

УДК 541.64 : 539

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

*А. Г. Махмурев, Л. Ф. Чуйкова, Т. К. Шапошникова,  
А. Г. Синайский, Н. Н. Павлов*

В последнее время большое внимание исследователей привлекала новая группа полимеров — термоэластопласти, макромолекулы которых построены из крупных эластомерных блоков, чередующихся с крупными блоками термопласта.

Сочетание высокомодульных и термопластичных свойств определяется пространственной структурой этих полимеров, реализуемой за счет сравнительно малопрочных физических или химических связей, способных к обратимому распаду в условиях значительно более мягких, чем те, при которых возможна необратимая деструкция основных цепей полимера.

Внимание исследователей, наряду с полизифируретановыми [1] и бутадиен(изопрен)стирольными [2], привлекают уретановые термоэластопласти на основе карбоцепных полимерных диолов.

Практика показала, что полидиенуретановые термоэластопласти, благодаря сочетанию полидиеновых и уретановых (мочевиноуретановых) блоков, обладают рядом ценных свойств, позволяющих использовать их для получения искусственной кожи [3].

Однако структура и свойства таких полимеров в настоящее время изучены сравнительно мало, что и явилось задачей настоящего исследования.

## Экспериментальная часть

Объектом исследования был выбран линейный уретановый полимер на основе низкомолекулярного сополимера бутадиена и изопрена (4:1) с концевыми вторичными гидроксильными группами (ПДИ-1), 2,4-толуилендизоцианата (ТДИ) и дигитиленгликоля (ДЭГ) при мольном отношении — NCO : OH, равном 1,05. Мольное отношение ДЭГ : ПДИ-1 = 4; концентрация жесткого блока равна 29,4%.

Полидиенуретановый эластопласт (ПДУ) можно рассматривать как блок-сополимер, где один из блоков карбоцепной полидиен, а другой — полиуретановый, формирующийся непосредственно в процессе синтеза.

Были также исследованы низкомолекулярный олигомер ПДИ-1 и полиуретан на основе ДЭГ и ТДИ (ПУ). Молекулярные веса гомополимеров соответствовали молекулярным весам составляющих блоков ПДУ.

Для проведения исследования образцы ПДУ вальцевали при 100° в течение 5 мин., после чего при 134° из них прессованием готовили таблетки и пленки для термомеханических и механических испытаний соответственно. Те же образцы были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию.

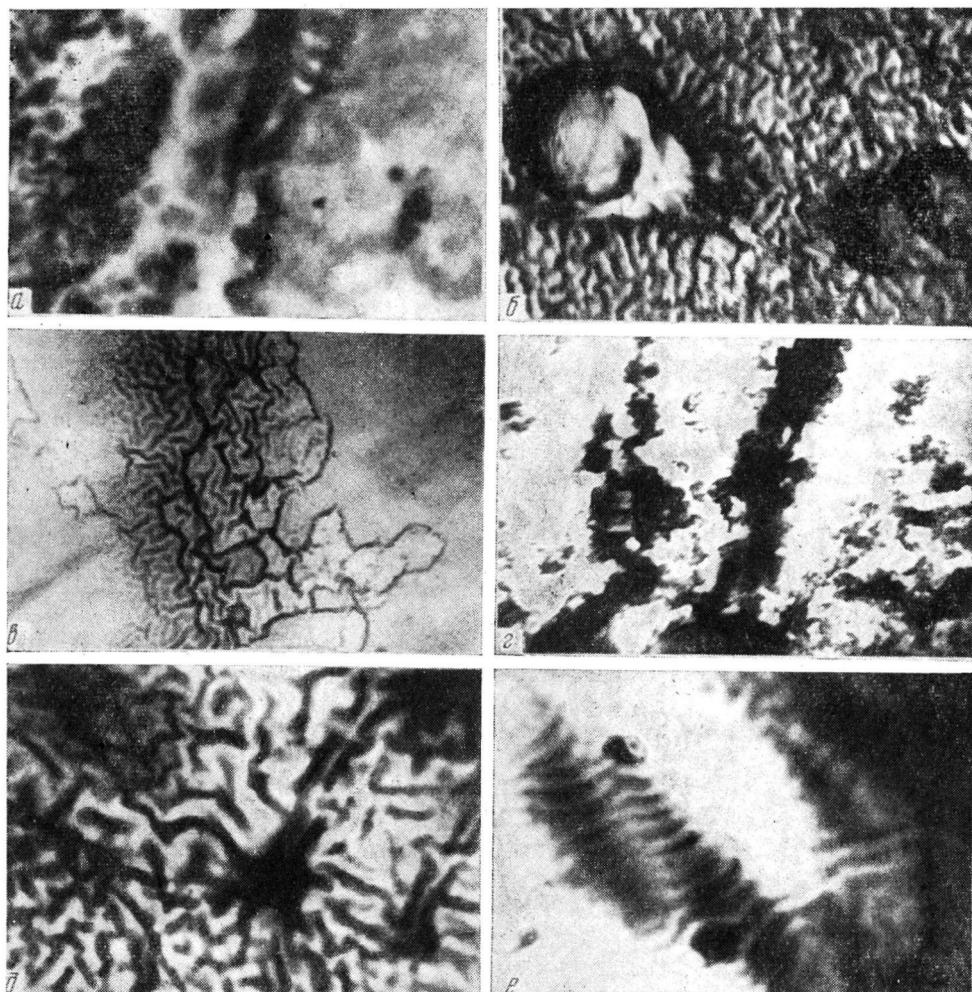


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии реплик со сколов пленок ПДУ, полученных из расплава (а) и раствора в ЭА (б) и олигомера ПДИ-1 из бензола (в), ПУ из ДМФА (г), ПДУ из бензола (д) и из ДМФА (е);  $\times 20\ 000$  (а, б),  $\times 8000$  (в—е).

