

УДК 541.64:539(2+199)

**СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ  
УРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОЛИГОМЕРДИОЛОВ**

**Зеленев Ю. В., Летуновский М. П., Саракуз О. Н.**

Различными физическими методами проведены исследования структуры и молекулярной подвижности уретановых блок-сополимеров на основе углеводородных олигомердиолов и некристаллизующихся жестких блоков. Показано, что данные системы характеризуются высокой степенью фазового расслоения. Практически все жесткие уретановые блоки образуют отдельную фазу в виде микроассоциатов, распределенных в эластичной матрице, составленной из гибких блоков. Молекулярная подвижность в пределах каждой из фаз незначительно отличается от таковой для чистых исходных компонентов цепей сополимера. Утрата микроассоциатами стабильности структуры и приобретение блок-сополимером способности к значительным необратимым деформациям реализуется в результате развития сегментальной формы движения жестких блоков, входящих в состав микроассоциатов. Взаимодействие между фазами гибких и жестких блоков сводится к ограничению подвижности гибких блоков и увеличению жестких в пределах переходного слоя на границе раздела фаз. Сделаны выводы о характере участия водородных связей в обнаруженных процессах молекулярного движения.

В работе [1] показано, что для уретановых блок-сополимеров (БС) на основе углеводородных олигомердиолов характерно хорошо выраженное фазовое расслоение. Одна из фаз представлена эластичной матрицей, составленной из неполярных гибких блоков, вторая — микроассоциатами жестких уретановых блоков коллоидных размеров. Данные системы представляют собой удобные модели для выяснения некоторых общих закономерностей поведения уретановых БС. Так, весьма актуальным является выяснение механизмов процессов молекулярного движения, приводящих к нарушению стабильности структуры микроассоциатов жестких блоков и резкому изменению деформационного поведения уретановых БС. В настоящее время единая точка зрения на природу этого явления отсутствует, поэтому имеющиеся в литературе суждения по этому вопросу противоречивы [2—10]. Определенный интерес представляет также изучение характера взаимодействия фаз в подобных гетерофазных коллоидных системах.

В данной работе сделана попытка выяснения указанных вопросов, а также характера участия водородных связей в формировании ряда свойств уретановых БС посредством детального изучения молекулярной подвижности в БС на основе углеводородных олигомердиолов совместно с гомополиуретаном, являющимся аналогом жестких блоков одного из исследуемых сополимеров.

Синтез уретановых блок-сополимеров осуществляли посредством взаимодействия олигодиендиола (ОДД)\* молекулярной массы 2500, диэтиленгликоля (ДЭГ) и 2,4-толуиллендиизоцианата (2,4-ТДИ) при соотношении ОДД : ДЭГ : 2,4-ТДИ (мольн.)

\* ОДД представлял собой сополимер дивинила и изопрена с соотношением последних в цепи 4 : 1 (по весу).

1 : 9 : 10 (БС-1) и 1 : 4 : 5 (БС-2), что соответствует расчетной степени полимеризации жестких блоков 9 и 4 и содержанию последних 50,3 и 30,9 вес.% соответственно. Метод синтеза аналогичен использовавшемуся в [11]. Гомополиуретан на основе ДЭГ и 2,4-ТДИ (полиуретан (ПУ)) молекулярной массы около 2300 синтезировали по обычно применяемой схеме [12] в условиях избытка ДЭГ с целью получения полимера со степенью полимеризации, близкой к 9. Исходные вещества подвергали очистке от примесей и влаги. Полученные полимеры хорошо растворялись в ТГФ и N,N'-диметилформамиде (ДМФ), что указывает на отсутствие поперечных химических связей, и имели характеристическую вязкость 0,7–0,8 дL/g. Образцы для исследования методом ИК-спектроскопии отливали из 5%-ного раствора полимера в ДМФ на поверхность пластина CaF<sub>2</sub>, в остальных случаях вырезали из листов, полученных методом горячего прессования и подвергнутых отжигу в течение 1 часа при 120° с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Линии ЯМР записывали с помощью спектрометра широких линий на частоте 16,3 МГц в виде первых производных соответствующих кривых поглощения. Спектры ИК-поглощения регистрировали на спектрометрах UR-20 и Beckman IR-8 при стандартных для этих приборов рабочих условиях. Для записи спектров при повышенных температурах (20–220°) на спектрометре Beckman IR-8 образец помещали в термокамеру с окнами из NaCl. Оптическую плотность  $D$  в максимуме соответствующей полосы поглощения определяли методом базисных линий. Термомеханические криевые снимали в режиме сжатия при скорости нагрева 1 град/мин. Для исследования динамического механического поведения ПУ использовали метод вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного стержня [13]. Измерения диэлектрических характеристик проводили на приборе Р-571 в диапазоне частот 400–10 000 Гц.

