

УДК 541(64+128).539.2

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОИНИЦИИРОВАННОГО ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КАТИОНОМЕРОВ

© 2002 г. В. И. Штомпель, А. В. Веселов, Ю. Ю. Керча

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

Поступила в редакцию 20.11.2001 г.
Принята в печать 12.02.2002 г.

Методами рентгенографии и ДСК изучена температурная зависимость морфологии полиуретанового кациономера и его неиономерного аналога с кристаллизующимися полизэфирными гибкими блоками. Показано, что при температурах выше температуры плавления кристаллитов гибких блоков ($T \geq 60^\circ\text{C}$) в объеме неиономерного полиуретана микрофазовая структура отсутствует, тогда как в кациономере существует хорошо выраженная доменная структура жестких и гибких блоков. На основании данных малоугловой рентгенографии высказано предположение, что в области 130–140°C реализуется образование ионных агрегатов в объеме жестких доменов кациономера. При $T > 140^\circ\text{C}$ наступает процесс деградации микрофазовой структуры кациономера.

Известно, что свойства полиблочных уретанодержащих полимеров определяются глубиной процесса микрофазового разделения составляющих их гибких и жестких блоков [1–3]. Движущими силами этого процесса в уретанодержащих полимерных системах являются различие гибких и жестких блоков по полярности, существование межмолекулярных водородных связей с участием полярных групп жестких блоков, а также способность к кристаллизации одного или обоих типов блоков [2, 3]. При протекании процесса микрофазового разделения блоков различной длины и полярности в объеме этих полимеров формируется микрофазовая структура – ассоциаты жестких блоков и микрообласти, обогащенные гибкими блоками, т.е. жесткие и гибкие домены, а при кристаллизации гибких или жестких блоков – их кристаллиты [1–5].

Значительную интенсификацию процесса микрофазового разделения в полиуретановых системах вызывает введение ионных групп в жесткие блоки вследствие существования дальнодействующих кулоновских сил между этими группами [3], а также взаимодействий между протонами групп NH поляр-

ных группировок жестких блоков и анионами An^- ионных групп в кационерах или кислородами групп C=O и катионами K^+ ионных групп в анионерах [2, 6–8]. Авторами работы [2] было высказано предположение, что существенно более высокие показатели механических свойств исследованных ими полиуретановых кационеров (КПУ), по сравнению с полиуретаном в неионной форме (НПУ), обусловлены именно взаимодействием групп NH жестких блоков с An^- ионных групп в исследованных ими уретанодержащих кационерах. Кроме того, было обнаружено, что по мере нагревания кационеров от 100 до 180°C осуществляется последовательный переход от взаимодействий групп NH жестких блоков с An^- ионных групп к образованию обычных межмолекулярных водородных связей с участием полярных групп жестких блоков [2, 9]. При этом, несмотря на начало микрофазового смешения, уже при температуре около 100°C, доменная структура жестких и гибких блоков наблюдалась и при $T \geq 150^\circ\text{C}$ [9].

В то же время проведенные систематические исследования по влиянию температуры нагревания и отжига на микрофазовую структуру неион-

E-mail: ihvs@ukrpack.net (Штомпель Владимир Иванович).

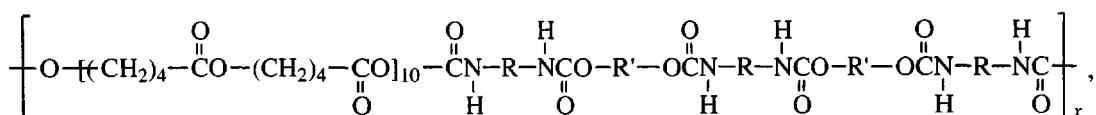
номерного сегментированного полиуретана выявили существование жестких и гибких доменов при $T > 200^\circ\text{C}$ [10].

