

УДК 541.64:535.5

© 1990 г. В. К. Турков, М. И. Корякина, Н. А. Липатников,
А. Е. Нестеров, А. Е. Грищенко

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭФИРОМОЧЕВИНОУРЕТАНОВ

Исследовано ДЛП пленок из полиэфиромочевиноуретанов при прохождении поляризованного света под углом к поверхности. Проведена оценка толщины оптически анизотропных поверхностных слоев. Молекулярные фрагменты в поверхностных слоях ориентируются преимущественно нормально поверхности пленок. Обнаружен эффект возрастания оптической анизотропии поверхностных слоев в процессе нагревания полимеров при 100–140°. Обнаруженные эффекты объяснены молекулярной моделью, согласно которой жесткие блоки полиэфиромочевиноуретанов образуют домены, погруженные в матрицу, состоящую из гибких цепей полифурита. Зависимость температуры перехода в высокоэластичное состояние и поверхностного ДЛП от концентрации жестких блоков в сополиуретане экстремальна, что связано со степенью ориентационного порядка жестких блоков в доменах.

Блок-сополиуретаны, состоящие из последовательно соединенных жестких и гибких блоков, представляют собой системы с микрофазовым разделением. Выбор размеров жестких и гибких блоков позволяет получать материалы с ценным комплексом свойств, обусловленных характером надмолекулярных образований и степенью гетерогенности получаемых полимерных материалов [1–12]. Установлено, что сегментированным сополиуретанам свойственна микрогетерогенная структура, обусловленная сегрегацией блоков различного химического строения. Большой интерес представляет вопрос о структуре поверхностных слоев таких полимерных систем [8]. Несмотря на большое количество исследований, в литературе отсутствуют сведения об ориентационном порядке молекулярных цепей в доменах и об особенностях структуры поверхностных слоев блок-сополиуретанов.

Цель настоящей работы – исследование структуры поверхностных слоев полиэфиромочевиноуретанов (ПЭМУ) методом ДЛП.

Для характеристики ориентационного порядка молекулярных цепей в поверхностных слоях в работе использован метод зависимости от угла падения i светового луча на поверхность пленки [13, 14]. При этом разность фаз δ между обычным и необыкновенным лучами выражается как

$$\delta = B(1 - \cos 2i),$$

где

$$B = -\pi N_0 H (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{\lambda n^3} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S$$

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность главных поляризумостей статистического сегмента; N_0 – количество статистических сегментов в единице объема; H – толщина поверхностного слоя; n – показатель преломления полимера; λ – длина волны света; S – фактор ориентационной упорядоченности молекулярных цепей относительно поверхности пленки, равный $1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$; θ – угол ориентации анизотропного элемента относительно нормали к поверхности пленки. Приведенные формулы являются общим выражением зависимости ДЛП от угла падения луча на поверхность пленки.

В случае, когда в поверхностном слое преобладающая ориентация анизотропных элементов отсутствует, $\cos^2 \theta = 1/3$, и $S=0$. Если молекулярные фрагменты имеют преобладающую ориентацию относительно поверхности пленки, то $S \neq 0$.

В работе исследован гомологический ряд сегментированных ПЭМУ с чередующимися последовательностями гибких и жестких блоков.

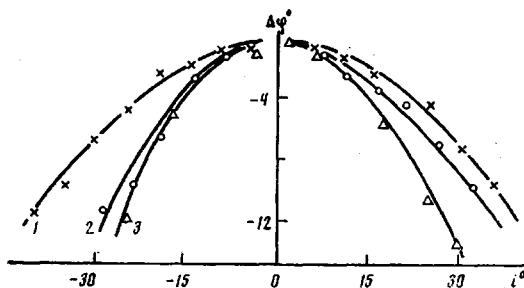


Рис. 1. Зависимость $\Delta\phi$ от i для образца 5 толщиной 60 (1), 120 (2) и 175 мкм (3)

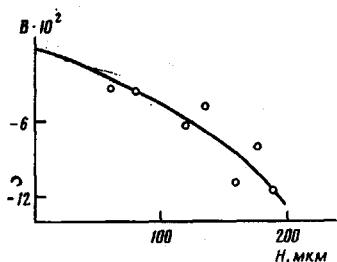
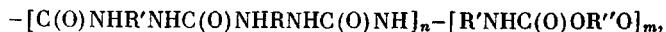


Рис. 2. Зависимость B от H для образца 5

Химическая формула исследованных ПЭМУ имеет следующий вид:



где R – остаток олигоуретандиамина (БД-З), равный $-R'NHC(O)OR''OC(O)NHR'$; R' – остаток 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), равный $-C_6H_4CH_2C_6H_4$; R'' – остаток полифурита (ПФ), равный $-[(CH_2)_4O]_{14}(CH_2)_4$; R''' – остаток тетрабутандиола, равный $-[(CH_2)_4O]_3(CH_2)_4$.

Полимеры получали взаимодействием МДИ со смесью олигоуретандиамина с ПФ в 10%-ном растворе ДМФА.

