

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

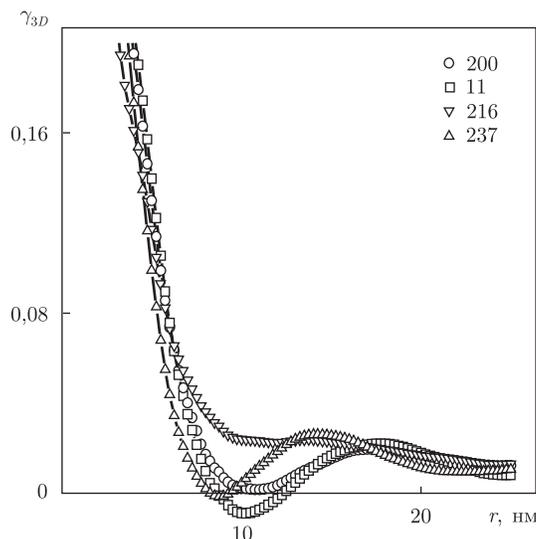


Рис. 2. Графики трехмерной корреляционной функции АПУ, полученных на основе ОТМГ ММ1000: АПУ-11, АПУ-200, АПУ-216 и АПУ-237

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

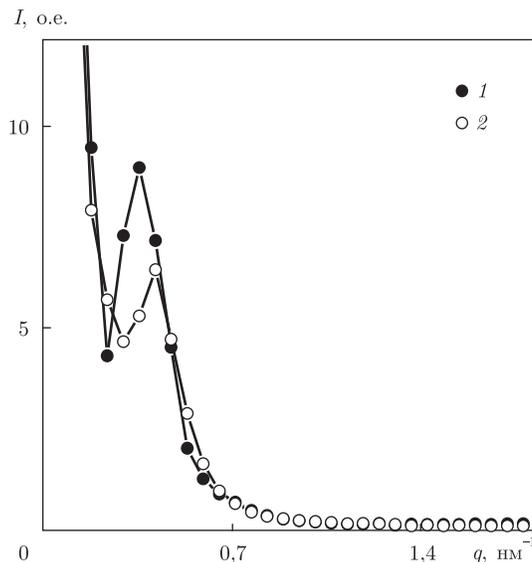


Рис. 3. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей АПУ на основе ОТМГ ММ2000 : 1 — АПУ-232, 2 — АПУ-238

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. *Пережест 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.