

Л. П. Робота, В. И. Штомпель, А. Н. Гончар, Ю. В. Савельев,
член-корреспондент НАН Украины Ю. Ю. Керча

Особенности микрофазовой структуры анионоактивных полиуретаноацилсемикарбазидов

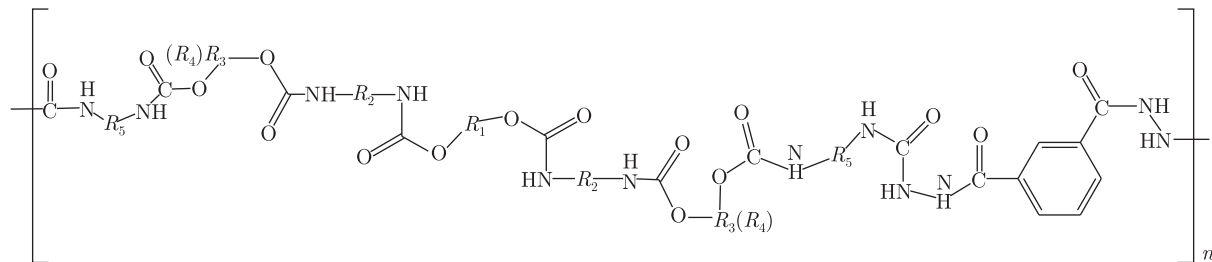
Досліджено залежність мікрофазової структури нових аніоноактивних поліуретаноацилсемикарбазидів блочного типу, отриманих у вигляді водних дисперсій, від складу жорстких блоків, ступеня нейтралізації карбоксильних груп та довжини гнучкого блока.

Иономерные полиуретаны (ИПУ) привлекают внимание исследователей благодаря их гипотетической биосовместимости, комплексу регулируемых свойств материалов на их основе, а также возможности реализации экологически чистых технологий синтеза. Введение в цепь полиуретана (ПУ) ионогенных групп позволяет получать их в виде водных дисперсий и существенно влиять на структуру и свойства материалов [1]. Исследование взаимосвязи структура — свойства является определяющим фактором при решении проблемы получения полимерных материалов с прогнозируемыми свойствами.

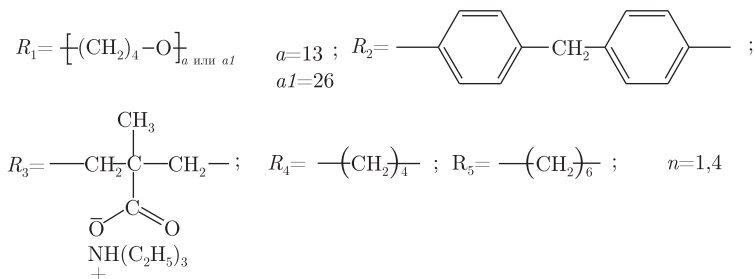
Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния состава, концентрации жестких блоков и степени нейтрализации карбоксильных групп на микрофазовую структуру анионоактивных полиуретаноацилсемикарбазидов блочного типа в виде водных дисперсий.

Жесткий блок ИПУ, состоящий из системы полярных фрагментов, обеспечивает широкий спектр макромолекулярных взаимодействий, в том числе ионную ассоциацию, оказывающую влияние на реализацию водородных связей [2].

Состав элементарного звена новых анионоактивных полиуретанов (АПУ) [3] может быть представлен схемой:



где



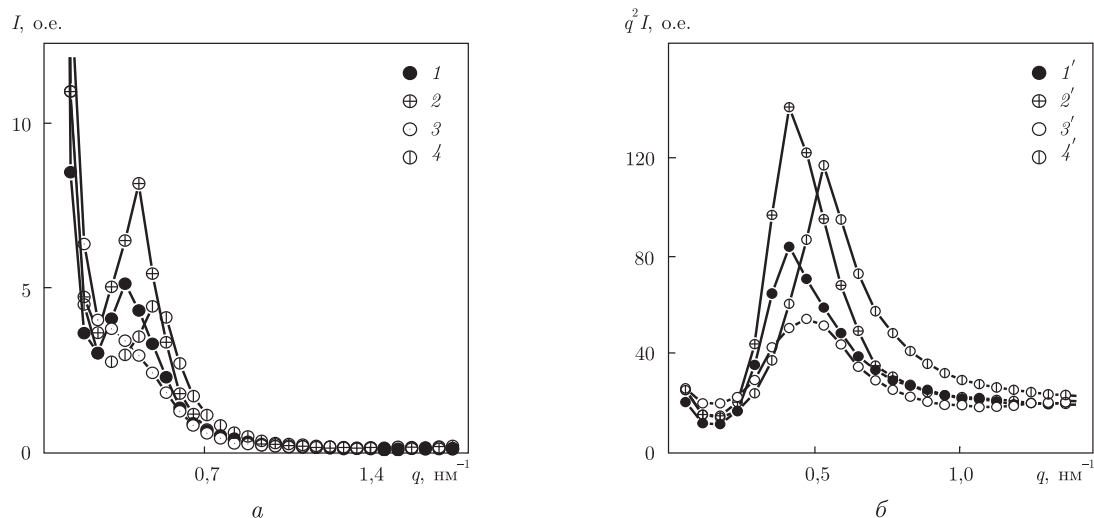


Рис. 1. Исходные (а) и после внесения поправки Лоренца (б) профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей АПУ, полученных на основе ОТМГ с ММ1000 : 1, 1' — АПУ-200; 2, 2' — АПУ-11; 3, 3' — АПУ-216; 4, 4' — АПУ-237

$R_1 = a$ для АПУ-200, АПУ-11, АПУ-216, АПУ-237;

$R_1 = a_1$ для АПУ-232, АПУ-238;

$R_4 = 0$ для АПУ-200, АПУ-11, АПУ-237, АПУ-238;

$R_3 : R_4 = 2 : 1$ для АПУ-216 и АПУ-232.

Структура АПУ исследована рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-4-07 в CuK_α -излучении, монохроматизованном Ni-фильтром, при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ [4]. Микрофазовая структура АПУ исследована методом рассеяния рентгеновских лучей с помощью малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 [5, 6], щелевая коллимация которой выполненная по методу Кратки, удовлетворяла условиям бесконечной высоты первичного пучка излучения. Коллимационная поправка в нормированные на величину ослабления и рассеивания первичного пучка излучения образцами АПУ выполнена по методу Шмидта [7].

Кроме того, структура АПУ исследована с помощью ИК спектрометра TENSOR 37 ("BRUKER") регистрацией "на прохождение" тонких пленок полимеров, высушенных при $45\text{--}50^\circ\text{C}$ в вакууме до постоянного веса.

Из анализа широкоугольных рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) следует, что исследуемые ИПУ являются аморфными, так как их дифрактограммы содержат один дифракционный максимум диффузного типа с угловым положением $(2\theta_{\max}) \approx 19,9^\circ$, которое не зависит от молекулярной массы гибких и химического строения жестких блоков.

В соответствии с уравнением Брегга [4], среднее расстояние между слоями макромолекул $d = \lambda(2 \sin \theta_{\max})^{-1}$ в объеме АПУ составляет $\sim 0,44$ нм. Более полная информация о структуре исследуемых АПУ получена с помощью малоугловой рентгенографии. Четкие интерференционные максимумы профилей интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей АПУ на основе олигоокситетраметиленгликоля (ОТМГ) с ММ = 1000 (АПУ-200, АПУ-11 и АПУ-237) свидетельствуют об их микрофазовой структуре с выра-

женной периодичностью в расположении жестких и гибких доменов в объеме полимера (см. рис. 1, *a*). На профиле рассеяния АПУ-216 периодичность проявляется слабо выраженным интерференционным максимумом (перегибом в виде “плеча”). Период чередования однотипных по величине электронной плотности микрообластей гетерогенности в объеме АПУ-200, определенный по уравнению Брегга ($D = 2\pi/q_m$, где q_m — положение максимума на профиле рассеяния, представленного в виде $I = f(q)$; значение вектора рассеяния в обратном пространстве $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$) составляет 17,1 нм и является наибольшим в исследуемом ряду АПУ (как и концентрация жестких блоков ($C_{жб}$) в составе макромолекулы — 59% (моль)). Наименьшая концентрация $C_{жб}$ (55% (моль)) и наименьшее значение D (12,4 нм) характерно для АПУ-237, что может быть обусловлено как концентрацией карбоксилатных ионов (0,91 ммоль/г), так и природой диизоцианатной составляющей, представленной 1,6-гексаметилендиизоцианатом (1,6-ГМДИ), в отличие от остальных АПУ, где указанная составляющая включает упомянутые фрагменты 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