Цель настоящей работы – исследование температурной зависимости микрофазовой структуры КПУ с ионными группами в основной цепи жестких блоков, в отличие от уретансодержащих кационеромов с ионными группами в боковом от-

ветвлении жестких блоков, исследованных в работах [2, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КПУ получали путем кватернизации соляной кислотой третичных аминогрупп в жестких блоках НПУ, химическое строение которых можно представить в следующем виде:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = (\text{CH}_2\text{)}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-(\text{CH}_2\text{)}_2$ для НПУ и $(\text{CH}_2\text{)}_2-\overset{\text{Cl}^-}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ для КПУ.

Синтез НПУ осуществляли по преполимерному способу в ДМФА. На первой стадии синтеза получили преполимер на основе олигобутиленгликольадипината (**ОБГА**) с $M_n = 2 \times 10^3$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (**ДФМДИ**), взятых в мольном соотношении 1 : 3, а на второй стадии осуществляли удлинение цепи жестких блоков путем введения в реакционную смесь стехиометрического количества N-метилдиэтаноламина (**МДЭА**) с третичной аминогруппой. Таким образом синтезировали НПУ с неподверженными кватернизации третичными аминогруппами в жестких блоках.

Кватернизацией третичных аминогрупп в фрагментах МДЭА жестких блоков НПУ с помощью соляной кислоты (1.1 моль HCl на 1 моль МДЭА) осуществляли получение КПУ с ионными группами в жестких блоках. Оба полимера исследовали в виде пленок, которые получали методом полива на тefлоновую подложку и выдержкой в течение 48 ч при 60°C , а затем в вакуумном шкафу при 80°C до постоянной массы.

Структуру полимеров на молекулярном уровне исследовали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена по методу Дебая–Шерпера (“на просвет”). Исследования осуществляли в CuK_α -излучении анода рентгеновской трубки, монохроматизированном Ni-фильтром.

Микрофазовую структуру (на надмолекулярном уровне) КПУ и НПУ изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновской камеры КРМ-1. Исследования проводили в CuK_α -излучении, монохроматизированном Ni-фольгой, с использованием щелевой коллимации первичного луча по методу Кратки с выполнением условий бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [11, 12]. Рассеянные рентгеновские лучи регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора, режим исследований – автоматическое пошаговое сканирование. Экспериментальные значения интенсивности рассеяния корректировали на величину ослабления первичного рентгеновского луча исследованными образцами полимеров с последующим вычитанием интенсивности фонового рассеяния рентгеновских лучей коллимационной системой. Приведение полученных значений интенсивности рассеяния к абсолютным единицам осуществляли с помощью предварительно стандартизованного по методу, описанному в работе [12], калибровочного образца ПЭНП с последующим нормированием полученных значений на величину рассеивающего объема V и интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей единичным электроном I_e . Коррекцию полученных профилей рассеяния рентгеновских лучей, смазанных щелевой коллимацией, проводили по методу Шмидта [13].

Температурные исследования КПУ и НПУ рентгенографическими методами осуществляли

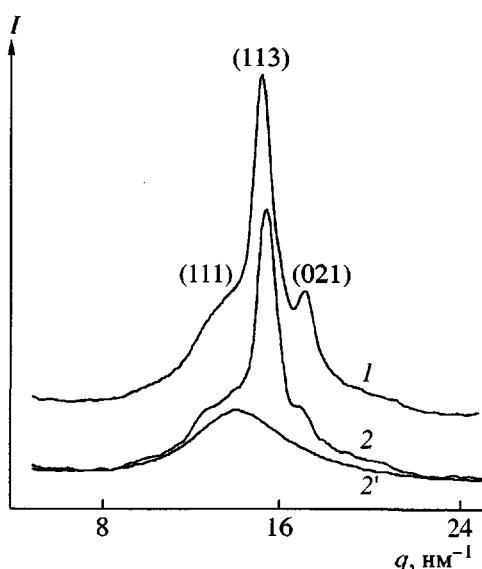


Рис. 1. Профили широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей НПУ (1) и КПУ (2, 2'), находящихся при 22°C (1, 2) и 60°C (2').

