

УДК 541.64:539.2

**ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БЛОК-ПОЛИУРЕТАНОВ ОТ ИХ СОСТАВА**

**Ю. Л. Чичагова, А. А. Ремизова, Б. Е. Мюллер,
Н. В. Панова, Н. П. Апухтина**

Методами рентгеноструктурного анализа, дилатометрии и ДТА проведено исследование уретановых блок-сополимеров с различным соотношением «эластичного» и жесткого блоков и содержанием уретановых групп в цепи эластичного блока. Установлено, что весовое соотношение блоков и концентрация уретановых групп в цепи не влияют на структуру кристаллических областей сополимеров и что удельный объем и температура стеклования зависят как от весовой доли жестких блоков, так и от строения цепи эластичного блока.

Возрастающее применение полиуретановых термоэластопластов придает все большее значение вопросам исследования зависимости свойств этих материалов от их строения. Как известно, полиуретановые термоэластопласти (ТЭП) представляют собой линейные блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся эластичных и жестких блоков. Физические свойства ТЭП определяются природой блоков, молекулярной массой каждого из них, а также количественным соотношением блоков в макромолекуле [1–5].

В данной работе изучали влияние концентрации уретановых групп в блоке, содержащем простые эфирные группы, весового соотношения эластичного и кристаллического блоков на физические свойства ТЭП.

Полиуретановые термоэластопласти синтезировали на основе политетрагидрофурануретана (ПТГФУ) со среднечисленной молекулярной массой $M_n=4000$, 1,4-бутандиола и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ). «Эластичным» блоком * в данном случае является ПТГФУ – продукт взаимодействия полиокситетраметиленгликоля и толуилиен-2,4-диизоцианата. Содержание уретановых групп в эластичном блоке варьировали от 12,56 до 16,80% введением бутандиола. Весовые соотношения эластичного к жесткому блоку составляли 2,9; 1,9 и 1,17. Исследуемые образцы хранили при комнатной температуре в течение 1 года и специальной термообработке не подвергали. Рентгеноструктурные исследования ТЭП проводили на дифрактометре ДРОН-1.

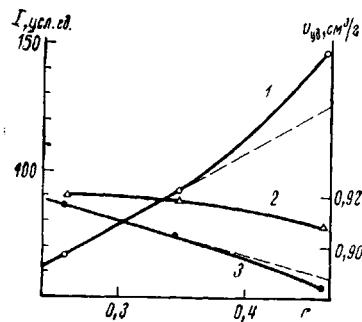
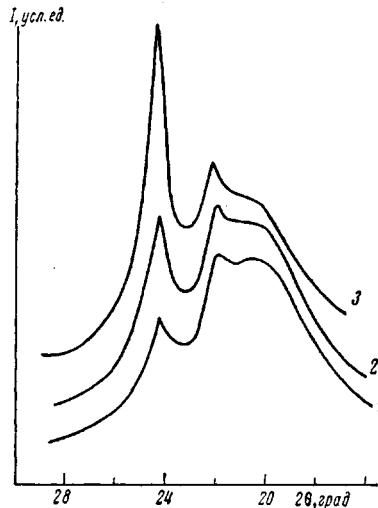
Плотность образцов ТЭП при 20° определяли гидростатическим взвешиванием с точностью до $\pm 10^{-3}$ г/см³.

Термические объемные эффекты исследовали на индикаторном объемном дилатометре [6]. ДТА производили на дериватографе при скорости нагревания 1 град/мин.

Из рис. 1 видно, что на всех дифрактограммах наблюдаются два сравнительно узких рефлекса, соответствующих кристаллической части, и ярко выраженный размытый рефлекс от аморфной части. Постоянное положение рефлексов кристаллической части для всех образцов, в том числе и для образцов с различной концентрацией уретановых групп в эластичном блоке, свидетельствует, что при синтезе блок-сополимера независимо от строения цепи эластичного и весовой доли кристаллического блоков образуется одинаковая кристаллическая структура.

* Блок ПТГФУ назван «эластичным» условно, так как содержит кроме гибкой полиэфирной составляющей жесткую – диизоцианатную.

Как и следовало ожидать (рис. 2), интенсивность рассеяния рентгеновых лучей I кристаллической части возрастает, а удельный объем уменьшается при увеличении весовой доли кристаллических блоков a ($a=1/(K+1)$, где K – весовое соотношение блоков). Нелинейный характер зависимости интенсивности и удельного объема от весовой доли кристаллических блоков указывает на различную степень упорядоченности кри-



сталлической части ТЭП. Можно предположить, что резкое повышение интенсивности и значительное уменьшение удельного объема при весовом соотношении эластичного и жесткого блоков 1,17 (соответствующем $a=0,46$) определяется меньшей общей дефектностью кристаллических образований. Как известно, аморфная часть блок-сополимера состоит из

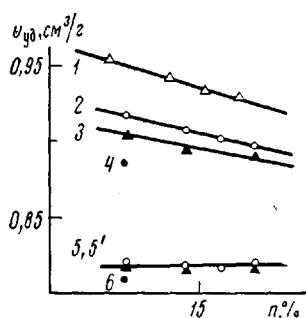


Рис. 3. Зависимость удельного объема от концентрации уретановых групп n в эластичном блоке термоэластопласта при $K=2,9$ (2) и $1,9$ (3), эластичной (1) и кристаллической частей ТЭП при $K=2,9$ (5) и $1,9$ (5') (точки 4 и 6 – объяснения см. в тексте)

некристаллизующихся эластичных блоков и аморфной части кристаллизующихся блоков. Изменение интенсивности рефлекса от аморфных составляющих ТЭП при неизменной концентрации уретановых групп в эластичном блоке и различной весовой доле кристаллических блоков представлено на рис. 2 (кривая 2). Видно, что с увеличением весовой доли кристаллических блоков рефлекс от аморфной части несколько уменьшается.

