Для нормировки кривых интенсивности использовали эталон Кратки. Термомеханические исследования проведены на установке УИП-70 [7] при постоянной нагрузке 6,0 МПа, скорости нагревания 2,5 и охлаждения 5 град/мин в диапазоне температур $-100\dots+150^\circ$. Диэлектрические характеристики измеряли при частоте 1 кГц. По кривым ТМА и температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь определены характерные точки – низкотемпературный T_1 и высокотемпературный T_2 переходы. За величину T_2 принята температура достижения 100%-ной деформации. Спектр времен релаксации рассчитан из данных по релаксации напряжения при постоянной деформации 40% и температуре 25° по второму приближению Шварца – Ставермана; методика расчета приведена в работе [8]. Образцы для испытаний получены в виде пленок методом полива и последующего высушивания и вакуумирования. Модуль упругости рассчитывали по классическому уравнению высокоэластичности, правомерность использования которого к подобным системам показана в работе [9].

На рис. 1, а представлены кривые малоуглового рассеяния, нормированные к абсолютным единицам и приведенные к точечной коллимации для ПУ с различной ММ гибкого блока и различной степенью нейтрализации жестких фрагментов. Как видно из этого рисунка, если на кривой рассеяния исходного ПУ-1000-0 (ММ, степень нейтрализации) наблюдается слабый максимум, то при увеличении молекулярной массы ПОТМГ до 1410 и 2000 в области малых углов проявляется четко выраженный

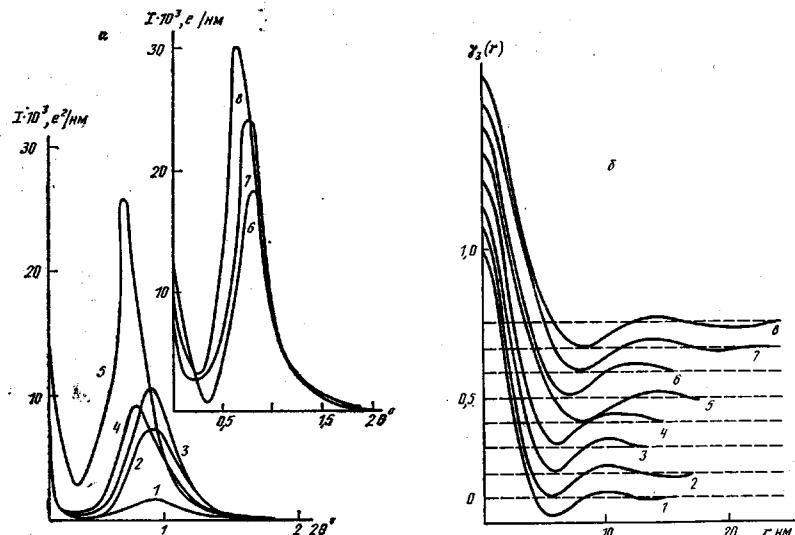


Рис. 1. Кривые интенсивности (а) и корреляции (б) исследуемых образцов. Номера кривых соответствуют табл. 1. Штриховые линии показывают положение нуля на оси ординат

интенсивный пик, соответствующий межструктурным расстояниям на уровне десятка нанометров. Увеличение ММ приводит к увеличению межплоскостных расстояний от 10,0 нм до 12,3 нм (табл. 2).

На соответствующих кривых корреляции $\gamma_2(r)$ (рис. 1, б) проявляются только первый и второй максимумы, положение которых соответствует наиболее часто встречающимся межструктурным расстояниям в упорядоченной макрорешетке.

Как видно из рис. 1, увеличение степени ионизации различным образом сказывается на характере изменения кривых рассеяния в полиуретанах с ММ гибкого блока 1000 и 2000. В первом случае наличие 25% ионсодержащих группировок приводит к резкому увеличению интенсивности малоуглового пика, при 50%-ном — интенсивность максимума увеличивается, а при 100%-ном — несколько уменьшается. Для ПУ с $M=2000$ наблюдается некоторое увеличение интенсивности малоуглового пика при введении 50 и 100% ионсодержащих групп (рис. 1, а). В обоих случаях происходит также сдвиг малоуглового пика в сторону меньших углов рассеяния.