после предварительной выдержки полимеров при заданной температуре в течение 30 мин. Температуру поддерживали с точностью ± 0.5 градуса (при $T \leq 100^\circ\text{C}$) и ± 1.0 градуса (при $T > 100^\circ\text{C}$).

Температурную зависимость удельной теплопроводности КПУ и НПУ изучали методом ДСК с использованием калориметра конструкции, аналогичной описанной в работе [14]. Исследования проводили в квазистационарном режиме со скоростью нагревания калориметрического блока — 2 ± 0.1 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие трех наиболее интенсивных дифракционных максимумов на профилях широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей НПУ и КПУ (рис. 1, кривые 1, 2) указывает на то, что эти полимеры

Таблица 1. Некоторые характеристики кристаллической структуры гибких блоков НПУ и КПУ

Полимер	d_{111}	d_{113}	d_{021}	$X_{cr}, \%$	$\xi^*, \text{ нм}$
	нм				
НПУ	~0.50	0.41	0.37	40	6.0
КПУ	0.50	0.41	0.37	32	6.4

* Определено по дифракционному максимуму (113).

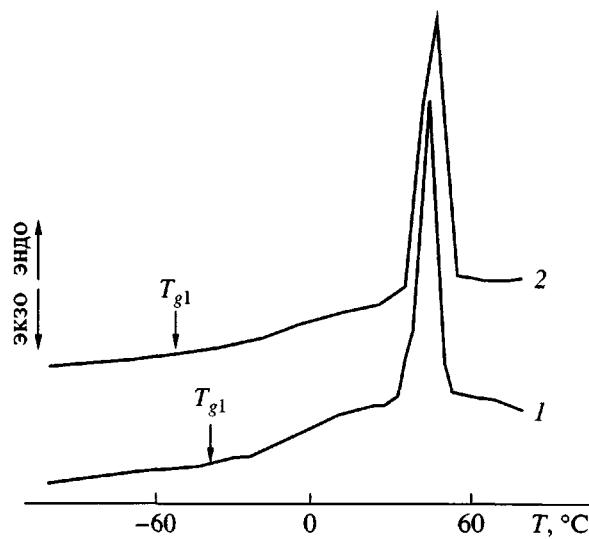


Рис. 2. Кривые ДСК полиуретанов в неионной форме (1) и полиуретановых катиономеров (2).

при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ являются аморфно-кристаллическими. Судя по величине брэгговского расстояния d_{hkl} между атомными плоскостями в кристаллитах ($d_{hkl} = 2\pi/q_0$, где q_0 — положение дифракционного максимума на профилях рассеяния, при этом величина вектора рассеяния рентгеновских лучей $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$), в НПУ и КПУ реализуется α -модификация кристаллической структуры их гибких ОБГА-блоков [15] (табл. 1). Оценка относительной степени кристалличности X_{cr} КПУ и НПУ по методу Метьюза [11], а также размера кристаллитов гибких блоков ξ в соответствии с уравнением Шеррера [16], показывает, что эти параметры кристаллической структуры зависят от наличия ионных групп в жестких блоках исследуемых полимеров (табл. 1). Как следует из данных ДСК, полиуретановый катиономер имеет более высокую температуру плавления T_m кристаллитов, по сравнению с НПУ, тогда как изменения удельной величины энталпии при плавлении кристаллической фазы их гибких блоков ΔH_m практически равны (рис. 2, табл. 2). Сопоставление значений T_m кристаллитов гибких блоков исследуемых полимеров с температурой плавления α -модификации кристаллической фазы индивидуального ОБГА с $M_n = 2 \times 10^3$ ($T_{m0} = 52^\circ\text{C}$), используемого для получения КПУ и НПУ [17], позволяет судить о большей обособленности гибких блоков от жесткоцепных блоков в КПУ, чем в НПУ. На это указывает также и различная величина темпера-

туры перехода гибких блоков из стеклообразного в высокоэластическое состояния T_{g1} у КПУ и НПУ (рис. 2, табл. 2). Значение T_{g1} , при сопоставлении его со значением температуры проявления сегментального движения молекулярных цепей исходного ОБГА T_{g0} , является экспериментальной характеристикой уровня микрофазового разделения их гибких и жестких блоков [3, 8].

