

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИАМИДОУРЕТАНМОЧЕВИН

© 2003 г. В. И. Штомпель, С. В. Рябов, Л. В. Кобриня, Ю. Ю. Керча,
А. В. Веселов, Л. А. Гончаренко, А. Ф. Лебедев, С. В. Лаптий

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

Поступила в редакцию 13.08.2002 г.
Принята в печать 20.03.2003 г.

Методами малоугловой рентгенографии и ДСК исследована морфология олигомерного гетероблочного амидсодержащего диамина в ионной и неионной формах, а также полиуретанмочевин на его основе, содержащих фрагменты диамина как один из видов блоков. Установлено, что диамин в солевой форме и модельная полимочевина, полученная на основе диамина и гексаметилендиизоцианата, имеют выраженную микрофазовую структуру, тогда как в неионной (кислотной) форме их макроцепи гомогенно распределены по объему. При переходе к полимочевинам, полученным реакцией иономерного диамина или его стехиометрической смеси с 1,4-бутандиолом и форполимера на основе сложноэфирной гибкоцепной составляющей, степень микрофазового разделения гибких и жестких блоков в системе последовательно снижается, что связано с постепенным уменьшением концентрации ионных групп в структуре полимеров.

В настоящее время полиуретановые иономеры (ПУИ), содержащие катионные, анионные или цвиттер-ионные группы, получили широкое распространение благодаря использованию их в качестве аддитивов, адгезивов, пропитывающих составов, загустителей водных дисперсий, для медицинских целей и т.д. [1]. Эти полимеры могут быть синтезированы с использованием как ионсодержащих удлинителей цепи различной природы, так и химической модификацией нейтральных групп полиуретана. Особое внимание исследователей привлекают ПУИ, содержащие карбоксильные группы, которые нашли применение главным образом в качестве водных дисперсий [2].

Несомненный интерес представляет синтез и изучение ПУИ в качестве полимерных матриц при создании смесей на основе синтетических полимеров и водорастворимых производных природных полимеров, например целлюлозы.

Исследование бинарных полимерных смесей на основе полиблочных уретансодержащих полимеров и полисахаридов показало, что в таких системах существуют интерполимерные физические

E-mail: jotas@mail.kar.net (Штомпель Владимир Иванович).

взаимодействия (водородные связи) с участием полярных групп, преимущественно, жестких блоков уретансодержащих полимеров и полисахаридов [3]. В то же время при протекании процесса микрофазового разделения жестких и гибких блоков в объеме уретансодержащего полимера формируется его микрофазовая структура – ассоциаты жестких блоков (домены) и микрообласти, обогащенные гибкими блоками – “гибкие домены” [4]. Ранее было показано, что введение ионных групп в жесткие блоки уретансодержащего полимера способствует возрастанию уровня микрофазового разделения его жестких и гибких блоков и повышению степени порядка в расположении жестких блоков в доменах [5], что должно способствовать совмещению макроцепей синтетического полимера с макромолекулами природного полимера.

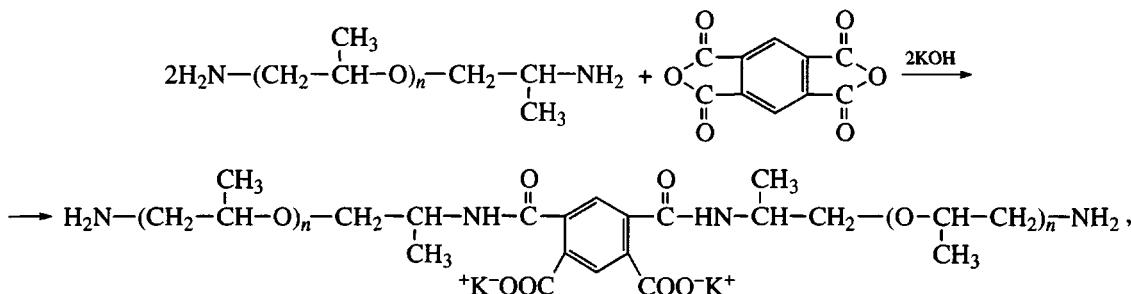
В настоящей работе представлены результаты исследований структурной организации и термического поведения уретансодержащих полимеров с гетероблочными иономерными последовательностями, которые могут быть использованы в качестве одного из компонентов при создании бинарных смесей полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликапролактондиол (**ПКЛД**), продукт компании "Union Carbide – Tone Polyol 0210", с $M = 1000$ перед применением подвергали сушке в вакууме (5 мм рт. ст.) при 60°C.

