

УДК 541.64:539.2

ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЕГМЕНТИРОВАННОЙ ПОЛИБУТАДИЕНУРЕТАНМОЧЕВИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ АКЦЕПТОРОВ ПРОТОНОВ

© 1994 г. В. В. Терешатов*, Э. Н. Терешатова*, В. П. Бегишев*,
В. И. Карманов*, И. В. Баранец**

*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614600 Пермь, ул. Ленина, 13

**Государственное предприятие Научно-исследовательский институт синтетического каучука
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Выявлены закономерности формирования структуры полибутадиенуретанмочевинных композиций в присутствии химически инертных растворителей для отвердителя – метилен-бис-о-хлор-анилина (Диамет X). Показано, что при одинаковой концентрации жестких сегментов в эластомерах величина параметров пространственной сетки связана с влиянием жидкостей – акцепторов протонов на самоассоциацию мочевинных групп. Установлены зависимости параметров сетки и физико-механических свойств материалов от концентрации этих жидкостей. Для эластомеров, в пространственной сетке которых преобладают физические связи, характерна линейная зависимость прочности от величины параметра физической сетки, узлами которой являются домены жестких блоков.

Одним из основных факторов, определяющих свойства сегментированных полиуретанов (СПУ), принято считать микрофазовое разделение в них жестких и гибких сегментов [1]. В работах последнего времени большое внимание уделяется изучению влияния структуры и количества жестких сегментов полиуретановых эластомеров (ПУЭ) на их свойства. Установлены зависимости релаксационных и механических свойств различных материалов от концентрации жестких сегментов [2, 4, 6]. Упорядоченная структура жестких блоков придает линейным полиуретанам некоторые свойства сшитых эластомеров [4].

С количеством и строением жестких сегментов связывают и особенности механизма деформации СПУ и их теплостойкости [3]. Считают, что оптимальные механические свойства СПУ обеспечиваются в диапазоне концентраций жестких сегментов в эластомерах от 20 до 35% [4 - 6].

Однако необходимо подчеркнуть, что перечисленные исследования относятся к материалам с постоянным компонентным составом. При их получении изменяют лишь соотношение компонентов системы отверждения (увеличивают или уменьшают количество низкомолекулярного диола или диамина в реакционной смеси). За счет этого изменяется степень сегрегации жестких и гибких блоков, которая в данном случае пропорциональна доле жестких сегментов в материале [2, 4]. В некоторых работах, с целью химической модификации СПУ, концентрацию жестких сегментов изменяют путем увеличения их протяжен-

ности в рамках одного гомологического ряда отвердителей [3, 7].

В общем случае наличие жестких сегментов в ПУЭ не является достаточным условием для микрофазового разделения [8] и возможности подхода, основанного на поиске связей свойств СПУ с долей в них жестких сегментов, ограничены.

При получении литьевых СПУ с метилен-бис-о-хлоранилином (Диамет X) в качестве отвердителя, температура плавления которого 105°C, часто его предварительно растворяют в низкомолекулярных жидкостях или олигомерах [9 - 11]. Диамет X, содержащий протонодонорные группы, может хорошо растворяться в органических жидкостях, в молекулах которых имеются группы – акцепторы протонов. Они способны образовывать водородные связи с молекулами Диамета X и другими компонентами полиуретановых композиций, что не может не сказаться на структуре СПУ, важную роль в формировании которой играют водородные связи.

При постоянном количестве жестких сегментов структура СПУ может существенно изменяться с введением в них модификаторов различной природы. Из немногочисленных работ [7, 10, 12], касающихся влияния на структуру СПУ низкомолекулярных растворителей и пластификаторов, следует, что малополярные жидкости существенно не влияют на жесткие домены. Наоборот, вещества (сильные акцепторы протонов) способны разрушать домены жестких блоков СПУ [10, 12].

Химически инертные растворители Диамета Х можно рассматривать как физические модификаторы СПУ. Поскольку для модифицированных таким образом эластомеров концентрация жестких сегментов не является эффективным параметром структуры, для характеристики последней необходимо привлечение дополнительных сведений, например параметров пространственной сетки СПУ.

В работе [10] авторами обоснована методика определения концентрации эластически активных цепей, обусловленных химическими попечерными сшивками N_x и доменами жестких блоков N_d , с привлечением двух растворителей: толуола, набухание в котором не затрагивает домены, и трибутилфосфата (ТБФ), полностью разрушающего домены жестких блоков. Параметр N_d однозначно связан с микрофазовым разделением в ПУЭ и характеризует физическую сетку, узлами которой являются жесткие домены.

