

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ МОРФОЛОГИИ СМЕСЕЙ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИД-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

© 2001 г. В. И. Штомпель, Ю. Ю. Керча, С. А. Сухорукова,
Н. И. Левченко, Л. В. Карабанова

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

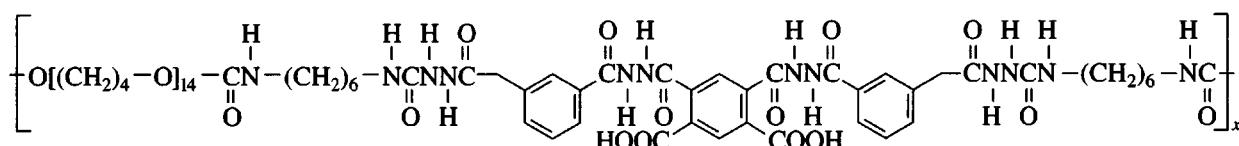
Поступила в редакцию 27.03.2000 г.
Принята в печать 24.05.2000 г.

С использованием рентгеновских методов и объемной дилатометрии исследована структурная морфология бинарной смеси переменного состава полиуретансемикарбазид (с группами COOH в жесткоцепной составляющей)–поливинилпирролидон. Обнаружено, что при последовательном увеличении доли поливинилпирролидона в смеси от 0 до 100 мас. % изменение ее структурной организации имеет экстремальный характер (при 30 мас. % поливинилпирролидона). Сделан вывод о возникновении в смеси ионных групп в результате взаимодействия третичных атомов азота и кислотных групп ионных групп и реализации в системе интерполимерных комплексов.

В последние годы значительное внимание исследователей уделяется интерполимерным реакциям и интерполимерным комплексам (ИПК), поскольку они открывают качественно новые возможности в явлениях переноса полимерных цепей в набухших полимерных сетках, в изучении и моделировании активного транспорта полионов, в области структурообразования и разрушения коллоидно-дисперсных систем и т.д. [1]. В настоящее время хорошо изучены интерполимерные реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами, линейными полиэлектролитами и глобулярными белками [2], а также возможность образования полимер-коллоидных комплексов в смеси иономеров и поверхностно-активных веществ [3, 4].

Проведенный нами анализ литературного материала свидетельствует о том, что недостаточно изученными являются как полимерные и полимер-коллоидные смеси, так и комплексы противоположно заряженных иономеров, в частности, иономерных полиуретанов.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение возможности образования интерполимерных комплексов в бинарной смеси полиуретансемикарбазида (ПУС), содержащего кислотные (COOH) группы в цепи, и поливинилпирролидона (ПВП) с третичными атомами азота в макромолекулах. Исходные ПУС имели общую формулу



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований по разработанной нами ранее методике [5] синтезировали полиуретансемикарбазид по преполимерному способу в ДМФА. На первой стадии синтеза получили мак-

родизоцианат с концевыми группами NCO на основе олигоокситетраметиленгликоля с $M = 1000$ и гексаметилендиизоцианата, взятых в мольном соотношении 1 : 1.9 соответственно. На второй стадии в реакционную смесь ввели стехиометричес-

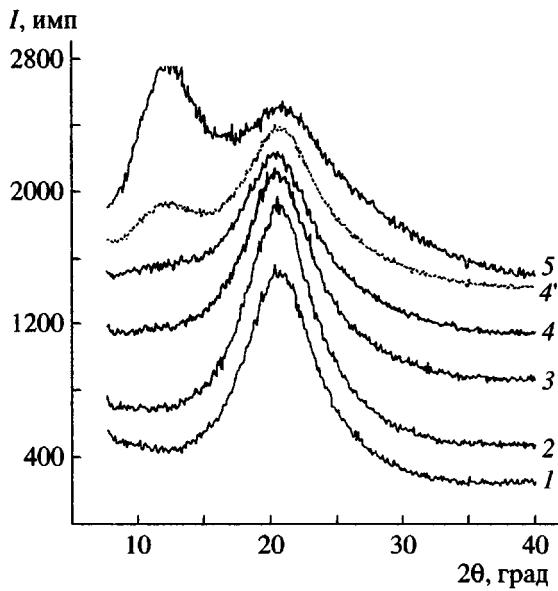


Рис. 1. Широкоугловые кривые рассеяния рентгеновских лучей смесей ПУС–ПВП. Содержание ПВП 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4, 4') и 100 мас. % (5) (экспериментальные кривые); кривая 4' рассчитана в предположении аддитивных вкладов в рассеяние рентгеновских лучей.

