

УДК 541.64:536.4

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНЕ  
И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

***Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча,  
Н. А. Липатников***

Известно, что уникальные свойства блок- и привитых сополимеров связаны с тем, что термодинамическое взаимодействие между блоками различной химической природы исключает образование истинного молекулярного раствора, вследствие чего различные блоки в объеме образуют раздельные микрообласти (домены, кластеры). Такие системы могут рассматриваться как двухфазные, причем в каждой из фаз сосредоточены участки макромолекул одинаковой химической природы. Идея о самопроизвольном отборе участков цепей одинаковой природы и об их агрегации в микрообласти впервые была высказана в работах Каргина, Платэ и сотр. [1, 2]. В цитируемых работах была установлена, в частности, возможность раздельного действия полярного и неполярного пластификаторов на каждый из компонентов сополимера. В работе [3] на примере полиуретановых эластомеров, которые можно рассматривать как блок-сополимеры [4], было исследовано влияние эффектов образования раздельных структурных областей на их свойства. В рассматриваемых системах микрообласти из жестких блоков могут играть роль частиц наполнителя, действуя как псевдопоперечные связи между эластичными сегментами [3]. Наличие микрообластей различной структуры и природы приводит к появлению в блок-сополимерах множественных температурных переходов. Так, в работе [5] на примере полиуретансемикарбазидов было обнаружено три перехода, не связанных с фазовыми превращениями и обусловленных проявлением подвижности участков цепей в разных микрообластиах и на границе между ними.

В работе [6] было установлено, что микрорасслоение происходит раньше в поверхностных слоях, образованных блок-сополимерами.

В работах, приведенных нами ранее, детально исследовано поведение полимеров в граничных слоях на поверхности твердого тела и установлено, что свойства, определяемые молекулярной подвижностью, сильно изменяются в зависимости от характера взаимодействия макромолекул с поверхностью. Исходя из изложенного выше, представляет известный интерес рассмотрение поведения поверхностных слоев блок-сополимера, учитывая, что вследствие различного средства блоков к поверхности с нею могут преимущественно взаимодействовать те или иные блоки. В применении к наполненным полимерам это означает, что наполнитель может концентрироваться преимущественно в микрообластиах тех блоков, которые имеют большее средство к поверхности, аналогично тому, что наблюдалось в работе [7] при пластификации. Это должно вести к раздельному влиянию наполнителя на свойства различных микрообластей.

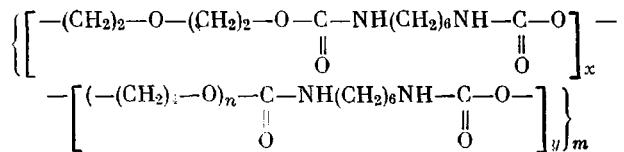
Задача предпринятого нами исследования — изучение влияния поверхности раздела с твердым телом на физико-химические свойства блок-сополимеров, определяемые существованием раздельных микрообластей, образованных блоками различной химической природы.

В данном сообщении приводятся результаты исследования влияния наполнителя на свойства блок-сополиуретана (БСУ), образованного чередованием олигоуретановых блоков олигоокситетраметиленгликоля, а также полиуретансемикарбазида (ПУС) на основе олигоэтиленгликольадипината (ОЭА) 4,4'-дифенилдиизоцианата и дигидразида адипиновой кислоты.

### Методика синтеза и исследования

БСУ был синтезирован на основе олигоокситетраметиленгликоля (ОТГ) с молекулярным весом  $M = 2000$  и олигоуретана (ОУ) с концевыми гидроксильными группами. ОУ был синтезирован на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата при мольном соотношении 6 : 5 соответственно. Определенный по концевым гидроксильным группам молекулярный вес ОУ равнялся 1400, что хорошо согласуется с рассчитанным, исходя из мольного соотношения исходных компонентов.

БСУ синтезировали в две стадии. На первой стадии получали макродиизоцианат путем взаимодействия 1 моля ОТГ с 2 молями гексаметилендиизоцианата. На второй стадии ОУ в эквимольном соотношении смешивали при 150° с макродиизоцианатом и выдерживали в течение 3 час. Полученный продукт растворяли в диметилформамиде и переосаждали ацетоном. При комнатной температуре переосажденный продукт представлял собой белое волокнистое эластичное вещество. Молекулярный вес БСУ, определенный методом приближения к седиментационному равновесию, составляет 10 000. Химическое строение полученного БСУ может быть представлено следующей формулой:



Для правильного отнесения переходов к проявлениям свойств того или иного блока были также исследованы исходные ОУ и ОТГ. Температурные переходы в исследуемых веществах изучали методом ДТА [8], а также калориметрическим методом как и в [9]. Исследовали образцы БСУ, ПУС и олигомеров с различной предысторией.

