

УДК 541.64:535.5:539.3

© 1992 г. А. Е. Грищенко, В. К. Турков, М. П. Летуновский,  
А. В. Трезвова

МЕХАНООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА  
СЕГМЕНТИРОВАННЫХ УРЕТАН-МОЧЕВИННЫХ  
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Методом двойного лучепреломления в пленках исследованы механооптические свойства сегментированных уретан-мочевинных блок-сополимеров на основе тетрагидрофурана, окиси пропилена, этилендиамина и жесткого блока — 4,4'-дефинилметандиизоцианата. Обнаружено гигантское ДЛП, являющееся следствием микрофазового разделения компонентов и образования жесткими блоками 4,4'-дифенилметандиизоцианата доменов, в которых его молекулярные цепи ориентированы преимущественно перпендикулярно относительно наибольшей оси. Приведена оценка числа молекулярных цепей 4,4'-дефинилметандиизоцианата в доменах. Показано, что средняя ММ домена более 7000, а их линейные размеры 3—4 нм. Обнаружены две области релаксационных переходов. Показано, что при  $T \sim 170^\circ$  происходит распад переколяционного кластера и образование относительно автономных доменов, состоящих из жестких блоков 4,4'-дифенилметандиизоцианата. При  $T > 250^\circ$  происходит «плавление» доменов, осуществляющееся для всех образцов в узком температурном интервале.

Синтез полиблочных сополимеров позволяет получать вещества с очень широким спектром свойств, обусловленных не только химическим строением компонентов, но и способностью к микрофазовому разделению [1]. Особенно контрастно эти свойства проявляются в блок-полимерах, содержащих термодинамические гибкие и жесткие блоки [2—9]. В последнее время повышенный интерес вызывают блок-сополимеры, сочетающие гибкие полиэфирные и жесткие уретан-мочевинные блоки [4—11].

Большинство из обнаруженных специфических свойств таких блок-сополимеров обусловлены их двухфазной морфологией, один из компонентов образует домены, распределенные в матрице другого [1, 6, 7]. Если концентрация доменов, образованных жесткими блоками сополимера, мала, то механические свойства определяются свойствами матрицы. С ростом концентрации жестких блоков домены соединяются в кластеры, вплоть до образования переколяционного кластера [4—8, 12].

Настоящая работа посвящена изучению структуры сегментированных уретан-мочевинных блок-сополимеров методом ДЛП, возникающего в полимерных пленках при приложении к ним механического напряжения.

Исследуемые блок-сополимеры получали на основе следующих компонентов: полиоксипропиленетраметиленгликоля, содержащего 20% звеньев окиси пропилена и 80% тетрагидрофурана (ПЭ); этилендиамина (ЭДА) и жесткого блока — 4,4'-дефинилметандиизоцианата (МДИ). (ММ первого

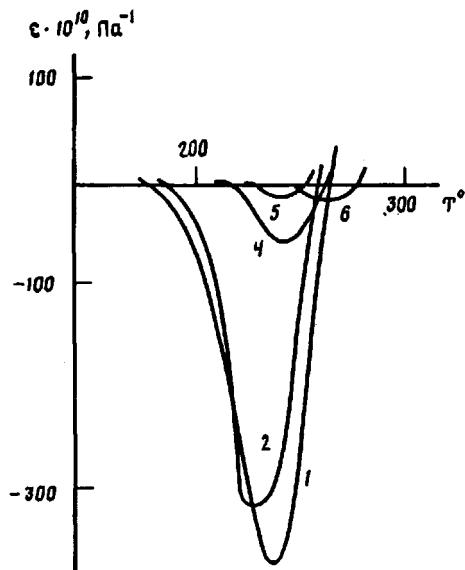


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

**Молярное соотношение компонентов и массовая концентрация жестких блоков в блок-сополимере**

Образец, №	Молярное соотношение ПЭ : ЭДА : МДИ	$\varphi_x$ , мас. %
1	1 : 1 : 2	0,216
2, 2'	1 : 1,5 : 2,5	0,269
3	1 : 2 : 3	0,308
4, 4', 4''	1 : 3 : 4	0,376
5	Гемотан	0,43
6	1 : 6 : 7	0,516
7	1 : 9 : 10	0,608

компонента 1800.) В таблице представлены обозначения образцов, молярное соотношение компонентов и массовая концентрация жестких блоков в сополимере  $\varphi_x$ .

Пленки для исследования готовили методом испарения растворителя из концентрированных растворов блок-сополимеров в ДМФА на стекле.

