

УДК 541.64:547.1'128

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ УРЕТАНОВЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. О. Г. Никольский*, В. А. Мартиросов*, О. Т. Гриценко*, Н. С. Перов*,
В. П. Жуков*, А. Р. Латышева*, Н. В. Сергиенко**, Л. И. Макарова**, А. А. Жданов**

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 25.07.94 г.

Методами динамической механической и диэлектрической спектроскопии, рентгенографического и электронно-микроскопического анализа исследованы морфология, фазовый состав и релаксационные спектры в ряду сетчатых силоксануретановых полимеров в функции их химической природы узловых и протяженности межузловых фрагментов. Показано, что присутствие в химической структуре полисилоксануретанов относительно коротких (6 - 21 силоксизвеньев) линейных диметилсилоксановых фрагментов (гибкие блоки) приводит к выделению кремнийорганической фазы, в то время, как короткие диизоцианатные фрагменты (жесткие блоки) формируют микродомены, являющиеся узлами физической сетки. Получены пленочные материалы с хорошими механическими свойствами.

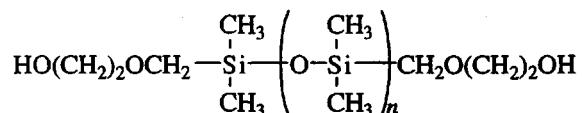
Известно [1 - 3], что необычные свойства сегментированных ПУ непосредственно связаны с их двухфазной структурой, появляющейся вследствие термодинамической несовместимости гибких и жестких блоков. По-видимому, наиболее высокой термодинамической несовместимостью в таких материалах характеризуются силоксануретановые сополимеры [4 - 9].

Введение в сегментированные ПУ в качестве гибкого блока диметилсилоксановых последовательностей придает таким ПУ ряд полезных объемных и поверхностных свойств, определяемых низкой T_c ПДМС, его хорошей термической и окислительной стабильностью, высокой ударной прочностью, отличными электроизоляционными свойствами. Благодаря низкой поверхностной энергии силоксановые участки в органическом окружении способны мигрировать на поверхность материала, что существенно улучшает как гидрофобность материала, так и создает благоприятные условия для использования силоксансодержащих ПУ в качестве биоматериалов [2, 6, 10].

Основная цель настоящей работы – изучение влияния химической природы узловых и линейных фрагментов сетки, длины блоков и их соотношения, концентрации химических и физических узлов на характер молекулярного движения, фазовый состав, морфологию и физико-механические свойства ряда сетчатых полисилоксануретанов (ПСУ).

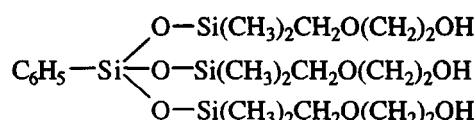
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходными соединениями для синтеза сетчатых ПСУ служили кремнийорганические олигомеры с группами OH



ОКД

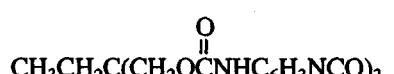
с $n = 2, 3, 6, 9$ и 21 , 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и в качестве спивающих агентов – кремнийорганический триол



ТСФ

и 1,1,1-триметилолпропан.

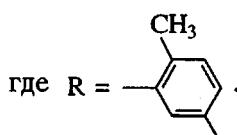
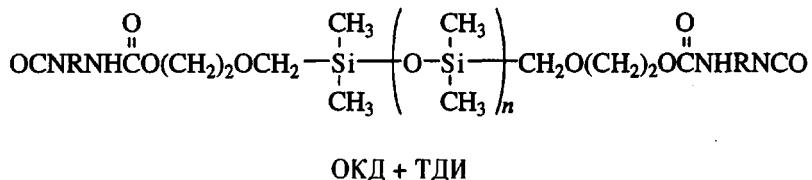
В зависимости от типа спивающего агента сетчатые ПСУ получали двумя способами. В случае триметилолпропана, который использовали в виде аддукта с ТДИ



АТМ

реакцию с ОКД проводили в растворе из-за несмешиваемости АТМ с кремнийорганическими олигомерами.

При использовании в качестве сшивающего агента кремнийорганического триола олигосилоксандиолы (ОКД) вводили в реакцию в виде аддукта с ТДИ



В этом случае получение сетчатых ПСУ проводили как в растворе, так и в массе, так как аддукт, представляющий собой вязкую жидкость, хорошо смешивается с кремнийорганическим триолом.

Теоретическая плотность сшивки сетчатого ПСУ определяется молекулярной массой ОКД. Максимально сшитый ПСУ получали взаимодействием кремнийорганического триола с ТДИ. Реакция протекала с большим тепловым эффектом и приводила к образованию жесткого прозрачного полимера.

Исследованные в работе сетчатые ПСУ по химическому строению можно разделить на два типа: I – сетчатые полимеры с кремнийорганическими узловыми фрагментами на основе ТСФ, ОКД и ТДИ; II – сетчатые полимеры с органическими узловыми фрагментами на основе АТМ и ОКД.

Синтез ПСУ-сеток I и II

I. К 30%-ному раствору макродиизоцианата в хлороформе добавляли соответствующее количество ТСФ и катализатора, после тщательного перемешивания раствор выливали на целлофановую подложку и сушили 1 сут на воздухе при комнатной температуре и 2 ч при 60°C. Для получения образцов в массе к макродиизоцианату добавляли ТСФ, перемешивали до получения однородной прозрачной массы, добавляли катализатор и заливали в форму.

