

УДК 541.64.539.2

## СЕГМЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНЫ КАК НЕУПОРЯДОЧЕННЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СЕТКИ. ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПЕРКОЛЯЦИИ

© 1998 г. М. П. Летуновский

ОАО "Полимерсинтез"  
600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

Поступила в редакцию 27.05.98 г.  
Принята в печать 07.07.98 г.

Предложена модель перколяционной физической сетки сегментированных полиуретанмочевин на основе предполимера с концевыми изоцианатными группами и отвердителя, включающего диамин и гидроксилсодержащее соединение. Основным параметром этой модели является доля мочевинных ( $x_m$ ) или уретановых ( $x_y = 1 - x_m$ ) центров физических взаимодействий в системе. На основании анализа модели предсказано существование двух критических точек: порога перколяции мочевинных центров  $x_{mk1}$  и порога перколяции уретановых центров  $x_{yk} = 1 - x_{mk2}$ . Высказаны предположения о том, что  $x_{mk1}$  и  $x_{yk}$  должны принимать значения около 0.31, а свойства сегментированных полиуретанмочевин – претерпевать в этих точках немонотонные изменения. Исследована зависимость свойств сегментированных полиуретанмочевин от  $x_m$ ; установлено хорошее соответствие полученных экспериментальных данных предсказаниям перколяционной модели.

В технологической практике широкое распространение получили литьевые полиуретановые эластомеры на основе предполимера с концевыми изоцианатными группами и отвердителя, содержащего ароматический диамин и гидроксилсодержащее соединение [1, 2]. Макромолекулы этих полимерных систем включают случайным образом расположенные в их цепях уретановые и мочевинные блоки, способность которых к образованию физических связей и самоассоциации сильно различается (уретановых – низкая, мочевинных – чрезвычайно высокая) [3, 4]. Рассматриваемые полимерные системы часто называют сегментированными полиуретанмочевинами (СПУМ).

Мочевинные блоки, обладающие высокой способностью к самоассоциации, образуют в объеме СПУМ микрофазу мочевинных блоков [2–5]. Объектом рассмотрения настоящего сообщения являются системы, отвечающие условию  $\Phi_m < \Phi_{mk1}$ , где  $\Phi_m$  – массовая концентрация мочевинных блоков;  $\Phi_{mk1}$  – величина  $\Phi_m$ , соответствующая появлению непрерывной микрофазы мочевинных блоков ( $\Phi_{mk1} = 0.20\text{--}0.25$  [4, 5]). Фактически такие СПУМ представляют собой физические поли-

мерные сетки, включающие гибкие полиэфирные блоки, а также "слабые" уретановые и "сильные" мочевинные центры физических взаимодействий – узлы сетки. Как можно предполагать, свойства рассматриваемых СПУМ должны зависеть от того, какие центры взаимодействий ("слабые" уретановые или "сильные" мочевинные) образуют в объеме системы непрерывную, взаимосвязанную структуру. В данной работе впервые сделана попытка учета влияния этого фактора на свойства СПУМ; при этом использована перколяционная модель, которую широко применяют в физике неупорядоченных систем [4–8].

Основным параметром предлагаемой перколяционной модели физической сетки СПУМ является доля мочевинных центров  $x_m$ . Если мольное соотношение полиэфир : дизоцианат на стадии синтеза предполимера составляет 1 : 2 и в качестве гидроксилсодержащего соединения использован бифункциональный полиэфир, то величина  $x_m$  может быть определена из соотношения  $x_m = \mu_1 / (\mu_1 + 2\mu_2)$ , где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – мольные доли диамина и гидроксилсодержащего соединения в составе отвердителя. Это соотношение получено в предположении о том, что дизоцианат не