Ниже рассмотрено влияние химически инертных модификаторов с протоноакцепторными группами на структуру и физико-механические свойства сегментированной полибутадиенуретан-мочевины (СПБУМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента брали образцы СПБУМ, модифицированные сложными эфирами – диоктилсебацинатом (ДОС), ТБФ и простым олигоэфиром. В качестве простого олигоэфира использовали Лапрол 1601-2-50 (тип Б) с $M \sim 1600$ на основе окиси пропилена и окиси этилена (далее по тексту – лапрол 1601). Для синтеза СПБУМ брали промышленный форполимер СКУ-ДФ-2 с $M \sim 2400$, полученный взаимодействием олигобутадиендиола с двойным избытком 2,4-толуилдизоцианата. Форполимер отверждали Диаметом Х, предварительно растворенным в перечисленных растворителях при $90 \pm 2^\circ\text{C}$. В опытах с Диаметом Х, растворенным в ДОС и Лапроле 1601, молярное соотношение СКУ-ДФ-2 и Диамета Х в композициях с ТБФ составляло 1.05 и 1.2. Отверженные в течение 4 сут при $80 \pm 1^\circ\text{C}$ образцы перед испытаниями выдерживали не менее 30 сут при комнатной температуре. Параметры пространственной сетки СПБУМ определяли по методике [10] на образцах, из которых растворители Диамета Х предварительно экстрагировали толуолом. Таким образом определяли параметры сетки полимерного геля N_x и N_d . Концентрацию эластически активных цепей эластомеров с учетом объемного “разбавления” сетки растворителями Диамета Х N^* находили умножением соответствующего параметра на объемную долю φ_2 полимера в эластомере: $N_x \varphi_2 = N_x^*$ и $N_d \varphi_2 = N_d^*$.

Механические характеристики – прочность при растяжении σ (максимальное напряжение) и критическую деформацию ε определяли при скорости растяжения $v = 2.8 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Температуру текучести образцов T_m определяли на приборе УИП-70 при скорости сканирования 0.08 град/с в дилатометрическом режиме.

Структурную температуру стеклования T_c^c гибких блоков СПБУМ с разными модификаторами определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2 при охлаждении образцов со скоростью ~ 0.02 град/с и нагревании со скоростью 0.05 град/с.

Надмолекулярную структуру СПБУМ с низкомолекулярными жидкостями исследовали на электронном микроскопе марки ПЭМ-6А (фирма “Jeol”, Япония) с гарантированным разрешением 2 Å. Использовали ускоряющее напряжение 80 кВ и режим “на просвет”. Применили методику реплик с низкотемпературных сколов образцов, оттененных платиной с целью повышения контраста.

Молекулярную структуру модифицированной СПБУМ изучали методом ИК-спектроскопии по стандартной методике на спектрометре “Specord M-82”. Пленки эластомера готовили отверждением реакционной смеси при $80 \pm 2^\circ\text{C}$ между стеклами из NaCl, на которые предварительно помещали тонкую пленку фторопласта-4 толщиной 10^{-5} м. Предварительно было показано, что данный антиадгезив не дает сигнала в исследуемой области спектра. В качестве аналитической использовали полосу Амид I, характерную для колебаний карбонильной группы, интервал волновых чисел $\nu = 1600 - 1750 \text{ см}^{-1}$. За внутренний стандарт принимали полосу валентных колебаний при 3077 см^{-1} (связь $-\text{C}-\text{H}-$ в группе $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{СКУ-ДФ-2}$). Отнесение полос спектра проводили в соответствии с данными работ [13 - 15] с учетом совпадения частот колебаний карбонила самоассоциированных мочевинных групп и связи $-\text{C}=\text{C}-$ в звене олигобутадиена ($\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$). Выявленное нами равенство оптических плотностей полос колебаний внутреннего стандарта D_{3077} и бутадиеновой составляющей полосы с волновым числом $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ D_{1640}^* позволило вычислить величину оптической плотности D_{1640}^{ca} , обусловленную колебаниями карбонила самоассоциированных мочевинных групп, по разности

$$D_{1640}^{\text{ca}} = D_{1640} - D_{3077}. \quad (1)$$

Для количественной оценки вклада разных типов Н-связей, образованных карбонилами, в суммарную Н-связь использовали подход, предложенный в работе [14]. “Индексы водородных связей” самоассоциированных Н^{ca} и ассоциированных групп Н^a рассчитывали как отношение пикивой