II. К 10%-ному раствору АТМ в хлороформе прикладывали 50%-ный раствор ОКД в хлороформе, добавляли катализатор и растворы выливали на целлофановую подложку. Сушили аналогично, как и для типа I.

Длина кремнийорганических фрагментов определялась молекулярной массой ОКД. В работе

использовали ОКД с числом повторяющихся звеньев $n = 2, 3, 6, 9, 13$ и 21.

Некоторые характеристики полученных пленочных материалов приведены в табл. 1.

Динамические механические исследования выполняли в режиме резонансных колебаний при 100 - 200 Гц на воздухе и в токе аргона в интервале 80 - 450 К на образцах размером 24 × 2 мм².

Диэлектрические измерения осуществляли с использованием многочастотного (50 Гц - 100 кГц) моста переменного тока Р5083 в интервале 80 - 450 К на воздухе или в вакууме при 1.33 Па на образцах в виде дисков диаметром 25 мм.

Механические испытания пленочных образцов в режиме растяжения ($v = 1 \times 10^{-4}$ м/с) проводили при комнатной температуре на разрывной машине 2166Р-5. Исследуемые образцы представляли собой полоски длиной 20 и шириной 2 мм.

Таблица 1. Характеристика исследованных в работе пленок ПСУ

Тип сетки	Число ДМС-звеньев n в ОКД	Плотность образца d , г/см	Температура измерения модуля Юнга T , К	Модуль Юнга E , МПа	Молекулярная масса между узлами сетки M_c^*
I	0	1.197	413	5.5	2240
	3	1.165	413	2.8	4300
	6	1.123	413	1.8	6500
	21	1.068	413	0.8	14000
II	0	1.268	493	1.6	1770
	3	1.205	413	5.9	2100
	6	1.140	393	5.2	2150
	13	1.109	393	3.64	2980
	21	1.091	393	1.5	7100

* Средние значения ММ орезков цепей между узлами сетки, полученные из уравнения: $M_c = 3dRT/E$, где d – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, E – модуль Юнга в зоне плато высокой эластичности при температуре T .

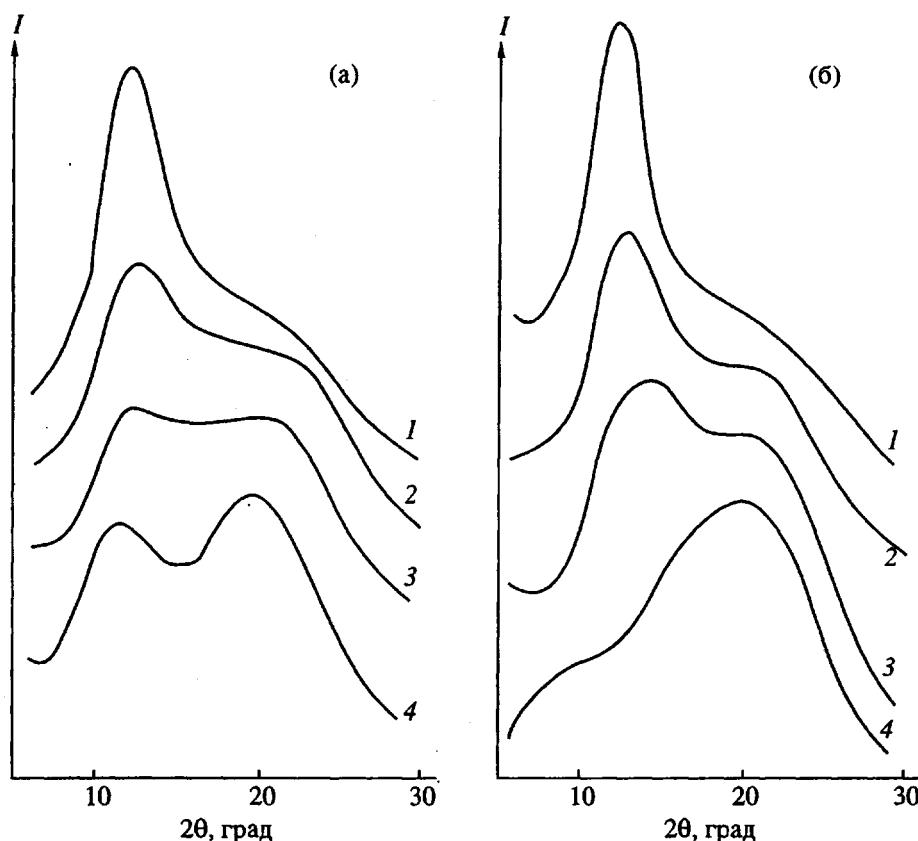


Рис. 1. Дифрактограммы сеток типа I (а) и II (б); $n = 21$ (1); 6 (2); 3 (3); 4 – сетки I и II, полученные без использования ОКД.

Рентгенографические исследования пленок выполняли на дифрактометре ДРОН-3 на отражение ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПСУ-сетки типов I и II на основе кремнийорганических и органических узловых фрагментов соответственно и ОКД различной ММ, а также сетки без ОКД на основе кремнийорганического или органического триола и дизоцианата (условно назовем эти сетки $n = 0$ и $m = 0$ соответственно) представляли собой прозрачные пленки при всех исследованных длинах линейного фрагмента ($n = 2, 3, 6, 9, 13$ и 21), а также без него ($n = 0$ и $m = 0$). Однако оптическая прозрачность пленок может свидетельствовать только об отсутствии доменов, превышающих критический размер порядка ~ 0.1 мкм [11, 12], но не о гомогенности материала на молекулярном уровне. Согласно данным электронно-микроскопического анализа, все исследованные пленки бесструктурны.