Синтез ПУС осуществляли по методике, примененной в [5]. Молекулярный вес блока ОЭА был равен 1600, а жесткого блока, образованного диизоцианатом и дигидразидом, ~700. Наполнителями служили коллоидный графит и кварцевая мука со средним размером частиц 4 и 40 мкм соответственно. В случае ПУС применяли также аэросил с удельной поверхностью 175 м<sup>2</sup>/г. При работе на калориметре исследовали образцы, полученные закалкой в жидком азоте расплавов, нагретых до 150° (закаленные образцы), а также образцы, выдержанные после плавления при 25° в течение 24 час. Вес образцов составлял 0,1 г при исследовании методом ДТА и 0,5 г при калориметрическом исследовании. Скорость нагрева составляла 4 и 1 град/мин для ДТА и калориметрии соответственно.

Как видно из изложенного выше, условия синтеза исключили возможность получения статистического сополимера, однако не исключалась возможность наличия в БСУ непрореагировавшего ОУ. С целью доказательства противного были записаны ИК-спектры БСУ. Отсутствие на спектрограмме БСУ полосы (3340 см<sup>-1</sup>), отвечающей свободным гидроксильным группам, свидетельствовало о том, что мы имеем дело не с механической смесью двух олигомеров, а с блок-сополимером на их основе.

### Результаты и их обсуждение

Особенностью исследованного нами блок-сополимера является то, что оба блока, составляющие молекулу, способны к кристаллизации. Анализ термограмм исходного ОТГ показал, что они идентичны полученным ранее [10], однако нам удалось аморфизировать ОТГ и таким образом определить температуру стеклования и кристаллизации из переохлажденного состояния. Термограмма исходного ОТГ приведена на рис. 1, а. Термограммы исходного и аморфизированного ОУ не отличались от полученных для высокомолекулярного полимергомолога ОУ [7], однако температурные области процессов стеклования, кристаллизации и плавления для ОУ ниже.

Сопоставление температур переходов исходных олигомеров (табл. 1) показывает, что для ОУ они выше, чем для ОТГ, что свидетельствует о меньшей кинетической гибкости их цепей, благодаря наличию в них уре-

тановых групп, повышающих интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, входящие в БСУ блоки можно рассматривать как блоки, обладающие различной кинетической гибкостью.

Записанные от комнатной температуры термограммы нагревания (здесь не приводятся) эквимольной смеси исходных олигомеров и БСУ не оказались идентичными. На термограмме БСУ не проявился пик плавления

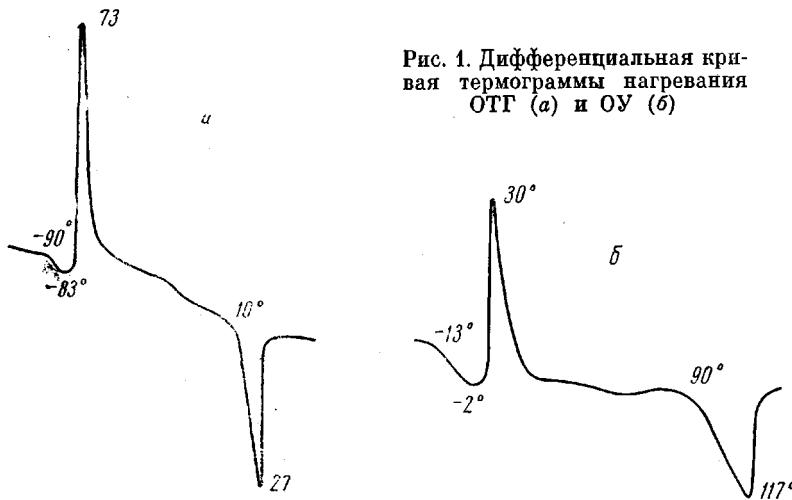


Рис. 1. Дифференциальная кри-  
вая термограммы нагревания  
ОТГ (а) и ОУ (б)

кристаллической фазы, образованной ОТГ, тогда как для смеси проявляются пики плавления не только ОУ, но и ОТГ. Это свидетельствует о том, что БСУ при комнатной температуре содержит кристаллическую фазу, построенную только из блоков ОУ, что также хорошо подтверждается соответствием дифрактограмм (рис. 2), записанных для БСУ и ОУ.

