

3. Галибей В. И., Эпимахов Ю. К. Укр. хим. журн., 1983, т. 49, № 8, с. 871.
4. Галибей В. И., Эпимахов Ю. К., Батог А. Е., Дерменжи Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с. 492.
5. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 532.
6. Налбандян Д. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН ССР, 1975, с. 146.
7. Долголоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 240.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
4.VI.1984

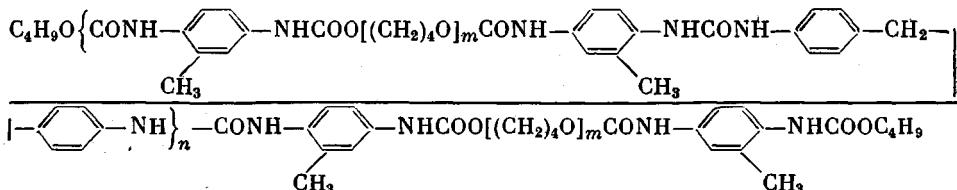
УДК 541(24+64)

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН

*Малышева Т. Л., Матюшов В. Ф., Демченко С. С.,  
Липатов Ю. С.*

Микросегрегация гибких и жестких блоков в сегментированных полиуретанмочевинах определяет структуру и свойства этих полимеров [1–3]. Изучение влияния ММ полимера на степень микрофазного разделения и формирование доменной структуры позволяет глубже понять особенности процесса структурообразования.

В настоящей работе исследован гомологический ряд олигоэфируретанмочевин, состоящих из гибких полиэфирных и жестких уретанмочевинных блоков следующего строения:



Синтез олигомеров со степенью полимеризации  $n=1-19$  проводили через макродизоцианат, который получали из полиокситетраметиленгликоля с  $M=1000$  и 2,4-толуилдиизоцианата при мольном соотношении компонентов 1 : 2.

Макродизоцианат с содержанием изоцианатных групп 6,2% обрабатывали бутиловым спиртом в присутствии 0,1% дилаураата олова при комнатной температуре в течение 2 ч до достижения теоретического значения числа изоцианатных групп. Продукт реакции растворяли в N-метилпирролидоне до 70% концентрации и к раствору добавляли 4,4'-диаминодифенилметан. Реакционную смесь выдерживали 1 сут при комнатной температуре до полного исчезновения изоцианатных групп (оценка по ИК-спектрам). Полученный раствор олигомера разбавляли ДМФА и из него отливали пленку, которую высушивали при 353 К до постоянного веса. Линейный полимер получали при мольном соотношении макродизоцианата к диамину 1 : 1.

Исходные реагенты очищали по известным методикам: полиокситетраметиленгликоль сушили при 373 К в вакууме, 2,4-толуилдиизоцианат перегоняли в вакууме, 4,4'-диаминодифенилметан перекристаллизовывали в смеси бензола с гексаном, N-метилпирролидон и ДМФА очищали перегонкой в вакууме с добавлением 4,4'-дифенилметандизоцианата.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в ДМФА. Зависимость  $[\eta]$  от степени поликонденсации синтезированных олигомеров описывается линейной функцией  $[\eta]=0,15\pm 0,0179n$  (дл/г) и изменяется от 0,16 дл/г для  $n=1$  до 0,5 дл/г для  $n=19$ . Для линейного полимера  $[\eta]=1,5$  дл/г.

Вязкость концентрированных (50%-ных) растворов олигомеров в N-метилпирролидоне определяли на приборе Reotest-2 (приставка конус – плита) при 296 К. Растворы представляют собой ньютоныевые жидкости.

Динамический модуль упругости при 5%-ном удлинении пленочных образцов измеряли на динамическом механическом спектрометре.

Температурную зависимость теплоемкости  $C_p$ , образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСМ-2М при скорости нагревания 16 град/мин. Пленочные образцы перед измерением выдерживали при комнатной температуре не менее двух месяцев.

Известно, что сегментированные полиуретаны характеризуются высокотемпературными переходами, причиной которых является диссоциация доменов, состоящих из жестких блоков [4–6].

На рис. 1 представлены термограммы исследуемых олигомеров и полимерного образца. Как видно, у всех исследованных образцов в области температур 463–483 К наблюдается незначительный эндотермический пик. Его положение по мере изменения  $n$  от 1 до 3 сдвигается в область более высоких температур (473–483 К). При  $n$ , близком к девяти, положение температурного перехода смещается до 463–465 К и не изменяется вплоть

