ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 1, с. 33–39

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

© 2001 г. **У. К. Стирна*, В. В. Тупурейна**, В. А. Якушин*, А. В. Дзене**, И. В. Шиц****

**Латвийский государственный институт химии древесины*
Дзербенес 27, Рига LV 1006, Латвия

***Рижский технический университет, Институт полимерных материалов*
Азенес 14, Рига LV 1048, Латвия

Поступила в редакцию 28.03.2000 г.
Принята в печать 30.06.2000 г.

Синтезированы три серии сложноэфирных сегментированных полиуретанов, содержащих в качестве гибкого сегмента поликапролактондиолы. Образцы серии I не содержали боковых цепей, образцы серии II имели боковые цепи при жестком, а серии III – при гибком сегменте. Жесткий сегмент в полимерах серии I и II формировали из 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата (80 : 20) и 1,4-бутандиола, а серии III – из 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата и глицеромоноолеата. Установлено влияние месторасположения боковых цепей в виде остатка олеиновой кислоты и ММ гибкого сегмента на характер изменения T_c, $T_{пл}$, степень кристалличности, коэффициента упаковки макромолекул, предел прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве полиэфируретанов. Показано, что расположение боковых цепей не влияет на степень разделения микрофаз гибких и жестких сегментов полиэфируретанов на основе поликапролактондиолов. Боковые цепи, расположенные при гибком сегменте, в большей степени нарушают упорядоченность структуры полимеров, чем боковые цепи, расположенные при жестком сегменте.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сложноэфирные сегментированные полиэфируретаны (**СПЭУ**) склонны к кристаллизации [1]. Использование сополиэфиров в качестве исходных компонентов синтеза таких СПЭУ является одним из путей регулирования их механических и тепловых свойств, а также морфологии. Для получения биодеструктируемых СПЭУ аморфной структуры использовали сополиэфиры, синтезированные из ε-капролактона и молочной кислоты или DL-лактида [2, 3]. Другим путем модификации свойств СПЭУ является введение в их структуру боковых цепей. Так, в жесткий сегмент полиэфируретана вводили полярные боковые цепи [4], боковые ответвления полициклической структуры [5, 6] или боковые цепи в виде остатков высших жирных кислот [5–7]. Выяснено, что последние снижают модуль упругости и водопоглощение жесткоцепных [8], а также полиуретановых эластомеров аморфной структуры на основе простых эфиров [9].

Показано, что введение боковых цепей ($C_{15}H_{33}$) в жесткий сегмент СПЭУ, синтезированного из галактиола, улучшает его биосовместимость [10], а остатки высших жирных кислот, введенные в жесткий сегмент полиуретана на основе простого эфира, легко расщепляются под действием микроорганизмов компоста [9].

Таким образом, введение боковых цепей в структуру СПЭУ улучшает их биосовместимость и биодеструкцию. Сведения же о влиянии боковых цепей алифатической структуры на механические и тепловые свойства СПЭУ пока отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение влияния расположения боковых цепей при жестком или гибком сегменте в склонных к кристаллизации сложноэфирных СПЭУ на их механические и тепловые свойства. В качестве объектов исследования выбрали СПЭУ, гибкий сегмент которых образовывали поликапролактондиолы (**ПКЛД**). Боковые цепи при жестком или гибком сегменте представляли собой остаток олеиновой кислоты, а жесткий сегмент исследуемых СПЭУ образовывали смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата (**ТДИ**) в соотношении 80 : 20 и удлинитель цепи.

Таблица 1. Характеристики синтезированных ПКЛД

Расчетные значения M_n	Экспериментальные значения M_n для ПКЛД, полученных в присутствии разных инициаторов	
	1,4-бутандиол	глицеромоноолеат
600	620	630
1000	930	1040
1500	1540	1560
2000	2030	2050
2640	–	2590
3000	3050	3100
3500	3470	3570
5000	4950	4930
10000	9850	–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПКЛД, не содержащие боковые цепи, синтезировали из ε-капролактона. Полимеризацию ε-капролактона проводили при 120°С в течение 20 ч, используя в качестве гидроксилсодержащего инициатора 1,4-бутандиол [11], а катализатора – диэтилдикаприлат олова. ПКЛД, содержащие боковую цепь, синтезировали аналогично, однако в качестве гидроксилсодержащего инициатора полимеризации использовали глицеромоноолеат. Последний синтезировали путем этерификации глицерина олеиновой кислотой при 220°С в инертной атмосфере. Полученный продукт имел следующие характеристики: гидроксильное число 322 мг КОН/г; кислотное число 2.5 мг КОН/г. При синтезе ПКЛД с $M = 3.5 \times 10^3$ и выше время полимеризации достигало 30 ч.

Экспериментальные значения M_n ПКЛД рассчитывали по содержанию гидроксильных групп, определенных методом ацетилирования.

СПЭУ синтезировали двустадийным способом. На первой стадии к 30%-ному раствору ПКЛД в смеси сухого толуола и 1,4-диоксана (в объемном соотношении 7 : 3) добавляли ТДИ, и реакцию проводили при 30°С в течение 6 ч. На второй стадии к полученному форполимеру при 20°С добавляли удлинитель цепи и катализатор уретанообразования – диэтилдикаприлат олова в количестве 0.05 мас. %, и через 20 мин раствор выливали на фторопластовую подложку. Соотношение концентраций групп NCO : OH во всех случаях составляло 1.1. После сушки пленки, имеющие толщину 200–300 мкм, отверждали при 120°С в течение 4 ч с последующим отжигом со скоростью 2 град/мин. Испытания образцов проводили после их выдержки в течение 7 суток при 22°С.