Для выявления всех возможных переходов в БСУ в интервале  $-120^{\circ}$ – $200^{\circ}$  нами были исследованы его аморфизированные образцы. Термограмма такого образца приведена на рис. 3 и свидетельствует о множественных переходах в БСУ. Из характера термограмм мы видим, что размеры блоков достаточны для проявления ими индивидуальных свойств после введения их в БСУ. Наблюдаемый в области  $-75$ – $-65^{\circ}$  перегиб отвечает процессу расстекловывания блоков ОТГ, а следующий за ним экзотермический максимум при  $-58^{\circ}$  – процессу их кристаллизации. Эндотермический минимум при  $17^{\circ}$  отвечает плавлению кристаллической фазы, образованной блоками ОТГ в ходе нагревания БСУ. Предшествующий ему перегиб при  $-19^{\circ}$  характеризует уже процесс расстекловывания блоков ОУ, кристаллизация которых характеризуется экзотермическим пиком при  $27^{\circ}$ . Как видно из термограммы, в процессе плавления кристаллической фазы, образованной блоками ОТГ, начинается кристаллизация блоков ОУ, поэтому температурные области этих процессов трудно выделить.

Таблица 1  
Характеристика исходных олигомерных блоков БСУ

Название вещества	Мол. вес	$T_c$ , °C			$T_{kp}$ , °C		$T_{пл}$ закристал- лизованных образ- зов, °C		Теплота плавле- ния, кал/г
		начало	конец	среднее значение	из рас- плава	из высо- коэластич- ского состояния	из рас- плава	из высо- коэластич- ского состояния	
ОУ	1400	-13	-2	-7,5	75	30	117	117	20,4
ОТГ	2000	-90	-83	-86,5	-	-73	27	27	26,3

Сопоставление температур переходов в БСУ (табл. 2) и исходных олигомерах (табл. 1) четко указывает на взаимное влияние блоков в БСУ, которое проявляется в некотором усреднении кинетической гибкости макромолекул БСУ. Об этом явлении можно судить, с одной стороны, по повышению температур стеклования и кристаллизации блоков ОТГ, а с другой — по понижению температур этих процессов для блоков ОУ.

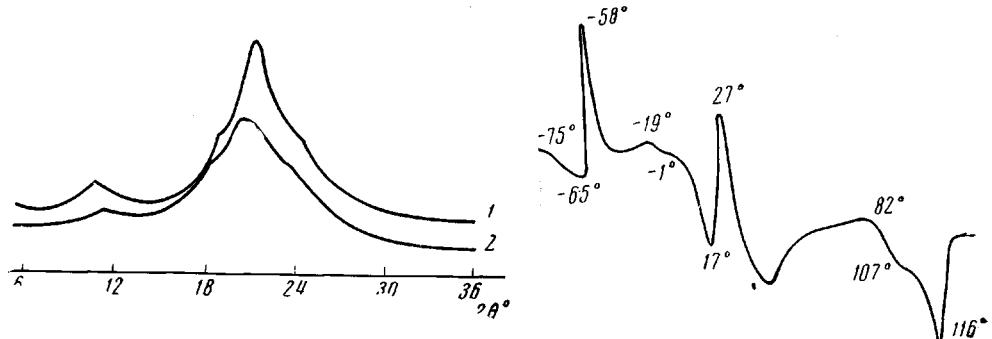


Рис. 2. Дифракционная кривая ОУ (1) и БСУ (2)

Рис. 3. Дифференциальная кривая термограммы нагревания БСУ

В первом случае влияние блоков ОУ на температуры переходов блоков ОТГ можно уподобить действию наполнителей. Наблюдается взаимное влияние блоков и на характер возникающей кристаллической структуры БСУ. Если для блоков ОТГ оно заключается в понижении степени совер-