В работе изучали температурные и временные зависимости ДЛП  $\Delta n$ , возникающего в полимерных пленках при приложении к ним механического напряжения  $\sigma = F/S$  ( $F$  — приложенная сила,  $S$  — поперечное сечение образцов). ДЛП фиксировали с использованием фотоэлектрического детектора.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента фотоупругости  $\epsilon = \Delta n/\sigma$ . Видно, что при  $T < 170^\circ$  мехаооптические свойства исследованных полизифирмочевинуретанов (ПЭМУ) характеризуются небольшими положительными значениями коэффициента фотоупругости  $\epsilon < 1 \cdot 10^{-10}$  Па<sup>-1</sup>. Этот эффект в основном обусловлен ориентацией приложении напряжения к полизифирным цепям, подвижность которых затруднена жестким каркасом доменов, состоящих из жестких блоков диизоцианата. При температуре выше 170° все исследованные образцы обнаруживают отрицательное двойное лучепреломление. При этом, например, для образца

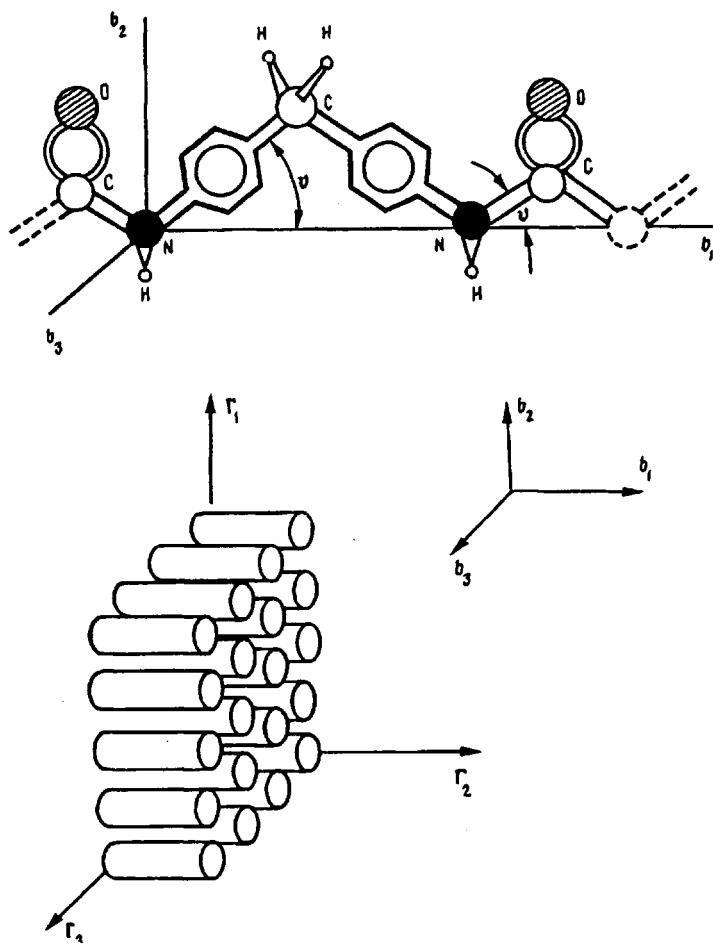


Рис. 2. К расчету оптической анизотропии молекулы МДИ и разности главных поляризуемых доменов, образованного жесткими блоками МДИ. Пояснения в тексте

значение коэффициента фотоупругости оказывается равным  $\epsilon = -380 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ . Это значение на порядок превышает аналогичную величину, характеризующую механооптические свойства весьма оптически анизотропного полистирола. Как сама величина обнаруженного гигантского ДЛП, так и ее знак для исследованных полимеров возможно объяснить лишь из предположения о микрофазовом разделении компонентов исследованных блок-сополимеров и образования жесткими блоками МДИ доменов с характерным ориентационным порядком молекулярных цепей. Вклад в эффект ДЛП доменов может быть отрицательным лишь в случае, если молекулярные фрагменты МДИ ориентированы преимущественно перпендикулярно оси наибольшей вытянутости доменов. Тогда при приложении механического напряжения домены будут ориентироваться вдоль оси растяжения, а следовательно, молекулярные цепи МДИ будут стремиться к перпендикулярной ориентации относительно этой оси.

Можно предположить, что максимальное по модулю значение  $\epsilon$  будет определяться разностью главных поляризуемых домена  $\Delta\Gamma = \Gamma_1 - \frac{1}{2}(\Gamma_2 + \Gamma_3)$  (рис. 2). При этом значение  $\Delta\Gamma$  связано с коэффициентом  $\epsilon$  соотношением Куна — Трелоара