Анализ общих закономерностей релаксационного поведения исследуемых БС (рис. 1–3) позволяет выявить ряд различных процессов молекулярного движения, характерных для этих систем. Последние отражают гетерофазный характер структуры БС, свойства каждой из фаз, а также характер взаимодействия между ними и проявляются в виде резкого изменения деформации  $\varepsilon$  (рис. 1, а), действительной части модуля  $E'$  (рис. 1, б), диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  (рис. 1, в), ширины узкой  $\delta H_y$  и интенсивности широкой  $A_m$  компонент линии ЯМР (рис. 2), максимумов на кривых температурных зависимостей тангенсов углов механических  $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$  (рис. 1, б) и диэлектрических  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  (рис. 1, г) потерь. Согласно принятой классификации [14], ниже они обозначены как  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -процессы по мере уменьшения температуры. С целью однозначной идентификации их природы аналогичные исследования проведены для ПУ. В таблице приведены обозначения, температурное положение и величины энергии активации  $U$  процессов молекулярного движения в уретановых БС и ПУ. Значения  $U$  были рассчитаны методом диэлектрических потерь из соотношения  $U=2,303R \partial(\lg \tau)/\partial(1/T)$  в предположении об аррениусовском характере зависимости времени релаксации  $\tau$  от температуры  $T$ , что вполне оправдано для используемого, относительно узкого интервала частот. Ниже при интерпретации молекулярных механизмов обнаруженных процессов, согласно [14, 15], нами будут различаться локальные и сегментальные формы движения макромолекул.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\beta_2$ -процессы в ПУ обусловлены проявлением локальной формы движения цепей этого полимера, которая вследствие особенностей химического строения последних осуществляется в несколько этапов. Аналогичные процессы в БС имеют сходную природу; при этом  $\beta_2$ -процесс в данном случае реализуется в пределах фазы жестких блоков, а  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -процессы осложнены проявлением локальной формы движения последовательностей гибких углеводородных блоков.

С точки зрения поставленной задачи наибольший интерес представляет выяснение закономерностей проявления сегментальной формы движения цепей БС в условиях гетерофазной системы.

Очевидно, что  $\alpha_s$ -процесс в БС, отсутствующий в ПУ и сопровождающийся резким падением величин  $E'$  и  $\delta H_y$ , ростом  $\varepsilon$  и прохождением  $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$  через максимум (рис. 1, 2), отвечает процессу стеклования фазы гибких блоков. Температура его проявления в малой степени зависит от

содержания жестких блоков в цепях БС и близка к температуре стеклования исходного ОДД (рис. 1, а, 2). Существенно, что на температурных зависимостях  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  этот процесс проявляется слабо (рис. 1, в, г). Последние два факта однозначно свидетельствуют о весьма незначительных взаимопроникновении и взаимодействии фаз в исследуемых БС.

Изменение деформационного поведения и других свойств БС в области 70–90° (рис. 1–3) соответствует развитию молекулярного движения в пределах микроассоциатов жестких блоков. Об этом убедительно сви-