Таблица 2

Значения температурных переходов в ненаполненных и наполненных образцах БСУ

Наполнитель		$T_c$ , °C					
название	%	блоки ОТГ			блоки ОУ		
		начало	конец	среднее значение	начало	конец	среднее значение
Без наполнителя		-75	-65	-70	-19	-1	-10
Кварцевая мука	10	-75	-62	-68,5	-15	0	-7,5
То же	20	-75	-62	-68,5	-13	2	-5,5
Графит коллоидный	10	-75	-62	-68,5	-18	0	-9
То же	20	-75	-62	-68,5	-17	1,5	-7,5

Наполнитель		$T_{кр}$ , °C			$T_{пл}$ закристаллизованных образцов, °C		
название	%	ОТГ из высокозластичного состояния	блоки ОУ		ОТГ из высокозластичного состояния	блоки ОУ	
			из расплава	из высокозластичного состояния		из расплава	из высокозластичного состояния
Без наполнителя		-57	73	27	17	1	116
Кварцевая мука	10	-57	79	27	14	1	116
То же	20	-56	86	27	13	1	116
Графит коллоидный	10	-58	86	27	15	1	116
То же	20	-58	89	27	13	1	116

шества образованной ими кристаллической фазы, о чем можно судить по понижению ее температуры плавления, то для блоков ОУ наблюдается изменение характера образованной ими кристаллической фазы, о чем свидетельствует ступенчатый характер минимума плавления при 116° (рис. 3). А это может указывать на полиморфность кристаллической фазы БСУ, образованной блоками ОУ, как это наблюдается у высокомолекулярных полимергомологов ОУ [8, 11].

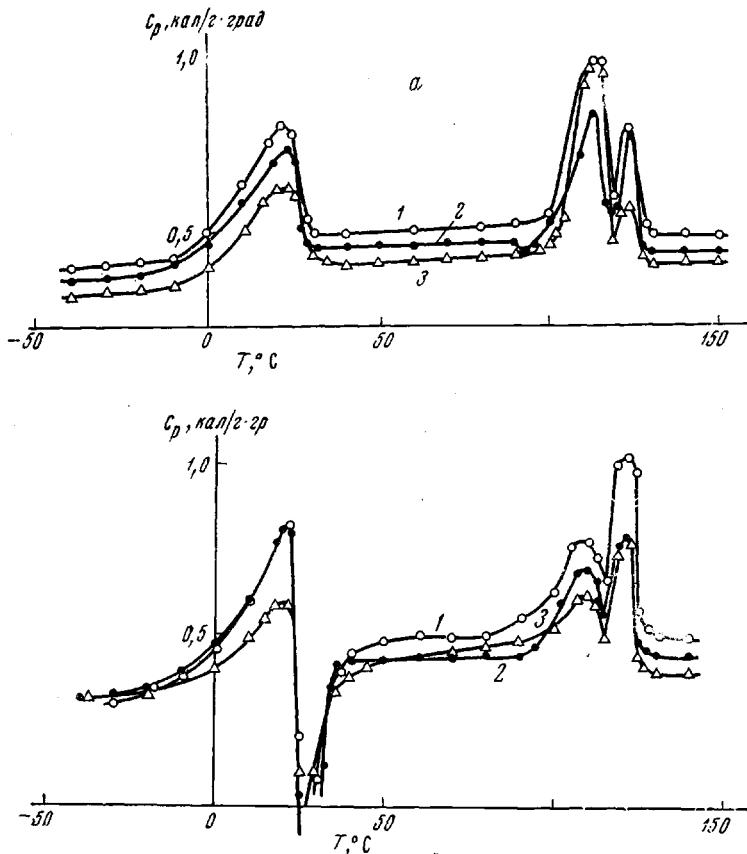


Рис. 4. Температурная зависимость  $C_p$  для отожженных (а) и закаленных (б) образцов БСУ: 1 — ненаполненный образец; 2 — содержащий 20% кварцевой муки; 3 — 20% коллоидного графита

Полиморфность кристаллической структуры, образованной блоками ОУ, следует из характера температурной зависимости теплоемкости образцов БСУ, имеющих различную термическую предысторию (рис. 4). Видно, что в условиях калориметрических исследований, как для выдержаных при комнатной температуре (рис. 4, а), так и для закаленных образцов (рис. 4, б), хорошо проявляются отдельные пики плавления, отвечающие различным модификациям блоков ОУ. Это позволило определить по площадям пики как валовую теплоту плавления этой кристаллической фазы, так и теплоты плавления отдельных кристаллических модификаций.

