

УДК 541.64 : 536.7

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ УРЕТАНОВЫХ
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ
4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА**

**Лгфарова Т. А., Тейтельбаум Б. Я., Ягфаров М. Ш.,
Черкасова Л. А., Апухтина Н. П.**

Методами динамической калориметрии и термомеханики исследовано влияние изменений в диолуретановом блоке на фазовые состояния и тепловые свойства термоэластопластов (ТЭП) на основе полибутиленадипината (ПБА), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и низкомолекулярных гликолей. Свойства ТЭП существенно зависят от соотношения блоков, природы гликоля и величины избытка NCO-групп по отношению к OH-группам. Полученные значения теплоемкостей, тепловых эффектов фазовых превращений, степени кристалличности ПБА-блока, величины температурных интервалов плавления и стеклования для серий ТЭП, отличающихся составом, свидетельствуют о закономерных изменениях фазовой структуры и соответствующего распределения межмолекулярных взаимодействий. Процессы стеклования в ТЭП рассмотрены в соответствии с теорией свободного объема.

Сложный состав макромолекул, наличие в них фрагментов различной природы дают возможность целенаправленно изменять свойства термоэластопластов (ТЭП). Эти свойства связаны с возможностью реализации своеобразной микрогетерогенной структуры, характеризующейся преимущественным накоплением однородных блоков в определенных микрочастках (доменах). При этом происходит концентрирование полярных групп и других структурных фрагментов, ответственных за межмолекулярные – специфические и неспецифические – взаимодействия, определяющие такие свойства, как гибкость цепи и способность к кристаллизации. Соответственно этому в уретановых ТЭП говорят о гибких (обычно полиэфирных) и жестких (диолуретановых) блоках, имея в виду характер образуемых ими доменов. Из числа различного рода межмолекулярных взаимодействий особое значение придают обычно водородному связыванию с участием уретановых групп, выступающих в качестве донора протонов. О роли этого фактора свидетельствует тот факт, что в материалах рассматриваемого типа «свободных» протонодонорных групп не обнаруживается [1]. Однако роль этого фактора не следует абсолютизировать [2]; его действие должно рассматриваться (наряду с другими взаимодействиями) в связи с фазовым состоянием исследуемого объекта.

Исходя из этих представлений следует рассматривать результаты настоящего исследования, цель которого – изучение влияния изменений в диолуретановом блоке (природы низкомолекулярного диола и величины избытка диизоцианата) на фазовые состояния ТЭП. Исследования проводили при различном содержании блоков в ТЭП.

Полимеры, необходимые для этой работы, синтезировали одностадийным способом на основе полибутиленадипината (ПБА) (молекулярная масса ~2000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и низкомолекулярных гликолей. Синтез проводили

Таблица 1

Характеристика исследованных ТЭП

Серия	Образец, №	Соотношение компонентов						Избыток NCO-групп	Концен-трация уретановых групп М/10000 г	Низко-молекулярный диол			
		мольное			весовое								
		ПБА	МДИ	диол	ПБА *	МДИ	диол						
I	1	1	2,0	0,85	74,7	21,1	4,2	0,15	1,30	15,6			
	2	1	2,4	1,25	70,3	23,8	5,9	0,15	1,15	17,9			
	3	1	3,0	1,85	64,6	27,4	8,0	0,15	1,00	20,8			
	4	1	5,0	3,85	50,9	36,0	13,1	0,15	0,70	27,9			
II	5	1	2,0	0,85	70,5	19,9	9,6	0,15	1,20	14,7			
	6	1	2,4	1,25	65,0	22,0	13,0	0,15	1,09	16,5			
	7	1	3,0	1,85	58,1	24,7	17,2	0,15	1,00	18,7			
	8	1	4,0	2,85	49,5	28,0	22,5	0,15	0,80	21,5			
III	9	1	2,0	0,70	71,7	20,3	8,0	0,30	2,50	13,8			
	10	1	2,4	1,10	66,0	22,4	11,6	0,30	2,20	15,7			
	11	1	3,0	1,70	59,0	25,0	16,0	0,30	1,90	18,0			
	12	1	4,0	2,70	50,1	28,3	21,6	0,30	1,50	20,9			
IV	13	1	2,4	1,32	71,1	24,1	4,8	0,08	0,60	18,6			
	14	1	2,4	1,30	71,2	24,1	4,7	0,10	0,70	18,5			
	15	1	2,4	1,25	71,3	24,2	4,5	0,15	1,16	18,1			

* Молекулярная масса ПБА 1770.