Рассмотрим вначале характер изменения структурной упорядоченности в исследуемых системах при увеличении ММ фрагментов ПОТМГ. Как следует из анализа кривых малоуглового рассеяния, в ПУ с $M=1000$ реализуется слабонеоднородная структурная упорядоченность с дефектной макрорешеткой. Этот вывод подтверждается наличием только слабо выраженного малоуглового пика, низким уровнем флюктуации электронной плотности $0,23 \cdot 10^3 \text{ эл}^2/\text{нм}^2$. Появление же четко выраженного малоуглового пика на кривых рассеяния образцов 1410 и 2000 свидетельствует о реализации в системе упорядоченной макрорешетки, которая образуется системой доменов, содержащих преимущественно жесткоцепные фрагменты, расположенные упорядоченным образом в гибкоцепной матрице. Как известно, такая структура является следствием микрофазового расслоения разнородных компонентов вследствие их термодинамической несовместимости, а понижение ее дефектности при увеличении объемной доли гибкого блока характерно для широкого круга ПУ-систем и связано с изменением термодинамических условий для фазового расслоения разнородных компонентов [9]. Подтверждением того, что при $M=1000$ в системе реализуется микрофазовая структура квазидвухфазного типа, является и расчет степеней сегрегации компонентов из квадрата флюктуации электронной плотности в соответствии с известной методикой [5]. Для расчета мы использовали значения $\Delta\rho_0^2$

$$\Delta\rho_0^2 = \varphi(1-\varphi)(\rho_1 - \rho)^2$$

Плотность гибкоцепных фрагментов ПОТМГ ρ_2 принимали равной табличным значениям ($1,00-0,98 \text{ г}/\text{см}^3$), а плотность жесткого блока — $1,40$ (измерена для жесткоцепного модельного полимера).

Как видно из полученных значений α , в образце с $M=1000$ степень сегрегации находится на уровне 15% (что характерно для слабогетерогенных систем), при переходе к образцу с $M=1410$ она возрастает до 60%, а в образце с $M=2000$ — до 70%. Последние величины α , как известно, характерны для частично двухфазных ПУ-систем с олигоэфирными гибкими фрагментами [10]. Таким образом, для исследуемых систем величина ММ гибких блоков свыше 1000 (объемная доля φ_2 более 0,5) является границей устойчивости однофазного состояния.

Значения d_1 , полученные из кривых интенсивности, дают величины межплоскостных расстояний, а d_2 , полученные из γ_3 — средние расстояния между соседними жесткоцепными доменами [5]. В макрорешетках обычного типа значения d_2 определяются расстояниями между жесткоцепными фрагментами вдоль цепи макромолекул, которые рассчитывают исходя из стандартных значений длин связей из наиболее вероятной конформации цепи [5]. Для исследованных систем мы оценили продольные размеры жестких блоков, которые оказались на уровне 6,7 нм, и расстояния между концами цепей ПОТМГ в предположении статистической конформации последней. Общее значение l_p , таким образом, оказалось равным 10,5; 11,3 и 12,0 нм для ряда систем с различной ММ. Если сравнить полученные расчетным путем значения l_p с экспериментально определенными d_2 из $\gamma_3(r)$ (рис. 2), то можно видеть, что для всего ряда полимеров при изменении молекулярной массы ПОТМГ тенденция изменения $d_2(\text{ММ})$ и $l_p(\text{ММ})$ идентична — с ростом ММ наблюдается увеличение значений d_2 и l_p (рис. 2, кривые 1–3).

Таким образом, можно считать, что для исследованных систем при $M=1000$ характерна макрорешетка обычного типа, в узлах которой имеются жесткоцепные домены и степени сегрегации α находятся на уровне 60%; между жесткоцепными доменами и гибкоцепной матрицей существуют переходные слои с градиентом плотности компонентов, толщина которых составляет 1,0–1,6 нм, а объемная доля равна 0,2 (табл. 2).

