

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НЕМАТИКОМ

© 1998 г. Ю. Ю. Керча, А. Г. Чарнецкая, Л. А. Шелковникова, В. И. Штомпель, Л. А. Косенко

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

Поступила в редакцию 15.05.97 г.  
Принята в печать 29.09.97 г.

Исследована структура полиуретановых композитов, наполненных ЖК-нематиком при варьировании химического строения полиуретановой матрицы и фазового состояния ЖК-наполнителя. Структурообразование изучали методами РСА, ДСК и реологических исследований. В зависимости от фазового состояния ЖК-наполнителя в композите обнаружено различие кристаллизации гибкой олигоэфирной матрицы полиуретана. В мезофазе ЖК-наполнитель тормозит кристаллизационные процессы, а в кристаллическом состоянии способствует образованию менее совершенной кристаллической структуры олигоэфирной матрицы полиуретана. Предложена иерархическая модель структурообразования полиуретановой матрицы в присутствии ЖК-наполнителя.

Основным эффектом от введения в сегментированные полиуретаны (СПУ) наполнителей является изменение механизма структурообразования и, как следствие, свойств полимерной матрицы. В результате физического взаимодействия полярных групп наполнителя и уретановых (или других полярных) групп, сконцентрированных в жестких блоках СПУ [1, 2], на границе раздела полимер–наполнитель формируется граничный слой со свойствами, существенно отличающимися от свойств полимера в объеме. Так, в результате возникновения участков полимера с пониженной сегментальной подвижностью цепей, находящихся в граничных слоях, нарушается исходная структура аморфных областей. Умеренные концентрации наполнителя, оказывают влияние на кинетику и механизм кристаллизации олигоэфирных фрагментов ПУ-матрицы. При этом относительное содержание кристаллических и аморфных областей в полимерной фазе наполненной системы остается неизменным.

Известно, что низкомолекулярные ЖК-наполнители хорошо диспергируются в ПУ-матрице. При определенных условиях формирования композиции и концентрации более 20% ЖК-наполнитель выделяется в отдельные микрообласти [3]. Такие наполненные полимерные композиты могут проявлять анизотропные свойства и использоваться как ЖК-эластомеры [4]. Создание ЖК-эластомеров на основе ПУ-матрицы имеет свои особенности, связанные с блочным строением СПУ, в которых домены жестких блоков служат узлами пространственной физической сетки [2].

Одним из распространенных способов получения жидкокристаллических ПУ-композитов яв-

ляется смешение компонентов в изотропном расплаве. В процессе формирования такой композиции ЖК-наполнитель претерпевает изменение фазово-агрегатного состояния (изотропный расплав, мезоморфное состояние, кристаллическое состояние). Взаимовлияние компонентов на структуру композита проявляется, с одной стороны, в изменении кинетики и механизма структурообразования в ПУ-матрице. С другой стороны, координационный и ориентационный порядок в ЖК-наполнителе также может видоизменяться под влиянием сегрегационных процессов в СПУ.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры композитов на основе СПУ с кристаллизующимся гибким олигоэфирным блоком, наполненных низкомолекулярным ЖК-нематиком.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричных полимеров использовали СПУ с гибким блоком на основе олигоокситетраметиленгликоля (ООТМГ) с  $M = 2000$  и жестким блоком, состоящим из 1,6-гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля. СПУ отличались соотношением гибкой и жесткой составляющей (СПУ-1 1 : 2 : 1) и (СПУ-2 1 : 3 : 2). Концентрация жестких блоков равна 20 и 33% соответственно.

Синтез проводили по двустадийной методике. Характеристическая вязкость СПУ-1 составляла 0.28 дL/g, СПУ-2 – 0.32 дL/g. Наполнителями были низкомолекулярные ЖК-нематики: 4,4'-амилоксицианобифенил (ЖК-1) с температурным интервалом мезофазы 52.5–67°C и 4,4'-амилцианобифенил (ЖК-2) с температурным интервалом