при 75—80° с последующей выдержкой при 110° в течение 15 час. Образцы формовали методом горячего прессования при 150° и в прессе охлаждали до комнатной температуры. Исследование проведено через год после их приготовления.

ТЭП отличались соотношением гибкого (ПБА) и жесткого (диолуретанового) блоков, величиной избытка NCO-групп и природой низкомолекулярного диола. Использовали диолы двух рядов: полиметиленового (1,4-бутиленгликоль — БГ и 1,6-гексаметиленгликоль — ГМГ) и полиоксиэтиленового (гексаэтиленгликоль — ГЭГ). Состав ТЭП приведен в табл. 1. Полимеры разделены на четыре серии. В соответствии с поставленной задачей полимеры каждой серии различаются каким-либо одним параметром. В первых двух сериях мольный избыток NCO-групп во всех полимерах оставался постоянным, изменения лишь соотношение блоков. В серии I в качестве удлинителя цепи использовали ГМГ, в серии II — ГЭГ. Серия III отличается от II лишь величиной избытка NCO-групп. В серии IV использован БГ; образцы имеют практически постоянное соотношение блоков при различном избытке NCO-групп.

Исследования проводили калориметрическим и термомеханическим методами. Калориметрические данные получены на приборе «тепловой мост» [3] при постоянном нагреве со скоростью 2,5 град/мин. Погрешность измерения теплопемкости составляла 0,2%, тепловых эффектов — 0,4%; навеска — 0,1 г. Оценку степени кристалличности проводили по способу [4]. Метод основан на сопоставлении тепловых эффектов плавления и скачков теплопемкости при стекловании одного и того же образца в двух различных состояниях, отличающихся степенью кристалличности. Изменение кристалличности достигалось путем кратковременного прогрева, который, однако, не должен сопровождаться деструкцией. Для обеспечения более высокой точности определений приготавливается несколько таких образцов (не менее 5—7) с широко различающейся кристалличностью, и определяются для них значения $Q_{\text{пл}}$ и ΔC_p , обычно лежащие на прямую линию с отклонением не более 3%. Скачок теплопемкости в соответствии с принципом метода определяется по отрезку перпендикуляра, восстановленного в середине температурного интервала стеклования и ограниченного линиями, представляющими продолжение кривой изменения теплопемкости до и после стеклования.

Использованный нами калориметрический метод позволяет четко определять по кривым теплопемкости начало и конец процессов [5]. Поэтому при применении его целесообразно рассматривать не только среднюю температуру (как это обычно принято в ДТА), но и начало и конец областей стеклования и плавления. Наиболее характерной в условиях монотонного нагрева является, по-видимому, температура начала процесса, поэтому при сопоставлении полимеров мы указываем в основном эту величину. Для расчета термодинамических параметров стеклования за T_c принята температура середины интервала стеклования аморфизованных ТЭП.

Термомеханические исследования проводили на автоматической установке [6] при нагрузке 6,4 кг/см² и скорости нагрева 2 град/мин.

На рис. 1 представлен для серии образцов ТЭП ход изменения теплоемкости в широком интервале температур. В ряду ТЭП на основе ГМГ по мере увеличения содержания жесткого блока наблюдается закономерное уменьшение значения теплоемкости во всем рассмотренном интервале температур. Это связано с понижением молекулярной подвижности, вызванным увеличением концентрации уретановых групп, обуславливающих сильные межмолекулярные взаимодействия. Скачки теплоемкости в области температур от -48 до -4° вызваны расстекловыванием ПБА-блока, низкотемпературные пики соответствуют плавлению закристаллизованного ПБА-блока, высокотемпературные — плавлению жесткого блока.