На рис. 1 приведены рентгенограммы ПСУ-сеток серии I и II. Как видно, все исследованные в работе сетчатые полимеры аморфны, так как

характеризуются одним или двумя диффузными пиками в области $2\theta \sim 12^\circ$ и 21° .

Для определения фазовой структуры ПСУ-сеток рассмотрим данные динамического механического анализа и диэлектрической релаксации.

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ ПСУ I и II. Все исследованные пленки характеризуются широкой низкотемпературной областью релаксации, состоящей из нескольких, близко расположенных релаксационных переходов, и ярко выраженным высокотемпературным переходом вблизи и выше 273 К.

Высокотемпературный переход ($T_{\max} \sim 260 - 300$ К) для сеток с относительно короткими линейными фрагментами ($n < 21$) характеризуется интенсивным узким пиком на температурной зависимости E'' , которому соответствует значительное ($\sim 1.5 - 2$ порядка) понижение E' . Каждая энергия активации этого перехода составляет 200 - 400 кДж/моль. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что высокотемпературный переход определяется крупномасштабной молекулярной подвижностью микроброуновского типа.

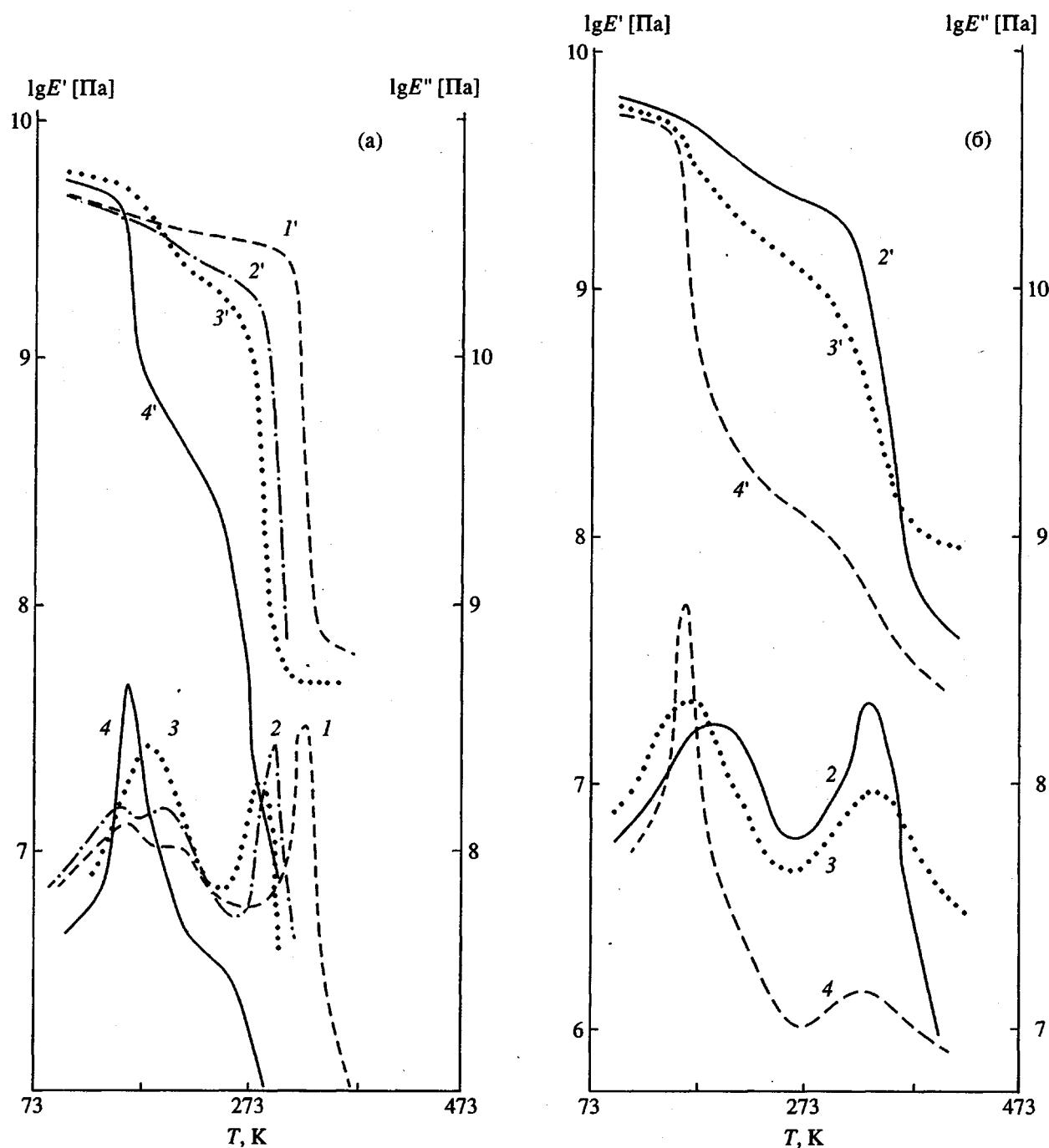


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма модуля потерь E'' (1 - 4) и логарифма динамического модуля упругости E' (1' - 4') для сеток типа I (а) и II (б). $n = 0$ (1, 1'), 3 (2, 2'), 6 (3, 3') и 21 (4, 4').