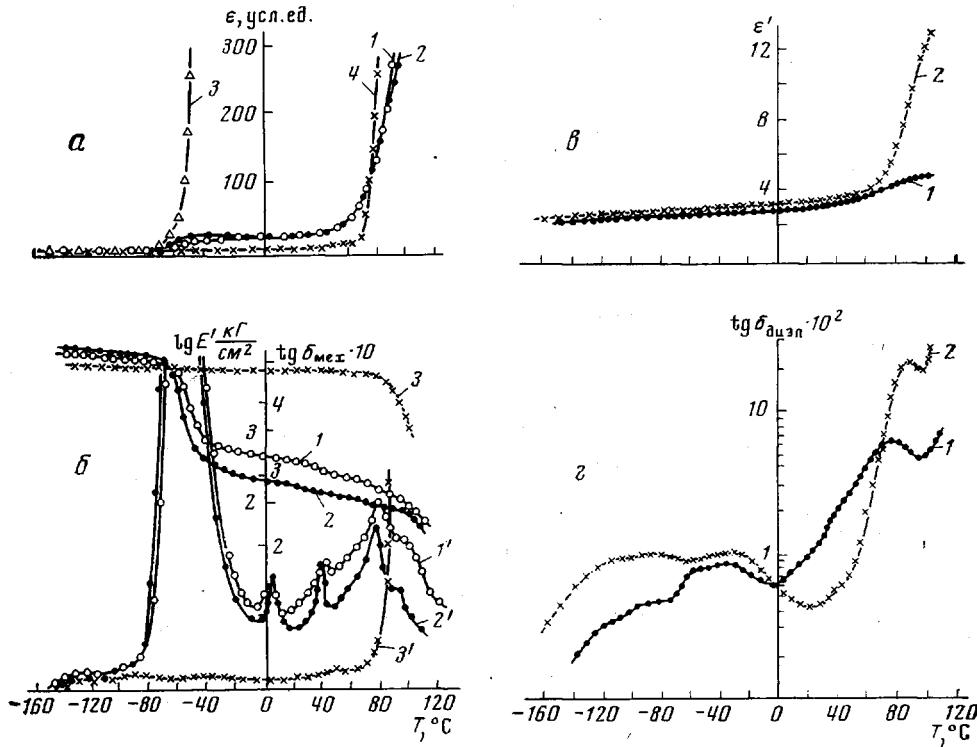


Рис. 1. Температурные зависимости  $\varepsilon$  (а),  $\lg E'$  (б, 1–3),  $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$  (б, 1'–3'),  $\varepsilon'$  (в) и  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  (г) исследуемых блок-сополимеров:  
а: 1 — БС-1; 2 — БС-2; 3 — ОДД; 4 — ПУ; б: 1, 1' — БС-1, 2, 2' — БС-2; 3, 3' — ПУ; в: 1 — БС-1; 2 — ПУ; г: 1 — БС-1; 2 — ПУ (частота  $4 \cdot 10^2$  Гц)

тельствуют наличие интенсивного максимума на температурных зависимостях  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  (рис. 1, г), исчезновение широкой компоненты линии ЯМР БС (рис. 2) и резкое изменение свойств ПУ в сходном интервале температур (рис. 1–3). Последнее отвечает процессу стеклования аморфного ПУ\*. Это позволяет заключить, что аналогичные процессы в БС соответствуют развитию сегментальной формы движения в пределах микроассоциатов жестких блоков.

Указанные процессы в ПУ и БС носят сложный характер, о чем свидетельствует наличие двух экспериментально наблюдаемых  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессов. Второй из них проявляется наиболее отчетливо на температурных зависимостях  $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$  БС и второго момента линии ЯМР  $\Delta H_2^2$  ПУ (рис. 2). Интенсивность его резко возрастает при длительном отжиге БС, тогда как интенсивность  $\alpha_1$ -процесса при этом заметно снижается (рис. 3). На-

\* Анализ дифрактограмм ПУ и БС свидетельствует об отсутствии в них кристаллической степени упорядоченности в расположении макромолекул и их отдельных участков.

**Характеристика процессов молекулярного движения в уретановых блок-сополимерах и гомополиуретане по данным различных методов\***