В работе использовали гексаметилендиизоцианат (**ГМДИ**) производства фирмы "Merck", $n_D = 1.4525$ (20°C).

Олигооксипропилендиамин (**ОПДА**) с $M = 400$ (комерческое название Jeffamine D-400) для проведения исследований был любезно предоставлен корпорацией "Huntsman". Продукт представляет собой соединение с оксипропиленовым блоком и концевыми аминогруппами и имеет следующие характеристики: общее содержание аминов 4.99 мг-экв/г; удельная вязкость (при 20°C) 0.9702.



где $n = 7$.

Полученный продукт выделяли путем отгонки растворителей в вакууме с последующей сушкой до постоянной массы.

Перевод АДД-С в его кислотную форму (**АДД-К**) осуществляли, прибавляя раствор соляной кислоты к 20%-ному раствору АДД-С (смесь ДМФА-ацетон-вода). Выпавший осадок промывали несколько раз водой и сушили до постоянной массы.

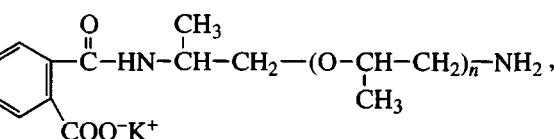
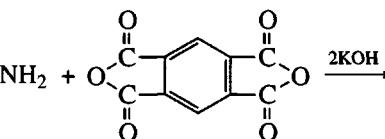
Модельное соединение – полиамидоуретанмочевину (**ПАМ-С**) получали реакцией АДД-С с эквимольным количеством ГМДИ, растворенным в сухом ацетоне, при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. После прохождения экзотермической реакции продукт выделяли путем отгонки растворителя и сушки в вакууме до постоянной массы. ПАМ-С хорошо растворима в воде. При подкислении водного раствора ПАМ-С

Пиромеллитовый диангидрид (**ПМДА**) производства фирмы "Merck" ($T_{\text{пл}} = 285^\circ\text{C}$) перед употреблением подвергали возгонке в вакууме (2–5 мм рт.ст.)

1,4-Бутандиол (**1,4-БД**) – производства фирмы "Merck", $n_D = 1.4446$ (25°C).

Растворители (ДМФА и ацетон) сушили и перегоняли непосредственно перед проведением реакций.

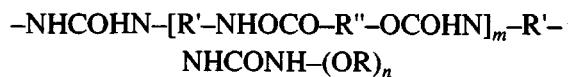
Аддукт в солевой форме (**АДД-С**) получали при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ путем взаимодействия ОПДА с ПМДА, взятых в мольном соотношении 2 : 1 в смеси растворителей ДМФА : ацетон = 1 : 2, с последующим прибавлением стехиометрического количества гидроксида калия, растворенного в минимальном количестве воды. Реакция имеет экзотермический характер и протекает в течение 60 мин.

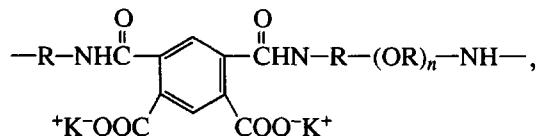


разбавленной соляной кислотой была выделена ее кислотная форма (**ПАМ-К**).

Синтез полиамидоуретанмочевины (**ПАУМ-1**) осуществляли в несколько стадий. На первой стадии по традиционной методике получали изоцианатный форполимер на основе ПКЛД и ГМДИ (мольное соотношение 1 : 2). На второй стадии к раствору изоцианатного форполимера в смеси растворителей ДМФА-ацетон прибавляли при интенсивном перемешивании и комнатной температуре АДД-С (растворенном в минимальном количестве воды), который служил в качестве удлинятеля цепи. Реакция имеет экзотермический характер и проходит в течение 30 мин. Синтезированный продукт растворим в воде.

