

УДК 541.64.539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРАХ С БИКОМПОНЕНТНОЙ ГИБКОЦЕПНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

© 1996 г. В. И. Штомпель, Ю. Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 18.01.96 г.

Исследовано влияние изменения компонентного состава гибких блоков на характер структурообразования в катионактивных полиуретановых иономерах и их неиономерных аналогах. Показано, что независимо от полярности и длины гибкоцепной составляющей полиуретанов в неионной форме ассоциация их жестких блоков в доменах не происходит. Последовательное увеличение доли более полярных кристаллизующихся блоков в гибкой составляющей иономеров обуславливает изменение надмолекулярной структуры от жестких доменов к преимущественно кристаллитам гибких блоков. Выявлен эффект понижения температуры стеклования гибких блоков при введении в гибкоцепную составляющую (на основе простых полиэфиров) 0.2 и 0.4 моля сложноэфирных блоков, что является результатом проявления сегрегационных процессов в гибкой матрице.

Эффективным способом направленного регулирования эластических и низкотемпературных свойств сегментированных полиуретанов (**СПУ**) является использование в качестве их гибкоцепной составляющей соолигоэфирогликолов или бинарных смесей различных олигоэфирогликолов [1–3]. Наряду с этим существенную роль в формировании доменной структуры жестких блоков СПУ, а следовательно, и прочностных характеристик материала, играет введение в его жесткоцепную составляющую катионактивных групп, предопределяющих возникновение в системе дальнодействующих межмолекулярных взаимодействий (ион-ионных, ион-дипольных и т.д.) [4, 5].

Цель настоящей работы – исследование влияния изменения компонентного состава гибких блоков на процессы структурообразования в катионактивных полиуретановых иономерах на основе бинарной смеси простого и сложного олигоэфирогликолов, различающихся ММ и способностью к кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катионактивных полиуретановых иономеров (**ПУИ**) проводили по преполимерной методике в ДМФА¹. На первой стадии получали два преполимера: на основе олиготетраметиленгликоля (**ОТМГ**) с $M = 1000$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (**ДФМДИ**) в мольном соотношении 1 : 2 соответственно, а также олигобутиленгликоль-адипината (**ОБГА**) с $M = 2000$ и ДФМДИ при

мольном соотношении 1 : 3 с целью постоянства концентрации жестких блоков. Преполимеры смешивали в заданном соотношении олигоэфирогликолов при условии, чтобы общее количество олигоэфирной составляющей в полимерах равнялось 1 моль. На второй стадии проводили удлинение цепи путем введения в реакционную массу стехиометрического количества N-метилдиэтаноламина (**МДЭА**) как удлинятеля цепи жестких блоков. Кватернизацией третичных атомов азота соляной кислотой (в количестве 1.1 моля HCl на 1 моль МДЭА) осуществляли введение катионактивных групп. Таким образом получили ряд катионсодержащих полиуретановых иономеров (**ПУИ-1–ПУИ-6**) с бикомпонентной гибкоцепной составляющей: ПУИ-1 представлял собой гомополимер на основе ОТМГ, ПУИ-2 содержал в гибкоцепной составляющей 0.8 моля ОТМГ-блоков и 0.2 моля ОБГА-блоков и т.д. вплоть до ПУИ-6 – гомополимера на основе ОБГА.

С целью разделения вкладов ионных групп и изменения компонентного состава гибкоцепной составляющей в процессы структурообразования в полиуретановых иономерах исследовали также ряд полиуретанов (**ПУ-1–ПУ-6**) в неионной форме (с третичными атомами азота в цепи жестких блоков) аналогичного с ПУИ химического строения повторяющегося звена.

Изучали пленки, полученные методом полива 20%-ного раствора полимеров в ДМФА на фторопластовую подложку. Пленки сушили в течение 48 ч при 60°C на воздухе, затем при 80°C в вакууме до постоянной массы.

¹ Образцы исследованных полиуретановых систем любезно предоставлены В.Ф. Матюшовым.