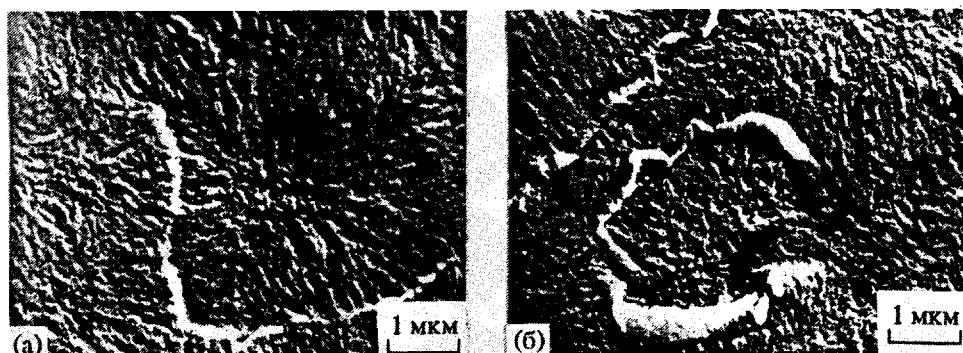


Рис. 1. Электронные микрофотографии СПБУМ, модифицированной ДОС. Пояснения в тексте.

интенсивности изучаемой полосы спектра к суммарной пиковой интенсивности полос поглощения карбонилов уретановых или мочевинных групп. Например, по аналогии с работой [14] нами использован “индекс водородной связи” мочевинных групп H_{u}^{ca} , предложенный в качестве характеристики энергии когезии в жестких доменах. С учетом рассмотренных выше особенностей полибутадиенуретанмочевин были внесены корректировки в расчетную формулу

$$H_{\text{u}}^{\text{ca}} = \frac{A_{1640} - A_{3077}}{A_{1640} - A_{3077} + \sum A_{1650-1690}}, \quad (2)$$

где A – пиковая интенсивность полосы спектра с волновым числом, приведенным в индексе. Интервал волновых чисел в знаменателе обусловлен смещением полосы поглощения Н-связи карбонила с одним и тем же донором протонов в разных полимерных композициях под влиянием других компонентов. Аналогичные формулы были использованы для расчета “индекса водородных связей” различных ассоциатов мочевинных и уретановых групп. Расчеты проводили после разделения поглощения на отдельные полосы в области колебаний карбонильной группы исследуемых образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, для СПБУМ характерна высокая степень микрофазового разделения [1, 5], так как в ее олигодиеновых гибких блоках отсутствуют

полярные группы, способные к сильному взаимодействию с уретанмочевинными сегментами. Параметр физической сетки немодифицированной СПБУМ $N_d = 0.99 \text{ кмоль}/\text{м}^3 \gg N_x$ (таблица). Та же тенденция сохраняется и при получении СПБУМ в присутствии ДОС, ТБФ и Лапрола 1601. Наибольшая величина параметра химической сетки наблюдается для образцов с ТБФ, $N_x = 0.08 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Это обусловлено большим избытком групп NCO в реакционной смеси. Таким образом, в пространственной сетке исследуемых СПБУМ преобладают физические связи, образованные доменами. Домены имеют преимущественно анизотропную форму и различаются по размерам (рис. 1). Например, размеры доменов СПБУМ с ДОС изменяются в пределах от 49 - 98 нм до 98 - 160 нм. Структура эластомера имеет слоистый характер. На микрофотографии отчетливо видны слои как с прямыми (рис. 1а), так и с закручивающимися краями (рис. 1б).