Исследование формы жестких доменов полиблочных полиуретанов линейного строения в зависимости от концентрации $C_{жб}$ в составе макроцепи [8] позволяет предполагать наличие локальной анизотропии жестких доменов в исследованных АПУ: АПУ-200, АПУ-11, АПУ-216 и АПУ-237, где $C_{жб}$ составляет 55–59% (моль). Для нивелирования ее вклада в профили интенсивности внесены поправки Лоренца (профили представлены в виде зависимости $q^2 I(q)$ от q) (см. рис. 1, *b*). Определенные из них значения междоменного расстояния ($D^* = 2\pi/q_{max}$) согласуются с величиной корреляционного расстояния между жесткими доменами (d_{3D} , табл. 1), определенного по положению первого положительного максимума на графиках трехмерной функции корреляции $\gamma_{3D}(r)$ исследованных АПУ (рис. 2).

Эффективный размер доменов определен методом Руланда [9] посредством оценки диапазона гетерогенности l_p . Из представленных в табл. 2 его значений и значений усреднен-

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики и параметры микрофазовой структуры АПУ

АПУ	ММ гибких блоков	$C_{жб}$, % (моль)	Степень нейтрализ. СООН	C_{COO^-} , ммоль/г	ρ , г/см ³	D , нм	D^* , нм	d_{3D} , нм	l_p , нм	$\langle l_1 \rangle$, нм	Q , о. е.
200	1000	59	100	0,75	1,135	17,1	15,1	16,8	14,5	28,8	5,7
11	1000	58	70	0,55	1,137	16,9	15,1	16,6	18,4	36,3	7,4
216	1000	58	100	0,60	1,134	~13,9	13,2	~13,5	18,7	36,9	5,4
237	1000	55	100	0,91	0,943	12,4	11,8	12,3	10,5	17,7	6,9
232	2000	39	100	0,38	1,083	17,9	–	18,2	18,8	27,3	6,8
238	2000	41	100	0,57	1,100	15,2	–	16,4	15,8	22,2	6,1

*Величина брегговского междоменного расстояния с учетом поправки Лоренца.

Таблица 2. Спектральные характеристики АПУ

АПУ	$\frac{D_{1730}}{D_{2939}}$	$\frac{D_{1712}}{D_{2939}}$	$\frac{D_{1669}}{D_{2939}}$	$\frac{D_{3306}}{D_{2939}}$	$\frac{D_{3198}}{D_{2939}}$
200	1,35	1,28	0,55	0,44	0,22
11	1,51	1,37	0,47	0,36	0,17
216	1,37	1,26	0,35	0,30	0,13
237	–	1,44	0,27	0,26	–
232	0,66	0,51	0,21	0,19	0,08
238	0,74	0,57	0,23	0,18	0,1

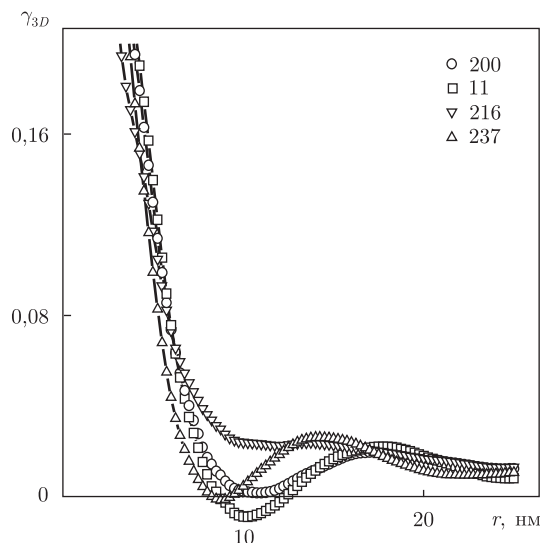


Рис. 2. Графики трехмерной корреляционной функции АПУ, полученных на основе ОТМГ ММ1000: АПУ-11, АПУ-200, АПУ-216 и АПУ-237

ного размера жестких доменов $\langle l_1 \rangle$ следует, что АПУ-11 и АПУ-216 характеризуются наибольшим диапазоном гетерогенности, что является свидетельством анизотропной формы жестких доменов.

Относительная величина уровня гетерогенности полиуретанов оценена посредством сопоставления значений инварианта Порода (Q):

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

пропорционального среднеквадратичной флуктуации электронной плотности ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в объеме двухфазной системы:

$$Q = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta\rho^2 \rangle, \quad \langle \Delta\rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где I_e — фактор Томсона, V — значение рассеивающего объема, ρ_1, ρ_2 — электронная плотность микрофаз (гибких и жестких доменов).