В связи с этим возникает необходимость исследования и микрофазовой структуры данных полимеров.

Как свидетельствуют профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей НПУ и КПУ, оба полимера при $T < T_m$ (20°C) можно считать гомогенными (рис. 3, кривые 1). Этот экспериментальный факт является неожиданным, но объяснимым. Прежде всего из приведенных результатов следует, что в объеме обоих полимеров при данной температуре существуют кристаллиты гибких блоков и аморфные микрообласти, представляющие собой, с одной стороны, ассоциаты жестких блоков (жесткие домены), образованные под действием кулоновских сил между ионными группами в катиономере (в НПУ с третичными аминогруппами в МДЭА фрагментах жестких блоков ассоциация в домены затруднена [3, 4, 18]), а с другой – микрообласти, обогащенные смесью незакристаллизовавшихся гибких блоков и неассоциировавших в домены жестких блоков (“гибкие домены”).

В соответствии с этим наблюдаемый профиль малоуглового рассеяния рентгеновских лучей НПУ можно объяснить однородным распределением в его объеме кристаллитов и аморфных микрообластей, обогащенных смесью незакристаллизовавшихся гибких блоков и неассоциировавших в домены жестких блоков (“гибких доменов”). Вместе с тем мнимое состояние структуры катиономера, по данным малоугловой рентгенографии, обусловлено, по-видимому, отсутствием значительного “скачка” электронной плотности при переходе от жестких доменов к “гибким доменам” и кристаллитам гибких блоков.

Подтверждением существования предполагаемой морфологии КПУ и НПУ при $T < T_m$ являются их профили рассеяния, когда $T > T_m$ (60°C), т.е. когда оба полимера характеризуются ближним порядком во взаимном расположении фрагментов макроцепей, о чем свидетельствует проявление одного диф-

Таблица 2. Теплофизические характеристики НПУ и КПУ с кристаллизующимися полиэфирными гибкими блоками

Полимер	T_{g1} , $^\circ\text{C}$	ΔT_{g1} , $^\circ\text{C}$	ΔC_{pl} , $\text{kДж}/\text{кг K}$	T_m , $^\circ\text{C}$	ΔH_m , $\text{kДж}/\text{кг}$
НПУ	-28	24	0.82	44	30.1
КПУ	-44	17	0.60	48	29.1

Таблица 3. Температурная зависимость междоменного расстояния в объеме КПУ

T , $^\circ\text{C}$	q_0 , nm^{-1}	D , nm
22	-	-
60	0.49	12.8
100	0.44	12.3
120	0.46	13.6
130	0.46 (0.94*)	13.6 (6.7*)
140	0.37 (0.91*)	17.0 (6.9*)
150	~0.33	~19.0
160	-	-

* Значения определены по проявлению второго интерференционного максимума на профилях малоуглового рассеяния рентгеновских лучей катиономера.

