

11. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
12. Tasumi M., Shimanouchi T. // J. Chem. Phys. 1965. V. 48. № 3. P. 1245.
13. Krimm S., Liang C. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 3. P. 549.
14. Применение спектроскопии в химии/Под ред. Веста В. М., 1959. 240 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
20.VII.1987

УДК 541.64:539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОМЧЕВИНОУРЕТАНОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Турков В. К., Липатников Н. А., Забоеva Л. Н.,  
Нестеров А. Е., Грищенко А. Е.

Синтез блок-сополимеров — один из перспективных способов модификации полимеров и создания материалов с новыми свойствами [1]. Особенно широкие возможности регулирования структуры и свойств такого рода систем открываются при получении блок-сополиуретанов. Задача заключается в установлении корреляций между молекулярной и надмолекулярной структурами и физико-химическими и физико-механическими свойствами такого рода систем.

В настоящей работе изучены релаксационные свойства ряда полиэфиромочевиноуретанов (ПЭМУ), различающихся по содержанию гибких и жестких фрагментов в молекулах блок-сополиуретана.

Общая химическая формула изученных ПЭМУ имеет вид  $[-C(O)NHR'NHCO(O)NH-]_n - [-R'NHCO(O)OR''O-]_m$ , где  $R = -R'NHCO(O)OR''OC(O)NHR'$  — остаток олигоуретандиамина (БД-3);  $R' = -C_6H_4CH_2C_6H_4$  — остаток 4,4-дифенилметандиозицианата (МДИ);  $R'' = -(CH_2)_4O$ ;  $O$  — остаток полифурила (ПФ);  $R''' = -(CH_2)_4O_3(CH_2)_4$  — остаток тетрабутандиола.

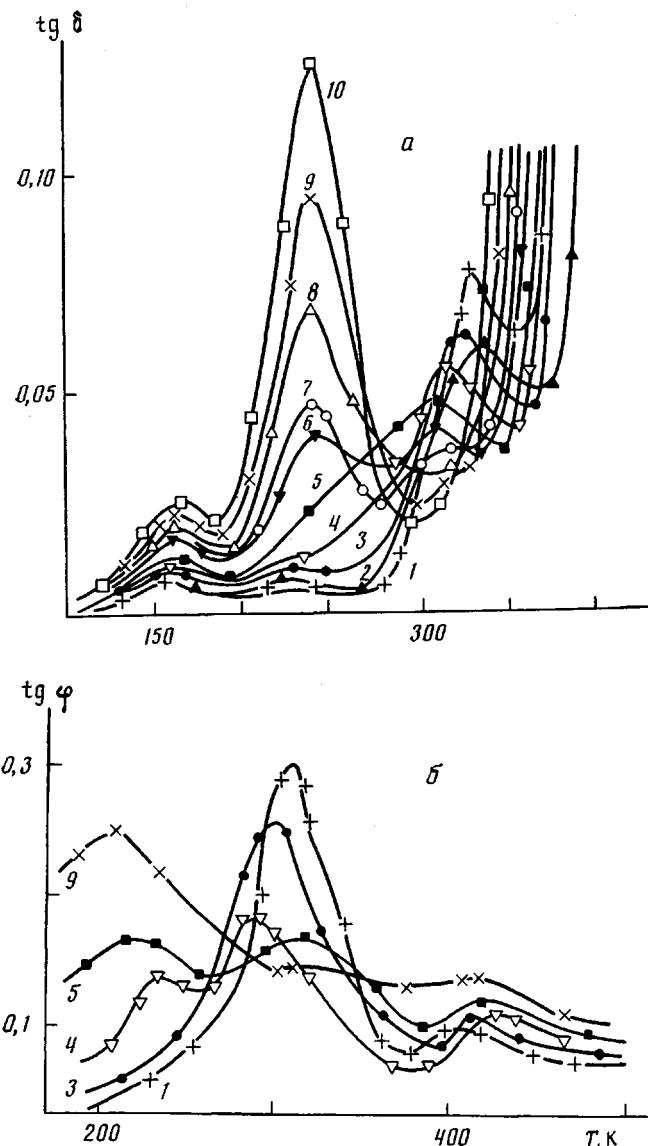
Линейные ПЭМУ получали взаимодействием МДИ со смесью БД-3 с ПФ в 10%-ном растворе в ДМФА. Раствор ингредиентов перемешивали в инертной атмосфере в течение 1 ч при 343 К, выдерживали при комнатной температуре в течение 3 сут и стабилизировали добавкой 2% этилового спирта. Мольное соотношение БД-3 и ПФ изменяли через 0,1. Относительная мольная концентрация БД-3, входящего в общую химическую формулу, выраженная как  $K = [n]/([n]+[m])$ , где  $[n]$  и  $[m]$  — количество блоков в сополимере, а также обозначения  $N$  образцов представлены ниже. Пленки для исследований получали отливом на ПТФЭ-подложку при 343 К.