Полученная иономерная полимочевина имеет следующую общую формулу:





где $\text{R} = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]$; $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$; $\text{R}'' = [(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]$; $x = 10$; $m = 1$; $n = 7$.

Для получения ПАУМ-2 применяли аналогичную схему. На первой стадии синтезировали изоцианатный форполимер. На второй стадии, при реакции с изоцианатным форполимером использовали в качестве удлинителя цепи 1,4-бутандиол (0.5 моля). Реакция протекает в массе при 75–80°C в течение 3 ч, и после достижения необходимого значения изоцианатного числа (% NCO) полученный продукт растворяли в смеси ДМФА–ацетон и затем прибавляли 0.5 моля АДД-С при интенсивном перемешивании. Полимер выделяли путем отгонки растворителей с последующей сушкой в вакууме до постоянной массы.

Характеристическая вязкость синтезированных продуктов лежит в пределах 0.17–0.93 дL/g. Полученные полимеры способны образовывать эластичные пленки.

Идентификацию синтезированных соединений – олигомерного (АДД) и полимерного (ПАМ и ПАУМ) типов – осуществляли методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-спектрофотометра UR-20, а также по данным функционального анализа.

Характеристическую вязкость измеряли в ДМФА на ротационном вискозиметре “Реотест-2” при 25°C.

Микрогетерогенную структуру аддукта и полимочевин на его основе изучали методом малогоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием камеры КРМ-1, рентгенооптическая схема которой удовлетворяла условиям бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [6, 7]. Исследования проводили в CuK_{α} -излучении, монохроматизированном Ni-фольгой, с использованием щелевой коллимации первичного луча по методу Кратки. Рассеянные рентгеновские лучи регистрировали с помощью сцинцилляционного детектора, режим исследований – автоматическое пошаговое сканирование. Экспериментальные значения интенсивности рассеяния корректировали на величину фактора ослабле-

ния первичного рентгеновского луча исследованными образцами с последующим вычитанием интенсивности фонового рассеяния рентгеновских лучей коллимационной системой и нормированием полученных значений интенсивности на величину рассеивающего объема. Коррекцию профилей рассеяния рентгеновских лучей, смазанных щелевой коллимацией, осуществляли по методу Шмидта [8] с помощью самостоятельно разработанной программы на языке Delphi по алгоритму, описанному в работе [9].

Температурное поведение аддукта и полимеров на его основе изучали методом ДСК с использованием калориметра аналогичной конструкции, описанной в работе [10]. Исследования проводили в квазистационарном режиме со скоростью нагревания калориметрического блока 2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью идентификации синтезированных соединений был проведен сравнительный анализ их ИК-спектров.

Так, в ИК-спектре аддукта (АДД-С) обнаружили полосы поглощения амидного фрагмента: $\nu_{\text{C=O}} = 1650 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{NH}} = 1560 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{NH}} = 3250 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания групп COO^- лежат в области 1600 см^{-1} и накладываются на деформационные колебания концевых групп NH_2 . Исследования кислотной формы (АДД-К) показало, что это соединение, по-видимому, существует в виде внутренней соли, образуемой карбоксильными и аминогруппами. Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний групп C=O карбоксильных групп, при этом кроме полос поглощения амидного фрагмента четко прописывается полоса поглощения с частотой $\nu = 1570 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к асимметричному валентному колебанию групп COO^- и деформационным колебаниям групп H_3N^+ .

При взаимодействии с сильным основанием (гидроксид калия) указанная внутренняя соль разрушается с образованием соли калия (COO^-K^+ -групп) и свободных групп NH_2 .

В ИК-спектре ПАУМ-1 наблюдаются полосы поглощения, характерные для амидных, мочевинных и уретановых фрагментов: $\nu_{\text{NH}} = 3340, 3280 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{NH}} = 1560 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1660 \text{ см}^{-1}$ (амидная, мочевинная), $\nu_{\text{C=O}} \text{ уретановая} = 1725 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as} \text{ COO}^-$ в области 1590 см^{-1} .