Представляет интерес небольшой скачок теплоемкости в последнем образце в области температур 53 – 64° . Такая же особенность наблюдается и для образца 3 при 47 – 56° , однако, судя по виду кривой, в данном случае на скачок теплоемкости накладывается небольшой эффект плавления ПБА-блока, особенно хорошо выраженный в случае первых двух сополимеров. На термомеханических кривых образца 3 отмечается увеличение деформации в той же области температур [7]. Можно полагать, что этот скачок обусловлен стеклованием жесткого блока, поскольку в гомополиуретане на основе МДИ и ГМГ, соответствующем жесткому блоку исследуемых ТЭП, стеклование отмечается в области 58 – 68° . Следует, однако, отметить, что имеется и другое мнение относительно природы аналогичного скачка в подобных ТЭП [8, 9].

ПБА-блок хорошо кристаллизуется только в первых двух сополимерах этой серии, т. е. при содержании его в ТЭП не менее 70%. (Незначительную кристалличность его можно отметить (табл. 2) и в следующем — третьем.) Кристаллизация же диолуретанового блока наблюдается, напротив, в двух последних сополимерах этой серии.

Для ТЭП, содержащих в качестве удлинителя цепи ГЭГ — гликоль с С—О—С-связью (серия II), наблюдается несколько иная по сравнению с предыдущей картиной (рис. 1, б). Сопоставление сополимеров, близких по содержанию блоков, из этих двух серий показывает, что значение теплоемкостей ТЭП на основе ГЭГ несколько ниже. С первого взгляда это обстоятельство может показаться странным, поскольку концентрация уретановых групп в ТЭП на основе ГЭГ меньше (табл. 1) и наличие гибких С—О—С-связей должно повышать молекулярную подвижность*. Однако оно вполне объяснимо, если предположить, что в данном случае существует несколько иное распределение межмолекулярных взаимодействий, чем в ТЭП на основе ГМГ. ГЭГ обладает большим числом полярных групп — имеется в виду простой эфирный кислород, способный к тому же проявлять свойства акцептора при образовании водородных связей. Благодаря этому усиливаются межмолекулярные взаимодействия диолуретановых блоков друг с другом за счет уменьшения числа связей между разнородными блоками; протоны уретановой группы «расходятся» в большей мере на образование Н-связи внутри диолуретановых блоков, чем между блоками. Вследствие этого увеличивается обособленность блоков, которая проявляется, например, в возрастании склонности ПБА-блока к кристаллизации, которой к тому же благоприятствует высокая гибкость звеньев диола. Действительно, как видно из табл. 2, степень кристалличности этого блока в ТЭП на основе ГЭГ значительно больше, чем в случае ГМГ. Кристаллизация ПБА-блока начинается при значительно меньшем его содержании в полимере. Так, даже ТЭП с 50% ПБА показывает уже значительный эффект плавления (рис. 1, б). Исходя из величин тепловых эффектов плавления (табл. 2), можно ожидать кристаллизацию гибкого блока еще при более низких содержаниях его в ТЭП.

Большая упорядоченность молекул в результате кристаллизации приводит к понижению значений теплоемкости. Однако наблюдаемая разница

* Видимо, из-за наличия шарнирных связей сам диолуретановый блок в сополимерах на основе ГЭГ не кристаллизуется.