Полимер	Метод исследования	Температура (°С) и энергия активации $U$ (ккал/моль) разных процессов молекулярного движения													
		$T_{\gamma_2}$	$U_{\gamma_2}$	$T_{\gamma_1}$	$U_{\gamma_1}$	$T_{\alpha_s}$	$U_{\alpha_s}$	$T_{\beta_2}$	$U_{\beta_2}$	$T_{\beta'}$	$T_{\beta_1}$	$T_{\alpha_1}$	$U_{\alpha_1}$	$T_{\alpha_2}$	$U_{\alpha_2}$
БС-1 **	Термомеханический	—	—	—	—	—70	—	—	—	—	—	71	—	—	—
	Динамический механический	—130	—	—100	—	—55	—	—	—	3	40	78	—	95	—
	Диэлектрический	—124	—	—96	10	—54	21	—39	17	—	35—40	76	58	—	—
	ЯМР	130	—	90	—	—58	—	—	—	—	40	70	—	105	—
БС-2 **	Термомеханический	—	—	—	—	—74	—	—	—	—	—	68	—	—	—
	Динамический механический	—131	—	—98	—	—57	—	—	—	3	38	75	—	90	—
	ЯМР	—130	—	—90	—	—61	—	—	—	—	40	66	—	100	—
ПУ **	Термомеханический	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71	—	—	—
	Динамический механический	—120	—	—90	—	—	—	—42	—	—	45	80—85	—	—	—
	Диэлектрический	—112	10	—86	11	—	—	—30	26	—	43	86	71	—	—
	ЯМР	—	—	—	—	—	—	—30	—	—	45	75	—	100	—
БС-1 ***	Термомеханический	—	—	—	—	—70	—	—	—	—	—	—	—	81	—
	Динамический механический	—	—	—	—	—	—	—	—	14	43	69	—	93	—
	Диэлектрический	—124	—	—96	12	—53	24	—24	22	—	43	70—80	—	92	92

\* Температуры проявления молекулярной подвижности были определены как абсциссы: 1) точек пересечения участков термомеханических кривых ниже и выше области перехода; 2) максимумов на кривых температурных зависимостей  $\text{tg } \delta_{\text{мех}}$  и  $\text{tg } \delta_{\text{диэл}}$  (частота  $f_{\text{диэл}} = 400 \text{ Гц}$ ); 3) точек, соответствующих величинам  $\Delta H = (\delta H - \delta H_+)/2$  и  $\Delta H_2^2 = (\Delta H_{2-}^2 + \Delta H_{2+}^2)/2$ , где  $\delta H_-$ ,  $\delta H_+$ ,  $\Delta H_{2-}^2$  и  $\Delta H_{2+}^2$  — значения  $\delta H$  и  $\Delta H_2^2$  непосредственно ниже и выше области перехода соответственно.

\*\* Отжиг 1 час при  $120^\circ$ , медленное охлаждение до  $20^\circ$ .

\*\*\* Отжиг 4 часа при  $120^\circ$ , медленное охлаждение до  $20^\circ$ .

блюдаемый сложный характер процесса стеклования данных систем может быть объяснен наличием в них двух степеней упорядоченности во взаимном расположении макромолекул и их участков, реализующихся в условиях аморфной упаковки последних. Энергии активации  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессов по порядку величин (таблица) типичны для сегментальной формы движения цепей полимеров, носящей кооперативный характер.

Рассмотрение характера температурной зависимости интенсивности широкой компоненты линии ЯМР БС  $A_{\text{ш}}$ , обусловленной поглощением энергии в пределах микроассоциатов жестких блоков, показывает, что

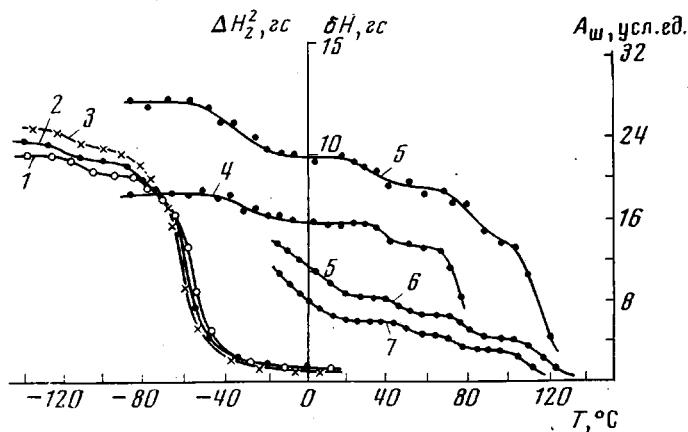


Рис. 2. Температурные зависимости  $\delta H_y$  БС-1 (1) и БС-2 (2),  $\delta H$  ОДД (3) и ПУ (4),  $\Delta H_2^2$  ПУ (5) и  $A_{\text{ш}}$  БС-1 (6) и БС-2 (7)

при достаточно высокой температуре ( $T > T_{\alpha_1}$ ) последняя практически исчезает (рис. 2). Это означает, что в данной области температур как гибкие, так и жесткие блоки сополимера участвуют в интенсивном тепловом движении.