фузного максимума (“аморфного гало”) на профиле широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей ($q_0 \sim 1.41 \text{ nm}^{-1}$) этих полимеров при 60°C (рис. 1, кривая 2'). Так, профиль рассеяния НПУ характеризует его как однофазную полимерную систему с гомогенным распределением электронной плотности по объему, т.е. микрофазовая структура в этом полимере отсутствует. В то же время проявление интерференционного максимума на профиле рассеяния катиономера ($q_0 = 0.49 \text{ nm}^{-1}$) указывает на существование в его объеме периодичности в пространственном расположении микрообластей гетерогенности (жестких и гибких доменов), различающихся по величине электронной плотности. Учитывая содержание жестких блоков в исследуемых полимерах ($c_{hb} \sim 31 \text{ мас. \%}$), а также результаты исследований морфологии уретансодержащих полимеров методом высоковольтажной электронной микроскопии [19], можно сделать вывод о том,

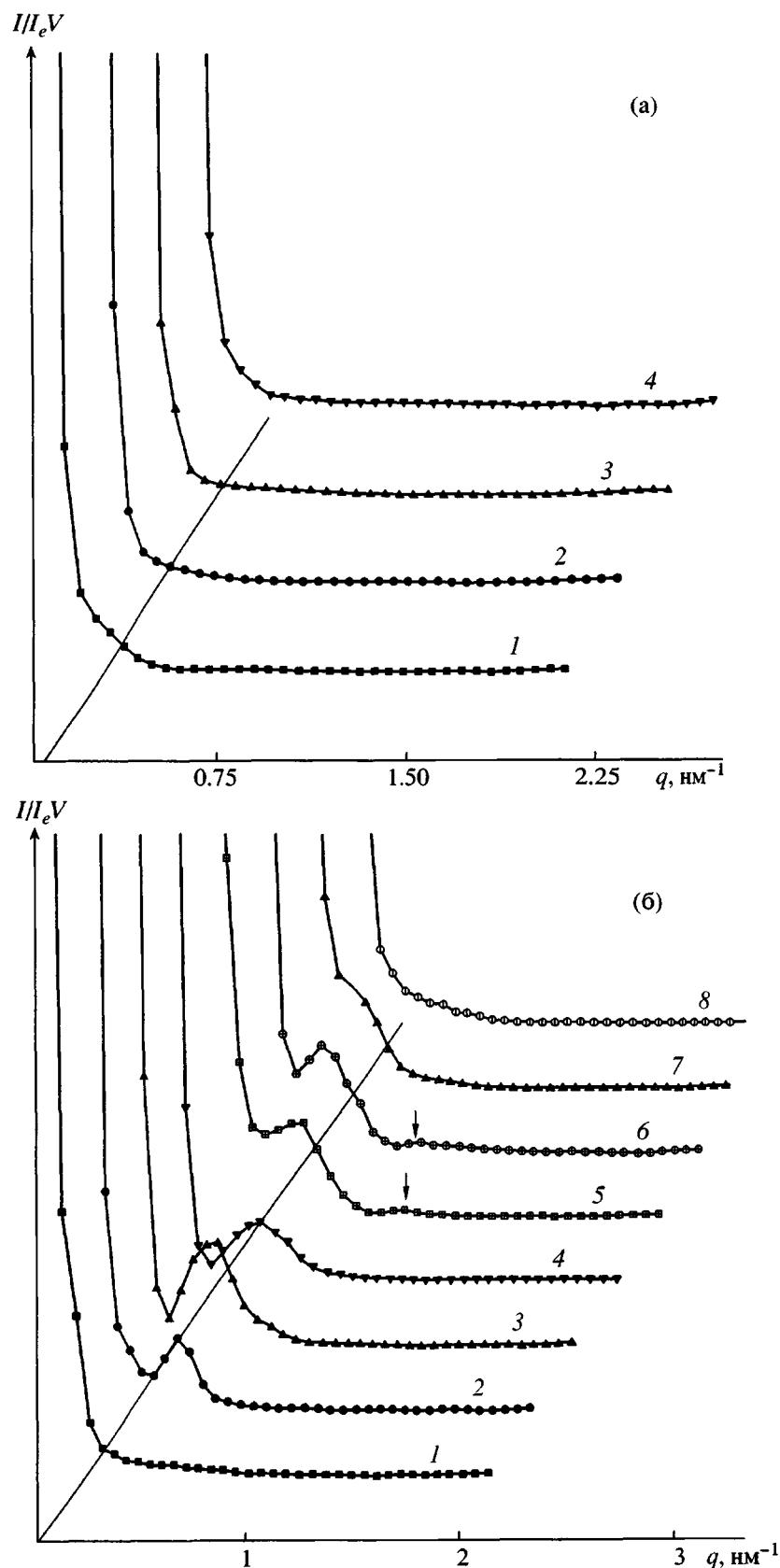


Рис. 3. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей НПУ(а) и КПУ(б), находящихся при 20 (1), 60 (2), 100 (3), 120 (4), 130 (5), 140 (6), 150 (7) и 160°C (8).

что структура жестких доменов катиономера не является ламеллярной. В связи с этим расстояние D между жесткими (гибкими) доменами КПУ определяли по уравнению Брэгга ($D = 2\pi/q_0$, где q_0 – положение интерференционного максимума на профиле рассеяния, приведенном в координатах $I(q)$ от q). Для КПУ при 60°C величина междоменного расстояния составляет около 13 нм (табл. 3).

Из анализа профилей малоуглового рассеяния рентгеновских лучей НПУ и КПУ следует, что при возрастании температуры до 160°C, когда повышена подвижность фрагментов их макроцепей, в объеме НПУ отсутствуют заметные процессы сегрегации блоков различной длины и полярности, тогда как структура катиономера претерпевает существенные изменения (рис. 3). Так, при повышении температуры от 60 до 120°C величина междоменного расстояния D катиономера практически не изменилась (табл. 3), однако при 100°C на профиле рассеяния наблюдается высокая интенсивность интерференционного максимума. Последняя, как известно, является показателем контраста электронной плотности между микрообластями гетерогенности с различной величиной