Надмолекулярную структуру полиуретановых систем исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) на установке КРМ-1 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром, коллимацию первичного рентгеновского луча осуществляли по Кратки, режим съемки – автоматическое пошаговое сканирование).

Температурную зависимость теплоемкости C_p полиуретановых иономеров и их неиономерных аналогов изучали методом ДСК на установке, конструкция которой аналогична описанной в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУ с третичными атомами азота в цепи жестких блоков (рис. 1) показал, что гомополиуретан на основе ОТМГ (ПУ-1) характеризуется кривой рассеяния, соответствующей полимерам с гомогенной структурой. В то же время на кривой рассеяния гомополиуретана на основе ОБГА (ПУ-6) присутствует малоинтенсивный интерференционный максимум ($2\theta = 22'$), свидетельствующий о существовании в данном полимере упорядоченных надмолекулярных образований.

Наблюдаемое различие кривых рассеяния полиуретанов на основе индивидуальных олигоэфирогликолов, а также прямая противоположность их кривым рассеяния аналогичных образцов полиуретанов, удлинителем жесткоцепной составляющей которых являлся 1,4-бутандиол [7], дает основание считать, что использование МДЭА с третичным атомом азота в цепи в качестве удлиниителя жестких блоков затрудняет ассоциацию последних в домены. Это связано со стericическими препятствиями, обусловленными наличием в боковых ответвлениях цепи метиленовых групп. Существование максимума на кривой рассеяния ПУ-6 обусловлено кристаллитами гибкоцепной составляющей, при этом среднее расстояние между центрами двух соседних кристаллитов составляет 24 нм.

Последовательное введение в гибкоцепную составляющую полиуретанов на основе простого полиэфира 0.2 и 0.4 моля сложноэфирного компонента и уменьшении в ней соответствующего количества ОТМГ-блоков ведет к возрастанию степени гетерогенности этих полимеров вследствие частичной кристаллизации сложноэфирных гибких блоков. Однако расстояния между кристаллитами превышают разрешающую способность рентгеновской камеры (50 нм), чтобы выделить интерференционный максимум на кривых рассеяния образцов ПУ-2 и ПУ-3. По мере увеличения количества кристаллизующегося сложно-

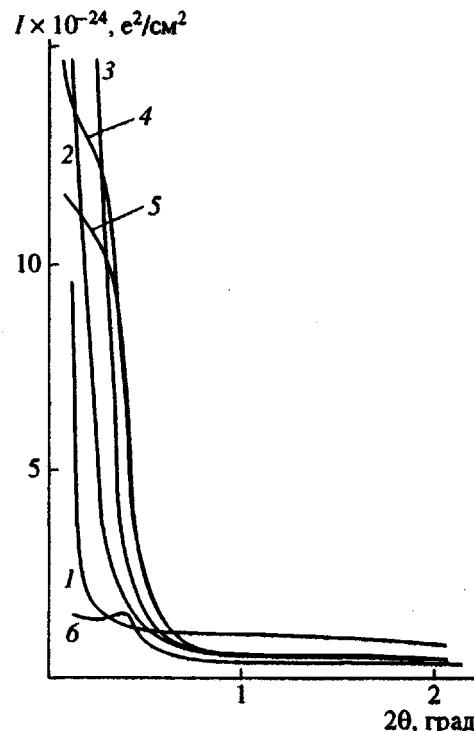


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей полиуретанами в неионной форме в зависимости от содержания сложноэфирных гибких блоков в гибкоцепной составляющей: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.0 моль.

эфирного компонента в гибкоцепной составляющей до 0.6 и 0.8 моля степень гетерогенности ПУ-4 и ПУ-5 возрастает и на кривых рассеяния этих полимеров появляются перегибы, характеризующие существование интерференционных максимумов с угловым положением $2\theta = 16'$. С учетом рассмотренного выше характера структурообразования в ПУ-1 и ПУ-6 перегибы на кривых рассеяния ПУ-5 и ПУ-6 обусловлены интерференцией рентгеновских лучей на кристаллитах сложноэфирных гибких блоков, среднее расстояние между соседними центрами которых составляет 33 нм.