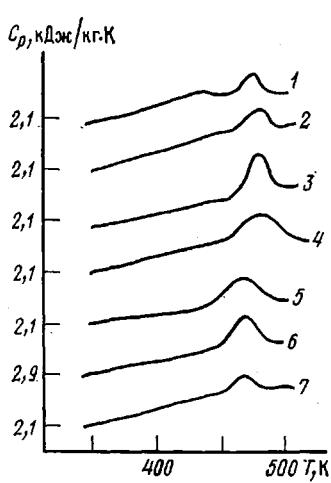


Рис. 1

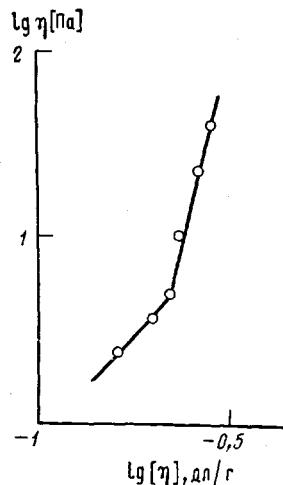


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости олигомеров с  $n=1$  (1), 2 (2), 3 (3), 7 (4), 9 (5), 19 (6) и полимера (7)

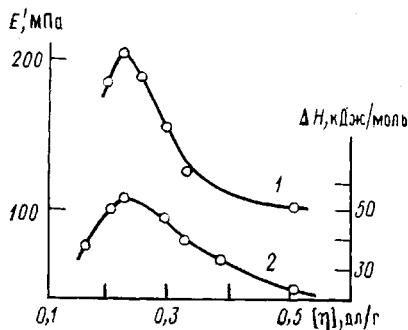


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости динамического модуля упругости  $E'$  (1) и  $\Delta H$  (2) олигомеров от характеристической вязкости

Рис. 3. Зависимость вязкости 50%-ных растворов олигомеров в N-метилпирролидоне от характеристической вязкости

до высокомолекулярного образца. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что у начальных членов ряда олигоэфиуретаномочевин ( $n=1$ –3) микросегрегация жестких и гибких блоков протекает с формированием более устойчивых доменов.

В связи с этим интересно оценить тепловой эффект эндотермического процесса диссоциации доменов, а также определить другие характеристики рассматриваемых продуктов, связанных с размерами доменов, в частности модуля упругости при растяжении. Поскольку величина эндотермического эффекта незначительна, его расчет проводился из четырех-пяти незави-

симальных измерений каждого образца, и в качестве сравнительной характеристики полученные данные являются достаточно корректными. Кроме того, поскольку тепловой эффект определяется только диссоциацией доменов, состоящих из жестких блоков, целесообразно сравнить величины теплового эффекта, отнесенные к концентрации жестких уретанмочевинных блоков в рассматриваемом ряду олигомеров (для  $n=1$  концентрация жестких блоков составляла 17,9%, для  $n=19-35\%$ ).

Зависимости динамического модуля упругости при 5%-ном удлинении и величины  $\Delta H$  от  $[\eta]$  представлены на рис. 2. Обе зависимости имеют экстремальный характер. Известно, что модуль эластомеров пропорционален концентрации узлов сшивки. В данном случае такими узлами являются ассоциаты жестких блоков. В этой связи причиной увеличения модуля для первых членов ряда является повышение концентрации жестких блоков. Дальнейшее его снижение может быть обусловлено либо дроблением доменов, либо с ухудшением микросегрегации гибких и жестких блоков, т. е. с уменьшением концентрации узлов физической сшивки. Экстремальное изменение теплового эффекта также связано с этим фактором. Причем значение модуля и  $\Delta H$  для олигомеров по мере увеличения  $n$  асимптотически приближается к величинам, характерным для высокомолекулярного полимера ( $E'=104$  МПа,  $\Delta H=21$  кДж/кг).

Причиной такого явления может быть возникновение сетки зацепления между макромолекулами. Это предположение вытекает из аналогии с сетчатыми сегментированными полиуретанами, для которых характерно ухудшение микросегрегации блоков при появлении узлов химической сшивки [7]. Действительно, исследование вязкости концентрированных растворов олигомеров показало, что при  $n=3$  (рис. 3) наблюдается излом кривой зависимости вязкости концентрированного раствора от  $[\eta]$ . Резкое увеличение динамической вязкости свидетельствует о возникновении сетки зацеплений между макромолекулами [8].

Таким образом, процесс структурообразования в сегментированных полиуретанах (наряду с такими факторами как природа и величина гибких и жестких блоков) в значительной мере определяется также ММ полимера. По обе стороны от критической ММ степень завершенности микросегрегации блоков может существенно различаться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kimura I., Ishihara H., Oko H., Yoshihara N., Nomura S., Kawai H. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 3, p. 355.
2. Chang Y. P., Wilkes Y. L. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, № 3, p. 455.
3. Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 1, p. 111.
4. Miller G. W., Saunders J. H. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1969, v. 13, № 6, p. 1277.
5. Seymour R. W., Cooper S. L. *Macromolecules*, 1973, v. 6, № 1, p. 48.
6. Seymour R. W., Cooper S. L. J. *Polymer Sci. B*, 1971, v. 9, № 9, p. 689.
7. Assink R. A., Wilkes Y. L. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1981, v. 26, № 11, p. 3689.
8. Kumar N. Y. J. *Polymer Sci. Macromol. Rev.*, 1980, v. 15, p. 255.

Институт химии  
высокомолекулярных  
соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
8.VI.1984