

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. В. А. Виленский, Ю. Н. Липатников, В. И. Штомпель,
Н. А. Липатников, Ю. Ю. Керча

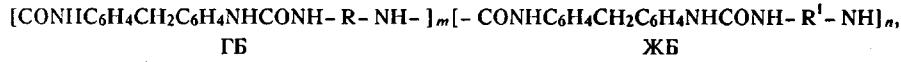
ФАЗОВАЯ НЕСОВМЕСТИМОСТЬ ОЛИГОУРЕТАНДИАМИНОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНАХ

Проведено исследование блок-сополиуретанмочевин, полученных через стадию олигоуретандиаминов. Отличительной особенностью строения этих материалов является то, что образующие его блоки имеют одинаковую степень полимеризации (40), и каждый блок в свою очередь состоит из гибких и жестких фрагментов. Методом рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах рассеяния показана возможность включения в процесс структурообразования на кристаллитном и надмолекулярном уровнях несовместимости фрагментов макроцепи и ее блоков. Изменением молярного соотношения гибкого и жесткого блоков можно направленно задавать гетерогенный состав структуры блок-сополиуретанмочевины.

Известно, что фазовый состав сополимера зависит от соотношения аморфной и кристаллизующейся последовательностей [1, 2]. Исследования влияния степени полимеризации аморфной x_a и кристаллизующейся x_k последовательностей на фазовый состав сополимера показали [3], что при $x_a = x_k = 2-20$ кристаллизующаяся компонента способна к сегрегации в отдельную фазу только при том, что ее молярная доля в сополимере $\geq 60\%$, так как при эквимолярном соотношении последовательностей сополимер остается аморфным. При степени полимеризации $x_a = x_k = 40-50$ двухфазность структуры сополимера сохраняется и в том случае, когда молярная доля кристаллизующейся последовательности составляет 0,1. Такой результат нельзя считать неожиданным, так как, согласно Скотту [4], смеси полимеров, у которых $x \rightarrow \infty$ несовместимы и, следовательно, это правило может быть распространено и на сополимеры, блочность (степень полимеризации) компонентов которых достигает 40.

Цель настоящей работы — изучение структуры блок-сополиуретанмочевин (БСУМ) на основе олигоуретандиаминов [5] с различной способностью к кристаллизации. К особенностям строения данного ряда исследованных полимеров можно отнести следующее: блоки, образующие БСУМ, несовместимы и имеют одинаковую степень полимеризации $x = 40$; каждый блок по строению состоит из гибких и жестких фрагментов, которые в свою очередь между собой несовместимы, и БСУМ состоит из гибкого (ГБ) и жесткого (ЖБ) блоков, молярная доля каждого из которых в сополиуретане изменяется через 0,1, но так, что $m_{\text{ГБ}} + m_{\text{ЖБ}} = 1$.

Объектами исследования служили БСУМ, строение которых можно представить формулой



где R = —C₆H₄CH₂C₆H₄NHCOO—((CH₂)₄O—)₁₃CONH— остаток олигоамина с $M_n = 5320$, полученный из синтеза макродиизоцианата на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата

Таблица 1

Обозначение и мольное соотношение составляющих БСУМ

БСУМ	ЖБ : ГБ, моли	$\varphi_1 : \varphi_2$, моли	w ДФМДИ, моли	(1 - w)ДФМДИ, моли
1	0,0 : 1,0	1,0 : 0,0	1,0	0,0
2	0,1 : 0,9	0,9 : 0,1	0,9	0,1
3	0,2 : 0,8	0,8 : 0,2	0,8	0,2
4	0,3 : 0,7	0,7 : 0,3	0,7	0,3
5	0,4 : 0,6	0,6 : 0,4	0,6	0,4
6	0,5 : 0,5	0,5 : 0,5	0,5	0,5
7	0,6 : 0,4	0,4 : 0,6	0,4	0,6
8	0,7 : 0,3	0,3 : 0,7	0,3	0,7
9	0,8 : 0,2	0,2 : 0,8	0,2	0,8
10	0,9 : 0,1	0,1 : 0,9	0,1	0,9
11	1,0 : 0,0	0,0 : 1,0	0,0	1,0

(ДФМДИ) и олиготетраметиленгликоля со среднечисленной ММ равной 1030 (ОТМГ-1030) при их соотношении 5 : 4; $K^1 = C_6H_4CH_2C_6H_4NHCOO - ((CH_2)_4O -)_3CONHC_6H_4CH_2C_6H_4$ — остаток второго олигоамина, полученного из трибутандиола (ТБД) и ДФМДИ со среднечисленной ММ $M_n = 680$.