Исследование природы низкотемпературного перехода тесно связано с определением фазовой структуры изучаемых систем. Согласно данным работ [2, 6, 13], введение в состав уретановых систем относительно протяженных ($n > 6$) силоксановых фрагментов, несовместимых с большинством органических систем, приводит к образованию двухфазной структуры. При этом низкотемпературный переход связывают с процессом стеклования

ния кремнийорганической фазы. Однако существует лишь ограниченное число работ [13], рассматривающих условия образования ПДМС-фазы от ММ кремнийорганического блока в блок- и привитых сополимерах. Практически не установлено, при каких длинах кремнийорганических блоков происходит их выделение в самостоятельную фазу для сетчатых полимеров. Вопрос о фазовой структуре уретановых сеток является важным

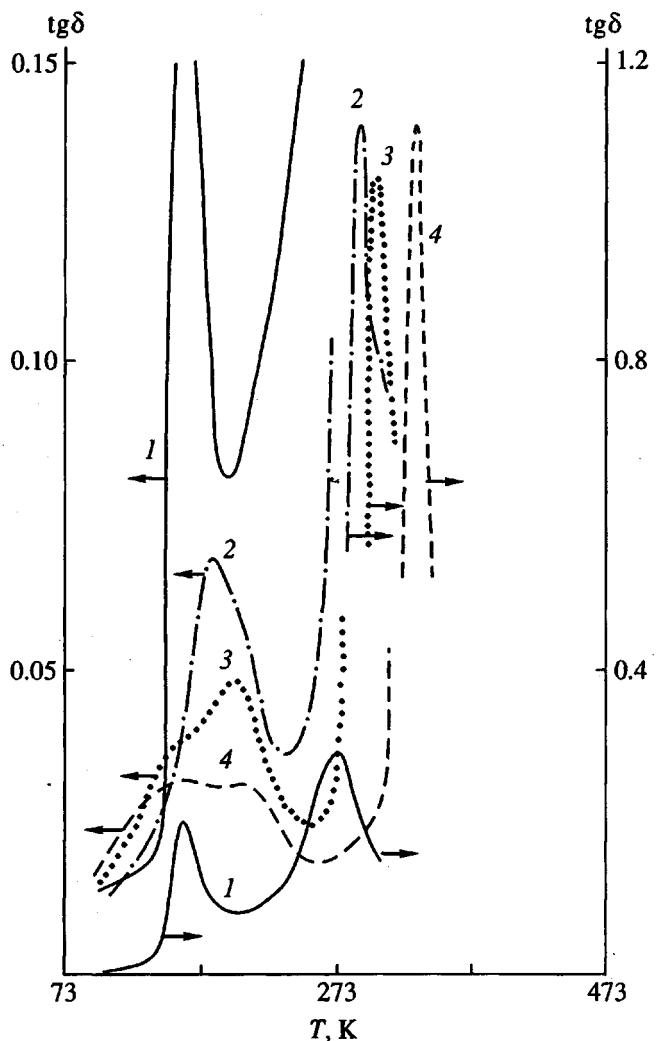


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ сеток типа I с $n = 21$ (1), 6 (2); 3 (3) и 0 (4).

еще и потому, что до сих пор в органических аморфных ПУ-системах двухфазную структуру наблюдали, практически, только в сегментированных ПУ, содержащих удлинитель цепи [2]. При отсутствии удлинителя цепи и при относительно коротких линейных фрагментах имеется только одна аморфная фаза с единственной температурой стеклования. Однако ситуация может резко измениться при замене органического линейного участка на кремнийорганический фрагмент, характеризующийся существенно меньшим сродством к ароматическому диизоцианату. В этом случае (на примере ПСУ-сеток) целесообразно рассмотреть возможность формирования гетерогенной структуры в зависимости от химической природы узлов и протяженности межузловых фрагментов.

Проанализируем более подробно релаксационные свойства ПСУ-сеток типа I. Как видно

из рис. 2 и 3, основной релаксационный переход для полимера с $n = 0$, связанный с переходом сетки из стеклообразного в высокоэластическое состояние, на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ и E' наблюдается в виде интенсивного узкого пика с максимумом при 323 и 328 К соответственно, которому отвечает резкое и значительное (на ~2 порядка) снижение E' . Каждущаяся энергия активации для этого перехода составляет $E_{\text{акж}} \sim 300$ кДж/моль.

При диэлектрических измерениях основной релаксационный переход для сетки с $n = 0$ наблюдается в виде интенсивного узкого пика с максимумом при 333 К (рис. 4). Кроме того, для исходного образца вблизи 273 К проявляется дополнительный переход в виде плеча к основному пику. Необходимо отметить, что на кривой $\text{tg}\delta_{\text{диэл}}$ (рис. 4), полученной в режиме охлаждения от комнатной температуры, дополнительный переход отсутствует. Этот переход имеет нерелаксационный характер (его температурное положение не зависит от частоты измерения). В отличие от диэлектрических измерений в динамическом механическом эксперименте переход вблизи 273 К практически незаметен, что позволяет отнести его к подвижности молекул воды, конденсирующейся из воздуха на открытую поверхность образца при его охлаждении.