Введение в СПБУМ одинакового количества (17%) низкомолекулярных акцепторов протонов и Лапрола 1601 по-разному оказывается на ее структуре. На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний карбонила СПБУМ, содержащей ДОС, ТБФ и Лапрол 1601, а также ИК-спектр немодифицированного эластомера. Видно, что исследуемые жидкости не оказывают существенного влияния на положение основных характеристических полос СПБУМ: колебания свободного карбонила, $\nu = 1735 - 1740 \text{ см}^{-1}$; связанного карбонила уретановых групп, $\nu = 1710 \text{ см}^{-1}$; карбонила ассоциированных, $\nu =$

Характеристики структуры СПБУМ с протоноакцепторными модификаторами

Модификатор	D_v/D_{3077} при $\nu, \text{ см}^{-1}$					N_d	N_x	H_{u}^{ca}	H_{u}^{a}	$T_c^c, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$
	1640	1675	1712	1735	1740	кмоль/ м^3					
–	1.0	1.46	5.38	5.66	–	0.99	0.07	0.25	0.30	-78	182
ДОС (17%)	0.9	3.44	7.78	–	17.27	0.98	0.05	0.17	0.31	-86	165
ДОС (33%)	0.37	2.55	6.50	–	17.50	0.51	0.02	0.08	0.33	-92	153
ТБФ (17%)	0.35	3.45	8.75	–	5.50	0.32	0.08	0.05	0.45	-85	182
Лапрол 1601 (17%)	0.61	3.17	8.10	–	15.40	0.64	0.04	0.16	0.40	-69	165

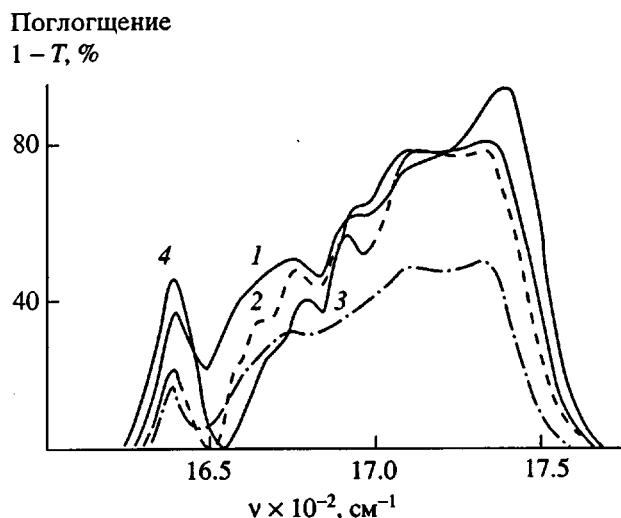


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров СПБУМ, содержащих ДОС (1), ТБФ (2), Лапрол 1601 (3); 4 – без модификатора.

$\approx 1680 \text{ см}^{-1}$ и самоассоциированных, $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ мочевинных групп. Интенсивная полоса поглощения с $\nu = 1740 \text{ см}^{-1}$ в спектре 1 обусловлена наложением полос колебаний карбонила ДОС и свободного C=O уретановых групп. По спектрам 3 и 4 без дополнительных расчетов можно судить лишь о положении характеристических полос и наличии или отсутствии определенных типов Н-связей в СПБУМ, поскольку значения оптических плотностей полос поглощения внутреннего стандарта для этих материалов существенно различаются, $D_{3077} = 0.04$ и 0.13 соответственно.

Близкие значения D_{3077} пленок с ДОС и ТБФ – 0.08 и 0.09 соответственно позволяют сделать простейшую оценку влияния этих модификаторов на молекулярную структуру СПБУМ наложением соответствующих спектров. Из сопоставления спектров 1 и 2 видно, что существенные отличия в структуре материалов, содержащих ДОС и ТБФ, проявляются при $\nu < 1692 \text{ см}^{-1}$, т.е. в области колебаний групп, входящих в жесткий сегмент [14]. В спектре эластомера с ТБФ меньше полуширина полосы Амид I и интенсивность полосы $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$, относимой к колебаниям карбонила самоассоциированных мочевинных групп [13, 15].

Для характеристики разных типов Н-связи в СПБУМ по данным ИК-спектроскопии использовали относительную оптическую плотность D_v/D_{3077} , где D_v – оптическая плотность анализируемой полосы, а D_{3077} – плотность внутреннего стандарта. Расчет D_{1640}^{ca} проводили по формуле (1), H^{ca} и H^{a} – по формуле (2).