Данные функционального анализа на содержание групп COOH в полученных соединениях близки к расчетным.

Предварительная оценка наличия элементов дальнего порядка во взаимном расположении фрагментов молекулярных цепей аддукта и уретансодержащих полимочевин на его основе, проведенная методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей, показала, что все исследованные олигомеры и полимеры являются аморфными.

В связи с этим представляет интерес изучение микрогетерогенного характера структуры исследуемых соединений в ионной и неионной формах. Так, из сопоставления профилей малоуглового рассеяния рентгеновских лучей аддукта в кислотной и солевой формах следует, что структурная организация этого соединения зависит от наличия ионных групп в его составе (рис. 1, кривые 1, 2). В частности, резкий спад интенсивности в области значений $q = 0.15 - 0.5 \text{ нм}^{-1}$ (q – величина вектора рассеяния, $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$) на профиле рассеяния образца АДД-К (кривая 1) дает основание судить, что этот олигомер характеризуется гомогенным распределением молекулярных цепей по объему. Вместе с тем ионсодержащий АДД-С имеет хорошо сегрегированную структуру с существованием периодичности в пространственном расположении микрообластей гетерогенности, различающихся величиной локальной электронной плотности. Период чередования однотипных микрообластей гетерогенности D в объеме иономерного аддукта в соответствии с уравнением Бретта ($D = 2\pi/q_m$, где q_m – положение интерференционного максимума на профиле рассеяния) составляет 3.5 нм (табл. 1). На это указывает появление интерференционного максимума в области $q_m = 1.78 \text{ нм}^{-1}$ на профиле рассеяния АДД-С (рис. 1, кривая 2). Микрообласти гетерогенности в объеме АДД-С являются, с одной стороны, ассоциатами ионсодержащих фрагментов ПМДА, а с другой – микрообласти, состоящие из олигопропиленоксидных последовательностей. В

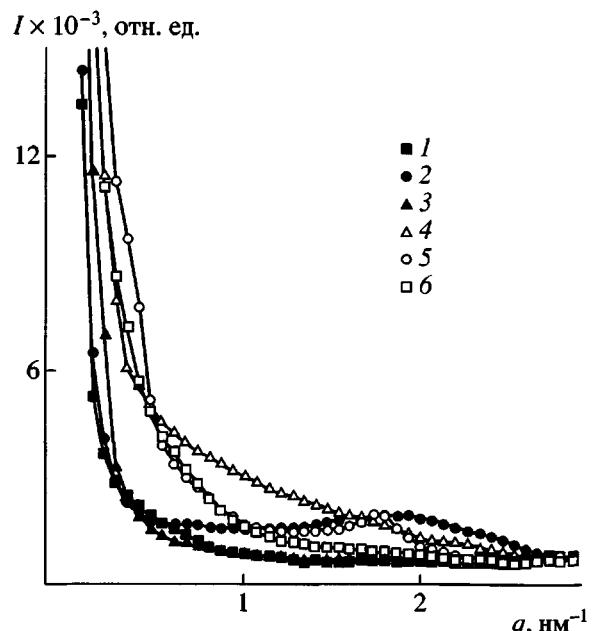


Рис. 1. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей АДД-К (1), АДД-С (2), ПАМ-К (3), ПАМ-С (4), ПАУМ-1 (5) и ПАУМ-2 (6).

отличие от работ [11, 12] микрообласти гетерогенности в объеме исследованного нами АДД-С, состоящие из ионсодержащих фрагментов ПМДА, называть ионными агрегатами нельзя, поскольку в ассоциации ионсодержащих фрагментов ПМДА принимают участие наряду с кулоновскими взаимодействиями ионных групп и межмолекулярные водородные связи с участием амидных групп.