кое количество (по отношению к изоцианатным группам) дигидразида изофталевой кислоты и дигидрида пиromеллитовой кислоты, взятых в мольном соотношении 0.35 : 0.70. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 60°C. Окончание реакции образования ПУС контролировали по исчезновению полосы поглощения $\nu_{N=C=O} = 2280 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре.

Таким образом получили полиуретансемикарбазид в кислотной форме.

Используемый для проведения исследований ПВП являлся полимером высокой очистки с $M = 9 \times 10^3$.

Смеси ПУС–ПВП готовили следующим образом. После синтеза ПУС в реактор вводили различное количество ПВП, предварительно растворенного в ДМФА. Смеси перемешивали в течение 30 мин при температуре 60°C, а затем 2 ч при $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Концентрация ПВП в смесях с ПУС составляла 0, 5, 10, 30, 50, 70 и 100 мас. %, что в обозначении полученных смесей представлено следующим образом: ПУС-100—гомополимер ПУС; ПУС-95 — полимерная смесь, содержащая 95 мас. % ПУС и 5 мас. % ПВП и т.д. до ПУС-0—гомополимер ПВП.

Исследовали пленки, полученные методом полива 20%-ного раствора полимерной смеси в ДМФА на тефлоновую подложку с последующей их сушкой сначала на воздухе (при 60°C), а затем в вакууме (при 80°C) до постоянной массы.

Структурную организацию смесей ПУС–ПВП исследовали на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Фазовое состояние структуры смесей на молекулярном уровне изучали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (образцы исследовали по методу Шерпера — “на просвет”). Надмолекулярную (микрогетерогенную) структуру смесей ПУС–ПВП исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 (коллимация первичного рентгеновского луча по методу Кратки [6], выполнение условий “бесконечной” длины первичного луча). Во всех рентгеновских исследованиях использовали CuK_α -излучение, монохроматизированное Ni -фильтром, режим исследований — автоматическое пошаговое сканирование.

Температурное поведение смесей изучали методом объемной дилатометрии, в котором в качестве рабочей жидкости в области положительных температур использовали ртуть, а в области отрицательных температур — полидиметилсилоксан с $M = 1000$. Методика измерений и расчет дилатограмм аналогичны с описанными в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение фазового состояния структуры полимерной смеси ПУС–ПВП показало, что гомополимер ПУС характеризуется близким порядком в расположении молекулярных слоев в объеме полимера, среднее расстояние d между которыми составляет 0.43 нм. Это следует из проявления одного дифракционного максимума ($2\theta = 20.1^\circ$) на широкоугловой кривой рассеяния рентгеновских лучей образцом ПУС (рис. 1). В свою очередь присутствие на дифрактограмме гомополимера ПВП двух дифракционных максимумов диффузного характера позволяет судить, по аналогии с атактическим ПС [8], что проявление более интенсивного (главного) максимума ($2\theta = 11.6^\circ$) связано с интерференционными эффектами, вызванными ближней упорядоченностью в расположении боковых пятичленных циклов вдоль макроцепей, а

менее интенсивный максимум ($2\theta = 20.5^\circ$) характеризует ближний порядок в расположении основных винильных макроцепей в объеме этого полимера.

Аморфными являются также и смеси двух указанных полимеров. Об этом свидетельствует присутствие на дифрактограмме образца ПУС-90 диффузного максимума, аналогичного по виду с максимумом на дифрактограмме гомополимера ПУС. Однако частичное смещение его углового положения в направлении больших углов (к угловому расположению менее интенсивного максимума на дифрактограмме индивидуального ПВП) характеризует присутствие в смеси ПВП (кривая 2). По мере увеличения доли ПВП до 30 и 50 мас. % в смесях с ПУС реализуется, с одной стороны, слабое проявление дифракционного максимума ($2\theta \approx 11^\circ$), характерного для ПВП, а с другой стороны – последовательное угловое уширение основного дифракционного максимума.

В то же время наблюдаемое различие экспериментальной кривой рассеяния полимерной смеси ПУС-50 с кривой рассеяния, рассчитанной в предположении аддитивных вкладов компонентов смеси в дифракционную картину

$$I_{\text{ад}} = I_1 w_1 + I_2 w_2$$

(I_1, I_2 – интенсивность широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей гомополимерами ПУС и ПВП, w_1, w_2 – их массовые доли в смеси), позволяет судить о существовании в смеси взаимодействий между макромолекулами обоих полимеров. Это взаимодействие может включать как протонирование третичных атомов азота в цепи ПВП кислотными группами ПУС и появление в системе катионактивных групп, т.е. образование ИПК, так и возникновение межмолекулярных водородных связей с участием протонов уретановых или семикарбазидных групп ПУС и C=O-групп ПВП.