Уменьшение концентрации жестких блоков от 50,3 до 30,9 вес. % сопровождается незначительным смещением области стеклования фазы жестких блоков сополимера. Температуры проявления  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессов в БС поникаются при этом всего на 3–5°. Этот факт подтверждает вывод об отсутствии заметного взаимопроникновения фаз в данных гетерофазных системах.

Весьма интересную информацию об особенностях поведения жестких блоков в условиях гетерофазной системы дает сопоставление температуры проявления и энергии активации  $\alpha_1$ -процесса в БС-1 и ПУ той же степени полимеризации, что и жесткие блоки БС-1. Полученные данные свидетельствуют, что величины  $T_{\alpha_1}$  и  $U_{\alpha_1}$  ПУ заметно превышают таковые БС-1 (таблица), т. е. сегментальная форма движения уретановых цепей в ПУ более затруднена по сравнению с таковой в пределах микроассоциатов жестких блоков БС. Обнаруженные закономерности, объясняющие взаимопроникновением фаз в данном случае невозможно, согласуются с известным теоретическим выводом [16] о быстром снижении ограничений конформационным перегруппировкам в системе с уменьшением ее размеров. На отличие свойств вещества, находящегося в сильно диспергированном, коллоидном состоянии и в блоке, указывается также в [17].

Для БС характерно наличие  $\beta'$ -процесса, отсутствующего в ПУ. Указанный процесс проявляется в виде огчетливого максимума на кривых температурных зависимостей  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  (рис. 1, б). Влияние его на диэлектрическое поведение БС сводится к смещению начала подъема величин диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta_{\text{диэл}}$  из области 40° для ПУ в область 3° для БС (рис. 1, в, г).

В результате отжига интенсивность  $\beta'$ -процесса несколько уменьшается, а температура его проявления возрастает примерно на  $10^\circ$ . Величина динамического модуля БС в области  $T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_2}$  при этом снижается. Отмеченные факты свидетельствуют, что часть жестких блоков БС приобретает заметную молекулярную подвижность в области температур, заметно более низких по сравнению с ПУ, и позволяют предположить