Раствор ингредиентов перемешивали в инертной атмосфере в течение 1 ч при 343 К, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 3 сут и стабилизировали добавкой этилового спирта (2%). Пленки получали методом полива на тefлоновой подложке при 343 К.

Мольное соотношение гидроксил- и аминосодержащих ингредиентов, т. е. БД-З и ПФ изменяли через 0,1 моля, что определило нумерацию образцов БД-З : ПФ (моли): 1 – 1,0/0; 2 – 0,9/0,1; 3 – 0,8/0,2; ... 10 – 0,1/0,9.

Концентрацию жестких блоков, содержащих фенильные ядра, удобно выразить через содержание соответствующих блоков $[n]$ и $[m]$, т. е. в виде относительной мольной концентрации соответствующих блоков

$$K = \frac{[n]}{[n] + [m]}$$

В работе исследованы зависимости ДЛП Δn от угла падения i светового луча на пленку.

На рис. 1 для примера представлены зависимости угла поворота компенсатора $\Delta\phi$ ($\Delta\phi \sim \Delta n$) от i для пленок различной толщины образца 5.

На рис. 2 в качестве примера представлена зависимость B от толщины исследованных пленок ПЭМУ (образец 5). Видно, что значение B увеличивается по абсолютной величине с ростом H вплоть до $H \approx 200$ мкм. Это позволяет оценить толщину поверхностного оптически анизотропного слоя исследованных полимеров. Исходя из трехслойной модели [15] полимерной пленки (два анизотропных поверхностных слоя и внутренний оптически изотропный слой) можно сделать вывод о том, что толщина анизотропного поверхностного слоя $H > 100$ мкм.

Значение Δn при прохождении луча поляризованного света под углом к полимерным пленкам, оказывается отрицательным. Из этого факта вытекает весьма важный вывод. Так как экспериментальные значения $B < 0$ (настоящая работа), а $(\alpha_1 - \alpha_2) > 0$ [4], фактор $S > 0$. Это свидетельствует о том, что средний угол между направлением молекулярных цепей ПЭМУ и нормалью к поверхности пленки $\bar{\theta} < 57^\circ$. Другими словами, фрагменты молекулярных цепей исследованных ПЭМУ ориентированы в поверхностных слоях преимущественно нормально к поверхности пленки.

Эти эффекты могут быть объяснены в рамках молекулярной модели (рис. 3), основанной на том, что жесткие блоки ПЭМУ образуют домены, погруженные в матрицу, состоящую из гибких цепей ПФ [3, 4]. Можно предположить, что в поверхностных слоях надмолекулярные структуры (домены) ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленки. А так как в самих доменах молекулярные фрагменты (жесткие блоки) ориентированы преимущественно перпендикулярно осям максимальной вытянутости доменов [3, 4], средняя ориентация молекулярных

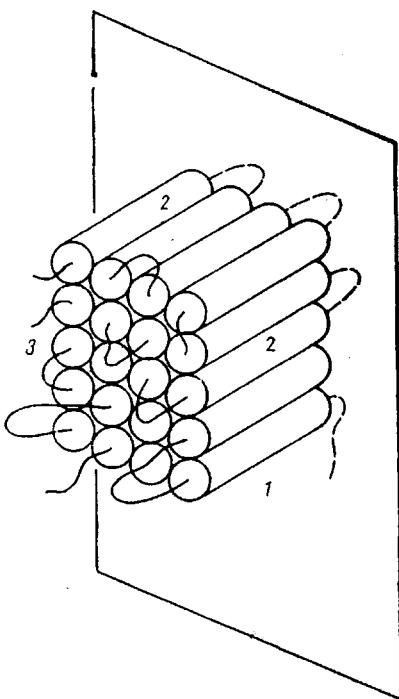


Рис. 3

Рис. 3. Модель ориентации доменов в поверхностных слоях ПЭМУ: 1 – поверхность пленки, 2 – жесткие блоки, 3 – гибкие блоки

Рис. 4. Зависимость $\Delta\phi$ от температуры. Цифры у кривых – номера образцов

Рис. 5. Зависимости B и температуры перехода ПЭМУ в высокоэластическое состояние T от концентрации жестких блоков в сополиуретанах

цепей относительно поверхности пленки оказывается преимущественно нормальной (рис. 3).

Были исследованы также температурные зависимости ДЛП при прохождении поляризованного света под углом к пленке. На рис. 4 представлены зависимости $\Delta\phi$ от T для образцов 2, 4–6 при фиксированном угле падения света $i=15^\circ$. Видно, что в области 100 – 140° спонтанно возрастают по абсолютной величине значения $\Delta\phi$ с ростом T . Следовательно, в области 100 – 140° происходит дополнительное упорядочение доменов относительно поверхности пленки, что соответствует автономной подвижности надмолекулярных структур (доменов) в области 130° [3, 4]. Под влиянием сил поверхностного натяжения анизодиаметрические домены претерпевают дополнительную спонтанную ориентацию относительно поверхности пленки. Это подтверждает выводы работы [16] о большой роли кинетических эффектов в создании градиента физических свойств в полимерном материале вблизи поверхности. Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что в поверхностных слоях при соответствующих условиях ориентируются не только молекулярные фрагменты, но и анизодиаметрические надмолекулярные структуры.