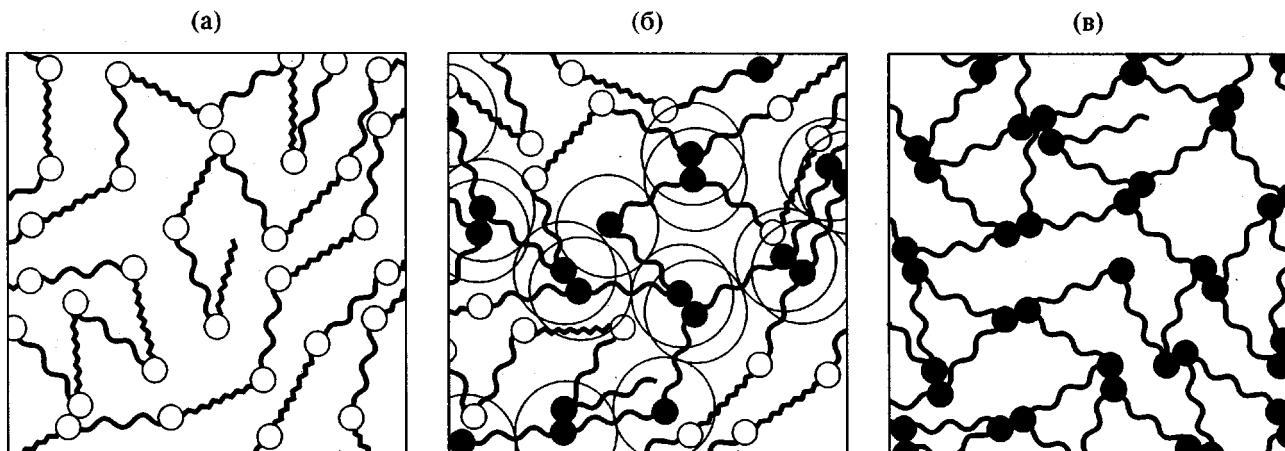


Рис. 1. Модель перколяционной физической сетки сегментированных полиуретанмочевин для случаев  $x_m = 0$  (а),  $x_{mk1} < x_m < 1.0$  (б) и  $x_m = 1.0$  (в).

участует в реакции удлинения цепей на стадии синтеза предполимера. На практике такое предположение обычно не выполняется, вследствие чего фактические значения доли мочевинных центров  $x'_m$  могут быть несколько ниже значений  $x_m$ , рассчитанных из приведенного выше соотношения.

Использование результатов ГПХ позволяет оценить величину  $x'_m$  [9], однако это связано с рядом дополнительных допущений и может быть сделано лишь приближенно. По этой причине в настоящей работе использовали параметр  $x_m$ , что является идеализацией реальной ситуации. Также учитывали возможность приближенной оценки величины  $x'_m$ .

На рис. 1 представлена перколяционная модель физической сетки СПУМ для случаев  $x_m = 0$  (а),  $0 < x_m < 1.0$  (б) и  $x_m = 1.0$  (в). Она характеризуется наличием двух порогов перколяции: порога перколяции мочевинных центров  $x_{mk1}$  и порога перколяции уретановых центров  $x_{yk} = 1 - x_{mk2}$ .

Если предположить, что уретановые и мочевинные центры расположены в узлах топологически неупорядоченной решетки по принципу случайной упаковки твердых сфер [6], то с учетом данных работы [8] можно ожидать, что  $x_{mk1} = 0.31$  и  $x_{yk} = 0.31$ . Из анализа перколяционной модели физической сетки СПУМ следует, что в точках

$x_{mk1}$  и  $x_{mk2} = 1 - x_{yk}$  все свойства СПУМ должны претерпевать немонотонные изменения.

С целью проверки этого заключения нами было выполнено экспериментальное исследование различных свойств СПУМ в зависимости от параметра  $x_m$ : твердости по Шору А  $H_A$ , условного напряжения при удлинении 100%  $\sigma_{100}$ , условной прочности при растяжении  $\sigma_p$ , относительного удлинения при растяжении  $\varepsilon_p$ , остаточного удлинения после разрыва  $\varepsilon_{ost}$ , работы разрушения  $W_p$ , сопротивления раздиру  $T$ , величины золь-фракции  $m_3/m_0$  в ацетоне, являющимся селективным растворителем по отношению к физической сетке, образованной уретановыми центрами.

Исследуемые СПУМ получали двустадийным методом синтеза в массе [1]. В качестве бифункционального полиэфира для получения предполимера и отвердителя использовали полиэтилен-бутиленгликольадипинат с  $M_n = 2.1 \times 10^3$ , содержанием воды 0.03 мас. % и монофункциональных примесей – не более 0.05%. Диизоцианат представлял собой смесь 2,4- и 2,6-изомеров толуилендиизоцианата с массовым содержанием изомеров 80 : 20, диамин – 3,3'-дихлоро-4,4'-диаминодифенилметан. Содержание групп NCO в предполимере 3.47 мас. %; мольное соотношение полиэфир : диизоцианат при синтезе предполимера равно 1 : 2.

Результаты исследований приведены на рис. 2. Их анализ позволяет заключить, что зависимости свойств СПУМ от  $x_m$  действительно претерпевают немонотонные изменения в области значений  $x_m$  около 0.35 и 0.76. Эти две точки могут быть определены как пороги перколяции  $x_{mk1}$  и  $x_{mk2}$ .