С целью исключения эффекта “разбавления” полимерной матрицы жидкостью, значения па-

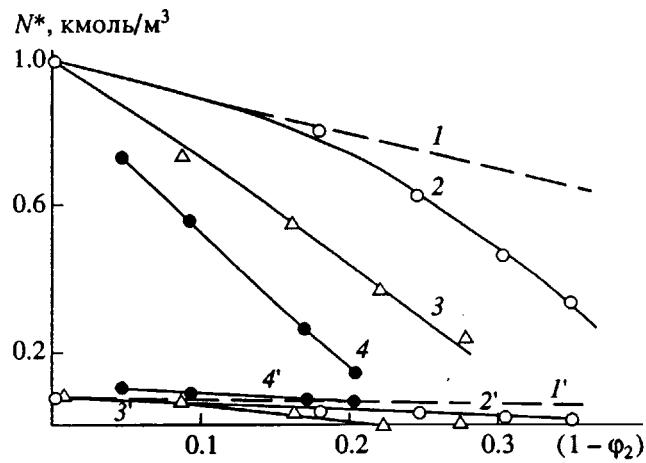


Рис. 3. Зависимости параметров N_d^* (1-4) и N_x^* (1'-4') от объемной доли жидкостей: 1, 1' – расчет; 2, 2' – ДОС; 3, 3' – Лапрол 1601; 4, 4' – ТБФ.

метров сетки и данные спектрального анализа в таблице даны в пересчете на “сухой” гель. Это позволило проследить влияние природы жидкости непосредственно на структуру матрицы.

Полученные результаты позволяют установить некоторые закономерности в действии исследуемых растворителей Диамета X на структуру СПБУМ. Введение в состав реакционной массы жидкостей – акцепторов протонов препятствует самоассоциации мочевинных групп, о чем свидетельствует снижение оптической плотности полосы с $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ и индекса Н-связи. Особенное сильное отрицательное влияние на образование Н-связей между C=O и NH мочевинных групп оказывает ТБФ. При введении его в материал $D_{1640}^{\text{ca}}/D_{3077}$ снижается с единицы для немодифицированного материала до 0.35 (таблица). При этом наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения карбонила мочевинных групп в сторону повышения D_{1675}/D_{3077} и увеличение индекса Н-связи – H_m^{a} , т.е. образуются дополнительные связи C=O мочевинных групп с $-\text{NH}$ уретановых. То же самое количество ДОС (17%) существенно меньше влияет на самоассоциацию мочевинных групп, чем ТБФ. Значения параметра N_d , независимо от вида и концентрации модификатора, пропорциональны интенсивности полосы поглощения самоассоциированных мочевинных групп (D_{1640}/D_{3077}) и величине H_m^{ca} (таблица). Так как параметр N_d является количественной характеристикой физической сетки, можно считать, что именно ассоциаты мочевинных групп являются основой узлов этой сетки – доменов.

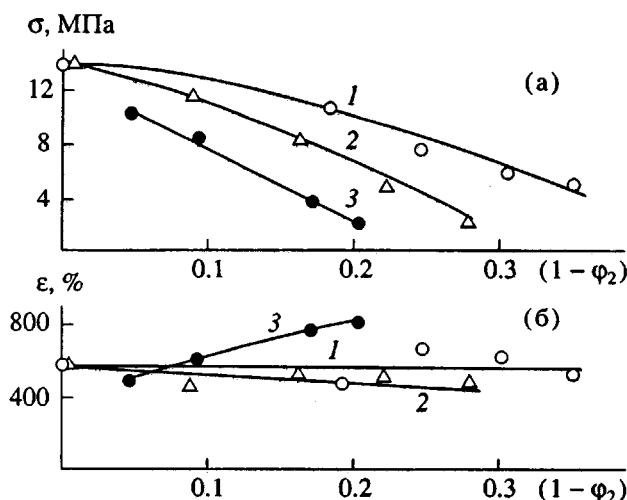


Рис. 4. Зависимости прочности (а) и критической деформации (б) СПБУМ от объемной доли ДОС (1), Лапрол 1601 (2) и ТБФ (3).

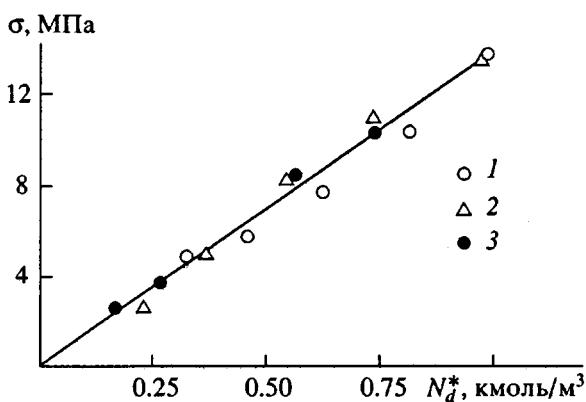


Рис. 5. Зависимость прочности СПБУМ с химически инертными жидкостями от величины параметра физической сетки. 1 – ДОС, 2 – Лапрол 1601, 3 – ТБФ.