В то же время, судя по характеру малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 1, кривая 3) и прохождению через начало координатных осей линейной части графика функции $s^3 \tilde{I}(s) = f(s^3)$ [13] ($s = (2/\lambda)\sin\theta$ – величина вектора рассеяния

Таблица 1. Параметры микрогетерогенной структуры гетероблочного аддукта и полученных на его основе полимеров

Соединение	$q_m, \text{ нм}^{-1}$	$D, \text{ нм}$	$Q \times 10^{-3}, \text{ отн. ед.}$
АДД-К	–	–	0.396
АДД-С	1.8	3.5	0.832
ПАМ-К	–	–	0.282
ПАМ-С	–	–	1.083
ПАУМ-1	1.7	3.7	0.543
ПАУМ-2	–	–	0.335

рентгеновских лучей в пространстве обратной решетки, а $\tilde{I}(s)$ – интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей со щелевой коллимацией первичного рентгеновского луча), иономерная полиамидомочевина (ПАМ-К) на основе АДД-К и ГМДИ характеризуется гомогенностью структуры.

Использование АДД-С для получения иономерной ПАМ-С вызывает интенсивные сегрегационные процессы в ее объеме, однако периодичности в пространственном расположении микрообластей гетерогенности, различающихся величиной локальной электронной плотности, не существует. На это указывает высокая интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в области $q = 0.4\text{--}2.0 \text{ нм}^{-1}$, а также отсутствие интерференционного максимума на профиле рассеяния ПАМ-С (рис. 1, кривая 4).

Совершенно иной микрофазовой структурой характеризуется полимочевина (ПАУМ-1), синтезированная на основе иономерного аддукта и изоцианатного форполимера. Судя по высокой интенсивности рассеяния в интервале значений $q = 0.5\text{--}1.0 \text{ нм}^{-1}$ и проявлению интерференционного максимума при $q_m = 1.7 \text{ нм}^{-1}$, т.е. в области существования максимума на профиле рассеяния АДД-С (рис. 1, кривые 5, 2) можно сделать вывод о том, что в объеме ПАУМ-1 сочетаются элементы структуры, относящиеся к ее уретансодержащей части (жесткие и сложноэфирные гибкие домены) и иономерному аддукту. Пространственное расположение жестких и гибких доменов в объеме ПАУМ-1 является неупорядоченным, о чем свидетельствует отсутствие максимума интенсивности в области $q = 0.5\text{--}1.2 \text{ нм}^{-1}$. Размещение ассоциатов ионсодержащих фрагментов имеет выраженную пространственную упорядоченность, при этом ближайшее расстояние D между их центрами составляет 3.7 нм (табл. 1).

При снижении концентрации ионных групп в составе макроцепей ПАУМ-2, получение которой осуществляли реакцией изоцианатного форполимера со стехиометрической смесью АДД-С и 1,4-БД, используемой в роли удлинителя жесткозцепной составляющей, основными структурными элементами являются жесткие домены, пространственное расположение которых хаотично, при этом образования ассоциатов ионсодержащих фрагментов в объеме этой полимочевины не

происходит. Об этом свидетельствует более высокая интенсивность рассеяния в области $q = 0.5\text{--}1.5 \text{ нм}^{-1}$ по сравнению с таковой на профиле рассеяния ПАУМ-1 (кривые 5, 6), а также фоновое значение интенсивности рассеяния при $q = 1.0\text{--}2.4 \text{ нм}^{-1}$, где наблюдали интерференционный максимум на профиле рассеяния ПАУМ-1, связанный с существованием микрообластей из фрагментов ПМДА.

В целом качественную оценку уровня микрогетерогенности исследуемых соединений позволяет сделать сопоставление их значений инварианта рассеяния Q :

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

который непосредственно связан со среднеквадратичным значением флуктуации электронной плотности $\overline{\Delta \rho^2}$ в двухфазной полимерной системе

$$Q = 2\pi^2 I_e V \overline{\Delta \rho^2},$$

где V – значение рассеивающего объема исследованного полимера, I_e – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей единичным электроном в идентичных условиях с объектом исследования, $\overline{\Delta \rho^2} = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, при этом φ_i и ρ_i – объемная доля и электронная плотность i -й фазы [14]. Как следует из анализа представленных в табл. 1 значений Q , наиболее высокий уровень гетерогенности в ряду исследованных олигомеров и полимеров имеют иономерные АДД-С и ПАМ-С, тогда как переход к иономерным ПАУМ-1 и ПАУМ-2 сопровождается снижением величины среднеквадратичной флуктуации электронной плотности, как следствие уменьшения концентрации ионных групп в системе.