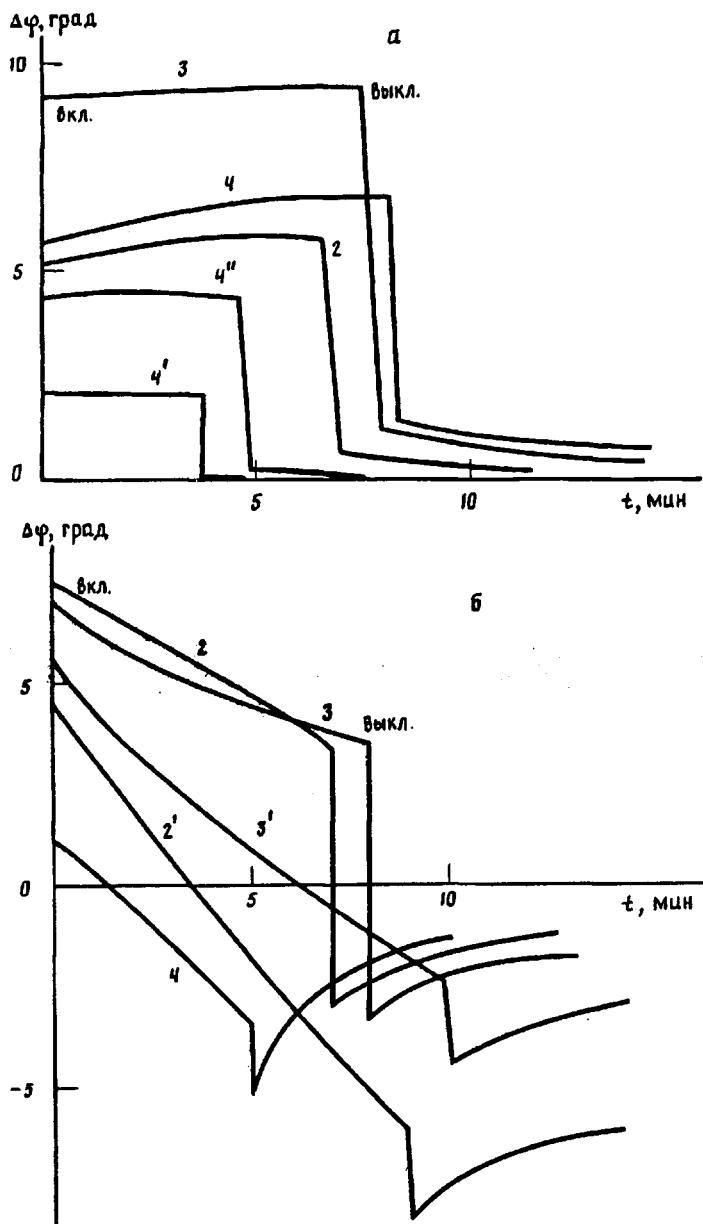


Рис. 3. Зависимость  $\Delta\varphi = f(t)$ . а — температура 81 (2), 87 (3), 86 (4) и 280° (4', 4''); значения  $F = 0,05$  (2), 0,10 (3, 4, 4') и 0,02 Н (4''); б: температура 175 (2), 180 (2'), 173 (3), 182 (3') и 202° (4); значения  $F = 0,10$  Н

$$\epsilon = \frac{2\pi}{27kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \Delta\Gamma, \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления полимера,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Формула (1) позволяет определить  $\Delta\Gamma$  домена. Для образца 1  $\Delta\Gamma = -970 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ . Это в свою очередь дает возможность оценить количество молекулярных цепей МДИ, входящих в домен.

На рис. 2 представлена молекулярная модель домена. Цилиндрами

изображены молекулы МДИ, характеризующиеся главными значениями поляризуемости  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  и оптической анизотропией  $\Delta b = b_1 - \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$ . Тогда с учетом того, что угол между осями  $\Gamma_1$  и  $b_1$  равен  $\vartheta = \pi/2$ , можно получить

$$\Delta\Gamma = N \Delta b \frac{1}{2} (3\cos^2\vartheta - 1) = -\frac{1}{2} N \Delta b, \quad (2)$$

где  $N$  — число молекул МДИ в домене.

Величину  $\Delta b$  можно оценить исходя из валентно-оптической схемы. В соответствии с рис. 2

$$\Delta b = 4\Delta a^{C-N} F(\vartheta_1) + 2\Delta a^{Ph} F(\vartheta_2) + 3\Delta a^{C-C} F(\vartheta_3) + 2\Delta a^{C=O} F(\vartheta_4) \quad (3)$$

Пренебрегая вкладом в  $\Delta b$  оптических анизотропий связей С—Н и Н—Н, полагая для простоты, что  $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = 34^\circ$ ,  $\vartheta_4 = 90^\circ$ , а также пользуясь табличными значениями [13, 14] оптических анизотропий:  $\Delta a^{Ph} = 30 \cdot 10^{-31}$ ,  $\Delta a^{C-C} = 18,0 \cdot 10^{-31}$ ,  $\Delta a^{C=O} = 12,4 \cdot 10^{-31}$ ,  $\Delta a^{C-N} = 11,4 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ , по формуле (3) можно определить  $\Delta b \approx 67 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ .

Тогда из формулы (2) получим

$$N = -2 \frac{\Delta\Gamma}{\Delta b} \approx 29$$

Отсюда следует, что относительная молекулярная масса домена более 7000, а его линейные размеры 3—4 нм.

Высказанная точка зрения фактически соответствует тому, что при  $T > 170^\circ$  происходит распад переколяционного кластера, образование относительно автономных доменов, состоящих из жестких блоков МДИ блок-сополимера.

Временные зависимости ДЛП подтверждают это (рис. 3). Как видно из рис. 3, при  $T < 170^\circ$  при приложении к образцу растягивающей силы возникает небольшое двойное лучепреломление  $\Delta\varphi$  ( $\Delta\varphi$  пропорционально ДЛП  $\Delta l$ ), при включении нагрузки эффект практически мгновенно исчезает. В переходной области  $T \sim 170^\circ$  временные зависимости  $\Delta\varphi$  носят для всех образцов идентичный характер. При включении нагрузки практически мгновенно возникает положительное ДЛП, затем со временем на него накладывается релаксирующий отрицательный эффект. При этом (как видно из рис. 3, б кривые 2', 3' и 4') наблюдается даже инверсия знака ДЛП. После выключения нагрузки эффекты исчезают в том же порядке. Очевидно, что положительный эффект связан с ориентацией полиэфирных молекулярных цепей, имеющих положительную анизотропию, а отрицательный эффект связан с ориентацией доменов, характеризующихся отрицательной оптической анизотропией и относительно большим временем релаксации.

При дальнейшем нагревании происходит «плавление» доменов, ориентация вдоль оси растяжения не только полиэфирных цепей, но и молекулярных фрагментов МДИ. Это приводит к росту положительного ДЛП. В результате при  $T > 250^\circ$  происходит вторая инверсия знака ДЛП. В этой температурной области временные зависимости (рис. 3, а, зависимости 4' и 4'') иллюстрируют пропорциональность величины ДЛП приложенной нагрузке  $F$ , что характерно для молекулярного высокоэластического эффекта photoупругости [15].

Обращает на себя внимание, что первый релаксационный переход (приобретение доменами автономии) осуществляется при следующем условии: чем больше температура, тем выше концентрация жестких блоков  $\varphi_*$  в

блок-сополимере, в то время как плавление доменов и переход в высокоэластическое состояние наблюдается для всех образцов в узком температурном интервале ( $\Delta T \approx 20^\circ$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 479 с.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов/Под ред. Бюиста Дж. М., 1982.
3. Hull G. K./J. Cellular Plast. 1977. № 3. Р. 198.
4. Летуновский М. П., Китухина Г. С., Жарков В. В., Крючков Ф. А./Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 281.
5. Летуновский М. П., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Оранская Е. А., Крючков Ф. А./Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 289.
6. Турков В. К., Липатников Н. А., Забоева Л. Н., Нестеров А. Е., Грищенко А. Е./Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 499.
7. Турков В. К., Кирьянова Н. А., Нестеров А. Е., Грищенко А. Е./Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 171.
8. Турков В. К., Корякина М. И., Липатников Н. А., Нестеров А. Е., Грищенко А. Е. //Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1032.
9. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 221 с.
10. Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M./Polymer. 1985. V. 26. P. 978.
11. Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M./Polymer. 1985. V. 26. P. 987.
12. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
13. Denbigh K. G./Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. Р. 494.
14. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977. 320 с.
15. Грищенко А. Е. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Сыктывкар: Сыктывкар. гос. ун-т, 1986. 292 с.

Санкт-Петербургский  
университет

Поступила в редакцию  
20.11.91

Научно-производственное объединение  
«Полимерсинтез», Владимир

A. Ye. Grishchenko, V. K. Turkov, M. P. Letunovskii,  
A. V. Trezova

#### MECHANOOPTICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF SEGMENTED URETHANE-UREA BLOCK COPOLYMERS

#### S u m m a r y

Mechanooptical properties of segmented urethane-urea block copolymers on the base of THF, propylene oxide, ethylene diamine and rigid 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) block have been studied in films by birefringence method. Very high birefringence being a result of microphase separation of components and formation by MDI rigid blocks of domains with presumable MDI chains orientation being perpendicular to the longest axis was observed. The number of these chains in domains was evaluated. The average MM of a domain is above 7000, their linear dimensions are equal to 3-4 nm. Two regions of relaxations transitions were observed. For  $T \sim 170^\circ$  the decay of the percolational cluster and formation of relatively independent domains consisting of rigid MDI blocks were shown. At  $T > 250^\circ$  the «melting» of domains proceeding in the narrow temperature range for all samples was observed.