Влияние жидкостей на жесткие домены может быть, например, установлено в результате сравнения реального изменения параметра N_d^* с ростом объемной доли жидкости $(1 - \phi_2)$ в эластомере с расчетным изменением этого параметра за счет "разбавления" сетки. Величина отклонения N_d^* от произведения $0.99\phi_2$ кмоль/м³ (0.99 кмоль/м³ – параметр исходного непластифицированного эластомера) характеризует в "чистом" виде влияние жидкости на физическую сетку эластомера, обусловленную доменами жестких блоков (рис. 3).

Снижение структурной температуры стеклования гибких блоков СПБУМ T_c^c с введением в эластомер ТБФ и ДОС свидетельствует о пластифицирующем действии этих соединений на гиб-

кую полимерную матрицу, чего нельзя сказать о Лапроле 1601 (таблица), температура стеклования которого (-69°C) выше T_c^c олигодиеновых гибких блоков.

Исходя из данных по температуре текучести рассматриваемых материалов, сложно судить о пластифицирующем влиянии исследуемых жидкостей на жесткую микрофазу. Изготовление СПБУМ в присутствии этих жидкостей оказывается на формировании химической сетки, поэтому снижение T_t может быть обусловлено и меньшей концентрацией химических поперечных связей в эластомере. Как следует из данных, приведенных в таблице, при одинаковом избытке групп NCO ($K = 1.05$) в реакционной смеси и близких значениях параметра N_x температура течения сшитого эластомера закономерно снижается с добавлением модификаторов.

Большему значению параметра N_x химической сетки образца с ТБФ ($K = 1.2$) соответствует более высокая T_t по сравнению с температурой текучести СПБУМ с ДОС и Лапролом 1601.

Изменение параметров пространственной сетки полибутидиенуретанмочевины с увеличением содержания жидкого модификатора может быть следствием как "объемного разбавления" сетки, так и результатом межмолекулярного взаимодействия. Например, небольшое количество ДОС (до 17%) существенно не влияет на формирование физической сетки материала (таблица). Изменение параметра N_d в этом случае является следствием "объемного разбавления" сетки исходного эластомера (рис. 3). С увеличением содержания ДОС в реакционной смеси образуется более редкая физическая сетка, чем это можно было ожидать, исходя из эффекта ее "разбавления".

Как и следовало ожидать, ТБФ, разрушающий домены жестких блоков [10], уже в небольшом количестве в реакционной смеси препятствует формированию доменов. Это проявляется почти в трехкратном снижении параметра N_d даже без учета "разбавления" физической сетки (таблица). Меньше, чем ТБФ, но больше, чем ДОС, влияет на формирование этой сетки Лапрол 1601. Химически инертные акцепторы протонов препятствуют также образованию химических сшивок при отверждении реакционной смеси.

Снижение прочности образцов СПБУМ при растяжении с увеличением доли жидкостей соответствует их влиянию на молекулярную структуру и физическую сетку исследуемых эластомеров. Меньше всего на прочность СПБУМ влияет ДОС. Наибольшее снижение прочности материала, как и следовало ожидать, наблюдается в присутствии ТБФ. Промежуточное положение по прочности занимает материал с Лапролом 1601 (рис. 4а).

Повышение критической деформации СПБУМ в исследованном интервале содержания модифи-

каторов наблюдается для материала с ТБФ, являющегося эффективным пластификатором гибких и жестких блоков эластомера (рис. 4б). Зависимости прочности и параметра N_d^* от объемной доли жидкости в СПБУМ имеют сходный характер (ср. рис. 3 и 4а), что указывает на связь прочности эластомера с параметром его физической сетки.

Зависимость прочности СПБУМ с разными жидкими модификаторами от величины N_d выражается уравнением прямой $\sigma = kN_d\phi_2$ (коэффициент корреляции $R = 0.99$). Прямая проходит через начало координат (рис. 5), поскольку при $N_d \rightarrow 0$ и параметр $N_x \rightarrow 0$ в связи с отрицательным влиянием жидкостей – акцепторов протонов на образование химической сетки в материале. Так, уже при 29% Лапрола 1601 в СПБУМ отсутствуют химические сшивки (образцы с 29% Лапрола 1601 растворяются в ТБФ).