Синтез БСУМ проводили в три стадии. На первой стадии получали олигууретандиамин ЖБ. Степень полимеризации блоков $n = m = 40$ рассчитывали по методу [6]. Синтез осуществляли в условиях перемешивания 10% раствора соответствующего олигоамина в ДФМА и ДФМДИ при 70° в течение 2 ч. Расчет соотношения блоков в БСУМ проводили по формуле

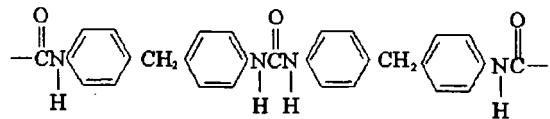
$$[f_1 \text{ ГБ} + w \text{ ДФМДИ}]_n \cdot [f_2 \text{ ЖБ} + (1 - w) \text{ДФМДИ}]_m,$$

где f_1 и f_2 — молярные доли каждого из олигодиаминов, w и $(1 - w)$ — молярные доли дизоцианата, рассчитанные из стехиометрии интермономеров ГБ и ЖБ для БСУМ определенного состава (табл. 1).

Исследовали пленки БСУМ, высушенные в вакууме при 80° до постоянной массы и выдержаные при 22—25° в течение полутора для достижения состояния структуры образцов, близкой к равновесному. Образцы исследовали методами рентгенографии под большими (на установке ДРОН-4) и малыми (на установке КРМ-1) углами рассеяния.

На рис. 1 приведено семейство кривых, характеризующее дифракцию рентгеновских лучей на образцах, состав которых должен определять различия в тонкой структуре БСУМ. Действительно, наличие на всех кривых интерференционных максимумов в области углов $2\theta = 18 - 27^\circ$ характеризует эти полимеры как частично кристаллические. Различие в выраженности интерференционных максимумов на кривых позволяет утверждать, что исходные образцы БСУМ-1 и БСУМ-11 различаются по степени кристалличности X_{kp} . Расчет изменения X_{kp} в зависимости от строения БСУМ и соотношения ГБ : ЖБ, проведенный по методу [7], подтверждает этот вывод (рис. 2).

Из дифрактограмм рис. 1 видно, что основные интерференционные максимумы лежат в области одних и тех же углов рассеяния, а именно $2\theta_1 = 19^\circ 20'$ и $2\theta_2 = 20^\circ 30' - 21^\circ$, что позволяет утверждать следующее: кристаллическая структура данных полимеров идентична. Этого следовало ожидать, так как подстановка в общую формулу БСУМ радикалов R и R' позволяет увидеть, что арилсодержащие фрагменты



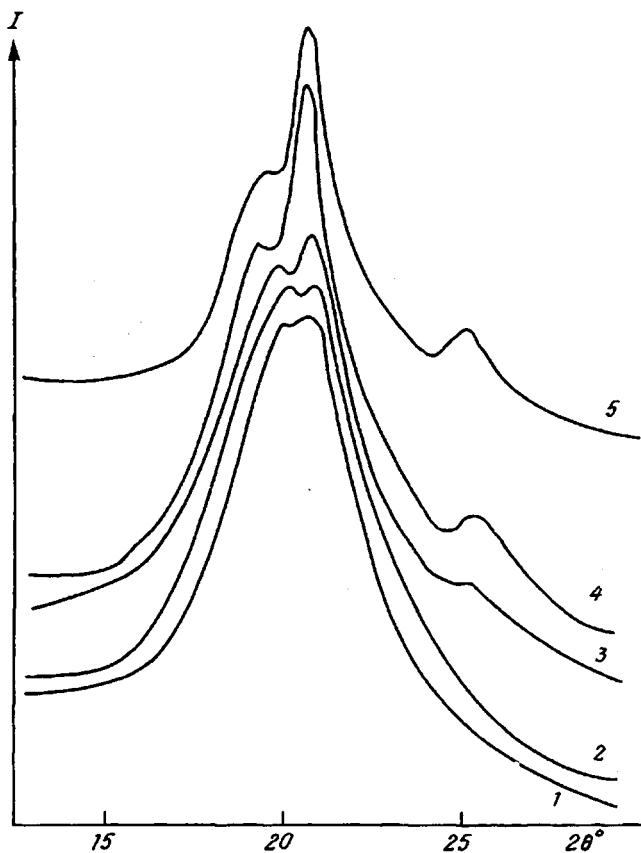


Рис. 1. Дифрактограммы рентгеновских лучей в области больших углов на БСУМ-1 (1), БСУМ-2 (2), БСУМ-4 (3), БСУМ-10 (4) и БСУМ-11 (5)