При 200 – 280° происходит «плавление» доменов и полимер переходит в изотропное высокоэластическое состояние. При этом исчезают и анизотропные свойства поверхностных слоев. Видно, что температура перехода в высокоэластическое состояние существенным образом зависит от концентрации жестких блоков в сополиуретане. Зависимость температуры перехода ПЭМУ в высокоэластическое состояние от содержания жестких блоков представлена на рис. 5. На этом же рисунке показана зависимость поверхностного двойного лучепреломления B от K . Видно, что обе названные зависимости носят экстремальный характер.

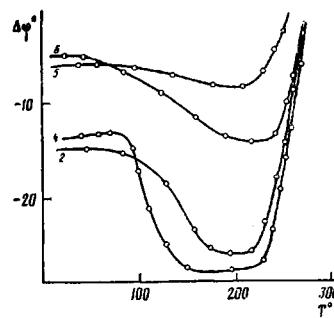


Рис. 4

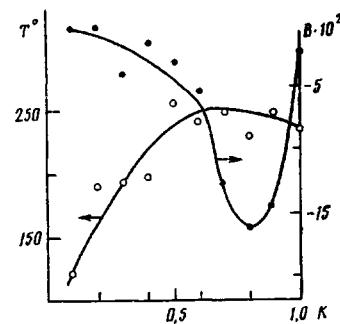


Рис. 5

Увеличение относительной концентрации K соответствует увеличению размеров жестких блоков, входящих в блок-сополимеры. При этом можно ожидать, что размер доменов и степень ориентационного порядка жестких блоков в доменах возрастают, что автоматически приводит к увеличению поверхностного ДЛП по абсолютной величине и температуры перехода сополиуретана в высокоэластическое состояние.

Однако при $K > 0,6$ размеры гибких блоков становятся настолько малыми, что относительно большие жесткие блоки сополиуретанов из-за стерических помех на стадии формирования пленок не могут образовать достаточно совершенных доменов. Это и является причиной того, что при $K > 0,6$ как температура перехода в высокоэластическое состояние, так и поверхностное ДЛП уменьшаются. Обращает на себя внимание большая чувствительность поверхностного ДЛП B , к изменению величины

$$K = \frac{[n]}{[n] + [m]}.$$

Экстремум на зависимости $B = f(K)$, очевидно, соответствует морфологии блок-сополиуретанов, характеризующейся максимальным совершенством ориентационного порядка жестких блоков в доменах. Это позволяет использовать метод ДЛП, возникающего при прохождении поляризованного света под углом к поверхности полимерных пленок для оценки степени совершенства надмолекулярных структур в полимерах, склонных к микросегрегации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 479 с.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 221 с.
3. Турков В. К., Липатников Н. А., Забоева Л. Н., Несторов А. Е., Грищенко А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 499.
4. Турков В. К., Кирьянова Н. А., Несторов А. Е., Грищенко А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 171
5. Bonart R. // Angew. Macromolek. Chemie. 1977. В. 58/59. № 2. S. 259.
6. Bonart R., Miller E. R. // Macromolec. Sci. B. 1974. V. 10. № 2. P. 345.
7. Bonart R. // Polymer. 1979. V. 20. № 11. Р. 1389.
8. Липатова Т. Э., Алексеева Т. Т., Шилов В. В., Близнюк В. Н., Тюрин С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 255.
9. Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2177.
10. Шилов В. В., Коверник Г. П., Румянцев Л. Ю., Головко Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 857.
11. Липатов Ю. С., Штомпель В. И., Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Шрубович В. А., Шевченко В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 544.
12. Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M., Machnight W. // Polymer. 1985. V. 26. № 7. Р. 978, 987.
13. Стейн Р. Новые методы исследования полимеров. М., 1966. С. 400.
14. Черкасов А. Н., Битовская М. Г., Бушин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
15. Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1384.
16. Богданова Л. М., Грищенко А. Е., Иржак В. И., Николаев В. Я., Розенберг Б. А., Туров С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1588.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
20.02.89

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

**V. K. Turkov, M. I. Koryakina, N. A. Lipatnikov, A. Ye. Nesterov,
A. Ye. Grishchenko**

**OPTICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF SURFACE LAYERS
OF POLYESTERUREAURETHANES**

S u m m a r y

Birefringence of polyesterureaurethanes films when passing of the polarized light under the angle to the surface has been studied. The thickness of the optically anisotropic surface layers has been evaluated. Molecular fragments in surface layers are oriented presumably normally to the films surface. An increase of the optical anisotropy of surface layers in the process of heating of polymers from 100 to 140° is observed. These effects are explained in the framework of the molecular model assuming the formation of domains of rigid blocks of polyesterureaurethanes immersed into a matrix consisting of flexible polyfurite chains. The dependence of temperature of the transition into the rubber-like state ad of surface birefringence on the concentration of rigid blocks in copolyurethane has the extremal character related with the degree of the orientational order of rigid blocks in domains.