Значения теплот плавления, характеризующие кристаллические структуры образцов БСУ с различной предысторией, приведены в табл. 3. Сравнение теплот плавления кристаллической фазы, образованной блоками ОУ и исходного ОУ, свидетельствует о том, что они имеют близкое значение, подтверждая этим, что блоки ОТГ в малой степени влияют на глубину кристаллизации блоков ОУ в БСУ. Следовательно, блоки ОУ в БСУ обладают

Таблица 3

## Теплоты плавления БСУ

Наполнитель название	%	Условия кристаллизации	Теплоты плавления *, кал/г							
			блока ОТГ		блока ОУ		блока ОУ			
			1	2	1	2	1	2	1	2
Без наполнителя		Из расплава	6,5	11,1	8,4	20,4	6,6	16,1	1,8	4,3
Кварцевая мука	20	Из расплава	8,3	14,2	8,5	20,7	5,9	14,4	2,6	6,3
Коллоидный графит	20	Из расплава	6,5	11,1	9,8	23,9	8,6	20,1	1,2	3,8
Без наполнителя		Из высокоэластического состояния	—	—	9,5	23,2	5,0	12,5	4,5	10,7
Кварцевая мука	20	То же	—	—	8,5	20,7	4,9	12,0	3,6	8,7
Коллоидный графит	20	» »	—	—	8,5	19,5	4,6	11,2	3,4	8,3

\* 1 — на грамм БСУ; 2 — на грамм блоков ОТГ или ОУ.

ют высокой способностью к ассоциации, образуя при этом совершенную кристаллическую структуру. В свою очередь эта структура полиморфна и, как видно из значений теплот плавления (табл. 3), относительное содержание отдельных модификаций в ней зависит от предыстории образца БСУ. Из данных табл. 1 и 3 видно также, что, в отличие от блоков ОУ, способность к кристаллизации блоков ОТГ после введения их в БСУ понижается, о чем свидетельствуют более низкие теплоты плавления кристаллической фазы, образованной блоками ОТГ, чем у исходного ОТГ.

Приведенные данные показывают, что мы имеем все основания для того, чтобы рассматривать БСУ как сложную гетерогенную систему, в которой происходит образование микрообластей, образованных теми или иными блоками. Оно связано с различиями гибкости блоков, входящих в молекулу, вследствие чего и температуры стеклования микрообластей, и свойства кристаллических фаз, которые в них возникают, резко различны. Характер гетерогенности БСУ зависит от температуры. Так, если в интервале температур  $-75$  —  $-20^\circ$  кристаллическая фаза БСУ состоит из несовмещающихся структур, образованных различными блоками, а аморфная — из областей, в которых один вид блоков находится в стеклообразном, а второй в высокоэластическом состоянии, то в интервале  $30$  —  $100^\circ$  в твердом состоянии находится только образованная блоками ОУ кристаллическая фаза, а блоки ОТГ находятся в высокоэластическом состоянии; в этом же состоянии находится и незакристаллизованная часть блоков ОУ.

Хотя вследствие структурной неоднородности различных блоков их индивидуальные свойства проявляются и после введения их в БСУ, полярная природа, очевидно, все же приводит к некоторому ограниченному совмещению их, что, как отмечалось выше, сказывается на температурах переходов, отвечающих различным блокам БСУ. В связи с этим, по-видимому, можно говорить о возникновении переходных областей, содержащих блоки различного характера. Однако доля переходной области в системе должна резко уменьшаться по мере протекания процесса ассоциации (кристаллизации) блоков различного характера. Об этом может свидетельствовать тот факт, что температура плавления кристаллической фазы блоков ОУ практически не отличается от таковой исходного ОУ, а также высокая способность к ассоциации блоков ОУ и после введения их в БСУ.

В табл. 2 приведены температурные характеристики наполненных образцов БСУ, которые были определены по их термограммам, аналогичным тем, что и на рис. 3 (здесь не приводятся). Из табл. 2 видно, что оба вида наполнителей приводят к повышению температуры стеклования блоков ОУ, а для блоков ОТГ наблюдается только незначительное расширение интервала стеклования. Из значений температур стеклования наполненного БСУ следует, что блоки ОУ значительно сильнее взаимодействуют с поверхностью наполнителя, чем блоки ОТГ; при этом величина эффекта зависит от полярности наполнителя, и в случае гидрофобного графита он проявляется в меньшей мере, чем для кварцевой муки.