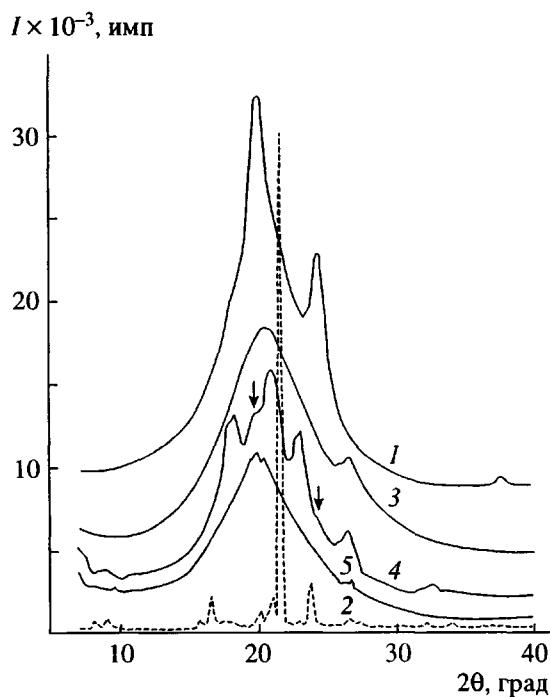


Рис. 1. Кривые рентгеновской дифракции (в больших углах) ПУ-композитов: 1 – СПУ-1, 2 – ЖК-1, 3 – ЖК-2, 4 – К-1, 5 – К-2.

мезофазы 22.5–35°C [5, 6]. Таким образом, в композитах ЖК-наполнители различались фазовым состоянием: ЖК-1 находился в кристаллическом состоянии; ЖК-2 – в мезоморфном. Концентрация наполнителя в композиции составляла 30%.

Исследовали следующие композиции: К-1 на основе СПУ-1 и ЖК-1, К-2 на основе СПУ-1 и ЖК-2, К-3 на основе СПУ-2 и ЖК-1, К-4 на основе СПУ-2 и ЖК-2.

ПУ-композиции готовили механическим смещением изотропных расплавов компонентов. Пленки формировали путем полива расплава на тefлоновую подложку и выдерживали при 50°C (К-1, К-3) и 18–20°C (К-2, К-4) в течение 2–5 суток.

Структуру композиций исследовали методом РСА и поляризационно-оптическим методом на микроскопе МИН-8, снабженном нагревательным столиком. РСА индивидуальных веществ и композитов осуществляли методом рассеяния рентгеновских лучей в больших и малых углах с помощью установок ДРОН-4-07 и КРМ-1 ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное Ni-пластинкой, режим автоматического пошагового сканирования) при 18–20°C.

Вязкостные характеристики получали на реовискозиметре “Реотест-2” с рабочим узлом конус–плоскость в интервале скоростей сдвига 5.6–4860  $\text{с}^{-1}$ . Калориметрические измерения про-

водили на приборе ДСК, описанном в работе [7], при скорости нагревания 2 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограмме ЖК-1 (рис. 1, кривая 2) присутствует значительное количество узких дифракционных максимумов, что характерно для кристаллизующихся низкомолекулярных органических веществ. Аналогично описанным в литературе [8] дифрактограммы мезоморфного ЖК-2 (рис. 1, кривая 3) представляют собой аморфное гало, на фоне которого присутствует малоинтенсивный дифракционный максимум ( $2\theta = 26.5^\circ$ ). Этот максимум предположительно связан с межмолекулярными интерференционными эффектами, обусловленными существованием дальнего порядка либо в расположении фенильных ядер (брэгговское расстояние  $d = 0.336 \text{ нм}$ ), либо в микрообласти, образованных кристаллитами ЖК-2. Последнее подтверждается данными ДСК, представленными ниже.

Температура исследования методом РСА была близка к температуре плавления гибких блоков СПУ. Сопоставление дифрактограмм композиции К-1, полученных при 18°C, с кривыми рентгеновской дифракции исходных компонентов (кривая 4 и кривые 1 и 2 на рис. 1) позволяет судить о значительном взаимовлиянии компонентов композиции. На это указывает существование на дифрактограмме К-1 нескольких уширенных интенсивных максимумов. По количеству и угловому положению их можно отнести к кристаллитам ЖК-1. По сравнению с композицией К-1 интенсивность максимумов на дифрактограммах композиций К-3 изменяется незначительно.

Присутствие на дифрактограммах ПУ-композитов двух малоинтенсивных максимумов (указанных стрелкой), угловое положение которых такое же, как для матричного ПУ, свидетельствует о частичном сохранении кристаллической фазы гибких олигоэфирных блоков.