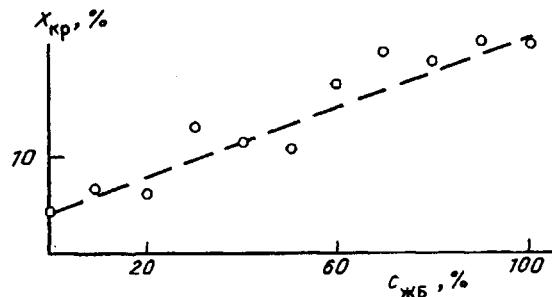
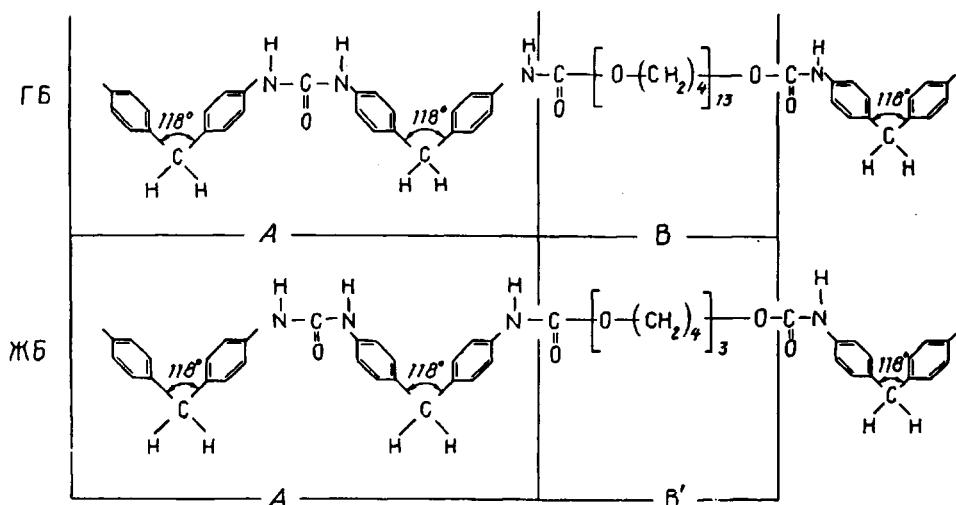


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности от состава БСУМ

играют роль жестких каркасов блоков ГБ и ЖБ и разделены в блок-сополиуретаночевине гибкими развязками: в ГБ — это ОТМГ-1030 и в ЖБ — это ТБД.

Из работ [8, 9] известно, что ПУ на основе ДФМДИ и диолов (1,4-бутандиола, пропандиола и этиленгликоля) являются кристаллизующимися полимерами, причем конформацию цепи элементарной ячейки кристалла определяет конформация ДФМДИ. Минимуму энергии конформационного перехода соответствует состояние, когда сегмент С—CH₂—С (дифенилметан) имеет угол 118°, а минимуму фенил-уретановых взаимодействий соответствует состояние, когда плоскости фенильных ядер образуют угол 90°.

Исходя из этих соображений, конформацию цепи БСУМ можно представить моделью, приведенной ниже.



Рассмотрение модели конформации цепи блоков и соответствующих им реальных полимеров БСУМ-1 и БСУМ-11 позволяет сделать вывод, что гибкие развязки В и В' существенно влияют на способность жестких фрагментов к кристаллизации и, естественно, на долю кристаллической фазы в БСУМ.

Среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи гибких развязок \bar{h}_θ^2 и параметр равновесной жесткости σ цепей ОТМГ-1030 и ТБД рассчитывали по формулам работы [10]

$$\bar{h}_\theta^2 = \left(\frac{M^3 (K_\theta)^2}{\Phi^2} \right)^{1/3}, \quad \sigma = \left(\frac{(\bar{h}_\theta^2)}{2nl^2} \right)^{1/2},$$

где M — молекулярная масса гибкой развязки, K_θ — параметр уравнения Марка — Хаувинка, характеризующий зависимость характеристической вязкости от ММ, n — число связей и l — усредненная длина связи между атомами гибкой развязки. Расчеты показали, что \bar{h}_θ^2 для ОТМГ-1030 и ТБД соответственно равны $73,2 \cdot 10^{-5}$ и $17,6 \cdot 10^{-5}$, т. е. жесткие фрагменты в блоке ГБ больше раздвинуты, чем в блоке ЖБ; к этому следует добавить и большую жесткость цепей ТБД ($\sigma_{\text{отмг}} = 1,55$ и $\sigma_{\text{тbd}} = 1,59$). Отсюда следует, что основное влияние на усиление способности блока ЖБ к кристаллизации оказывают меньшие размеры гибкой развязки В' и большая жесткость его цепи.