Введение в жесткоцепную составляющую полиуретанов катионактивных ионных групп и появление в них (наряду с незначительным количеством межмолекулярных водородных связей между жесткими блоками) дальнодействующих взаимодействий электростатической природы с участием ионных групп вызывает интенсивный процесс ассоциации жестких блоков в домены. Об этом позволяет судить появление на кривой рассеяния полиуретанового иономера на основе ОТМГ интерференционного максимума (рис. 2), свидетельствующего о существовании в данном ПУИ пространственной макрорешетки жестких

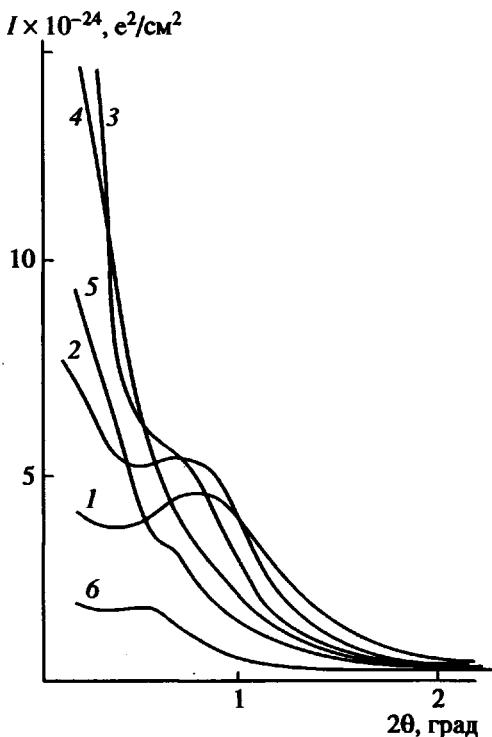


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей катионоактивными полиуретановыми иономерами, в зависимости от содержания сложноэфирных гибких блоков в гибкоцепной составляющей: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.0 моль.

доменов (так как ОТМГ с $M = 1000$ теряет способность к кристаллизации в составе СПУ [8]), большой период L которой (среднее расстояние между центрами двух ближайших соседних доменов), равен 10 нм. Вместе с тем на кривой рассеяния полиуретанового иономера на основе сложного олигоэфира (ПУИ-6) также присутствует диффузный максимум, являясь более интенсивным и сдвинутым в область больших углов ($L = 14.7$ нм), по сравнению с максимумом на кривой рассеяния его неиономерного аналога (ПУ-6).

При последовательном введении 0.2 и 0.4 моля сложноэфирных гибких блоков в простоэфир-

ную гибкоцепную составляющую полиуретановых катиономеров интенсивность рассеяния в области интерференционного максимума увеличивается с одновременным сдвигом последнего в сторону первичного луча и тенденцией к его вырождению. Максимум рассеяния отсутствует, когда доля сложноэфирного компонента в гибкоцепной составляющей достигает 0.6 моля (кривая 4), а при 0.8 моля ОБГА-блоков вновь появляется, но уже с угловым положением, близким к положению максимума на кривой рассеяния ПУИ-6 (таблица).

Наблюдаемое изменение характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУИ в зависимости от состава полизэфирной составляющей позволяет провести анализ процессов структурообразования в этих полимерах. Поскольку ПУИ-1 и его неиономерный аналог являются аморфными полимерами, их структурная организация обусловлена наличием пространственной макрорешетки жестких доменов ($L = 10$ нм) в составе гибкой матрицы. При введении 0.2, а затем и 0.4 моля сложноэфирных блоков в гибкоцепную составляющую в ПУИ образуется незначительное количество кристаллитов гибких блоков, способных конкурировать с жесткими доменами за вклад в малоугловое рассеяние. Это находит свое проявление в возрастании интенсивности в области интерференционного максимума и одновременном смещении последнего в направлении первичного луча (рис. 2, кривые 2, 3) и происходит за счет частичного внедрения кристаллитов в междоменное пространство с деформацией при этом макрорешетки жестких доменов и увеличением гетерогенности структуры данных полимеров. Отсутствие интерференционного максимума на кривой рассеяния ПУИ-4 связано с равенством вкладов жестких доменов и кристаллитов сложноэфирного компонента гибких блоков в малоугловое рассеяние. Появление на кривой рассеяния ПУИ-5 диффузного максимума, угловое положение которого близко к положению максимума на кривой ПУИ-6, позволяет сделать вывод, что основными структурными элементами данного полиуретанового иономера являются