| $N$ | 1 | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $K$ | 1 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \phi$  измеряли с помощью торсионного маятника с электромагнитной схемой регистрации [2]. Значение тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  определяли с помощью моста переменного тока ВМ-484 на фиксированной частоте 1592 Гц в области 83–473 К. Образец в виде тонкой пленки зажимали между двумя электродами из нержавеющей стали и помещали в воздушный термостат. Точность терmostатирования  $\pm 0,5$  К. Скорость повышения температуры 2 град/мин. Перед проведением измерений образцы предварительно подвергались вакуумированию ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) в течение 36 ч.

Результаты измерений представлены на рисунке. Как видно, на температурных зависимостях  $\tan \phi$  и  $\tan \delta$  обнаруживаются несколько релаксационных переходов, свидетельствующих о сложной морфологии исследованных образцов. Можно выделить четыре области переходов: 153, 233, 323 и 413 К.

Низкотемпературный релаксационный процесс обусловлен движением небольших участков цепи, содержащих несколько химических связей. Ин-



Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (а) и  $\operatorname{tg} \varphi$  (б). Цифры у кривых — номера исследованных образцов

тенсивность этого перехода возрастает с увеличением содержания ПФ, поэтому его можно связать с движением нескольких метиленовых групп. Это согласуется с литературными данными [3, 4].

Второй максимум потерь (233 К) соответствует температуре стеклования ПФ [5]. Подтверждением этому служит независимость температуры этого перехода от отношения  $[n]/[m]$ , а также увеличение его интенсивности с ростом количества ПФ в ПЭМУ. Интенсивность этого релаксационного процесса не пропорциональна среднему количеству оксибутиленовых групп  $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$  в сополимере. С уменьшением таких групп интенсивность этого перехода уменьшается и становится практически равной нулю для образцов с  $K=0,7-1,0$ . Этот факт позволяет сделать вывод о том, что размер кинетической единицы, ответственной за данный релаксационный переход, по крайней мере не меньше размеров остатка тетрабутандиола, т. е. содержит  $\geq 20$  химических связей C—C и C—O.

Это соответствует размерам статистического сегмента обычных гибкоцепных полимеров. Следовательно, можно констатировать, что максимум потерь при 233 К обусловлен сегментальной подвижностью ПФ, т. е. является  $\alpha$ -релаксационным процессом. С другой стороны, непропорциональность зависимости интенсивности этого перехода от содержания оксибутиленовых групп свидетельствует о том, что в ПЭМУ оксибутиленовые группы могут находиться в разных состояниях. Так, участки гибких блоков, примыкающие к жестким блокам, могут образовывать некоторый упорядоченный промежуточный слой и не проявлять молекулярной подвижности при 233 К. Другая часть оксибутиленовых групп, удаленных по цепи от жестких блоков, находится в свободном состоянии и проявляет молекулярную (сегментальную) подвижность при 233 К.

Третий максимум потерь вблизи 313 К может быть обусловлен проявлением подвижности участков цепей, находящихся в упорядоченном гравитационном слое. Некоторое увеличение интенсивности релаксационных переходов и их смещение в область более высоких температур с уменьшением концентрации длинных блоков  $[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_{14}$  в молекулах сополимеров, по-видимому, связаны с тем, что в этих условиях образуется более совершенная структура промежуточного слоя из-за более упорядоченной структуры доменов, образованных жесткими блоками при микрофазовом разделении. Это хорошо коррелирует с зависимостью интенсивности  $\alpha$ -релаксационного перехода от количества оксибутиленовых групп в сополимере, т. е. чем меньше оксибутиленовых групп в промежуточном слое, тем больше интенсивность  $\alpha$ -релаксационного перехода, обусловленного сегментальной подвижностью гибких блоков.

Релаксационные переходы, проявляющиеся в зависимости  $\text{tg } \delta$  от  $T$ , обнаруживаются и на зависимости  $\text{tg } \varphi$  от  $T$ . При этом на зависимости  $\text{tg } \varphi$  от  $T$  появляется еще один температурный переход при 413 К. По-видимому, он обусловлен ослаблением водородных связей между NH-группами жестких блоков и эфирным кислородом гибких блоков. В этих условиях возможно проявление подвижности надмолекулярных структур, образованных жесткими блоками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 479 с.
2. Грищенко А. Е., Афонин С. Н., Артемьев В. А., Масников В. А., Ковалевский А. Ф., Сказка В. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1368.
3. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
4. Boyer R. F. // Rubber Chem. and Technol. 1963. V. 36. № 5. P. 1303.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 642.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1987