Таблица 2

Угловое положение интерференционных максимумов и индексы Миллера основных кристаллических плоскостей образцов БСУМ

$2\theta^\circ$	d	d^*		hkl
	эксперимент	эксперимент	расчет	
19°20'	4,59	4,60	4,61	014
21°00'	4,23	4,25	4,21	101
26°30'	3,36	3,30	3,31	104

* Наблюдаемые и расчетные значения межплоскостных расстояний представлены для родственных ПУ, описанных в работе [9].

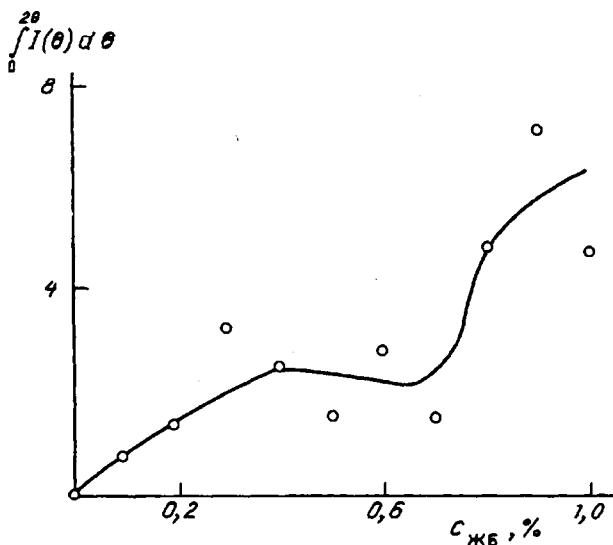


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности рефлекса $2\theta = 26^{\circ}20'$ от композитного состава БСУМ

Рассмотрим, как отразилось изменение соотношения между блоками ГБ и ЖБ на кристаллической структуре и степени кристалличности БСУМ. Из рис. 1 видно, что последовательное увеличение в блок-сополиуретан-мочевине блока ЖБ сопровождается перераспределением интенсивности из рефлекса $2\theta = 19^{\circ}20'$ в рефлекс $2\theta = 20^{\circ}30'$, а также появлением нового рефлекса в области углов рассеяния $2\theta = 26^{\circ}$.

В табл. 2 приведено угловое положение основных рефлексов и соответствующие им межплоскостные расстояния d кристаллитов БСУМ и эти же данные для ПУ из работы [8]. Сравнение рефлексов БСУМ и ПУ при углах рассеяния $2\theta = 21^{\circ}$ и $26^{\circ}30'$ показывает, что они принадлежат одному семейству отражающих плоскостей. Это следует из того, что индексы Миллера данных плоскостей кратны и следовательно, симбатное возрастание интенсивности рефлексов $d_{101} = 2,23 \text{ \AA}$ и $d_{104} = 3,36 \text{ \AA}$ связано с вращением элементарной ячейки вокруг плоскости $0\bar{1}\bar{4}$, соответствующей межплоскостному расстоянию $d = 4,59 \text{ \AA}$. Такой вывод напрашивается из неизменности углового положения ($2\theta = 19^{\circ}20'$) данной плоскости по мере ожесточения макроцепи БСУМ, которое сопровождает уменьшение доли ГБ блока в составе БСУМ.

На рис. 3, где приведено изменение интегральной интенсивности рефлекса от плоскости d_{104} с изменением состава блоков в БСУМ, видно, что повышение жесткости цепи БСУМ характеризуется скачкообразными поворотами плоскости (104). При этом БСУМ с эквимолярным и близким к нему соотношением ГБ : ЖБ соответствует не только замедление процессов пространственного вращения кристаллических плоскостей, но и частичная потеря кристаллической фазы, как это следует из рис. 2.