Как известно, введение ионных групп в состав уретансодержащих полимеров способствует усилию протекающих в них процессов сегрегации гибких и жестких блоков вследствие появления в системе дальнодействующих электростатических взаимодействий (ион-ионных, ион-дипольных и т.д.), что находит свое отражение прежде всего на их микрогетерогенной структуре [9].

В соответствии с этим важным являлось изучение микрогетерогенной структуры исследуемых смесей ПУС-ПВП. Так, присутствие хорошо выраженного интерференционного максимума ($2\theta_{\text{max}} = 0.87^\circ$) на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей гомополимером ПУС (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о существованииperi-

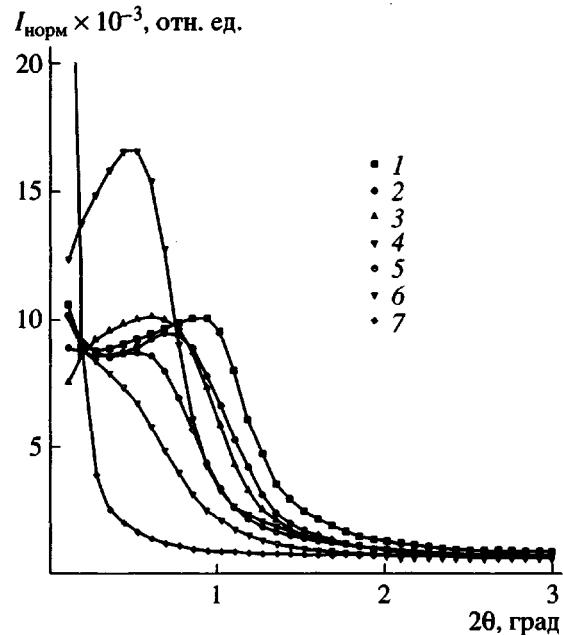


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей смесей ПУС-ПВП. Содержание ПВП 0 (1), 5 (2), 10 (3), 30 (4), 50 (5), 70 (6) и 100 мас. % (7).

одичности в расположении элементов микрогетерогенной структуры – ассоциатов жестких блоков (доменов) в объеме полимера, среднее расстояние D между которыми, в соответствии с уравнением Брэгга $D \approx 2\pi/2\theta_{\text{max}}$, равно 10.2 нм (таблица). В свою очередь характер малоуглового рассеяния рентгеновских лучей гомополимером ПВП (кривая 7) указывает на отсутствие в его объеме элементов микрогетерогенной структуры. Введение в состав ПУС лишь 5 мас. % ПВП вызывает увеличение расстояния между жесткими доменами D и частичное понижение упорядоченности расположения в них жестких блоков, о чем позволяет судить угловое смещение интерференционного максимума ($2\theta_{\text{max}} = 0.70^\circ$) и частичное уменьшение интенсивности его проявления (кривая 2) по сравнению с максимумом на кривой рассеяния ПУС-100. По мере возрастания доли ПВП в смеси с ПУС до 10 и 30 мас. % реализуется дальнейшее угловое смещение интерференционного максимума в направлении первичного рентгеновского луча ($2\theta_{\text{max}} = 0.58^\circ$ и 0.45°), тогда как, в отличие от смеси ПУС-95, интенсивность рассеяния в области максимума на кривых рассеяния ПУС-90 и ПУС-70 последовательно возрастает, достигая наибольшего значения на кривой рассеяния ПУС-70, при этом существенно превышая интенсивность и выраженность проявления максимума на кривой рассеяния индивиду-

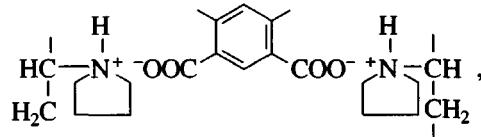
Некоторые параметры микрогетерогенной структуры бинарной смеси ПУС–ПВП

Содержание ПУС в смеси, мас. %	$2\theta_{\max}$, град	D , нм	l_p , нм
100	0.87	10.2	6.9
95	0.70	12.6	6.9
90	0.58	15.0	6.2
70	0.45	19.7	6.4
50	0.52	17.7	8.9
30	—	—	20.3
0	—	—	—

ального ПУС. Это свидетельствует об увеличении степени упорядоченности в расположении как жестких блоков в доменах, так и жестких доменов в объеме смесей ПУС–ПВП данного состава.