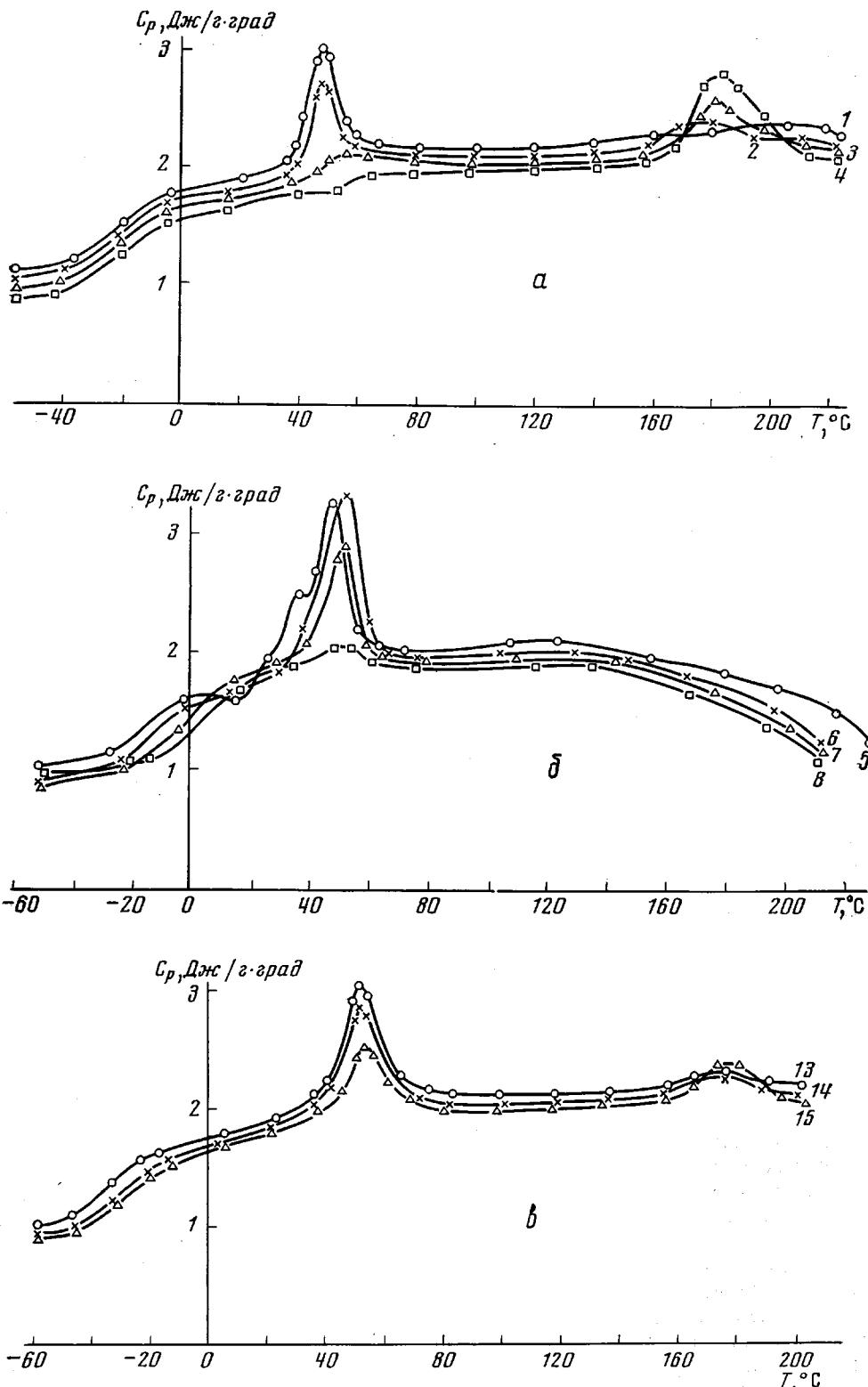


Рис. 1. Теплоемкость ТЭП на основе ЦВА, МДИ и ГМГ (а); ПВА, МДИ и ГЭГ (б) и ПВА, МДИ и БГ (в) (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1)

Таблица 2

Значения T_c и $T_{пл}$ тепловых эффектов плавления $Q_{пл}$, величин скачка теплоемкости ΔC_p при стеклования, степени кристалличности m_k блоков ТЭП и дополнительные данные, использованные при определении m_k