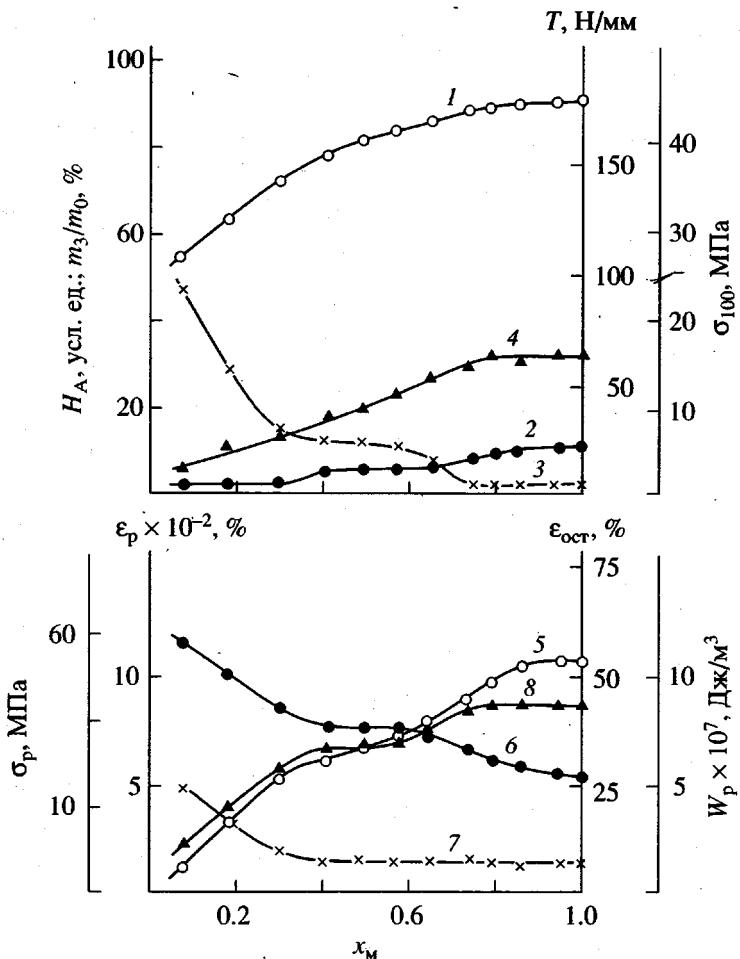


Рис. 2. Зависимости  $H_A$  (1),  $\sigma_{100}$  (2),  $m_3/m_0$  (3),  $T$  (4),  $\sigma_p$  (5),  $\epsilon_p$  (6),  $\epsilon_{ост}$  (7) и  $W_p$  (8) сегментированных полиуретанмочевин от  $x_M$ .

Данный вывод подтверждается тем, что характер изменений свойств в области указанных точек полностью согласуется с физическими принципами,ложенными в основу перколяционной модели физической сетки СПУМ. Расчеты, основанные на результатах ГПХ, позволяют определить величины фактической доли мочевинных центров в области порогов перколяции ( $x'_{Mk1} = 0.30-0.33$  и  $x'_{Mk2} = 0.65-0.70$ ), что удовлетворительно согласуется с предсказаниями перколяционной модели СПУМ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Polyurethane Handbook / Ed. by Oertel G. Munich Vienna, New York: Hanser Publ., 1985.
- Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990.
- Козлова Т.В., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. № 2. С. 303.
- Летуновский М.П. Междунар. конф. по каучуку и резине. Препринты докладов. М., 1984. Ч. А-2. Докл. А-69.
- Летуновский М.П., Страхов В.В., Крючков Ф.А., Жарков В.В. Вспененные пластичные массы. М.: НИИТЭХим, 1990. С. 174.
- Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
- Stauffer D., Coniglio A., Adam M. // Adv. Polym. Sci. 1982. № 44. Р. 43.
- Powell M.J. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 10. P. 4194.
- Bonart R., Demmer P. // Colloid and Polym. Sci. 1982. V. 260. № 5. P. 518.

## Segmented Poly(urethaneureas) as Disordered Physical Networks: Percolation Model Description

M. P. Letunovskii

"Polimersintez" Joint-Stock Company,  
ul. Frunze 77, Vladimir, 600016 Russia

**Abstract**—A model of physical percolation network is proposed for description of the segmented poly(urethaneureas) based on a prepolymer with terminal isocyanate groups and a hardening agent including diamine and a hydroxyl-containing compound. The main parameter of the model is the fraction of urea centers ( $x_{\text{area}}$ ) or urethane centers ( $x_{\text{uret}} = 1 - x_{\text{area}}$ ) of physical interactions in the system. An analysis of the model allows two critical points to be predicted, namely, the percolation thresholds of the urea centers ( $x_{\text{urea c1}}$ ) and urethane centers ( $x_{\text{uret c}} = 1 - x_{\text{urea2}}$ ), where the properties of segmented poly(urethaneureas) exhibit nonmonotonic changes. It is suggested that  $x_{\text{urea c1}}$  и  $x_{\text{uret c}}$  must have the values of about 0.31. Variation of the properties of segmented poly(urethaneureas) depending on  $x_{\text{area}}$  was studied. Prediction of the percolation model show a good agreement with experiment.