Вторичная низкотемпературная область релаксации исходной пленки ($n = 0$) на температурной зависимости $\text{tg}\delta_{\text{диэл}}$ выглядит как пик сложной формы с плечом вблизи 173 К и максимумом при 223 К (рис. 4); подобная картина наблюдается и для образца, прогретого до 425 К на воздухе и медленно охлажденного (2 град/мин) до 90 К. Для образца, термообработанного при 425 К и быстро охлажденного (~10 град/мин), или при проведении измерений в вакууме низкотемпературная область релаксации трансформируется в широкий пик с максимумом при 173 К. Эти данные свидетельствуют, как и в случае перехода вблизи 273 К, об активной роли сорбированной полимером воды в формировании механизма перехода при 223 К. Однако в отличие от области потерь, расположенной для сетки с $n = 0$ вблизи 273 К, переход при 223 К (1 кГц) имеет релаксационный характер (наблюдаются смещение температуры максимума пика $\text{tg}\delta_{\text{диэл}}$ при изменении частоты измерений). При динамических механических измерениях максимум пика $\text{tg}\delta_{\text{мех}}$ расположен вблизи 203 К (150 Гц). Отжиг пленки ($n = 0$) при 423 К практически полностью устраниет этот переход, а последующая выдержка на воздухе его восстанавливает. Энергия активации рассматриваемого перехода составляет ~50 - 60 кДж/моль, что позволяет отнести его к локальному виду молекулярной подвижности участков макроцепей, инициированной разрывом части межмолекулярных (водородных и(или) диполь-дипольных) связей между уретановыми группами полимера, напри-

мер, путем замены части взаимодействий типа полимер–полимер на связи полимер–вода. Предложенный для сетки ($n = 0$) вариант отнесения промежуточного по своему температурному положению перехода между низкотемпературным вторичным и основным переходами хорошо согласуются с наблюдаемым смещением (на 6 К) к более низким температурам максимума основного перехода, что может быть вызвано пластифицирующим влиянием воды.

Как видно из рис. 2 и 3, при введении в структуру сетки I коротких силоксановых фрагментов ($n = 3$) температурное положение области низкотемпературной релаксации остается практически без изменений. Однако, как это следует из динамических механических (рис. 2 и 3) и диэлектрических данных (рис. 4), для образца с $n = 3$ по сравнению с сеткой $n = 0$ в области низкотемпературной релаксации наблюдается небольшой рост интенсивности $\lg \delta'$ и существенно увеличивается температурный коэффициент E' (увеличивается наклон зависимости E' от температуры в области плато между вторичным и основным переходами). Область промежуточной релаксации для этой сетки сохраняет свое температурное положение, хотя и несколько отличается по интенсивности в диэлектрических измерениях; область основного перехода смещается к более низким температурам, а интенсивность пика снижается.

Для сетчатых ПСУ с $n = 6$ и 21 (рис. 2) в области низкотемпературной вторичной релаксации появляется новый релаксационный переход, которому соответствует четкий перегиб на температурной зависимости E' . С увеличением n от 6 до 21 (рис. 3) наблюдается значительный рост интенсивности этого перехода, а его температурное положение смещается к более низким температурам, причем температура максимума перехода и его энергия активации (90 - 120 кДж/моль) близки к соответствующим параметрам высокомолекулярного ПДМС. Кроме того, для сетки с $n = 21$ (по мере увеличения температуры в области 173 К) наблюдается резкое снижение E' (на ~1 порядок) до значений $E' \sim (2 - 4) \times 10^8$ Па, т.е. имеет место переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Вопрос о формировании низкотемпературной микрофазы в ПУ-сетках связан с рассмотрением уровня чувствительности используемого метода исследования, а также с возможностью преодоления трудностей идентификации процесса стеклования по отношению к вторичным релаксационным процессам. Так, если в случае линейных полимеров процесс стеклования характеризуется узким (в интервале 15 - 30 К), интенсивным максимумом $\lg \delta'$, которому соответствует значительное (на несколько порядков) снижение динамического модуля упругости E' , то в случае сетчатых

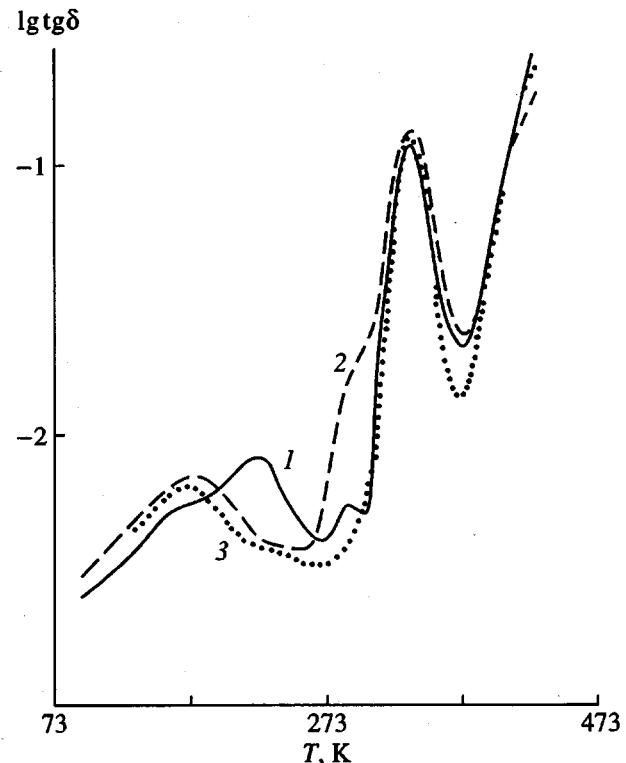


Рис. 4. Температурная зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \delta'$ для сеток типа I ($n = 0$) с различной термической предысторией (частота измерений 1 кГц); 1 – исходная пленка; 2 – термообработанная (до 425 К) и медленно (2 град/мин) охлажденная пленка; 3 – исходная пленка, измеренная в вакууме, или пленка, термообработанная (до 425 К) и быстро (10 град/мин) охлажденная.