В полном соответствии с данными малоугловой рентгенографии находятся и результаты исследования аддуктов и полимеров на их основе методом ДСК. Как свидетельствуют термограммы нагревания соединений олигомерного и полимерного типов (рис. 2), на кривой ДСК аддукта АДД-К имеют место два температурных перехода: более интенсивный $T_{g,1}$, характеризующий переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние пропиленоксидных фрагментов моле-

кулярных цепей, и менее интенсивный $T_{g,2}$, – связанный с расстекловыванием амидсодержащих арильных фрагментов (табл. 2). В то же время в аддукте в солевой форме, в объеме которого существуют дальнодействующие кулоновские силы, указанные температурные переходы ($\Delta C_{p,1}$ и $\Delta C_{p,2}$) более интенсивны. При этом одновременно $T_{g,1}$ смещается в низкотемпературную, а $T_{g,2}$ – в высокотемпературную область (рис. 2, кривые 1 и 2), т.е. наблюдается явно выраженный процесс микрофазового разделения блоков различной длины и полярности в объеме АДД-С.

Особый интерес представляют кривые ДСК образцов модельных ПАМ в кислотной и солевой формах, для которых процесс сегментальной релаксации пропиленоксидных фрагментов ($T_{g,1}$) не обнаруживается (рис. 2), а температурный переход, характеризующий расстекловывание арильных фрагментов ($T_{g,2}$) слабо выражен для ПАМ-К (табл. 2) и экстремален для ПАМ-С (рис. 2, кривые 3, 4). Этот переход ($T_{g,2}$), по-видимому, обусловлен сегментальной подвижностью как амидных, так и мочевиносодержащих фрагментов полимера, температурная область проявления которых совпадает.

В иономерной ПАУМ-1, содержащей в своем составе последовательности аддукта в жесткоцепных блоках, переходы $T_{g,1}$ и $T_{g,2}$ лежат соответственно в более низкой и более высокой температурных областях, по сравнению как с АДД-С, так и с ПАМ-С (табл. 2). Это свидетельствует о значительном усилении микрофазового разделения в системе вследствие одновременного протекания сегрегационных процессов как между жесткими мочевиносодержащими блоками и сложноэфирными гибкими блоками, так и между амидоарильными и оксипропиленовыми участками последовательностей аддукта, что хорошо

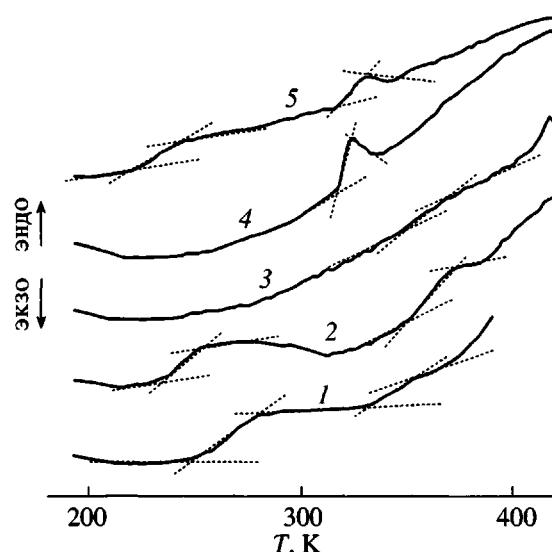


Рис. 2. Кривые ДСК образцов АДД-К (1), АДД-С (2), ПАМ-К (3), ПАМ-С (4) и ПАУМ-1 (5).

видно на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей этого полимера. На это указывает также и более широкая температурная область ($\Delta T_{g,2}$) перехода $T_{g,2}$ в этой полимочевине, по сравнению с другими полимерами (табл. 2).