Наибольшим контрастом электронной плотности (Q) характеризуется АПУ-11, где степень нейтрализации карбоксильных групп составляет 70% (см. табл. 1). Аналогичный результат получен ранее при исследовании катионоактивных полиуретаноацилсемикарбазидов с различной степенью протонизации третичных аминогрупп жестких блоков [10].

Известно, что ПУ на основе ОТМГ ММ2000 по сравнению с таковыми на основе ОТМГ ММ1000 характеризуются более высокой степенью сегрегации гибких и жестких блоков [2]. Однако значения инварианта Порода АПУ-232 и АПУ-238 (на основе ОТМГ ММ2000) с АПУ-237 (на основе ОТМГ ММ1000) практически одинаковы для всех трех полимеров (см. табл. 1). Вероятно, это обусловлено особенностями состава жесткого блока и его преимущественным вкладом в сегрегационные процессы исследуемых АПУ.

Четкие интерференционные максимумы профилей интенсивности малоугловой рентгенографии АПУ-232 и АПУ-238 (рис. 3) указывают на их гетерогенную структуру. Однако

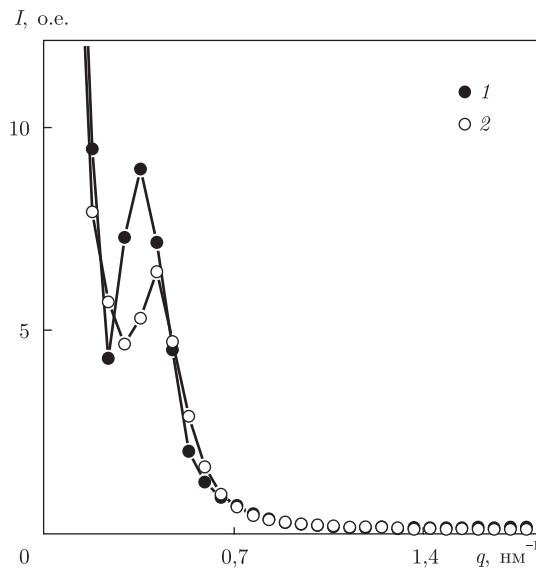


Рис. 3. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей АПУ на основе ОТМГ ММ2000 : 1 — АПУ-232, 2 — АПУ-238

большая интенсивность, а также меньшее значения q ($q = \lambda^{-1}4\pi \sin \theta$) интерференционного максимума на профиле АПУ-232 свидетельствуют о большем контрасте электронной плотности между жесткими и гибкими доменами и увеличенном междоменном расстоянии по сравнению с соответствующими параметрами АПУ-238 (см. табл. 1). Аналогичное соотношение параметров эффективного размера микрообластей гетерогенности l_p , усредненного диаметра жесткоцепных доменов $\langle l_1 \rangle$ и уровня гетерогенности структуры (в оценке величины инварианта Q) характерно для АПУ-232 и АПУ-238, которые имеют одинаковую длину гибких блоков. Фактором, определяющим особенности микрофазовой структуры АПУ-232, является наличие 1,4-бутандиола в составе жесткого блока, способствующего снижению как концентрации карбоксилатных ионов C_{COO^-} , так и $C_{жб}$ (см. табл. 1) при повышении содержания полярных уретановых фрагментов по сравнению АПУ-238, что и предопределяет повышенную степень сегрегации АПУ-232.

Важным фактором, определяющим микрофазовую структуру ПУ, являются водородные связи, влияние которых на последнюю исследовано методом ИК спектроскопии путем определения относительной оптической плотности полос поглощения ассоциированных ($\nu_{C=O}$ 1712 cm^{-1}) и свободных ($\nu_{C=O}$ 1730 cm^{-1}) уретановых карбонильных и амидных групп ($\nu_{NH} = 3306 \text{ cm}^{-1}$ — самоассоциированные уретановые, $\nu_{NH} = 3198 \text{ cm}^{-1}$ — ассоциированные с —O— полиэфира) относительно внутреннего стандарта — полосы поглощения ν_{CH_2} в области $\sim 2939 \text{ cm}^{-1}$ (см. табл. 2). Наивысшим уровнем сегрегации жестких блоков в ряду АПУ на основе ОТМГ-1000 характеризуются АПУ-11 и АПУ-237, где отношение оптических плотностей полос поглощения ассоциированных уретановых карбониллов с амидными группами к таковой внутреннего стандарта D_{1712}/D_{2939} составляет 1,37 и 1,44, а $D_{3306}/D_{2939} = 0,36$ и 0,26 соответственно, что согласуется со значениями инварианта Порода. Полоса $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует об образовании водородных связей протонами амидных групп с эфирными группами олигоэфирных блоков, при увеличении доли которых (относительно самоассоциированных N-H-групп уретановых фрагментов) степень сегрегации жестких блоков уменьшается, что реализуется в параметрах микрофазовой структуры