Серия	Образец, №	$T_c, ^\circ\text{C}$		$T_{пл}, ^\circ\text{C}$		В исходном состоянии		После кратковременного прогрева	
		ПБА-блок		ДУ*-блок		для ДУ-блока, $Q_{пл}, \text{Дж/г}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г} \cdot \text{град}$	для ПБА-блока	
		начало	конец	начало	конец			начало	конец
I	1	-38	-6	31	47	--	--	10,10	0,350
	2	-41	-11	33	47	156	0,811	8,11	0,345
	3	-42	-4	35	51	158	7,56	0,60	17
	4	-48	-12	--	--	160	14,50	--	--
II	5	-29	-3	25	47	--	--	27,90	0,295
	6	-24	-1	26	51	--	--	28,10	0,250
	7	-21	13	27	51	--	--	17,20	0,290
	8	-15	22	29	48	--	--	8,25	0,335
III	9	-42	-4	27	49	--	--	37,50	0,205
	10	-38	-4	27	49	--	--	34,70	0,210
	11	-35	-1	32	48	--	--	22,40	0,280
	12	-19	14	33	47	--	--	20,70	0,285
IV	13	-49	-24	35	50	149	178	3,3	11,70
	14	-48	-15	34	50	151	178	3,9	10,00
	15	-47	-13	38	51	160	180	4,2	6,50
								0,292	10

* Диолуретановый.

теплоемкостей между ТЭП на основе ГЭГ и ГМГ не может быть объяснена только большей кристалличностью ПБА-блока, поскольку она имеет место и выше $T_{пл}$ этого блока. Можно полагать, что и после исчезновения кристаллической упорядоченности внутри доменов ПБА гетерогенная доменная структура и характерное для нее распределение межмолекулярных взаимодействий в основном сохраняются.

Выше 120–140° отмечается аномальное изменение теплоемкости — уменьшение ее с температурой. Очевидно, это связано с процессом медленного окисления. Это соответствует литературным данным о том, что в уретановых полимерах, содержащих простой эфирный кислород, окислительные процессы протекают довольно интенсивно [10, 11]. Образцы ТЭП на основе ГМГ более устойчивы к окислению. Оксилительные процессы в них не отмечаются в принятом термическом режиме по крайней мере до 220°.

В ряду полимеров на основе ГЭГ теплоемкость при температурах выше области плавления ПБА-блока убывает с возрастанием концентрации уретановых групп (как и в случае ГМГ). Ниже этой области теплоемкость последнего образца (рис. 1, б) не укладывается в эту закономерность, что, по-видимому, обусловлено значительно меньшим количеством кристаллической фазы.

Увеличение вдвое избытка NCO-групп в ТЭП на основе ГЭГ приводит к повышению кристалличности ПБА-блока (табл. 2). Это может быть результатом еще большего обособления блоков благодаря увеличению межцепочных спивок в диолуретановом блоке (несмотря на некоторое понижение концентрации уретановых групп). Ход изменения теплоемкости при большем избытке NCO-групп аналогичен рис. 1, б, но значения теплоемкости несколько ниже. Аномальное понижение теплоемкости наблюдается при тех же температурах, что и в серии II.

В ТЭП на основе БГ способны к кристаллизации оба блока (рис. 1, в). С увеличением избытка NCO-групп уменьшается кристалличность ПБА-блока и появляется кристалличность блока диолуретанового. Насколько можно судить из сопоставления образцов 2 (серии I) и 15 (серия IV), имеющих одинаковое соотношение компонентов, значения теплоемкости ТЭП на основе ГМГ несколько выше, чем на основе БГ. Более длинная цепочка ГМГ обеспечивает более высокую подвижность молекул полимера и, соответственно, значения теплоемкости.