полимеров с увеличением частоты сетки процесс стеклования приближается по интенсивности и ширине пиков $\lg \delta'$ и E'' , а также по приращению E' к вторичным релаксационным процессам. По-видимому, в данной ситуации более удобной характеристикой процесса стеклования может служить его энергия активации. Поскольку энергия активации вторичной релаксации в низкотемпературной области, как правило, не превышает 50 - 60 кДж/моль, примем эту величину в качестве критерия отнесения наблюдавшихся релаксационных процессов к основным или вторичным переходам.

Таким образом, можно заключить, что (для образцов с $n = 6$ и выше) возникновение нового релаксационного перехода с параметрами (температурное положение, ширина, интенсивность и энергия активации перехода), близкими к параметрам перехода ПДМС, означает появление в системе в процессе ее микрофазового разделения новой фазы, образованной ДМС-участками. В то же время, как видно из рис. 2, для образцов с $n = 6$

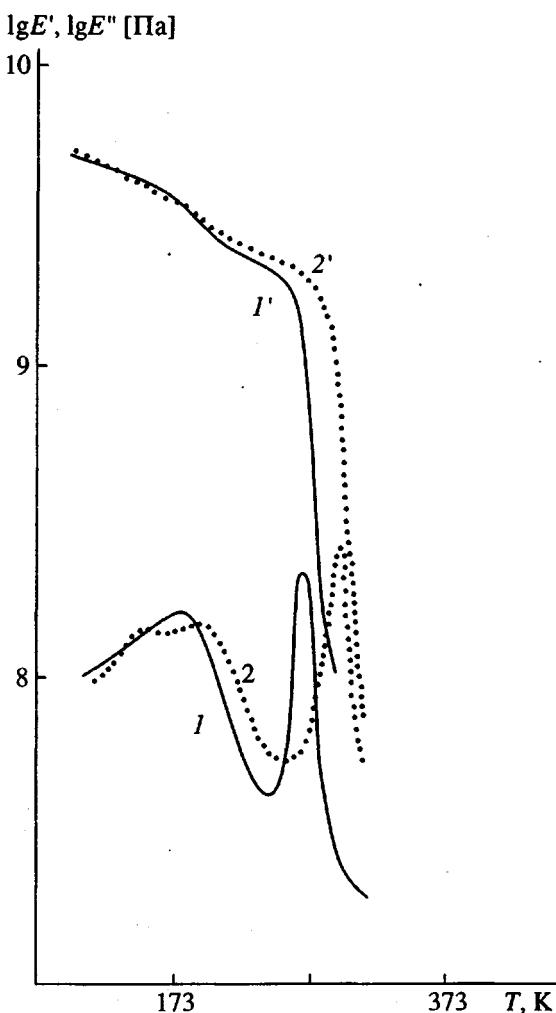


Рис. 5. Температурные зависимости логарифма модуля потерь E'' (1, 2) и логарифма динамического модуля упругости E' (1', 2') для линейного ПСУ (1, 1') и для сетки типа I (2, 2'). $n = 3$.

и 21 при более высоких температурах наблюдается четко выраженный второй основной переход.

Поскольку появление новой ДМС-фазы в сетчатых ПСУ типа I при переходе от $n = 3$ к $n = 6$ означает качественное изменение системы, рассмотрим более подробно релаксационное поведение сетки с $n = 3$ и сравним его с линейным со-полимером на основе ТДИ и ОКД с $n = 3$.

Как видно из рис. 5, наличие пространственной химической сетки способствует ограничению молекулярной подвижности полимера в области основного релаксационного перехода (температура максимума пика основного перехода для сетчатого полимера на 20 - 25 К превышает соответствующее значение для линейного полимера), увеличивает значения E' выше 173 К и незначительно сдвигает к более высоким температурам область низкотемпературной релаксации. При этом интенсивность и энергия актива-

ции низкотемпературной релаксации при ~173 К практически не изменяются. Эти данные позволяют сделать предположение о неучастии узлов сетки в механизме низкотемпературной вторичной релаксации. Однако назвать в качестве кинетической единицы, участвующей в механизме низкотемпературного перехода, какой-либо конкретный линейный фрагмент весьма сложно.

В общем случае релаксационные спектры полиуретанов, впрочем, как и полиимидов и полiamидов, характеризуются тремя областями релаксации [14]. Их механизмы обычно связывают [14] со стеклованием аморфной части (α -релаксационный процесс), с совместным движением участков цепи (включая высокополярные уретановые группы) и сорбированных молекул воды (β -процесс), а также с подвижностью линейных участков цепи между уретановыми группами (γ -релаксационный процесс), причем наиболее низкотемпературная область релаксации может включать в себя движения как в аморфной, так и в кристаллической фазах образца. Однако, несмотря на близость параметров γ -релаксационного перехода, наблюдаемого, например, в полiamидах и полиэтилене, нельзя полностью исключить участие высокополярных групп в формировании его механизма. По крайней мере вопрос о механизме этого перехода нельзя считать окончательно выясненным.