На рис. 3 приведены результаты измерений удельных объемов собственно эластичных блоков, которые были специально синтезированы с раз-

личной концентрацией уретановых групп в цепи и $M=4000$, и блок-сополимеров, различающихся как относительным содержанием уретановых групп в эластичном блоке, так и весовым соотношением аморфной и кристаллической частей. Из экспериментальных данных следует, что в изученном интервале концентраций уретановых групп наибольшим удельным объемом, как и следовало ожидать, обладает эластичная составляющая ТЭП.

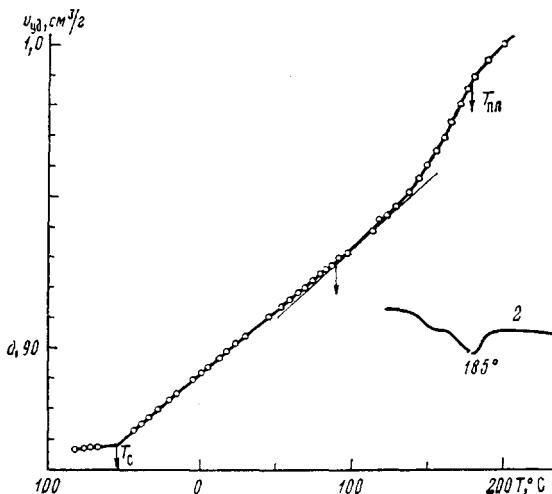


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость удельного объема v_{ud} (1) и кривая плавления ДТА (2) для ТЭП при $K=2,9$ и $n=15,7\%$

Рис. 5. Зависимость температуры структурного стеклования ТЭП от концентрации уретановых групп в эластичном блоке n при $K=1,9$ (1), $2,9$ (2)

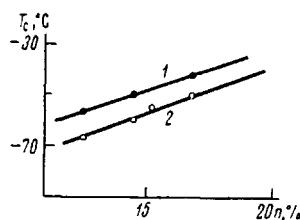


Рис. 5

С увеличением концентрации уретановых групп удельный объем собственно эластичных блоков и блок-сополимеров при постоянном весовом соотношении блоков уменьшается. Удельный объем ТЭП при постоянной концентрации уретановых групп в эластичном блоке, отличающихся весовым соотношением эластичных и жестких блоков, уменьшается с увеличением доли кристаллической части *.

В предположении аддитивности вкладов в удельный объем блок-сополимера кристаллической и эластичной частей, используя значения удельных объемов эластичных блоков, рассчитали удельный объем кристаллической части ТЭП по формуле: $v_k = v_o(K+1) - Kv_s$, где v_k — удельный объем кристаллической части; v_s — удельный объем эластичной части, v_o — удельный объем образца ТЭП.

Расчетные значения удельного объема кристаллической части блок-сополимеров с различной концентрацией уретановых групп в его эластичной составляющей и весовым соотношением эластичных и жестких блоков 1,9 и 2,9 (рис. 3, кривые 5 и 5') практически одинаковы; для образца при $K=1,17$ рассчитанное значение удельного объема кристаллической части оказалось значительно ниже (рис. 3, точка 6).

Уменьшение удельного объема при увеличении доли жестких блоков может быть обусловлено увеличением упорядоченности эластичных областей, связанной с ориентирующим действием кристаллических образований ТЭП.

Представляло интерес исследовать температурные изменения удельного объема ТЭП. Из рис. 4 видно, что на кривой зависимости удельного объема от температуры наблюдаются два перехода. Первый (в области -55°) связан со структурным стеклованием гибкой составляющей эластичного блока, второй ($\sim 90^\circ$) может быть обусловлен либо стеклованием жесткой составляющей эластичного блока, либо структурным стеклованием аморфной части кристаллического блока. Определенные нами температуры струк-

* Минимальным удельным объемом обладает ТЭП при $K=1,17$ (точка 4, рис. 3).

турного стеклования гибкой части эластичного блока в зависимости от концентрации уретановых групп и K приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что увеличение концентрации уретановых групп при постоянной доле эластичного блока приводит к повышению температуры структурного стеклования. Это можно объяснить увеличением концентрации уретановых групп, приводящей к эффективному увеличению сил межмолекулярного взаимодействия, способствующих ослаблению подвижности цепей и, следовательно, повышению температуры стеклования. К повышению температуры стеклования также приводит увеличение доли кристаллических блоков, что можно объяснить ориентацией цепей эластичного блока, обусловленной увеличением поверхности взаимодействия кристаллических областей с аморфными.

Проведенное методом ДТА определение температур плавления кристаллических образований ТЭП (рис. 4, кривая 2) показало, что для всех образцов ТЭП наблюдается эндотермический пик плавления при 185° . Таким образом, температура плавления, определяемая положением пика, не зависит от соотношения блоков и концентрации уретановых групп в эластичном блоке.

Авторы выражают благодарность Г. М. Бартеневу за обсуждение настоящей работы.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
1 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., A13, 570, 1971.
2. Л. А. Черкасова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 133.
3. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, М. Б. Шур, О. Н. Саракуз, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 132.
4. Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., A15, 1057, 1973.
5. Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., B13, 129, 1971.
6. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, С. А. Тэви, Ж. физ. химии, 41, 898, 1967.