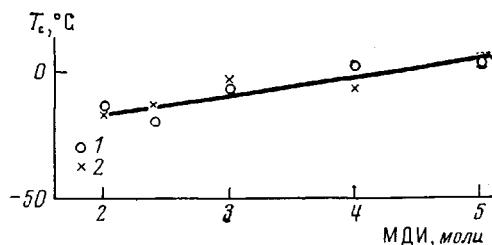


Рис. 2. Зависимость T_c образцов ТЭП на основе ПБА, МДИ и ГЭГ от состава при избытке NCO-групп: 0,15 (1) и 0,30 моль (2) (по данным термомеханики)

ТЭП с названными диолами полиметиленового ряда обнаруживают стеклование, соответствующее ПБА-блоку. Для ТЭП на основе диола полиоксиэтиленового ряда — ГЭГ — в обычных условиях также проявляется стеклование только этого блока. Стеклование гомополиуретана на основе МДИ и ГЭГ (он соответствует диолуретановому блоку этих ТЭП) отмечается в области 19–45°. В ТЭП эта область температур перекрывается интервалом плавления ПБА-блока (начало плавления 21°). Удалось, однако, выявить стеклование диолуретанового блока в ТЭП, повысив $T_{\text{пл}}$ путем проведения кристаллизации при достаточно высоких температурах (39°) и применяя медленный нагрев в ходе измерения теплоемкости (0,5 град/мин). В области температур 18–33° обнаруживается изменение теплоемкости, соответствующее, как можно полагать, стеклование диолуретанового блока.

Температура стеклования гибкого блока T_{ci} во всех ТЭП выше, чем для индивидуального ПБА (табл. 2; T_c ПБА = -68°). В полимерах на основе ГЭГ соответствующее значение выше, чем в случае ГМГ, что может быть объяснено значительно большей закристаллизованностью ПБА-блока. При увеличении концентрации уретановых групп значение T_{ci} в случае ГЭГ повышается. Аналогичная зависимость отмечается и по данным термомеханики (рис. 2). В ряду сополимеров на основе ГМГ, напротив, наблюдается некоторое понижение T_{ci} .

Характер влияния избытка NCO-групп на T_c ПБА-блока зависит от природы использованного диола. Увеличение этого избытка в ТЭП на основе ГЭГ способствует понижению T_{ci} , тогда как в случае БГ этот фактор, правда при меньших его значениях, практически ее не изменяет. На значение этой величины, помимо природы удлинителя и избытка диизоцианата, влияет также природа последнего.

Сопоставление обсуждаемых ТЭП на основе ароматического МДИ и ранее изученных на основе алифатического гексаметилендиизоцианата [5] при одном и том же удлинителе цепи — БГ — показывает, что T_c ПБА-блока в ТЭП на основе МДИ выше примерно на 15°.

Процесс стеклования в ТЭП можно рассмотреть в соответствии с теорией свободного объема [12, 13]. Для этих целей определены значения скачка теплоемкости при стекловании и плотности аморфизованных образцов ТЭП. Все необходимые величины рассчитаны исходя из соотношений компонентов. При этом избыток МДИ не учитывали, поскольку он не входит в повторяющееся структурное звено, а расходуется на образование редких поперечных сшивок — термолабильных аллофановых связей.

Значения инкремента теплоемкости при стекловании $\Delta C_p'$ рассчитывали согласно правилу Вундерлиха [13]

$$\Delta C_p' = \Delta C_p \bar{M},$$

где ΔC_p — экспериментальное значение скачка удельной теплоемкости при стекловании; $\bar{M} = M/n$ — средняя молекулярная масса кинетической «бусинки», M — молекулярная масса повторяющегося звена ТЭП (ПБА + МДИ + диол в соотношениях согласно табл. 1). Расчет \bar{M} произведен с учетом того, что в процессе стеклования изученных блок-сополимеров участвует только ПБА-блок, поэтому n представляет собой число кинетических «бусинок» фрагмента ПБА в звене (оно изменяется в зависимости от содержания ПБА в ТЭП). Полученные значения инкремента теплоемкости при стекловании рассмотренных ТЭП (табл. 3) близки к теоретическому (2,97 кал/град·моль). Для индивидуального ПБА $\Delta C_p' = -0,1627 \text{ кал}/\text{г}\cdot\text{град}\cdot\text{моль} = 2,72 \text{ кал}/\text{град}\cdot\text{моль}$ (значение ΔC_p при $Q_{\text{пл}} = 0$ найдено экстраполяцией).