На дифрактограммах ПУ-композитов на основе ЖК-1 наблюдается несоответствие углового положения дифракционных максимумов по сравнению с дифрактограммой ЖК-1 (ср. кривые 2 и 4 на рис. 1), которая обусловлена частичным совмещением ЖК-наполнителя с матричным СПУ. Об этом свидетельствует угловое смещение дифракционных максимумов, характеризующих кристаллическую фазу ЖК-1 в композите, по отношению к максимумам на дифрактограмме исходного ЖК-1. Снижение температуры плавления  $T_{\text{пп}}$  как олигоэфирных блоков СПУ-1, так и кристаллитов ЖК-1 в композите К-1 (таблица) дает основание предполагать, что ЖК-1 диспергирован в гибкой матрице СПУ-1.

## Теплофизические характеристики ПУ-композитов

Образцы	$T_c, ^\circ\text{C}$		$\Delta C_p, \text{Дж/г К}$	Температура кристаллизации $T_{kp}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$		Валовая теплота, Дж/г	
	начальная	конечная			OOTMG	жидкий кристалл	OOTMG	жидкий кристалл
СПУ-1	-80	-68	0.31	-	20	-	61.5	-
СПУ-2	-80	-65	0.26	-	10/26	-	65.8	-
ЖК-1	-	-	-	-	-	45/65	-	146.5
ЖК-2	-	-	-	-45	-	26	-	80
K-1	-80	-65	0.30	-50	17	40	101.6	50.8
K-2	-80	-70	0.20	-47	8	-	30.5	-
K-3	-75	-65	0.24	-45	17	47	70.4	88.9
K-4	-80	-66	0.22	-45	10	-	40	-

На дифрактограмме композита K-3, количество и угловое положение интерференционных максимумов соответствует таковым для композита K-1. Их интенсивность незначительно отличается, поэтому на рис. 1 они не приведены.

Для композитов K-2 (ЖК-2/СПУ-1) аналогично K-4, наполненных ЖК-2, дифрактограммы (рис. 1, кривая 5) получены при  $28^\circ\text{C}$  и имеют аморфное гало при  $2\theta = 20.1^\circ$ . Существование аморфного гало может быть обусловлено как плавлением кристаллитов олигоэфирных блоков СПУ ( $T_{пл} = 17^\circ\text{C}$ ), так и мезоморфным состоянием ЖК-2 ( $T_{пл} = 22.5^\circ\text{C}$ ) [8]. Поэтому по данным РСА нельзя однозначно оценить влияние мезоморфного состояния ЖК-2 на кристаллизацию олигоэфирных блоков СПУ.

В процессе формирования структуры композита молекулы ЖК-нематика концентрируются в гибкой матрице СПУ, образуя отдельные микрообласти. Предположение о существовании отдельных микрообластей ЖК-нематика в матрице СПУ подтверждается данными оптической микроскопии (наблюдается выраженная анизотропия) и появлением эндотермических пиков на термограммах ДСК. В мезоморфном состоянии более подвижные молекулы ЖК-2 препятствуют созданию ориентационного порядка в олигоэфирных фрагментах СПУ, что нарушает процесс кристаллизации. Естественно предположить, что в композите не все молекулы ЖК-наполнителя локализуются в микрообласти. Часть молекул ЖК-наполнителя диспергируется в гибкой матрице СПУ. Как дисперсный наполнитель эта часть ЖК-наполнителя играет роль зародышеобразователя кристаллизации.

Подтвердили предположение о диспергировании ЖК-наполнителя в гибкой матрице СПУ результаты малоугловой рентгенографии. Как видно из рис. 2, для исходного СПУ-1 присутствует диффузный интерференционный максимум, свидетельствующий о существовании пространственной макрорешетки элементов надмолекулярной структуры с величиной большого периода 21 нм. Элементами надмолекулярной структуры являются жесткие домены, кристаллиты гибких блоков и аморфная часть гибкой матрицы. Криевые малоуглового рассеяния для ПУ-композитов (ЖК-2/СПУ-1) характеризуются более диффузным максимумом, угловое положение которого

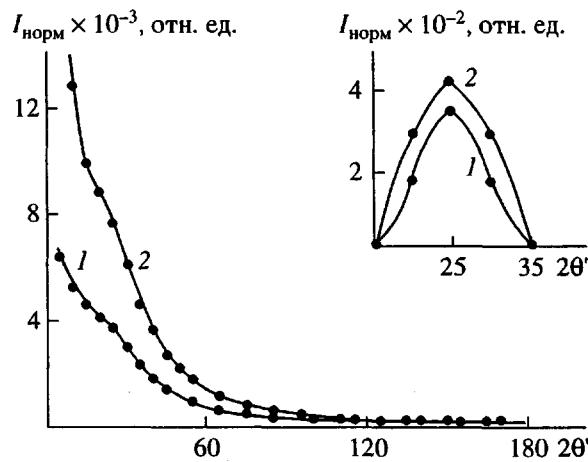


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУ-композитов: 1 – СПУ-1, 2 – K-2.