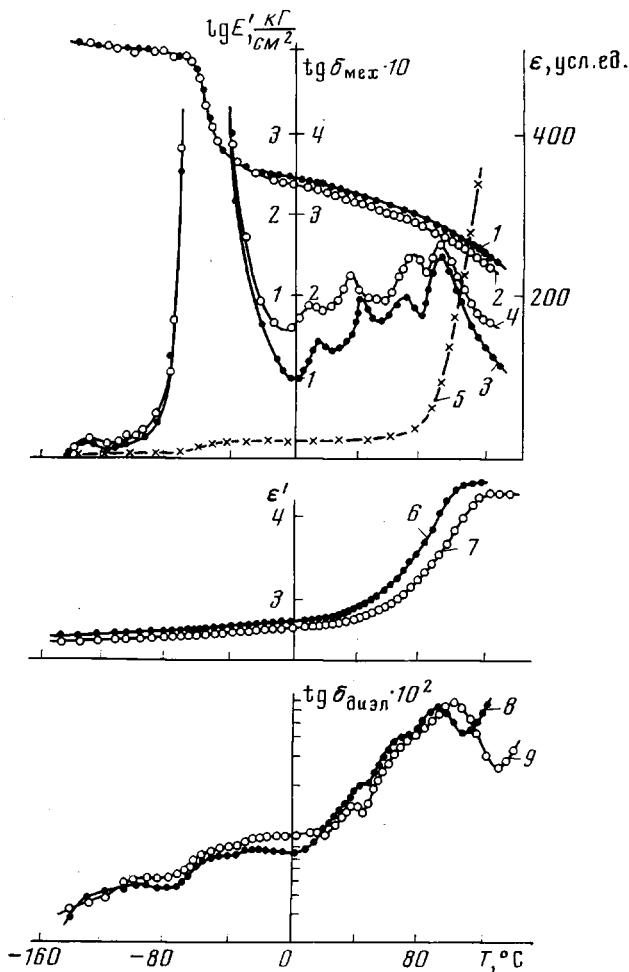


Рис. 3. Влияние термической предыстории на характер температурных зависимостей  $\lg E'$  (1, 2),  $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$  (3, 4),  $\varepsilon$  (5),  $\varepsilon'$  (6, 7) и  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  (8, 9) БС-1; 1, 3, 5, 6 — отжиг при  $120^\circ$  в течение 4 час., медленное охлаждение до  $20^\circ$ ; 2, 4 — то же при резком охлаждении до  $-196^\circ$ , выдержка при  $20^\circ$  24 часа; частота —  $4 \cdot 10^2$  (6, 8) и  $8 \cdot 10^3$  Гц (7, 9)

наличие в исследуемых БС переходного слоя на границе раздела фаз. Существование последнего в этих гетерофазных системах, как было показано ранее [1], подтверждается анализом данных ЯМР. Поскольку степень фазового расслоения исследуемых БС высока, следует предположить, что указанный переходный слой формируется главным образом за счет: 1) ограничений конфигурационной энтропии и соответственно молекулярной подвижности участков цепей гибких блоков, расположенных непосредственно вблизи химической связи их с жесткими блоками, входящими в состав микроассоциатов, и 2) не вполне регулярного расположения

жестких блоков в микроассоциатах, вследствие чего концы некоторых из них выступают из микроассоциатов и обладают повышенной подвижностью. Последнее может быть следствием как отсутствия равновесных условий процесса фазового расслоения, так и существования распределения жестких блоков по размерам, всегда присутствующего в реальных уретановых БС. В рамках данного предположения влияние отжига на поведение БС хорошо объясняется уменьшением размеров переходного слоя, являющимся следствием упорядочения структуры микроассоциатов жестких блоков в процессе отжига.

Резкое охлаждение образца БС после 4-час. отжига при 120° с последующей длительной (~24 час.) выдержкой при 20° сопровождается некоторым увеличением интенсивности  $\alpha_1$ -процесса и снижением величины динамического модуля  $E'$  по сравнению с медленно охлажденным образцом (рис. 3). Это позволяет заключить, что указанная термообработка БС приводит к разупорядочению внутренней структуры микроассоциатов жестких блоков без заметных изменений степени фазового расслоения системы.

Необычное поведение обнаруживает  $\beta_1$ -процесс, проявляющийся в ПУ и БС при 35–45° в виде аномалий целого ряда свойств (рис. 1–3). Этот процесс соответствует началу спада  $E'$  и появлению узкой компоненты линии ЯМР ПУ. Данные диэлектрических измерений свидетельствуют, что температура проявления  $\beta_1$ -процесса не зависит от частоты внешних воздействий и, следовательно, его нельзя отнести к числу кинетических. Процесс, характеризующийся подобным макросколическим проявлением, имеет место также в полиамидах [18, 19]. Авторы ряда работ [19–21] объясняли наблюдаемые в области 30–50° аномалии свойств полиамидов и полиуретанов разрушением водородных связей в этих системах. С целью уточнения характера участия водородных связей в обнаруженных другими методами процессах молекулярного движения было проведено исследование температурных зависимостей формы и оптической плотности  $D$  полос ИК-поглощения, чувствительных к водородным связям ( $v_{\text{NH}}$  и  $v_{\text{C=O}}$ , где  $v$  – частота валентных колебаний соответствующей атомной группы).

При повышении температуры полоса, соответствующая  $v$  связанных водородными связями NH-групп (3320  $\text{см}^{-1}$  при 20°), значительно снижается по интенсивности и смещается в коротковолновую часть спектра. Одновременно с этим возрастает интенсивность полосы 3430–3450  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям свободных NH-групп (рис. 4, а). Отмеченное изменение интенсивностей полос ИК-поглощения однозначно свидетельствует об увеличении концентрации в системе свободных NH-групп, а смещение  $v$  связанных NH-групп в сторону больших частот – об «удлинении» (ослаблении) водородных связей, а также о снижении концентрации комплексов с более прочной водородной связью [22].