Сопоставление температур кристаллизации блоков ОУ из высокоэластического состояния показывает, что они практически не зависят от введения наполнителей, тогда как при введении наполнителей в высокомолекулярный полимергомолог ОУ было обнаружено некоторое понижение температуры кристаллизации из высокоэластического состояния [12]. Отсутствие этого явления, вероятно, следует объяснить присутствием в БСУ блоков ОТГ, плавление кристаллической фазы которых, как видно из рис. 3, совпадает с началом кристаллизации блоков ОУ. В то же время влияние наполнителей на температуру кристаллизации блоков ОУ из расплава весьма значительно. Это обусловлено зародышеобразующим действием поверхности наполнителей, которое, как было показано в [13], в большей степени проявляется при кристаллизации из расплава, чем из высокоэластического состояния. Следовательно, эти данные находятся в хорошем соответствии с полученными ранее.

Данные о влиянии наполнителей на температуры стеклования различных блоков свидетельствуют о своеобразном отборе взаимодействия с поверхностью и предпочтительном взаимодействии с наполнителем блоков ОУ. Однако, как видно из табл. 2, наполнители не оказали никакого влияния на температуру плавления кристаллической фазы блоков ОУ. Следовательно, в условиях присутствия наполнителей способность к ассоциации блоков ОУ не подавляется.

Для получения более однозначного ответа на вопрос о влиянии наполнителей на процессы кристаллизации БСУ нами по кривым температурной зависимости темплоемкости (рис. 4) были определены теплоты плавления исследуемых образцов БСУ. Как видно из табл. 3, введение наполнителей привело к некоторому изменению теплот плавления кристаллических фаз, образованных отдельными блоками, однако это влияние не однозначно для различных наполнителей. Так, кварцевая мука обусловила более высокую теплоту плавления кристаллической фазы, образованной блоками ОТГ, а графит практически не оказал никакого влияния. Это свидетельствует о том, что зародышеобразующее действие поверхности кварцевой муки на блоки ОТГ в данных условиях кристаллизации проявляется в большей степени, чем графита.

Из рис. 4 видно, что наполнители мало влияют на температуру плавления кристаллической фазы, образованной блоками ОТГ. В то же время из данных термограмм (табл. 2) вытекает, что при кристаллизации закаленных образцов БСУ образованная в присутствии наполнителей кристаллическая фаза блоков ОТГ имеет более низкую температуру плавления. Это следует объяснить образованием в условиях термографических исследований менее совершенной кристаллической структуры блоков ОТГ, чем при калориметрических исследованиях, что обусловлено более жесткими условиями кристаллизации в первом случае (более глубокая аморфизация образцов БСУ и высокая скорость нагревания при записи термограмм, в ходе которого и происходит кристаллизация). Исходя же из температур и теплот плавления отожженных образцов БСУ (рис. 4, а и табл. 3), можно заключить, что в оптимальных условиях кристаллизации наполнители не понижают степеней совершенства кристаллической фазы блоков ОТГ, а могут даже способствовать более глубокой кристаллизации их в БСУ.

В отношении влияния наполнителя на кристаллическую структуру, образованную блоками ОУ, следует отметить, что оно не однозначно для различных условий кристаллизации. Более четко проявляется влияние наполнителя на кристаллическую структуру, возникающую при кристаллизации из расплава. Из соотношения значений теплот плавления различных модификаций (табл. 3) видно, что в присутствии кварцевой муки увеличивается доля высокотемпературной модификации, а графита — низкотемпературной модификации кристаллической фазы, образованной блоками ОУ. В то же время присутствие наполнителей при кристаллизации из высокоэластического состояния не оказывает существенного влияния на

Таблица 4

Температурные переходы в ненаполненном и наполненных образцах ПУС

Наполнитель		$T_c$ , °C							
		начало	конец	интервал	начало	конец	интервал	начало	
Название	% наполнения								
Без наполнителя		—36	—27	9	26	36	10	74	
Кварцевая мука	5	—36	—17	19	26	32	6	74	
»	10	—35	—11	24	35	43	8	80	
Аэросил немодифицированный	5	—36	—9	27	36	42	6	98	
Аэросил модифицированный	5	—36	—14	22	33	40	7	100	
Коллоидный графит	5	—36	—14	22	33	41	8	86	

характер кристаллической фазы, состоящей из блоков ОУ. Наблюдается некоторое влияние наполнителей на общую теплоту плавления, однако оно зависит и от термической предыстории образцов БСУ.