При увеличении доли ПВП в смесях выше 30 мас. % реализуется обратный процесс изменения микрогетерогенной структуры смесей полимеров – уменьшение расстояния между жесткими доменами ПУС-компонента (таблица) и понижение степени упорядоченности в расположении как жестких блоков в доменах, так и жестких доменов в объеме смесей, вплоть до полного отсутствия в них элементов микрогетерогенной структуры, что характерно для индивидуального ПВП (рис. 2, кривые 5, 6). Об этом позволяет судить изменение характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей – смещение интерференционного максимума в направлении больших углов, понижение интенсивности проявления и стремление его к вырождению на кривых рассеяния ПУС-50 и ПУС-30. Проведена оценка параметра l_p , связанного со средними размерами областей неоднородности в системе [10] ($l_p^{-1} = l_1^{-1} + l_2^{-1}$; $l_p = \Phi_1 \langle l_1 \rangle = \Phi_2 \langle l_2 \rangle$, где $\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$ – средний размер микрообластей, занимаемых микрофазами 1 и 2 в двухфазной системе, а Φ_1 и Φ_2 – их объемные доли). Эта оценка показала, что при возрастании доли ПВП до 30 мас. % в смеси ПУС–ПВП величина l_p остается практически неизменной и резко увеличивается, когда доля ПВП в смесях превышает 30 мас. %, что свидетельствует о стремлении системы к выделению компонентов смеси в отдельные микрообласти (таблица).

Наблюдаемый экстремальный характер изменения микрогетерогенной структуры смесей ПУС–ПВП при изменении их состава может быть лишь следствием существования в системе дальнодействующих межмолекулярных физических взаимодействий с участием ионных групп вида



являясь доказательством образования в смесях интерполимерных комплексов. Объяснить существование критической концентрации компонентов в смеси (30 мас. % ПВП) можно следующим образом. Из сопоставления химического строения индивидуальных ПУС и ПВП хорошо видно, что количество групп COOH в цепи ПУС существенно ниже, чем третичных атомов азота в цепи ПВП (проведенная в соответствии с работой [11] оценка показала, что на вытянутой макроцепи повторяющегося звена ПУС длиной ~13 нм находится лишь две группы COOH, тогда как на такой же длине макроцепи ПВП содержится около 104 третичных атомов азота). В связи с этим последовательное увеличение доли ПВП в смеси ПУС–ПВП до 30 мас. % способствует росту числа актов соприкосновения кислотных групп ПУС с третичными атомами азота ПВП. Это приводит к повышению концентрации ионных групп в объеме смеси, достигая, по-видимому, максимального значения при содержании ПВП в смеси 30 мас. %, а следовательно, и к возрастанию интенсивности межмолекулярных электростатических взаимодействий с участием ионных групп, обусловливающих перестройку микрогетерогенной структуры смеси. При дальнейшем увеличении доли ПВП в смеси (более 30 мас. %) уменьшается относительное содержание кислотных групп ПУС в смеси, а значит, и числа актов образования ионных групп; в результате наблюдается деградация микрогетерогенной структуры смесей ПУС–ПВП и стремление ее к гомогенному состоянию, характерному для гомополимера ПВП.

В подтверждение данных малоугловой рентгенофографии выступают результаты исследований смесей методом объемной дилатометрии. На дилатограммах смесей ПУС–ПВП (рис. 3, кривые 2–6) хорошо видны два перехода (изломов) – низкотемпературный, характеризующий переход гибкоцепных блоков ПУС из стеклообразного в высокоэластическое состояние, и высокотемпературный – расстекловывание макроцепей ПВП, которые реализуются в температурной области