Некоторые структурные и теплофизические характеристики полиуретанов и полиуретановых иономеров

Полимер	L , нм	$\alpha_{\text{ср}}$	$T_{\text{пл}}$, °С	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/кг	Полимер	L , нм	$\alpha_{\text{ср}}$	$T_{\text{пл}}$, °С	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/кг
ПУ-1	–	0.30	–	0	ПУИ-1	10.0	0.57	–	0
ПУ-2	–	0.23	39	6.2	ПУИ-2	11.0	0.61	42	4.6
ПУ-3	–	0.36	39; 45*	12.2	ПУИ-3	11.7	0.63	44; 48*	12.9
ПУ-4	33	0.32	44	18.4	ПУИ-4	–	0.56	42; 45*	22.0
ПУ-5	33	0.30	44	21.2	ПУИ-5	13.5	0.37	48	23.4
ПУ-6	24	0.22	44	30.1	ПУИ-6	14.7	0.29	48	29.2

* Проявление на термограмме нагревания двух пиков плавления.

кристаллиты гибкоцепной составляющей; при этом незначительное количество жестких доменов внедрено в межкристаллитное пространство.

Расчет степени сегрегации α_{seg} гибких и жестких блоков полиуретановых иономеров и их неиономерных аналогов, проведенный по методике Бонарта [9], показал, что максимальной величиной α_{seg} обладает ПУИ-3, в гибкоцепной составляющей которого доля простых и сложноэфирных гибких блоков соответственно равна 0.6 и 0.4 моля (таблица). Поскольку в сегрегационные процессы наряду с термодинамической несвместимостью гибко- и жесткоцепной составляющих вносит вклад также и ассоциация части жестких блоков, наибольшее значение α_{seg} для ПУИ-3, вероятно, обусловлено максимальным соотношением между жесткими доменами и кристаллитами гибких блоков, которое реализуется в этом полимере. Лишь отсутствием процессов ассоциации жестких блоков в домены можно объяснить более низкие значения α_{seg} полиуретанов в неионной форме по сравнению с соответствующими значениями для образцов ПУИ.

В полном согласии с результатами исследования процессов структурообразования методом малоугловой рентгенографии находится и данные, полученные методом ДСК. В частности, свидетельством меньшей обособленности гибкоцепной составляющей в обычных полиуретанах по сравнению с ПУИ является проявление перехода аморфной части их гибких блоков из стеклообразного в высокоэластическое состояние, характеризуемое величиной T^* (рис. 3), в области более высоких температур. Наряду с этим обнаружено, что последовательное изменение компонентного состава гибких блоков данных полиуретановых систем оказывает неадекватное влияние на значение T^* . Так, введение в гибкоцепную составляющую от 0.2 до 0.6 моля сложноэфирных гибких блоков, карбоксильные группы которых способны активно участвовать в межмолекулярных взаимодействиях с уретановыми группами жестких блоков посредством водородных связей, способствует последовательному возрастанию T^* , как и следовало ожидать, вследствие усиления совместимости гибко- и жесткоцепной составляющих. Однако увеличение доли сложноэфирного компонента в гибкой составляющей до 0.8 и 1 моля обуславливает незначительное понижение T^* ПУ-5 и ПУ-6, что может быть следствием протекания сегрегационных процессов в самой гибкоцепной составляющей (т.е. выделения одной части сложноэфирных гибких блоков в кристаллиты, а другой – в аморфные микрообласти).