Таким образом, из изложенного вытекает, что введение наполнителей в БСУ, блоки которого способны кристаллизоваться, но отличаются по полярности и гибкости, приводит к сложному влиянию поверхности раздела на свойства микрообластей, образованных различными блоками. Вследствие различной полярности блоков происходит раздельное влияние на их свойства поверхности наполнителей, однако это влияние понижается по мере повышения гетерогенности самой полимерной фазы, что обусловлено в данном случае кристаллизацией различных блоков. При этом доминирующими становится способность отдельных блоков к кристаллизации (ассоциации), чему может способствовать присутствие наполнителей.

Введение наполнителей в ПУС также приводит к специальному изменению его свойств, которое однако более выражено, чем в случае БСУ. Как было показано в [5], отдельные блоки ПУС не проявляют способностей к кристаллизации и поэтому в отличие от БСУ ПУС является аморфным блок-сополимером. Вместе с тем, ПУС свойственны три температурных перехода, не связанных с фазовыми превращениями. Первый — низкотемпературный переход — характеризует температуру стеклования микрообластей, образованных олигоэфирными блоками; третий — высокотемпературный — связан с разрушением микрообластей жестких блоков. Второй переход отнесен к проявлению подвижности в переходных областях, образованных вследствие некоторой совместимости гибких и жестких блоков. Сложноэфирная природа гибких блоков ПУС обуславливает большую совместимость их с жесткими блоками, чем в случае БСУ, где гибкие блоки имеют простую эфирную природу. Это приводит к повышению доли переходных областей в ПУС и увеличению их роли в определении свойств ПУС.

Как видно из табл. 4, влияние наполнителей более четко проявляется на свойствах ПУС, чем БСУ. При этом наполнители, с одной стороны, расширяют интервалы первого перехода, не изменяя его начала, а с другой — повышают начало второго и третьего переходов и сужают интервал второго. Кроме сказанного меняется характер термомеханических кривых наполненных образцов ПУС (здесь не приводятся), повышается температура текучести наполненных систем, а также повышается их деформируемость в области между первым и вторым переходами.

Исходя из влияния наполнителей на свойства ОЭА и полиуретана на его основе [14, 15], а также представлений, рассматривающих ПУС как гетерогенную систему [5], представляется возможным интерпретировать обнаруженные явления следующим образом. Вследствие большой способности к ассоциации жестких блоков [16, 17], а также того, что жесткие блоки составляют менее одной трети общей массы ПУС, большая часть введенного в ПУС наполнителя, вероятно, концентрируется в областях, образованных блоками ОЭА, оказывая преимущественное влияние на их свойства. Это влияние проявляется, в частности, в расширении интервала стеклования (первого перехода), обусловленного расширением спектра времен релаксации вследствие ограничивающего влияния твердой поверхности на подвижность цепей ОЭА блоков ПУС. При сопоставлении значений интервалов первого перехода для различных наполненных систем (табл. 4) можно видеть, что на ограничение подвижности цепей блоков ОЭА оказывает влияние как природа поверхности наполнителей, так и ее величина, т. е. влияют как энергетический, так и энтропийный факторы [18].

Наличие в ОЭА сильнополярных сложноэфирных групп вызывает возникновение сильных физических связей. Введение в ПУС наполнителей приводит к частичному понижению межмолекулярных взаимодействий, способствующему проявлению собственной гибкости блоков ОЭА, в результате чего структура областей, образованных преимущественно блоками ОЭА, становится более рыхлой, а система более подвижной. Наполнитель, взаимодействуя со сложноэфирными группами гибких блоков или чисто стерически экранируя их, препятствует их взаимодействию с уретановыми или другими полярными группами жестких блоков, что и ослабляет межмолекулярное взаимодействие различных блоков, а это, в свою очередь, обусловливает проявление в области между  $T'$  и  $T''$  (при одинаковых нагрузках) более значительных деформаций. Если в указанной области введение наполнителей приводит к повышению деформируемости ПУС, то между вторым и третьим переходами мы наблюдаем обратное явление. Это явление, а также повышение температуры второго и третьего переходов, свидетельствуют о том, что в данной температурной области наполнители обуславливают ожесточение полиуретансемикарбазидной системы. Можно предположить, что в данном случае определяющим является не ограничение подвижности жестких блоков, а то влияние, которое оказывает наполнитель на формирование структуры микрообластей жестких блоков и переходной области. Как уже отмечалось, введенные наполнители приводят к понижению интенсивности взаимодействия как между гибкими, так и между гибкими и жесткими блоками, что способствует большему обособлению жестких блоков, микрообласти которых в большой степени проявляют роль узлов физической сетки в ПУС. Следовательно, переход ПУС в вязкотекущее состояние является следствием разрушения микрообластей, образованных жесткими блоками, прочность которых зависит от степени их обособления. Таким образом, из изложенного вытекает, что наблюдаемое специфическое влияние наполнителей на структуру, а следовательно и на свойства ПУС и других сегментированных полиуретанов, в большой мере проявляется в случае значительного химического сродства гибких и жестких блоков. Существенную роль должны играть также молекулярный вес блоков и их доля в блок-сополимере.