Воспользовавшись выражением для параметров растворимости из работы [11]

$$\delta_i = \frac{\rho \Sigma F_i}{M_{n_3}}$$

(ρ — плотность вещества, ΣF_i — константа молярного притяжения (Смолла) и M_{n_3} — ММ повторяющегося звена вещества), находим, что $\delta_A = 11,24$ (жесткого фрагмента), $\delta_{\text{отмг}} = \delta_{\text{ТБД}} = 8,1$. Расчет параметров взаимодействия

I , отн. ед

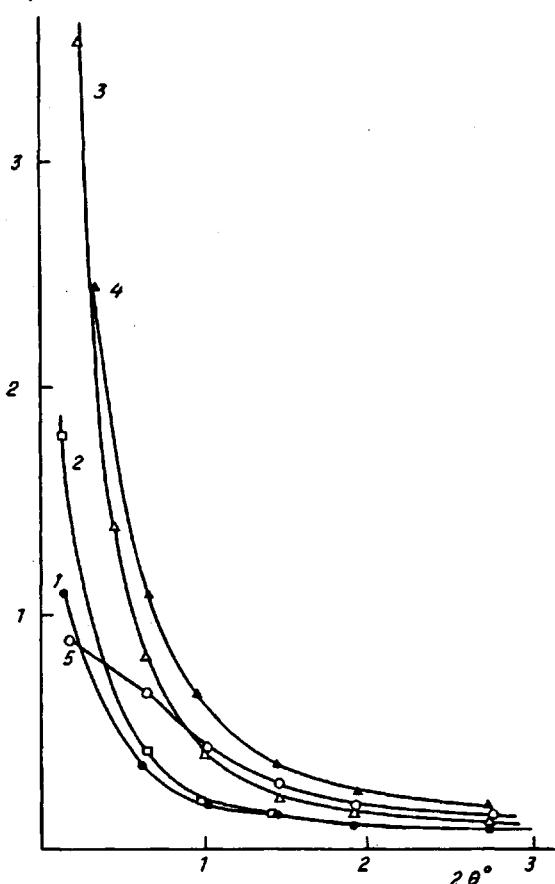


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей БСУМ-1 (1), БСУМ-2 (2), БСУМ-6 (3), БСУМ-10 (4) и БСУМ-11 (5)

χ между А и ОТМГ-1030, А и ТБД и соответствующих им величин критического значения параметров взаимодействия χ_{kp} можно провести по выражениям

$$\chi_{rk} = \frac{V_r}{RT} (\delta_r - \delta_x)^2$$

$$(\chi_{rk})_{kp} = \frac{(1/x_r^{1/2} + 1/x_x^{1/2})^2}{2},$$

где V_r — молярный объем гибкой развязки, как элемента взаимодействия, имеющего наименьшую величину повторяющегося звена, T — термодинамическая температура, в данном случае 298 К, x_r и x_x — степени полимеризации гибких развязок В и В' и жестких развязок А в блоках ГБ и ЖБ. Расчеты показывают, что параметр взаимодействия между развязкой и жестким фрагментом $\chi_{rk} = 1,304$, тогда как $(\chi_{rk})_{kp}$ между жестким фрагментом А и ОТМГ-1030 равно $(\chi_{rk})_{kpI} = 0,258$, а между фрагментом А и ТБД соответственно равно $(\chi_{rk})_{kpII} = 0,528$. Отсюда следует

$$(\chi_{rk}) > (\chi_{rk})_{kpI}$$

и

$$(\chi_{rk}) > (\chi_{rk})_{kpII},$$

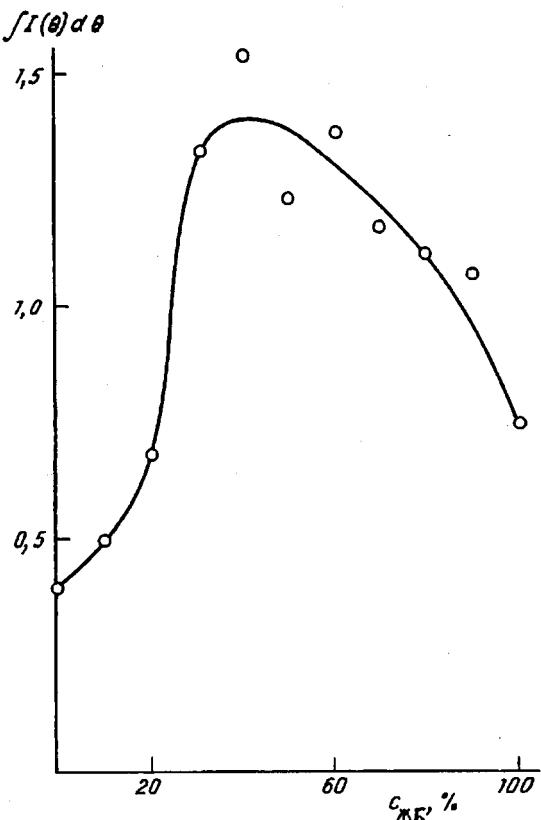


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от композитного состава БСУМ