Перейдем к рассмотрению характера изменения микрофазовой структуры при введении ионсодержащих группировок (рис. 2, кривые 4, 5). Как видно из соответствующих зависимостей, увеличение содержания ионных центров в слабогетерогенной системе при $M=1000$ приводит к постоянному изменению характеристики микрофазовой структуры: при 50%-ном содержании ионогенных групп достигается максимальное значение степени сегрегации компонентов (~70%) и минимальные толщины переходных слоев, а при 100%-ной нейтрализации уровень совершенства микрофазовой структуры остается неизменным: значения α составляют до 70%, толщины переходных слоев увеличиваются до 1,7 нм. Совершенно иная ситуация наблюдается при введении ионных групп в ПУ-систему четко выраженного двухфазного типа ($M=1000$) — уровень микрофазового разделения остается неизменным (величина α находится на уровне 60–70%), а толщина переходных слоев — в районе 1,4–1,6 нм (табл. 2).

Для обоих рядов полимеров также характерно некоторое увеличение доли переходных слоев в системе при увеличении степени нейтрализации и периодичности макрорешетки. Уровень совершенства макрорешетки для всех исследованных систем остается практически неизменным и характерным для обычных аморфных жидкостных систем: размеры областей, в пределах которых сохраняется корреляция в размещении жесткоцепных доменов, составляют 15,0–25,0 нм и включают 2–3 соседних домена [5].

Полученные закономерности свидетельствуют о том, что для ПУ-систем, в которых уже сформирована отчетливая двухфазная структура вследствие фазового расслоения компонентов, введение ионных центров, приводящее к появлению в пределах жесткоцепных доменов дополнительных диполь-дипольных взаимодействий, слабо сказывается на характере

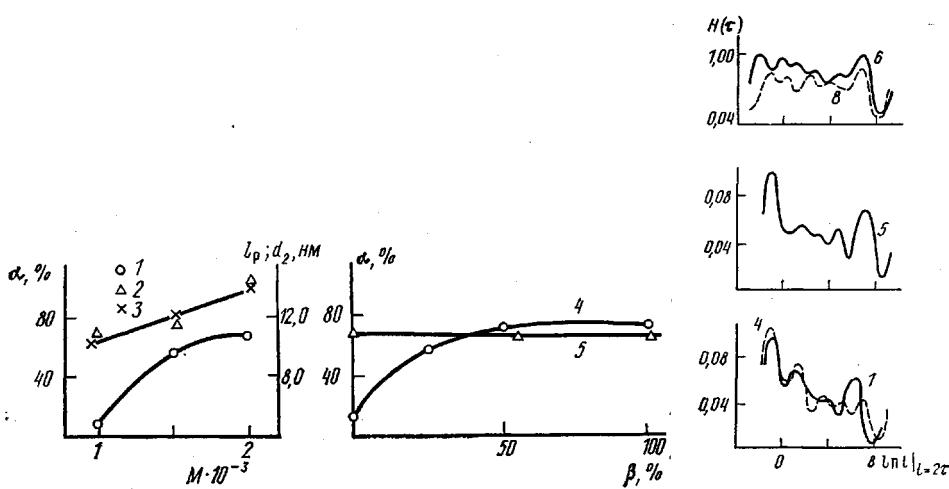


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени сегрегации α (1, 4, 5), расстояния между доменами d_2 (2) и рассчитанного значения l_p (3) от ММ гибкого блока (1-3) и от степени нейтрализации β (4, 5). $M=1000$ (4) и 2000 (5)

Рис. 3. Кривые спектральной плотности, рассчитанные из кривых по релаксации напряжения. Номера кривых соответствуют табл. 1

распределения компонентов. В то же время в слабонеоднородной системе ($M=1000$), которая находится вблизи границы стабильности двухфазных систем, появление дополнительного взаимодействия, стабилизующего упаковку жестких фрагментов, способствует более полному выделению последних в отдельные домены. Это справедливо для содержания ионных центров более 50%, когда достигается максимально возможный уровень разделения разнородных компонентов.