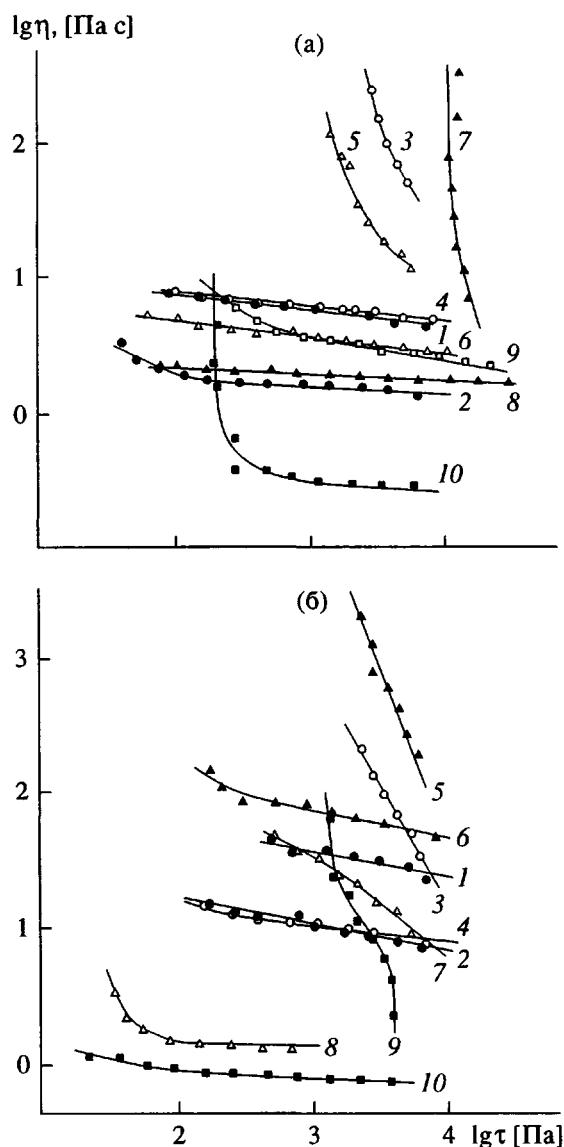


Рис. 3. Кривые течения расплавов композита К-1 (а) и К-3 (б) в зависимости от концентрации ЖК-1. Концентрация ЖК-1 0 (1, 2), 1 (3, 4), 10 (5, 6), 30 (7, 8) и 50% (9, 10). а:  $T = 55$  (1, 3, 5, 7, 9) и  $70^\circ\text{C}$  (2, 4, 6, 8, 10); б:  $T = 60$  (1, 3, 5, 7, 9) и  $80^\circ\text{C}$  (2, 4, 6, 8, 10).

соответствует СПУ. Присутствие ЖК-2 не нарушает пространственной макрорешетки жестких доменов СПУ. Более высокая интенсивность рассеяния в области диффузного максимума для композита (выделенные максимумы представлены в правом углу рис. 2) указывает на увеличение количества надмолекулярных образований, возникающих вследствие присутствия кристаллитов ЖК-2, свободно диспергированных в гибкой матрице СПУ.

В пользу утверждения об усилении микрогетерогенности в гибкой матрице СПУ при дисперги-

ровании в ней ЖК-1 и ЖК-2 свидетельствуют результаты реологических и ДСК-исследований.

На рис. 3 представлены кривые течения СПУ и ПУ-композитов. Реологические свойства расплавов СПУ близки к ньютоновским, незначительная нелинейность кривых при  $70$ – $80^\circ\text{C}$  связана с микрогетерогенностью расплавов СПУ. Характер течения расплавов ПУ-композитов определяется фазовым состоянием ЖК-наполнителя и зависит от структуры исходных СПУ.