что, согласно Краузе [11], свидетельствует о том, что фрагменты А и ОТМГ-1030, соответственно А и ТБД внутри блоков ГБ и ЖБ несовместимы. Однако поскольку

$$(\chi_{\text{гж}})_{\text{kpl}} < (\chi_{\text{гж}})_{\text{kplI}},$$

степень несовместимости фрагментов блока ГБ больше, чем таковых в блоке ЖБ. Рассмотрим, как это отразилось на надмолекулярной структуре полимеров, исходя из результатов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

На рис. 4 приведены малоугловые дифрактограммы БСУМ-1 и БСУМ-11, т. е. исходных БСУМ (их начальные композиции: БСУМ-2 и БСУМ-10), а также кривая БСУМ-6, состоящего из эквимолярного соотношения блоков ГБ и ЖБ. Сравнение кривых 1 и 5 показывает, что плотность рассеивающих элементов структуры БСУМ-11 выше, чем в БСУМ-1, а их дисперсия шире. Это вполне согласуется с данными рис. 2, согласно которому степень кристалличности БСУМ-11 более чем в 4 раза превышает $X_{\text{кп}}$ полимера БСУМ-1. Сравнение профиля спада интенсивности кривых рассеяния рентгеновских лучей полимерами БСУМ-1, БСУМ-2 и БСУМ-11, БСУМ-10 показывает, что надмолекулярная структура исходных образцов блок-сополимеров претерпевает изменения уже при малых (0,1 моля) добавках блоков иного строения. О совместимости блоков ГБ и ЖБ можно судить по изменению интегральной интенсивности максимума рассеяния рентгеновских лучей блок-сополимером (рис. 5). Видно, что добавление к аморфному ГБ-блоку кристаллизующегося ЖБ-блока приводит к усилению про-

цессов фазового разделения в ГБ, причем процесс нарастает. Об этом свидетельствует квадратичная зависимость изменения величины интегральной интенсивности рассеяния с увеличением молярной доли ЖБ в составе БСУМ.

Таким образом, проведенные исследования влияния микрофазового разделения на формирование структуры БСУМ, синтезированных на основе олигоуретандиаминов различного строения, позволили включить в процесс формирования их структуры не только различную способность блоков к кристаллизации, но и их несовместимость, причем несовместимость характерна как для фрагментов, образующих ГБ- и ЖБ-блоки, так и для самих блоков, образующих БСУМ. Изменением строения фрагментов В и В', а также молярным соотношением блоков ГБ и ЖБ можно направленно изменять гетерогенный и фазовый состав БСУМ на кристаллитном и надмолекулярном уровнях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Грищенко Т. М., Липатников Н. А., Мужев В. В.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1980. № 5. С. 44.
2. Виленский В. А., Липатников Н. А., Гулько Л. П., Грищенко Т. М., Мужев В. В.//Композиционные полимерные материалы. 1982. № 16. С. 15.
3. Грищенко Т. М., Гулько Л. П., Виленский В. А., Липатников Н. А.//Композиционные полимерные материалы. 1980. № 5. С. 6.
4. А. с. 1 565 851 СССР//Б. И. 1990. № 19.
5. Scott R. L.//J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 268.
6. Gritsenko T. M.//J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 3. P. 357.
7. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., 1960. Т. 2. 631 с.
8. Blackwell J., Gardner K. M.//Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 13.
9. Minke R., Blackwell J.//J. Macromol. Sci. B. 1979. V. 13. № 3. P. 407.
10. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
11. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. Т. 1. 552 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук Украины,
Киев

Поступила в редакцию
09.03.92

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

PHASE INCOMPATIBILITY OF OLIGOURETHANE DIAMINES AND STRUCTURE FORMATION IN BLOCK COPOLYURETHANOUREAS

Summary

Block copolyurethanoureas obtained from oligourethane diamines has been studied. These materials consist of blocks of the same degree of polymerization (40) containing flexible and rigid fragments. The wide- and small-angle X-ray analysis shows the possibility of participation of macrochain fragments and blocks in structurization on crystallite and supermolecular levels of incompatibility. The heterogeneous composition of the structure of block copolyurethanourea can be regulated by the change of the molar ratio of flexible and rigid blocks.