Обнаруженные явления дают дополнительную возможность регулирования физико-химических характеристик блок-сополимеров путем применения наполнителей, предпочтительно влияющих на те или иные свойства различных блоков.

### Выводы

1. В интервале температур  $-120-200^\circ$  методами ДТА, микрокалориметрии и термомеханики исследованы ненаполненные и наполненные образцы блок-сополиуретана (БСУ), оба блока которого способны к кристаллизации, а также полиуретансемикарбазида (ПУС), блоки которого не кристаллизуются.

2. Установлено, что БСУ можно рассматривать как сложную гетерогенную систему, в которой происходит возникновение микрообластей, образованных блоками различного строения и гибкости. Полярная природа блоков приводит к некоторому ограниченному совмещению их, что свидетельствует о возникновении в БСУ переходных микрообластей, содержащих блоки различной жесткости. Аналогичное явление наблюдается и в ПУС.

3. Исследование наполненных образцов БСУ показало, что введение наполнителей приводит к раздельному влиянию их поверхности на свойства различных микрообластей. Степень влияния наполнителя понижается по мере возрастания гетерогенности БСУ.

4. Введение наполнителей в ПУС, с одной стороны, приводит к разрыванию микрообластей, образованных гибкими блоками, что повышает деформируемость наполненной системы, а с другой — способствует более глубокому обособлению (агрегации) жестких блоков, что приводит к упрочнению их микрообластей и повышению температуры текучести ПУС.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добринина, Коллоидн. ж., **20**, 332, 1958.
2. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Высокомолек. соед., **1**, 1547, 1959.
3. S. Cooper, G. Estes, A. Tobolsky, Polymer Preprints, **10**, 686, 1969.
4. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970.
5. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. Л. Греков, Р. Л. Шаповал, Высокомолек. соед., **A14**, 1187, 1972.
6. D. Le Grand, C. Gaines, Polymer Preprints, **11**, 442, 1970.
7. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **2**, 166, 1960.
8. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., **2**, 158, 1968.
9. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., **A11**, 237, 1969.
10. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 98.
11. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Ю. Ю. Керча, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1971, стр. 108.
12. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. И. Рябоконь, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 193.
13. Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, серия Б, 1971, 143.
14. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., **A12**, 1340, 1970.
15. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., **A13**, 103, 1971.
16. R. Bonart, J. Macromol. Sci., **B2**, 115, 1968.
17. R. W. Seymour, I. M. Estes, S. L. Cooper, Polymer Preprints, **11**, 2, 1970.
18. Ю. С. Липатов, Сб. Наполнители полимерных материалов, МДНТП, 1969, стр. 9.

**TEMPERATURE TRANSITIONS IN BLOCK COPOLYURETHANE  
AS AFFECTED BY THE INTERFACE WITH SOLIDS**

***Yu. S. Lipatov, L. A. Kosenko, Yu. Yu. Kercha,  
N. A. Lipatnikov***

**S u m m a r y**

The study of the samples of block copolyurethanes (BCU), unfilled and filled with silica flour and colloidal graphite, has shown that BCU can be considered as being a complex heterogeneous system in which microregions consisting of certain blocks are formed. The limited compatibility of the blocks points to the appearance in BCU of transition regions containing blocks of different nature. The investigation of filled BCU samples has shown that in these systems the interface affects separately the properties of microregions, the transition temperatures and the nature of crystalline phases being formed.