Характерные изменения по мере роста температуры претерпевают также ИК-спектры в области валентных колебаний  $>\text{C=O}$ -групп ( $v=1690+1740 \text{ см}^{-1}$ , рис. 4, б). Для последних характерно наложение по крайней мере четырех полос: I – 1730, II – 1721, III – 1711 и IV – 1694  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных различными состояниями  $\text{C=O}$ -групп. В соответствии с данными для других соединений с водородными связями [22] есть основания полагать, что эти состояния связаны с наличием комплексов с водородными связями, отличающихся по размерам (монаомеров, димеров и т. д.). При повышении температуры интенсивность полос III и IV заметно снижается, а полосы I – возрастает, что свидетельствует об изменении концентрации соответствующих комплексов в системе.

В то же время интенсивность и положение полос ИК-поглощения в области валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп ( $v=2960 \text{ см}^{-1}$ ) дисперсионных последовательностей уретановых цепей ПУ и БС, а также гибких блоков БС практически не меняются с температурой.

В соответствии с отмеченными закономерностями изменения величины  $D$  с температурой крайне незначительны и происходят по линейному закону для полосы  $2960 \text{ cm}^{-1}$  и хорошо выражены в случае полос 3320 и  $1711 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5). На температурных зависимостях величин  $D_{3320}$ ,  $D_{3320/2960}$ ,  $D_{1711}$  и  $D_{1730/1711}$  наблюдаются аномалии, соответствующие обнаруженным другими методами  $\beta_1$ - $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессам.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что указанные процессы молекулярного движения сопровождаются немонотонным изменением распределения по длинам комплексов с водородными связями

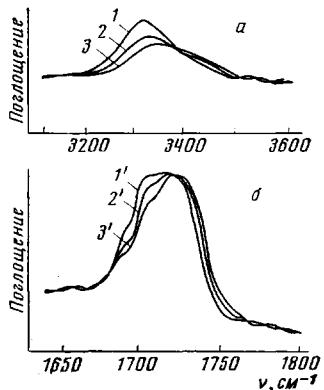


Рис. 4

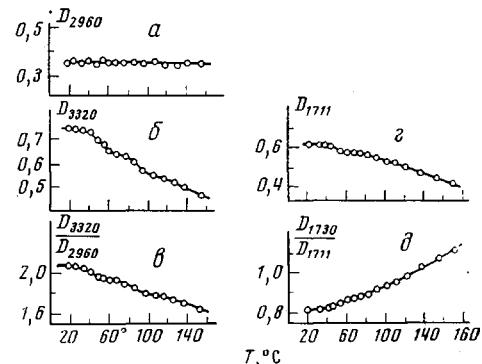


Рис. 5

Рис. 4. Влияние температуры на форму полос ИК-поглощения в области валентных колебаний NH- (а) и >C=O-группы (б) гомополиуретана: 1, 1' — 20; 2, 2' — 115; 3, 3' — 182°

Рис. 5. Температурные зависимости оптической плотности полос ИК-поглощения гомополиуретана в области валентных колебаний CH<sub>2</sub>- (а), NH- (б, в) и >C=O-групп (г, д)

и концентрации свободных NH- и >C=O-групп. При этом  $\beta_1$ -процесс соответствует началу увеличения концентрации свободных NH- и >C=O-групп, т. е. нарушению стабильности трехмерной сетки водородных связей между уретановыми последовательностями ПУ и БС в условиях их аморфной упаковки. Анализ полученных данных с учетом результатов работы [21] позволяет заключить, что именно эти связи, согласно общепринятому мнению, являются наиболее сильными и направленными по сравнению с остальными видами межмолекулярных взаимодействий [8, 22], определяют возможность конформационных перегруппировок в подобных системах. Указанный  $\beta_1$ -процесс имеет некоторые черты фазового перехода второго рода: не смещается с изменением частоты внешних воздействий и, согласно [23], характеризуется отсутствием скрытой теплоты плавления. В соответствии с выводами [16, 24, 25] это позволяет предположить, что он является нижним пределом наблюдаемого экспериментально и имеющего кинетическую природу  $\alpha_1$ -процесса. Последний в условиях конечных скоростей внешних воздействий проявляется в области  $T > T_{\beta_1}$ , где времена релаксации достаточно снижаются и становится возможным соблюдение условия  $\tau_n = 1/\omega$ ; здесь  $\tau_n$  — наивероятнейшее время процесса молекулярной релаксации,  $\omega$  — частота внешних воздействий.