Замена кремнийорганического узла на органический узловый фрагмент не изменяет схему переходов, рассмотренных выше для сеток I.

Как видно из рис. 2, сетка серии II с $n = 21$ характеризуется интенсивным низкотемпературным релаксационным переходом ($T_{\max} \sim 150$ К, $E_{\text{акт}} \sim 120$ кДж/моль), которому соответствует резкое падение E' (1, 5 порядка в интервале температуры ~20 К). Температурно-активационные параметры этого перехода совпадают с аналогичными параметрами, характеризующими область стеклования линейного ПДМС. Вблизи 340 К для данной сетки наблюдается еще один основной релаксационный переход, о чем свидетельствует высокое значение его $E_{\text{акт}} \sim 300$ кДж/моль. Наличие двух основных релаксационных переходов, определяющих две области стеклования, позволяет говорить о двухфазности этой сетки.

С уменьшением протяженности кремнийорганического линейного фрагмента в сетке II до $n = 6$ наблюдается изменение формы низкотемпературного пика, а его максимум смещается к более высоким температурам (к температуре промежуточного пика для сетки с $n = 21$ ($T = 215$ К)). Однако при ~150 К сохраняется низкотемпературный переход, который на температурной зависимости $\text{tg } \delta_{\text{диэл}}$ наблюдается как плечо к переходу при 215 К, что может свидетельствовать о двухфазности системы. Для сетки с $n = 3$ низко-

температурный переход является достаточно широким и малоинтенсивным, температурное положение которого близко к температуре промежуточного перехода образца с $n = 21$, что позволяет предположить, что при $n = 3$ низкотемпературный переход не связан с процессом стеклования кремнийорганической фазы, т.е. ПСУ-сетки типа II с $n = 3$ обладают однофазной структурой.

Таким образом, при относительно коротких линейных кремнийорганических фрагментах ($n = 3$) ПСУ-сетки обладают однофазной структурой, при длинах ПДМС-фрагментов порядка сегмента Куна ($n = 6$) в них появляются условия для микрофазового разделения.

Несмотря на то, что основные закономерности релаксационного поведения сеток I и II совпадают, анализ релаксационных данных, приведенных на рис. 6, позволяет выделить и ряд отличий. Как видно, для сеток I и II наблюдается определенное различие в характере зависимости температур основных релаксационных переходов от протяженности ДМС-фрагмента. Это различие проявляется как в существенном превышении значений T_c образцов серии II, характеризующих область стеклования более высокотемпературной фазы относительно соответствующих значений T_c образцов серии I, так и в наличии обратной зависимости для области стеклования более низкотемпературной фазы. По-видимому, такое различие может объясняться существенно большим (относительно кремнийорганического спивающего агента) сродством органических узловых фрагментов к диизоцианатным участкам. Это, с одной стороны, может способствовать ограничению молекулярной подвижности и росту T_c высокотемпературной фазы (вследствие включения в состав кинетической единицы существенно менее подвижного узлового фрагмента), а с другой стороны, приводить к устраниению части дополнительных ограничений со стороны узлового фрагмента (вследствие его исключения из кинетического элемента) на молекулярную подвижность в области низкотемпературного основного перехода.

На рис. 7 и в табл. 2 приведены характеристики пленок серий I и II. Как видно из данных рис. 7, температурные зависимости логарифма модуля Юнга E , логарифма относительного удлинения при разрыве ϵ и логарифма разрывной прочности σ для пленок серии I хорошо коррелируют с учетом частотного фактора с температурными положениями основных релаксационных переходов. Так, в области температур основного "ПДМС-перехода" (~170 - 150 K) для образцов с $n = 6$ и 21, в отличие от образца с $n = 3$, не имеющего низкотемпературного основного перехода, наблюдается заметное снижение $\lg E$ и $\lg \sigma$ и рост $\lg \epsilon$. В случае образца с $n = 21$ такие изменения достигают порядка для величин E и ϵ и более половины порядка для величин E и σ .

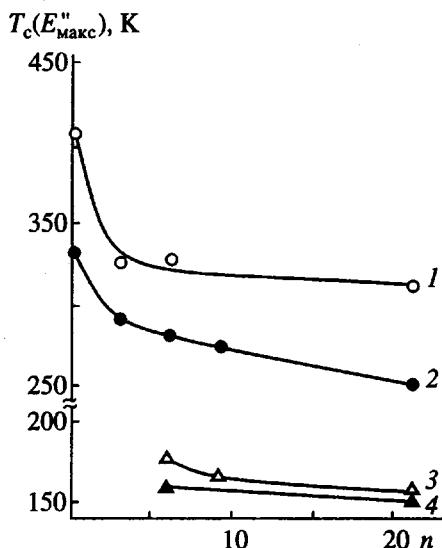


Рис. 6. Зависимость температур максимумов основных переходов, определенных по максимуму модуля потерь E'' , от длины силоксанового фрагмента n в сетках типа II (1, 4) и I (2, 3).