Полученные данные соответствуют представлениям об определяющем влиянии жестких доменов на прочность СПУ и позволяют прогнозировать прочность СПБУМ с физическими модификаторами по величине параметра N_d (при условии, что $N_d \gg N_x$). Исходя из данных по прочности модифицированного эластомера, можно оценить параметр N_d его физической сетки.

С практической точки зрения для получения литьевых СПБУМ наибольший интерес представляют композиции с небольшим количеством ДОС (15 - 20%). "Жизнеспособность" реакционной массы при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в этом случае составляет не менее 1 ч.

В заключение следует отметить, что в общем случае физическая сетка СПУ должна характеризоваться не одним, а двумя параметрами – N_d и N_h . Параметр N_h представляет собой эффективную концентрацию эластически активных цепей, обусловленных межцепными физическими связями (в основном это межцепные ВС), речь идет о связях вне доменов жестких блоков. Наиболее ярко эти связи проявляются в пространственно сшитых полиуретанах, в которых отсутствует микрофазовое разделение [16]. Можно также ожидать существенного вклада параметра N_h в суммарную концентрацию эластически активных цепей пространственной сетки СПУ на основе олигоэфиров, в гибких цепях которых имеются протоноакцепторные группы.

Исследования СПУ, пространственная сетка которых характеризуется тремя основными параметрами – N_x , N_d и N_h , представляют самостоятельный интерес. В данной статье авторы специально в качестве объекта исследований использовали исходный материал (СПБУМ) с высокой

степенью сегрегации жестких и гибких блоков (82% по данным работы [2]), что заведомо исключает образование значительного количества Н-связей вне жестких доменов. Кроме того, используемые жидкости (акцепторы протонов) разрушают межцепные водородные связи [15]. Это позволило проследить влияние на прочность материала именно физической сетки, узлами которой являются домены жестких блоков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редмен Р.П. // Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Бьюиста Дж.М. М.: Химия. 1982. С. 237.
2. Керча Ю.Ю., Олейник С.П., Шелковникова Л.А., Дащевский Л.И., Богданович В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1021.
3. Шипаев А.А., Шуманов Л.А., Евреинов Ю.В., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2315.
4. Козлова Т.В., Вдовина С.В., Жарков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 831.
5. Годовский Ю.К., Бессонова И.П., Миронова Н.Н., Летуновский М.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 955.
6. Трезнова А.В., Фортунатов О.Г., Летуновский М.П., Разумова Л.Л., Веретенникова А.А., Цакулин Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1049.
7. Cohen D., Siegman A., Narcis M. // Polym. Eng. and Sci. 1987. V. 27. № 4. P. 286.
8. Апухтина Н.П., Дальгрен И.В., Лукшина Л.Е., Ягфарова Т.А., Губайдуллин А.Т., Тейтельбаум Б.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 538.
9. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990.
10. Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П., Макарова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 22.
11. Шкляев Ю.В., Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П. А. с. 1597365 СССР // Б. И. 1990. № 37.
12. Cooper S.L., Tobolsky A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. P. 1837.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1993.
14. Yamamoto T., Shibayama M., and Nomura S. // Polym. J. 1989. V. 21. № 11. P. 895.
15. Карманов В.И., Терешатов В.В., Балашова М.И. // Сб. науч. тр. Уральского отделения АН СССР. Физикохимия полимерных смесей. Свердловск, 1990. С. 24.
16. Терешатов В.В., Сеничев В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 848.

Formation of Network Structure and Properties of Segmented Polybutadienurethaneurea in the Presence of Chemical Inert Proton Acceptors

V. V. Tereshatov*, E. N. Tereshatova*, V. P. Begishev*,
V. I. Karmanov*, and I. V. Baranets**

*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614600 Russia

**The State Venture Scientifical-Reseach Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsalskaya 1, St.-Petersburg, 198035 Russia

Abstract – Peculiarities of structure formation of polybutadienurethaneurea compositions in the presence of chemical inert solvents of methylen-bis-*o*-chloraniline have been revealed. It was shown that at the same concentration of hard segments in elastomers the value of network parameters connected with influence of liquids – proton acceptors on self-assotiation of urea groups. Dependencies of network parameters and physical-mechanical properties of materials on concentration of such liquids were established. For elastomers with network structure with prevail physical bonds linear dependence of strength on value of physical network, in which domains of hard blocks are its knots, is typical.