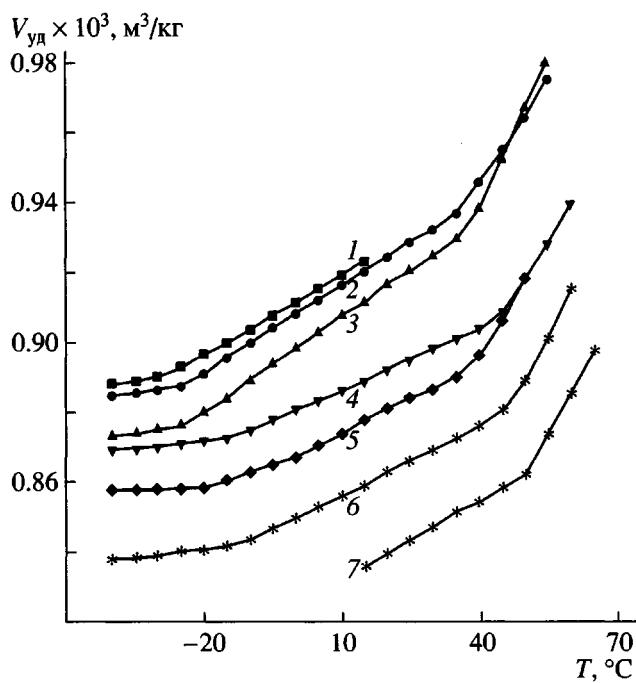


Рис. 3. Кривые объемной дилатометрии бинарной смеси ПУС-ПВП. Содержание ПВП 0 (1), 5 (2), 10 (3), 30 (4), 50 (5), 70 (6) и 100 мас. % (7).

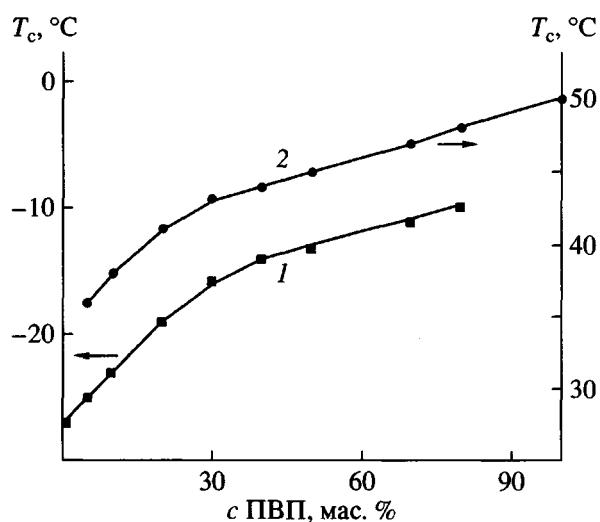


Рис. 4. Концентрационная зависимость значений температуры стеклования гибких блоков ПУС (1) и температуры стеклования ПВП (2) в смесях ПУС-ПВП.

проявления соответствующих переходов на дилатограммах гомополимеров ПУС и ПВП (рис. 3, кривые 1, 7). Это свидетельствует о том, что независимо от состава смеси ПУС-ПВП являются двухфазными во всей области исследованных концентраций. Вместе с тем, обращает на себя

внимание экстремальный характер зависимости полученных значений двух T_c от концентрации компонентов в смесях (рис. 4). Хорошо видно, что при последовательном возрастании доли ПВП в смесях от 0 до 30 мас. % скорость изменения температур стеклования является более высокой, чем при увеличении доли ПВП выше 30 мас. %. Последнее дает основание для вывода о том, что при содержании ПВП в смесях от 5 до 30 мас. % интенсивность физических взаимодействий (водородных связей и электростатических взаимодействий с участием ионных групп) между компонентами смеси возрастает, достигая максимального значения при содержании ПВП 30 мас. %.

При более высоком содержании ПВП в смесях взаимодействие между компонентами смеси существует, но его интенсивность значительно ниже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 198.
2. Изумрудов В.А., Ортега О., Зезин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1802.
3. Peiffer D.G., Zundberg R.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 2051.
4. Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 247.
5. Сухорукова С.А., Левченко Н.И., Греков А.П., Храновский В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 932.
6. Kratky P., Leopold H. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. S. 69.
7. Анохин О.В., Файнерман А.Е. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 122.
8. Kilian H.G., Boueke K. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 166. P. 311.
9. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 11. С. 53.
10. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z.-Z. Polym. 1971. B. 247. S. 835.
11. Takahashi Y., Sumita I., Tadokoro H. // J. Polym. Sci., Polym. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2113.

Structural Morphology of Poly(urethane semicarbazide)–Poly(vinyl pyrrolidone) Blends

V. I. Shtompel¹, Yu. Yu. Kercha, S. A. Sukhorukova,
N. I. Levchenko, and L. V. Karabanova

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe shosse 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—Structural morphology of a series of blends of poly(urethane semicarbazide) (PUS) and poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) was studied by X-ray diffraction and dilatometry. As the PVP fraction in the blend increases from 0 to 100 wt %, the structural organization parameters vary in an extremal manner with a maximum observed at 30 wt % PVP. The PUS–PVP blends exhibit interaction between the tertiary nitrogen atoms of PVP and the COOH groups of PUS, which lead to the formation of ion groups and interpolymer complexes.