Дальнейшее усложнение макроцепи полиамидоуретанмочевины, что характерно для ПАУМ-2, содержащей в качестве удлинителя цепи стехиометрическую смесь иономерного аддукта и 1,4-БД, приводит к проявлению на кривой ДСК этого соединения (рис. 2, кривая 5) температурных переходов $T_{g,1}$ и $T_{g,2}$, разделенных меньшим температурным интервалом, чем в ПАУМ-1 (табл. 2). Это свидетельствует о снижении уровня микрофазового разделения блоков различной гибкости и полярности в системе, при переходе от ПАУМ-1 к ПАУМ-2, что является следствием уменьшения доли ионсодержащих последовательностей аддукта в составе последней.

Таблица 2. Количественная характеристика кривых ДСК аддукта в ионной и неионной формах и полимеров на его основе

Образец	$T_{g,1}$, К	$\Delta T_{g,1}$, К	$\Delta C_{p,1}$, Дж/г К	$T_{g,2}$, К	$\Delta T_{g,2}$, К	$\Delta C_{p,2}$, Дж/г К
АДД-К	266	29	0.25	343	20	0.13
АДД-С	243	34	0.26	359	22	0.28
ПАМ-К	–	–	–	355	18	0.13
ПАМ-С	–	–	–	321	8	0.22
ПАУМ-1	228	17	0.10	370	35	0.10
ПАУМ-2	231	22	0.15	323	12	0.14

Таким образом, процессы микрофазового разделения протекают в объеме гетероблочного аддукта и в полимерах, полученных на его основе. Основной движущей силой указанных процессов являются дальнодействующие кулоновские взаимодействия между ионными группами аддукта, о чем свидетельствует гомогенность структуры этого соединения в кислотной форме, а также постепенное уменьшение степени микрофазового разделения в полимерах по мере уменьшения в их объеме концентрации ионсодержащих фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramesh S., Tharanikkarasu K., Mahesh G.N., Radhakrishnan G. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 38. № 3. P. 481.
2. Dieterich D. // Adv. Urethane Ionomers. Lancaster: Technomic, 1995.
3. Керча Ю.Ю., Шелковникова Л.А., Хайленко Л.В., Липатов Ю.С., Чарнецкая А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1865.
4. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1776.
5. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 11. С. 53.
6. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. // Рентгенографические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1982.
7. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
8. Schmidt P.W., Hight R.J. // Acta Cryst. 1960. V. 13. № 2. P. 480.
9. Chu B., Tan Greti D.M. // Acta Cryst. 1964. V. 18. № 1. P. 1083.
10. Годовский Ю.К. // Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 241.
11. Visser S.A., Cooper S.L. // Polymer. 1992. V. 33. № 5. P. 920.
12. Shilov V.V., Shevchenko V.V., Pissis P., Geogoussis G., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Klimenko N.S. // Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 43.
13. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. Z. Polym. 1971. B.247. № 12. S. 835.
14. Guinier A., Fournet G. // Small-angle Scattering of X-rays. New York: Wiley, 1955.

Morphology of Ionomeric Poly(amide urethane ureas)

V. I. Shtompel', S. V. Ryabov, L. V. Kobrina, Yu. Yu. Kercha,
A. V. Veselov, L. A. Goncharenko, A. F. Lebedev, and S. V. Laptii

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

Abstract—The morphology of an oligomeric multiblock amide-containing diamine in ionic and nonionic forms and the related poly(urethane ureas) containing diamine fragments as a block was studied using SAXS and DSC. The diamine existing in the salt form and a model poly(urea) derived from this diamine and hexamethylene diisocyanate were shown to exhibit a pronounced microphase structure, while in the case of the non-ionic (acidic) diamine, their macrochains were found to be uniformly distributed in the bulk. When testing polyureas prepared through the reaction of the ionomeric diamine or its stoichiometric mixture with 1,4-butanediol and a prepolymer based on an ester soft-chain constituent, it was demonstrated that the level of microphase separation of soft and hard blocks in the system successively decreased due to a gradual reduction in the concentration of ionic groups in the polymers.