Ранее полученные результаты по влиянию степени нейтрализации на вязкоупругое, термическое и механическое поведение ионсодержащих ПУ [4, 8, 11] хорошо коррелируют с рассмотренным выше изменением структурных параметров систем. В табл. 1 приведены значения модуля упругости и температур релаксационных переходов для исследованных ПУ. Отчетливо видно, как в слабосегрегированных системах на основе ПОТМГ-1000 появление дополнительных диполь-дипольных взаимодействий приводит к увеличению модуля упругости, более существенному, чем для систем на основе ПОТМГ-2000. Заметное понижение температуры стеклования гибкоцепной матрицы T_1 , определенное по кривым ТМА и диэлектрической релаксации для полимеров с $M=1000$ олигоэфира, свидетельствует об усилении сегрегационных процессов в системе с увеличением степени нейтрализации и повышении гибкости олигоэфирных фрагментов. Для систем с формированной двухфазной структурой изменение релаксационных и механических характеристик с увеличением степени нейтрализации слабое (табл. 1).

На спектрах времен релаксации (рис. 3), определенных из кривых релаксации напряжения, для ПУ в неионной форме наблюдается отчетливая зависимость разрешения максимумов от ММ гибкой составляющей. С увеличением ММ число выделенных релаксаторов увеличивается. Введение ионогенных центров в жесткий блок заметно сказывается только на системах со слабосегрегированной структурой. На кривых наблюдается частично разрешаемая тонкая структура (максимумы и минимумы), обусловленная конформационными превращениями гибких блоков. Для слабонеоднородных систем при введении ионогенных групп наблюдается дополнительный релаксационный переход при $t=1 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$ с.

Этот факт может быть объяснен изменением конформационных превращений в гибких областях при введении ионогенных групп в жесткие фрагменты, которые способствуют более полному выделению последних

в отдельные домены и тем самым увеличивают гибкость олигоэфирной матрицы. Для систем с двухфазной структурой ($M=2000$) взаимодействия между блоками различной природы ослаблены, поэтому влияние дополнительных диполь-дипольных взаимодействий сказывается слабо.

Таким образом, в слабонеоднородных ионсодержащих ПУ наблюдается существенное изменение структурных характеристик гетерогенности по сравнению с системами, в которых уже сформирована двухфазная система. Изменение структуры влечет за собой изменение макрохарактеристик системы, изменения весь комплекс их вязкоупругого поведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ватулев В. Н., Лаптий С. В., Керча Ю. Ю. Инфракрасные спектры и структуры полиуретанов. Киев, 1987. С. 188.
2. Macknight W. I., Earhest T. R. // J. Polymer Sci. 1981. V. 16. P. 41.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Цукрук В. В., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Василевская Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1628.
4. Шелковникова Л. А., Керча Ю. Ю., Олейник С. П., Липатов С. Ю., Яковенко А. Г. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 34. Киев, 1987. С. 60.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Круглик И. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1986. С. 330.
6. Шилов В. В., Цукрук В. В., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1347.
7. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. С. 234.
8. Шелковникова Л. А., Керча Ю. Ю., Косенко Л. А., Олейник С. П., Навроцкая Р. П. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 27. Киев, 1985. С. 52.
9. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Шевченко В. В., Василевская Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 53.
10. Керча Ю. Ю., Лаптий С. В., Гайдук Р. Л. // Физикохимия и модификация полимеров. Киев, 1987. С. 83.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Олейник С. П., Шелковникова Л. А., Керча Ю. Ю., Богданович В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2242.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12.11.88

V. V. Tsukruk, S. P. Oleinik, L. A. Shelkovnikova, V. V. Shilov,
Yu. Yu. Kercha

STRUCTURAL ORDERING OF ION-CONTAINING POLYURETHANES HAVING VARIOUS LENGTH OF THE FLEXIBLE BLOCK

Summary

Some polyurethanes having various length of the flexible polytetramethylene glycol block ($M=1000$, 1410 and 2000) and various concentration of ionogenic groups have been studied by X-ray analysis. An increase of the length of the flexible block in initial polyurethane systems is shown to result in the essential improvement of the microphase separation of rigid and flexible blocks manifested in the increase of the degree of components segregation from 10 to 70%. MM of the flexible block affects essentially the regularities of the change of the microphase separation level after introducing of ionogenic groups: it is practically constant for the sample with MM of the flexible block being equal to 2000 and is gradually increased (the degree of segregation is increased from 10 to 70%) for the sample with MM of the flexible block being equal to 1000.