В области температур, в которой ЖК-наполнитель находится в кристаллическом состоянии, расплавы ПУ-композитов ведут себя как дисперсные системы. Вязкость этих расплавов выше, чем СПУ, и резко зависит от напряжения сдвига. На кривых течения появляется предел текучести (рис. 3а, кривые 3, 5, 7 и рис. 3б, кривые 3, 5).

В области температур, соответствующих мезоморфному состоянию ЖК-наполнителя, вязкость расплавов ПУ-композитов понижается, свойства расплавов приближаются к ньютоновским, как и расплавов СПУ. При концентрациях ЖК-наполнителя в композите более 20% кривые течения приобретают специфическую форму, свойственную ЖК-системам (рис. 3б, кривая 9) в частности, наблюдается катастрофическое падение вязкости.

В области температур, соответствующих переходу жидкость–кристалл–изотроп течение расплавов ПУ-композитов зависит от концентрации ЖК-наполнителя. При концентрациях ЖК-наполнителя выше некоторой критической абсолютные значения вязкости расплава композита резко падают (в несколько раз), аналогично тому, как это описано в работе [9]. Величина критической концентрации зависит от структуры исходного СПУ. Для расплава К-3 (ЖК-1/СПУ-2) эффект падения вязкости наблюдается при 30%-ном содержании ЖК-1, а для К-1 (ЖК-1/СПУ-1) – при 50% ЖК-1 (рис. 3б, кривая 8; рис. 3а, кривая 10). На кривой течения К-1 появляется структурная ветвь, соответствующая лавинообразному разрушению структуры, обладающей пределом прочности.

Очевидно сегрегационные процессы в СПУ способствуют формированию ЖК-фазы в композите. В слабосегрегированных системах (на основе СПУ-1) большая часть молекул ЖК-наполнителя свободно распределается в гибкой матрице СПУ и, вероятно, взаимодействует с полярными группами жестких блоков СПУ. Это взаимодействие приводит к образованию совместных псевдодопластических коллоидных коагуляционных структур [10].

Высказанные соображения согласуются с данными ДСК. На рис. 4 представлены термограммы для ПУ-композитов и компонентов. Характерно

ступенчатое изменение теплоемкости, отвечающее области стеклования СПУ-матрицы, кристаллизации и плавлению олигоэфирных блоков. Соответствующие количественные характеристики приведены в таблице. Для исходных ЖК- и ПУ-композитов характерен эндотермический максимум, соответствующий переходу в ЖК-состояние [11]. Общим для ПУ-композитов и СПУ является то, что  $T_c$  фактически постоянна ( $-80^{\circ}\text{C}$ ), изменяется только скачок теплоемкости при стекловании. Ступенчатый характер пика плавления ООТМГ-блоков СПУ-2 с максимумом при 10 и  $26^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о плавлении кристаллитов различных размеров [12] и о более глубоком развитии сегрегационных процессов в СПУ-2 по сравнению с СПУ-1. Эти процессы определяются в значительной степени не величиной жесткого блока СПУ, а способностью к кристаллизации гибкого блока [2]. Более сегрегированные жесткие блоки СПУ-2, действуя как своего рода наполнитель, приводят к расширению интервала стеклования и снижению скачка теплоемкости при стекловании. Понижение  $T_{\text{пл}}$  олигоэфирных блоков СПУ в ПУ-композитах указывает на изменение условий кристаллизации в присутствии ЖК-1 и формировании менее совершенной структуры кристаллитов олигоэфира.

Эндотермические максимумы на термограммах ДСК для ПУ композитов более размыты, чем у исходных ЖК-1 и ЖК-2. Положение максимума для композиции К-1 смешено в область более низких температур. Для композита К-3 пик кристаллизации ЖК-наполнителя имеет более компактную форму и он больше по величине, чем размытый пик для композиции К-1; при этом не подавляются кристаллические процессы в гибко-ценной эфирной матрице. Для композиций К-1 и К-3 валовая теплота плавления гибких блоков (таблица) становится больше, чем для исходного ООТМГ-блока СПУ (61.5 Дж/г) и приближается по величине к ООТМГ (120 Дж/г) [13]. В то же время валовая теплота плавления для ЖК-1 в композите не достигает величины теплоты плавления для исходного ЖК-1. В композитах К-2 и К-4 происходит значительное подавление кристаллизационных процессов олигоэфирных блоков, связанное с мезоморфным состоянием ЖК-наполнителя. Поэтому их валовые теплоты плавления имеют меньшие значения по сравнению с К-1 и К-3 (таблица).