Кроме того, из вальцовых образцов были получены растворы в диметилформамиде (ДМФА), этилацетате (ЭА) и бензole, из которых высушиванием (на полипропиленовой подложке при  $100^\circ$ ) получали пленки для механических испытаний и электронно-микроскопического исследования.

Термомеханические свойства оценивали на динамометрических весах Каргина при периодическом воздействии сжимающей нагрузки  $3,5 \text{ кГ/см}^2$ , а механические свойства — на динамометре Поляни при скорости опускания нижней клеммы  $4 \text{ мм/мин}$ .

Электронно-микроскопическое исследование осуществляли при помощи электронного микроскопа ЭМ-7. Препараты, полученные через раствор, а также кварцевые реплики со сколов контрастировали хромом.

### Результаты исследования

Переработка блок-сополимеров, а также определение возможных условий эксплуатации изделий из них предполагают определение температуры стеклования и течения не только самого полимера, но и каждого из гомополимеров, входящих в состав макромолекулы эластопласта.

В связи с этим, были получены термомеханические кривые ПДУ, ПДИ-1 и ПУ, приведенные на рис. 1.

Видно, что при  $-65^{\circ}$  ПДУ стекается, что связана со стеклованием эластичного блока (кривые 1, 2). При  $90^{\circ}$  наблюдается течение ПДУ, что обусловлено течением жесткого блока ПУ (кривая 3). Эти результаты свидетельствуют о том, что переработку ПДУ следует осуществлять при  $100^{\circ}$  и выше, а эксплуатировать изделия из него в широком температурном интервале от  $-60$  до  $80^{\circ}$ .

Следует заметить, что, начиная с температуры  $15^{\circ}$ , в ПДУ наблюдается скачкообразное изменение деформируемости с появлением на термомеханической кривой второго участка высокой эластичности. Это явление, по-видимому, связано с локальным течением эластичных блоков, которое сдержано полиуретановым каркасом, и постоянство деформации в этом температурном интервале обусловлено своеобразной «квазиэластичностью».

Высказанное предположение подтверждается тем, что в этой температурной области при деформации полимера наблюдается необратимая составляющая.

Таким образом, результаты термомеханических исследований свидетельствуют о сохранении в ПДУ температур перехода, свойственных каждому из составляющих его блоков, что является проявлением двойственной природы этого полимера.

При электронно-микроскопическом исследовании структуры пленок, полученных из расплава, было обнаружено наличие эластомерных областей, отделенных от участков жесткоцепного блока четкими границами раздела (рис. 2, а). Следовательно, в ПДУ эластичные и жесткие отрезки макромолекул, хотя и связаны химическими связями, обладают способностью собираться в раздельные области соответствующей природы. Такое микрорасслоение приводит к гетерогенности системы. Гетерогенность сохраняется и в пленках, сформированных из растворов ПДУ в различных растворителях (2, б).

На рис. 2, в, г представлены микрофотографии полученных через раствор тонких пленок ПДИ-1 и ПУ. На рис. 2, д, е можно видеть, что в структуре ПДУ, независимо от природы растворителя, имеются четко разграниченные области, соответствующие по строению эластомерному и жесткоцепному гомополимерам. Было обнаружено, что по мере увеличения растворяющей способности растворителя (при переходе от бензола к ДМФА) все более заметно проявляется специфика строения каждого из полимерных блоков в отдельности, сопровождающаяся увеличением гетерогенности системы.

Результаты электронно-микроскопического исследования находятся в полном соответствии с данными механических испытаний (рис. 3). Можно видеть, что по мере увеличения растворяющей способности растворителя прочность и удлинение при разрыве образцов падают.

Таким образом, исследования показали, что наличие в макромолекулах ПДУ различных по своей природе блоков приводит, несмотря на наличие химических связей между ними, к микрорасслоению системы с образованием областей эластомера и жесткоцепного полимера. Изменение условий формирования образцов позволяет варьировать степень гетерогенности системы.

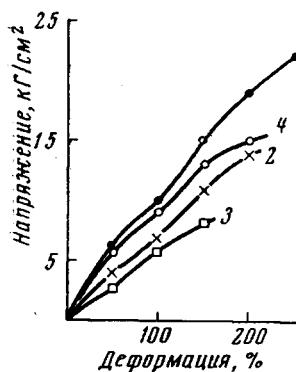


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для пленок ПДУ, полученных из растворов в бензоле (1), ЭА (2), ДМФ (3), и из расплава (4)

## Выходы

Изучение структуры полидиенуретанового термоэластопласта показало, что блок-сополимер является гетерогенной системой, состоящей из областей различного строения. Изменение режимов пленкообразования позволяет варьировать степень гетерогенности структуры.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
пленочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
19 IX 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Schollenberger, A. Scott, G. R. Moore, Rubber World, 137, 549, 1958.
2. A. W. Van Breen, M. Vlijg, Rubber and Plast. Age, 47, 1070, 1966.
3. Авт. свид. 275998, 1971; Бюлл. изобретений, 1970, № 23.

---

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYDIENEURETHANE THERMOELASTOPLASTICS

*A. G. Makhmurov, L. F. Chuikova, T. K. Shaposhnikova,  
A. G. Sinatskit, N. N. Pavlov*

### Summary

The structure and properties of polydieneurethane thermoelastoplastics have been investigated. The thermomechanical investigations have shown that the polymer retains the transition temperatures of each of its block constituents. The structure heterogeneity of the block copolymer is confirmed by the results of the electron-microscopic study and is to a large degree determined by the conditions of the samples formation.