Введение ионных групп в жесткоцепную составляющую полиуретанов инициирует не только процесс ассоциации жестких блоков в домены, как показано выше, но и обуславливает значи-

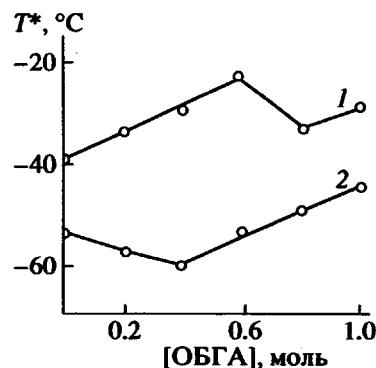


Рис. 3. Зависимость T^* полиуретанов в неионной форме (1) и катионоактивных полиуретановых иономеров (2) от компонентного состава их гибкоцепной составляющей.

тельное понижение температуры начала сегментального движения аморфной части гибких блоков наряду с существенным изменением характера зависимости T^* от компонентного состава гибкоцепной составляющей ПУИ (рис. 3, кривая 2). Проявляется это прежде всего в том, что при введении в простую эфирную гибкоцепную составляющую ПУИ 0.2, а затем и 0.4 моля более полярных сложноэфирных блоков происходит последовательное понижение T^* , т.е. наблюдается эффект, аналогичный отмеченному в ряде работ [1, 10]. Причиной этого являются, на наш взгляд, три фактора: наличие значительной обособленности гибкой матрицы (высокой степени сегрегации гибко- и жесткоцепной составляющих), проявление частичной термодинамической совместимости простых и сложноэфирных гибких блоков, о чем свидетельствуют пониженные значения температуры плавления кристаллизующегося компонента гибкой составляющей ПУИ при данных концентрациях его в смеси гибких блоков (таблица), а также сегрегационные процессы в гибкой матрице.

Лишь преобладанием межмолекулярных физических взаимодействий с участием полярных групп гибких и жестких блоков над сегрегационными процессами в гибкой матрице можно объяснить повышение T^* от -55 до -44°C по мере увеличения полярности гибкоцепной составляющей ПУИ при последовательном возрастании от 0.6 до 1 моля доли сложноэфирного компонента в ее составе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Губанов Э.Ф., Синайский А.Г., Анухтина А.Г., Тейтельбаум Б.Я. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 5. С. 1151.
- Oguro K., Kunii N., Nishimura H., Kobayashi M., Doi T. // J. Elast. and Plast. 1985. V. 17. № 4. P. 261.

3. Lorenz O., Haulena F. // *Angew. Makromol. Chem.* 1986. B. 139. № 2260. S. 129.
4. Керча Ю.Ю., Лаптый С.В., Корсакова Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 185.
5. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С., Штомпель В.И., Шрубович В.А., Шевченко В.В. // Докл. АН СССР. 1995. Т. 281. № 5. С. 1137.
6. Годовский Ю.К. Термодинамические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
7. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Хасанов М.Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1377.
8. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. С. 221.
9. Bonart R., Miller E.H. // *J. Macromol. Sci. B.* 1974. V. 10. № 1. P. 177.
10. Губанов Э.Ф., Тейтельбаум Б.Я., Синайский А.Г., Анухтина Н.П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 3. С. 621.

Specific Features of Structure Formation in Polyurethane Ionomers with Binary Flexible-Chain Components

V. I. Shtompel' and Yu. Yu. Kercha

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 252660 Ukraine*

Abstract—The effect of variations in the content of soft blocks on the structure formation in cation-active polyurethane ionomers and their nonionomer analogs was studied. Irrespective of the polarity and length of the flexible-chain component of polyurethanes in their nonionic form, no association of their hard blocks to domains was observed. A gradual increase in the proportion of more polar crystallizable blocks in the soft component of ionomers is responsible for the supermolecular structure changing from rigid domains to predominant soft-block crystallites. Introduction of 0.2 or 0.4 moles of ester blocks into ether flexible-chain component of polyurethane cationomers decreases the glass transition temperature of soft blocks, which is explained by segregation in the soft matrix.