Существенно, что ни один из обсуждаемых процессов молекулярного движения не сопровождается полным разрушением водородных связей в подобных системах. Концентрация последних значительна и в области  $T > T_{\alpha_1}$ . В связи с этим, очевидно, правильнее говорить не об обусловленности рассматриваемых процессов молекулярного движения разрушением водородных связей, а о нарушении стабильности к конформационным перегруппировкам того или иного вида структур с водородными связями.

Поскольку группы, способные к образованию водородных связей в случае исследуемых БС присутствуют лишь в пределах жестких уретановых блоков, последнее позволяет также заключить, что приобретение жесткими блоками способности участвовать в развитом тепловом движении не сопровождается полным исчезновением гетерофазной структуры сополимера.

Московский текстильный институт  
Тамбовский институт  
химического машиностроения

Поступила в редакцию  
12 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. П. Летуновский, О. Н. Саракуз, Ю. В. Зеленев*, Высокомолек. соед., *B18*, 269, 1976.
2. *D. C. Allport, A. A. Mohager*, Property-Structure Relationships in Polyurethane Block Copolymers, in Block Copolymers, ed. by D. C. Allport, W. H. Janes, London, 1973, p. 443.
3. *G. M. Ester, S. L. Cooper, A. V. Tobolsky*, J. Macromolec. Sci., *C4*, 343, 1970.
4. *S. B. Clough, N. S. Schneider*, J. Macromolec. Sci., *B2*, 553, 1968.
5. *G. W. Miller, N. S. Saunders*, J. Polymer Sci., *8*, A-1, 1923, 1970.
6. *R. W. Seymour, S. L. Cooper*, J. Polymer Sci., *B9*, 689, 1971.
7. *S. L. Samuels, G. L. Wilkes*, J. Polymer Sci., *11*, A-2, 807, 1971.
8. *S. L. Cooper, R. W. Seymour*, Infrared Studies of Polyurethane Block Polymers, in Block and Graft Copolymers, ed. by J. J. Burke, V. Weiss, Syracuse University Press, 1973, p. 205.
9. *D. S. Huh, S. L. Cooper*, Polymer Engng Sci., *11*, 369, 1971.
10. *T. В. Козлова, Н. Н. Наймарк, В. В. Жарков*, Высокомолек. соед., *A17*, 1277, 1975.
11. *А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, М. Б. Шур, О. Н. Саракуз*, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр 132.
12. *У. Серенсон, Т. Кемпбел*, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 138.
13. *Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев*, Заводск. лаб., *29*, 868, 1963.
14. *Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев*, Механика полимеров, 1969, 30.
15. *В. Ф. Ноздрев, Ю. В. Зеленев, М. П. Летуновский*, В кн. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, Каунас, 1974.
16. *G. Adams, J. H. Gibbs*, J. Chem. Phys., *43*, 139, 1965.
17. *В. Н. Кулезнев*, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 10.
18. *И. И. Перепечко*, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 187.
19. *K. Hoashi, R. D. Andrews*, J. Polymer Sci., *C38*, 387, 1972.
20. *Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева*, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 170.
21. *G. A. Gordon*, J. Polymer Sci., *9*, A-2, 1693, 1971.
22. *Л. Пиментел, А. Мак Келлан*, Водородная связь «Мир», 1964, стр. 65.
23. *R. C. Wihoit, M. Dole*, J. Phys. Chem., *57*, 14, 1953.
24. *N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi, T. Hidemitsu*, Solid State Physics, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, v. 14, N. Y., 1963, p. 387.
25. *М. П. Летуновский, Е. В. Минкин, Ю. В. Зеленев*, Высокомолек. соед., *A15*, 1936, 1973.