локальной электронной плотности в псевдодвухфазной полимерной системе (между жесткими и гибкими доменами в полиблочных уретансодержащих полимерах) и позволяет делать качественную оценку характера упорядоченности (укладки) жестких блоков в доменах [8, 10]. Следовательно, при 100°C степень упорядоченности жестких блоков в доменах возрастает, что может быть вызвано проявлением сегментального движения жестких блоков при этой температуре.

Более выраженные изменения профилей рассеяния, а соответственно и морфологии катиономера, имеют место при $T \geq 130^\circ\text{C}$. Так, при достижении температуры 130 и 140°C на профилях рассеяния образца, помимо проявления основного интерференционного максимума ($q_0 = 0.46$ и 0.47 nm^{-1} соответственно), характеризующего периодичность в расположении жестких и гибких доменов в объеме катиономера, присутствует и второй максимум интенсивности (на рис. 3б отмечен стрелкой) с вершиной в области $q = 0.90$ – 0.95 nm^{-1} (табл. 3). Проявление этого максимума на профиле рассеяния катиономера указывает на то, что при 130–140°C в объеме последнего помимо жестких и гибких доменов существуют и другие элементы структуры. Последними, по-видимому, являются

агрегаты ионных групп, возникающие под действием кулоновских сил в объеме жестких доменов при достаточно высокой кинетической подвижности фрагментов макроцепей катиономера. Необходимо отметить, что существование второго максимума не было обнаружено на профилях рассеяния катиономеров с ионными группами в боковом ответвлении жестких блоков [9]. Однако ранее проявление второго интерференционного максимума (при $q_0 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$) было обнаружено (при комнатной температуре) на профилях малоуглового рассеяния рентгеновских лучей карбоксилатсодержащих полиуретановых аниономеров с содержанием жестких блоков $c_{hb} \sim 50 \text{ мас. \%}$ [20]. Существование максимума авторы объясняли образованием ионных агрегатов в объеме жестких доменов при достаточно высокой концентрации ионных групп в аниономере, поскольку на профилях рассеяния этих аниономеров, но с $c_{hb} \sim 39 \text{ мас. \%}$, а следовательно, и меньшей концентрацией ионных групп, второй интерференционный максимум отсутствовал.