АПУ. Сравнение приведенных в табл. 2 спектральных характеристик АПУ-200 и АПУ-11 с различной степенью нейтрализации карбоксильных групп свидетельствует об ухудшении условий реализации водородных связей при повышении содержания солевых групп в составе АПУ, что проявляется как в параметрах микрогетерогенной структуры, так и в относительной величине уровня ее гетерогенности. К аналогичному результату приводит и сравнение спектральных характеристик АПУ-232 и АПУ-238 на основе ОТМГ-2000, отличающихся концентрацией жестких блоков и карбоксилатных ионов.

Спектральные характеристики АПУ-200 и АПУ-237, отличающихся наличием в составе АПУ-237 только алифатического диизоцианата –1,6-ГМДИ, свидетельствуют о более высоком уровне ассоциации уретановых карбониллов в последнем. Эти результаты согласуются с исследованиями зависимости процессов степени микрорасслоения в сегментированных полиуретанах от уровня самоассоциации уретановых групп, а также от строения диизоцианата. В зависимости от последнего, степень микрорасслоения в сегментированных полиуретанах уменьшается в ряду [11]: 1,6-ГМДИ > 2,6-ТДИ > 4,4'-ДФМДИ > 2,4-ТДИ.

ИК спектроскопические исследования синтезированных АПУ подтверждают результаты исследования их микрофазовой структуры.

Таким образом, результаты исследования микрофазовой структуры анионоактивных полиуретаноацилсемикарбазидов с различной длиной гибких блоков и различным составом и концентрацией жестких блоков показали, что все исследованные ПУ характеризуются выраженной микрофазовой структурой. Преимущественный вклад в сегрегационные процессы исследованных карбоксилатных полиуретанов вносят жесткие блоки, включающие полярные уретановые и семикарбазидные фрагменты. Наличие только алифатического диизоцианата в составе АПУ способствует увеличению степени самоассоциации уретановых групп, что сопровождается процессами сегрегации жестких блоков. Увеличение степени нейтрализации ионогенного фрагмента приводит к ухудшению условий самоассоциации жестких блоков, что вызывает разупорядочение жестких доменов.

1. *Savel'ev Yu. V.* Polyurethane Thermoplastic Elastomers comprising Hydrazine Derivatives: Chemical Aspects // Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers. – Berlin: Wiley-VCH, 2005. – P. 355–380.
2. *Штомпель В. И., Керча Ю. Ю.* Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 247 с.
3. *Пережрест А. И., Гончар А. Н., Савельев Ю. В.* // Полімер. журн. – 2007. – **29**, № 3. – С. 233–239.
4. *Гринье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – Москва: Физматгиз, 1961. – 604 с.
5. *Kratky O., Pilz I., Schmitz P. J.* Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Colloid Inter. Sci. – 1966. – **21**, No 1. – P. 24–34.
6. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
7. *Schmidt P. W., Hight R. J.* Slit height corrections in small angle x-ray scattering // Acta Cryst. – 1960. – **13**, No 1. – P. 480–483.
8. *Li C., Cooper S. L.* Direct observation of micromorphology of polyether polyurethanes using high-voltage electron microscopy // Polymer. – 1990. – **31**, No 5. – P. 3–7.
9. *Perret R., Ruland W.* Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z.; Z. Polymere. – 1971. – **247**. – S. 835–843.
10. *Lipatov Y. S., Vilensky V. A., Kercha Y. Y. et al.* Structure of rigid domains and viscoelastic properties of ion-containing polyurethane semicarbasides // Angew. Macromol. Chem. – 1984. – **126**, No 1965. – S. 125–143.
11. *Керча Ю. Ю.* Физическая химия полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 126 с.

L. P. Robota, V. I. Shtompel, A. N. Gonchar, Yu. V. Savelyev,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

**Peculiarities of the microphase structure of anion-active
polyurethaneacylsemicarbazide**

The dependence of the microphase structure of novel block-type anion-active polyurethaneacylsemicarbazides obtained as water dispersions on the stiff blocks' composition, neutralization of carboxyl groups, and the length of a soft block is studied.