Значения мольной избыточной энергии дырок ε_h по сравнению с бездырочным состоянием рассчитывали по приближенной формуле [13]

$$\Delta C_p = \frac{E_c}{T_c} \frac{\varepsilon_h}{RT_c} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{RT_c}\right),$$

где $\Delta C_p = \Delta C_p \cdot M$ — скачок теплоемкости при стекловании на моль повторяющегося звена ТЭП; E_c — мольная остаточная теплота парообразования (энергия когезии) при температуре стеклования T_c . Значения E_c определяли по зависимости [13]

$$\frac{E_c - E}{E} = 1,73 \frac{v - v_c}{v_c}$$

Значения E — мольной энергии когезии и v — мольного объема при температуре кипения рассчитаны по таблице Банна для функциональных групп [14]. Мольный объем при температуре стеклования v_c находили экстраполяцией, используя значения плотности, определенной методом гидростатического взвешивания при 20° и коэффициента объемного термического расширения $\alpha_{\text{ж}}$ [15]

$$\alpha_{\text{ж}} = 0,164/T_c$$

Мольный дырочный объем v_h рассчитывали по формуле [13]

$$v_h = \frac{\varepsilon_h v_c}{E_c}$$

Данные таблицы свидетельствуют о понижении гибкости цепей ТЭП с увеличением концентрации уретановых групп, поскольку, как следует из теории, жестким цепям соответствуют большие значения v_h . Сравнение величин v_h для ТЭП, различающихся природой низкомолекулярного диола (ГМГ, серия I и ГЭГ, серии II и III), показывает, что при меньшей концентрации уретановых групп несколько меньшее значение v_h , а следовательно, и более гибкие цепи характерны для полимеров на основе ГЭГ. Это может быть следствием наличия в цепи шарнирной С—О—С-связи. Однако при больших концентрациях уретановых групп значения v_h практически одинаковы для всех указанных серий. По-видимому, при увеличении содержания этих связей проявляется их полярный характер. Использование же в качестве удлинителя БГ (серия IV) диола с более короткой, чем ГМГ, цепочкой приводит к получению более высоких значений v_h . Таким образом, в соответствии с теорией свободного объема, цепи ТЭП на основе БГ обладают меньшей по сравнению с ТЭП на основе ГМГ гибкостью.

Таблица 3

Значения термодинамических параметров стеклования аморфизованных блок-полиэфиуретанов

Серия	Образец, №	ΔC_p , кал/г·град	M	$\Delta C_{\text{ср}}$, кал/град. ·моль	T_c , °К	v	v_{20}	v_c	E	E_c	ϵ_h	v_h , см ³ /моль	ϵ_h/v_h , кал/см ³	\overline{M}	$\Delta C'_p$, кал/град. ·моль
						см ³ /моль			кал/моль						
I	1	0,1083	206	22,3	238	234	174	167	13800	23400	1095	7,81	140	22,6	2,45
	2	0,0996	206	20,5	232	234	173	166	14200	24300	1185	8,10	146	44,0	2,39
	3	0,0873	206	18,0	245	233	171	166	14600	24800	1330	8,90	149	26,2	2,29
	4	0,0784	207	16,2	251	231	172	167	15600	25900	1450	9,35	155	33,4	2,62
II	5	0,1282	217	27,8	233	245	183	175	14300	24200	930	6,73	138	25,3	3,24
	6	0,1114	221	24,6	239	249	185,5	178,5	14700	24700	1065	7,70	138	27,9	3,11
	7	0,1015	226	22,9	244	253	189	183	15300	25400	1150	8,29	139	32,0	3,25
	8	0,0916	232	21,3	247	259	193	187	16000	26700	1255	8,79	143	38,6	3,54
III	9	0,1145	216	24,7	235	244	182,5	175	14100	23700	1025	7,57	135	24,3	2,78
	10	0,1105	220	24,3	237	248	185,5	178,5	14600	24400	1060	7,75	137	27,0	2,92
	11	0,1055	225	23,7	243	252	188,5	182	15200	25400	1125	8,06	140	31,0	3,27
	12	0,0940	231	21,7	247	258	192	186	15900	26900	1230	8,63	143	37,6	3,53
IV	13	0,0879	207	18,2	241	233	173,5	167,5	14200	23900	1285	9,01	143	24,1	2,12
	14	0,0949	207	19,6	243	233	173,5	168	14300	23900	1220	8,58	142	24,0	2,28
	15	0,0845	207	17,5	243	233	173,5	168	14300	23900	1320	9,28	143	23,8	2,01