При дальнейшем повышении температуры до 150°C второй максимум на профиле рассеяния катиономера не наблюдается; при этом основной интерференционный максимум начинает вырождаться, приобретая форму "плеча", а при 160°C он совсем исчезает, однако из проявления градиента интенсивности рассеяния в области $q = 0.3$ – 0.8 nm^{-1} и анализа зависимости $q^3 \tilde{I}(q)$ от q^3 [21] ($\tilde{I}(q)$ – интенсивность рассеяния при щелевой коллимации первичного рентгеновского луча) следует, что структура катиономера остается гетерогенной и при 160°C. Такое изменение характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей катиономера в интервале 150–160°C можно объяснить процессом декватернизации третичных аминогрупп [2, 9] в его жестких блоках с образованием обычных межмолекулярных водородных связей с участием уретановых групп NH и COO или сложноэфирных групп, а также быстрому разрушению (в отличие от формирования) микрофазовой структуры этого полимера, как было показано в работах [10, 22].

В более выраженным виде характер изменения микрофазовой структуры КПУ при повышении температуры можно проследить (рис. 4) из температурной зависимости междоменного расстояния D и инварианта рассеяния Q , нормированного на величину $Q_{20^\circ\text{C}}$ этого полимера (при 20°C). Как извест-

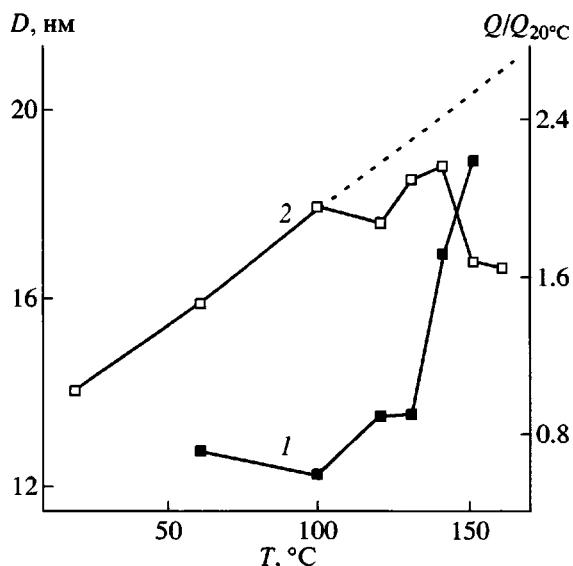


Рис. 4. Температурная зависимость величины междоменного расстояния D (1) и нормированного значения инварианта рассеяния $Q/Q_{20^\circ\text{C}}$ (2) КПУ.

но, инвариант рассеяния характеризует интегральную интенсивность рассеяния

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq,$$

однако важнейшее значение этого параметра состоит в том, что он пропорционален среднеквадратичному значению флуктуации электронной плотности в двухфазной полимерной системе

$$Q \propto \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2,$$

при этом ϕ_1 , ϕ_2 и ρ_1 , ρ_2 – объемная доля и электронная плотность 1 и 2 фаз [23]. В соответствии с этим, судя по величине инварианта рассеяния, можно сделать полукачественную оценку уровня микрогетерогенности структуры (или микрофазовой сегрегации гибких и жестких блоков) уретан-содержащих полимеров.