В заключение можно сказать, что формирование ЖК-фазы в композите зависит от химического строения СПУ и в большой мере определяется сегрегационными процессами в СПУ-матрице. В слабосегрегированной СПУ-матрице выделение ЖК-наполнителя в микрообласти затруднено. Поэтому его влияние на структурообразование менее заметно.

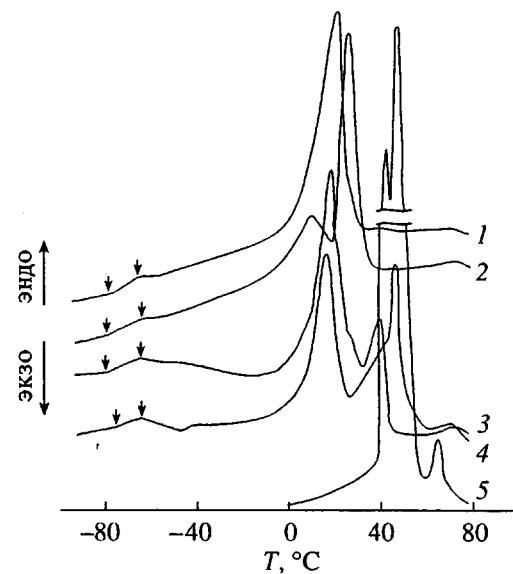


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости ПУ-композитов: 1 – СПУ-1, 2 – СПУ-2, 3 – К-1, 4 – К-3, 5 – ЖК-1.

Обобщением полученных результатов по влиянию ЖК-наполнителя на структурообразование СПУ-матрицы может служить иерархическая модель, описывающая структуру композитов, наполненных ЖК-наполнителем. При формировании структуры композита сегрегационные процессы в СПУ приводят к упорядочению и образованию кристаллитов олигоэфирных фрагментов. В менее упорядоченных аморфных областях гибкой СПУ-матрицы разбросаны жесткие домены. Вблизи последних в аморфных областях гибкой матрицы диспергируются молекулы ЖК-наполнителя, образуя межфазную область. Избыток ЖК-наполнителя приводит к локализации его в микрообласти с образованием в системе своеобразных "микрокапсул". Такое строение наполненного СПУ может объяснить описанные выше особенности его реологического и теплофизического поведения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
- Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
- Smith G., Vaz N. // Liquid Cryst. 1988. V. 60. P. 2142.
- Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2268.
- Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.

6. Жидкие кристаллы / Под ред. Жданова С.И. М.: Химия, 1979.
7. Годовский Ю.К., Барский Ю.П. // Пласт. массы. 1965. № 1. С. 57.
8. Виленский В.А., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1079.
9. Куличихин В.Г. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 331.
10. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных систем. М.: Наука, 1966. С. 3.
11. Smith George W., Ventouris George M., West John L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. V. 213. P. 11.
12. Розенберг Б.А., Маклецова Н.В., Эпельбаум И.В., Людвиг И.В., Медведев С.С. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1051.
13. Привалко В.П., Липатов Ю.С. // Теплофизические свойства полимерных материалов и тепломассообменные процессы в легкой промышленности. Киев: Технол. ин-т легкой пром-сти, 1971. С. 45.

## Structure of Polyurethane Composites Filled with Liquid-Crystalline Nematics

**Yu. Yu. Kercha, A. G. Charnetskaya, L. A. Shelkovnikova,  
V. I. Shtompel', and L. A. Kosenko**

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine*

**Abstract**—The structure of polyurethane (PU) composites filled with liquid-crystalline (LC) nematics was studied for the systems differing by the type of the PU matrix and the phase state of the LC filler. The structures were characterized by methods of X-ray diffraction, DSC, and rheological measurements. Depending on the phase state of the LC filler, the composites exhibited different degrees of crystallization of the flexible oligoester PU matrix. A nematic mesophase hindered the crystallization process, while the crystalline filler the formation of a less perfect crystal structure in the oligoester PU matrix. A hierarchical model is proposed which describes the structure formation in a PU matrix in the presence of an LC filler.