ка для σ . В температурной области высокотемпературного основного перехода также наблюдается аналогичное по характеру резкое изменение механических свойств (E и σ снижаются, а ϵ растет). Здесь же (рис. 7) приведены значения механических характеристик линейного ПСУ с $n = 3$. Из сравнения показаний механических свойств, измеренных при 295 K, линейного и сетчатого ($n = 3$) образцов следует, что значения величин σ , ϵ и E для сетчатого заметно выше. Широкий диапазон изменения структуры определяет большие возможности варьирования механических свойств исследуемых сеток: плавное изменение модуля от значений, присущих полимерным стеклам ($E = 15000$ МПа), до значений, характерных

Таблица 2. Деформационно-прочностные свойства пленок ПСУ (температура испытания 295 K, скорость растяжения 10^{-4} м/с)

Тип сетки	Число ДМС-звеньев n в ОКД	Прочность σ , МПа	Деформация ϵ , %	Модуль Юнга E , МПа
I	0	50	9	1380
	3	10.5	296	17
	6	4.2	180	11.1
	21	1	180	1
II	3	46.5	65	1300
	6	27.2	95	790
	13	11.4	80	145
	21	6.2	140	11

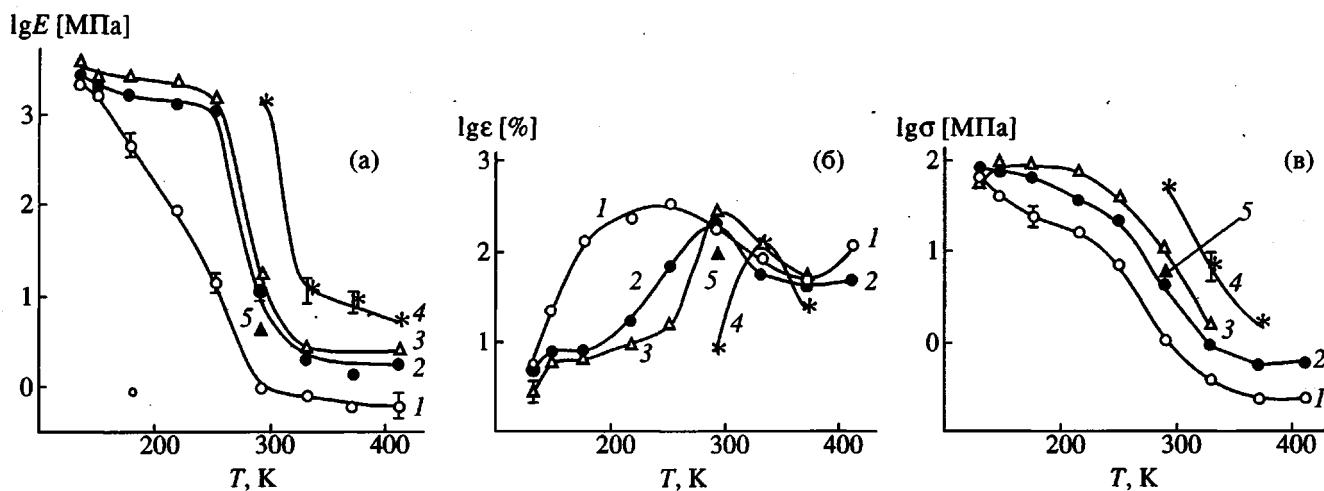


Рис. 7. Температурные зависимости логарифма модуля Юнга E (а), логарифма относительного удлинения при разрыве ϵ (б) и логарифма разрывной прочности σ (в) для сеток типа I с $n = 21$ (1), 6 (2), 3 (3) и 0 (4); 5 – линейный ПСУ ($n = 3$).

для эластомеров ($E = 2$ МПа), деформации от 40 до 240% и предельной прочности от 0.9 до 35 МПа (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. С. 480.
3. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю. Синтез и свойства блок-сополимеров. Киев: Наукова думка, 1983. С. 5.
4. Frisch H.L. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 171. P. 231.
5. Huang W., Frisch H.L., Hua Y., Sempley J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 7. P. 1807.
6. Yilgor I., McGrath J.E. // Advances in Polymer Science. 1988. Berlin: Academs-Verlag, 1988. P. 1.
7. Yang C.Z., Li C., Cooper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 1. P. 75.
8. Li S., Yu X., Speckhard T.A., Looper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 2. P. 315.
9. Yu Hue-Hai, Nagorajan M.R., Grasel T.G., Gibson P.E., Cooper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 11. P. 2319.
10. Уорд Р., Найлес Е. // Металлорганические полимеры / Под ред. Карраер Ч., Шитц Дж., Питтмен Ч. М.: Мир, 1981. С. 233.
11. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
12. Rosen S.L. // Polym. Eng. and Sci. 1967. V. 7. № 2. P. 115.
13. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 256.
14. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Wiley, 1967. P. 540.

Structure and Properties of Siloxane-Containing Urethane Polymer Networks

O. G. Nikol'skii*, V. A. Martirosov*, O. T. Gritsenko*, N. S. Perov*, V. P. Zhukov*,
A. R. Latysheva*, N. V. Sergienko**, L. I. Makarova**, and A. A. Zhdanov**

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – The morphology, phase composition, and relaxation spectra of a series of siloxaneurethane polymer networks were examined as a function of the chemical nature of junctions and of the length of interjunction fragments. The study was conducted using dynamic mechanical and dielectric spectroscopies, X-ray diffraction, and electron microscopy. It was found that in polysiloxaneurethanes, relatively short (6–21 siloxane units) linear dimethylsiloxane fragments (soft blocks) were segregated to form an organosilicon phase, whereas short diisocyanate fragments (rigid blocks) formed microdomains, which performed as junctions of the physical network. Films with good mechanical properties were obtained.