Из анализа рис. 4 следует, что при повышении температуры от 60 до 130°C величина междоменного расстояния изменяется незначительно, тогда как в интервале температур 130–150°C величина D резко возрастает. В то же время изменение инварианта рассеяния реализуется в трех температурных интервалах: при 20–100°C значение $Q/Q_{20^\circ\text{C}}$ линейно увеличивается, что обусловлено различием коэф-

фициентов температурного расширения у жестких и гибких доменов [10]; при 100–140°C темп роста $Q/Q_{20^\circ\text{C}}$ снижается (см. отклонение от штриховой линии), что указывает на изменение микрофазовой структуры катиономера; при $T > 140^\circ\text{C}$ происходит резкое уменьшение величины инварианта рассеяния как следствие интенсивного процесса совмещения гибких и жестких блоков, т.е. разрушения микрофазовой структуры катиономера. Аналогичный характер температурной зависимости как междоменного расстояния, так и инварианта рассеяния реализуется как для неиономерных полиблочных полиуретанов [10], так и для КПУ, исследуемых в работах [2, 9].

Таким образом, проведенные исследования показали, что в условиях существования стерических препятствий для реализации межмолекулярных уретан-уретановых водородных связей в НПУ повышение температуры образца, а следовательно, и кинетической подвижности фрагментов его макрочепей, не способствует формированию микрофазовой структуры в объеме этого полиуретана. Для КПУ, в котором процесс микрофазового разделения гибких и жестких блоков обусловлен наличием кулоновских сил между ионными группами, существует экстремальная температурная зависимость степени совершенства его микрофазовой структуры с максимумом при 130–140°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
2. Goddard R.J., Cooper S.L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1390.
3. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 11. С. 53.
4. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1076.
5. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
6. Лаптий С.В., Ватулов В.Н., Керча Ю.Ю., Яковенко А.Г., Греков А.П., Литвин И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т.23. № 10. С. 760.
7. Hwang K.K.S., Speckhard T.A., Cooper S.L. // J. Macromol. Sci. B. 1984. V. 23. № 2. P. 153.
8. Ding Y.S., Register R.A., Yand C., Cooper S.L. // Polymer. 1989. V. 30. № 14. P. 1204.
9. Goddard R.J., Cooper S.L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1401.

10. Li Y., Gao T., Liu J., Linliu K., Desper C.R., Chu B. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 26. P. 7365.
11. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1982.
12. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. V. 21. № 1. P. 24.
13. Schmidt P.W., Hight R.J. // *Acta Cryst.* 1960. V. 13. № 2. P. 480.
14. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
15. Minke R., Blackwell J. // *J. Macromol. Sci., Polym. Phys.* 1979. V. 16. № 3. P. 407.
16. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматиз, 1961.
17. Виленский В.А., Штompель В.И., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 17. № 5. С. 1079.
18. Hwang K.K.S., Yang C.Z., Cooper S.L. // *Polym. Eng. and Sci.* 1981. V. 21. № 15. P. 1027.
19. Li C., Cooper S.L. // *Polymer*. 1990. V. 31. № 5. P. 3.
20. Yang C.Z., Grasel T.G., Bell J.L., Register R.A., Cooper S.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1991. V. 29. № 2. P. 581.
21. Perret R., Ruland W. // *Kolloid Z. Z. Polym.* 1971. B. 247. № 12. S. 835.
22. Li Y., Gao T., Chu B. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 6. P. 1737.
23. Small-angle X-ray Scattering /Ed. by Glatter O., Kratky O. London: Acad. Press, 1982.

The Specific Features of Thermally Initiated Change in the Morphology of Polyurethane Cationomers

V. I. Shtompel', A. V. Veselov, and Yu. Yu. Kercha

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—The temperature dependence of the morphology of a polyurethane cationomer and its nonionomer analogue with crystallizable polyester soft blocks was studied using the X-ray diffraction and DSC techniques. It was shown that, at temperatures above the melting point of soft-block crystallites ($T \geq 60^\circ\text{C}$), the microphase structure is absent from the bulk of the nonionic polyurethane, whereas a pronounced domain structure of hard and soft blocks exists in the cationomer. Based on the small-angle X-ray diffraction data, it was assumed that the formation of ion aggregates in the bulk of cationomer hard domains takes place at $130\text{--}140^\circ\text{C}$. At $T > 140^\circ\text{C}$, the process of degradation of the microphase structure begins in the cationomer