Значения мольной избыточной энергии ε_h , а также так называемой «дырочной» плотности энергии ε_h/v_h [16] увеличиваются по мере возрастания концентрации уретановых групп, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий. При этом значения названных величин несколько ниже для блок-сополимеров на основе ГЭГ, чем на основе ГМГ.

Интересно сопоставить полученные данные с результатами аналогичных расчетов для блок-полиэфируретанов на основе другого сложного полиэфира — полиэтиленадипината (ПЭА) — и 2,4-ТДИ [16, 17]. Исследованные нами полимеры характеризуются большими значениями энергии когезии при стекловании E_c , мольной избыточной энергии ε_h , мольного объема дырок v_h и отношения ε_h/v_h , т. е. имеют цепи с меньшей гибкостью и межмолекулярные взаимодействия проявляются в них сильнее. По видимому, это связано с природой использованных диизоцианатов. Вклад полиэфирного блока здесь, видимо, не имеет определяющего значения. В самом деле, в ПЭА концентрация полярных групп, обусловливающих межмолекулярные взаимодействия, даже несколько меньше, чем в ПЭА, поскольку цепь длиннее на две группы CH_2 в каждом эфирном фрагменте, и на изменение рассматриваемых величин это могло бы влиять в противоположном направлении. Кроме того, следует отметить несколько различные подходы к оценке строения повторяющегося звена ТЭП, что также могло отразиться на результатах. В данной работе наряду с полиэфиром и диизоцианатом учтена также и диольная составляющая диолуретанового блока.

Результаты проведенного исследования позволяют заключить, что изменения свойств изученных материалов в зависимости от состава происходят, главным образом, постольку, поскольку вариации состава влияют на их фазовую структуру.

Институт органической и
физической химии им. А. Е. Арбузова
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
20 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Trifan, J. Terenzi, J. Polymer Sci., 28, 443, 1958.
2. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A9, 968, 1967.
3. М. Ш. Ягфаров, Сб. Тепло- и массообмен, 7, 425, 1968.
4. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., A11, 1195, 1969.
5. Т. А. Ягфарова, Л. А. Черкасова, Н. П. Анухтина, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., A16, 407, 1974.
6. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
7. Н. П. Анухтина, Б. Я. Тейтельбаум, Л. А. Черкасова, Т. А. Ягфарова, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., A13, 2481, 1971.
8. R. W. Seymour, S. L. Cooper, Macromolecules, 6, 48, 1973.
9. S. L. Samuels, G. L. Wilkes, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 807, 1973.
10. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. В. Ф. Антипова, А. И. Марей, Л. В. Мозжухина, Н. П. Анухтина, В. И. Меламед, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, 76.
12. N. Hirai, H. Eyring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
13. B. Wunderlich, J. Phys. Chem., 64, 1052, 1960.
14. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
15. R. Simha, R. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
16. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, серия Б, 1969, 255.
17. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 114.