Деформативно-прочностные характеристики СПЭУ при растяжении определяли на образцах в виде двусторонних лопаток с шириной рабочей части 10 мм и общей длиной 60 мм. Испытания и запись диаграммы деформирования в координатах напряжение–относительное перемещение проводили при скорости перемещения захватов 110 мм/мин. Относительное удлинение при разрыве ε_p определяли на мерной базе 10 мм. Для получения каждой экспериментальной точки испытывали по 8–10 образцов. Точность измеренных характеристик была не ниже 5–6%.

Плотность пленок определяли методом флотации в растворе сульфата магния в термостатируемой ячейке при 20°С согласно ГОСТ 15139-69.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре METTLER DSC-30. Первое нагревание образцов при скорости 10 град/мин осуществляли в атмосфере азота в диапазоне –20...+200°С, затем образцы охлаждали со скоростью 100 град/мин. Повторное нагревание образцов проводили в диапазоне –100...+200°С при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере азота.

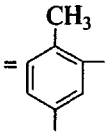
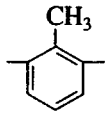
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния расположения гибких боковых цепей в структуре склонных к кристаллизации СПЭУ на их механические и тепловые свойства изготовили три серии образцов: без боковых цепей (I) и с боковыми цепями, расположенными при жестком (II) или гибком сегменте (III). Для синтеза СПЭУ серии I и II использовали ПКЛД с M_n = 620–9850, а для СПЭУ серии III – ПКЛД с M_n = 630–4930. Гидроксилсодержащим инициатором полимеризации в первых двух сериях служил 1,4-бутандиол, а для СПЭУ серии III – глицеромоноолеат. Характеристики синтезированных ПКЛД представлены в табл. 1, из которой следует, что экспериментальные значения M_n хорошо согласуются с рассчитанными, исходя из мольных соотношений ε-капролактон : гидроксилсодержащий инициатор. Все ПКЛД, для синтеза которых в качестве инициатора использовали 1,4-бутандиол, имели кристаллическую структуру, а ПКЛД, синтезированные с инициатором полимеризации глицеромоноолеатом – аморфную структуру, если их M_n была ниже 2590.

Жесткий сегмент СПЭУ серии I и III образовывался при реакции ТДИ и удлинителя цепи 1,4-бутандиола, а СПЭУ серии II – при взаимодействии ТДИ и глицеромоноолеата. Гибкий сегмент СПЭУ серии I и II давали ПКЛД без боковых цепей, а

Таблица 2. Основные параметры структуры сегментов СПЭУ при мольном соотношении ПКЛД : ТДИ : удлинитель цепи = 1 : 3 : 2

Структура сегмента*	ММ сегмента	$E_{ког}/\sum_i a_i$, кДж/моль
$\left[O(CH_2)_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\right]_m O-(CH_2)_4-O\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_5O\right]_n$ гибкий сегмент	600–10000	7.1
$\left[O(CH_2)_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\right]_m O-\underset{\underset{CH_2OC-R'}{\underset{\|}{O}}}{CHCH_2}-O\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_5O\right]_n$ гибкий сегмент с боковой цепью	320–4700	6.2–7.0
$\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-\underset{\underset{O}{\|}}{NHC}O-(CH_2)_4-O\right]_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-\underset{\underset{O}{\|}}{NHC}-$ жесткий сегмент	702	15.3
$\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-\underset{\underset{O}{\|}}{NHC}O-\underset{\underset{CH_2OC-R'}{\underset{\|}{O}}}{CHCH_2}-O\right]_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-\underset{\underset{O}{\|}}{NHC}-$ жесткий сегмент с боковой цепью	1230	9.1

* R =  или  ; R' = $C_{17}H_{33}$.

СПЭУ серии III – ПКЛД, содержащие в цепи остаток олеиновой кислоты. Основные параметры структуры гибких и жестких сегментов представлены в табл. 2. Прочностные свойства СПЭУ в значительной степени определяются межмолекулярным взаимодействием, которое можно охарактеризовать величиной энергии когезии. Для расчета значений так называемой нормированной энергии когезии жестких и гибких сегментов, представленных в табл. 2, использовали данные работ [12,13]. Входящая в формулу величина a_i характеризует количество самостоятельно колеблющихся структурных единиц, а $E_{ког}$ – суммарное значение энергии когезии. Наличие в структуре жесткого сегмента остатка олеиновой кислоты снижает значение $E_{ког}/\sum_i a_i$, и оно становится сопоставимым с $E_{ког}/\sum_i a_i$ гибкого сегмента.

Мольное соотношение ПКЛД : ТДИ : удлинитель цепи при синтезе СПЭУ во всех случаях составляло 1 : 3.3 : 2. С увеличением ММ гибкого сегмента от 600 до 10000 при данном мольном соотношении содержание гибких сегментов в СПЭУ серии I увеличилось от 44 до 93%, а в СПЭУ серии II – от 31 до 88%. При повышении ММ гибкого сегмента СПЭУ серии III от 320 до 4700, содержание гибких сегментов возросло от 24 до 82%.

Микрофазное разделение гибких и жестких сегментов существенно влияет на механические свойства СПЭУ [1], поэтому методом ДСК были изучены тепловые свойства образцов. На рис. 1 приведены типичные ДСК-термограммы синтезированных СПЭУ, имеющих близкие значения ММ гибкого сегмента. Для образцов СПЭУ серии I и II при первом нагревании образцов наблюдали эндомаксимум при 49.6 и 48.0°С, связанный с плавлением кристаллической фазы гибкого сегмента. Расположение гибких боковых цепей в структуре СПЭУ из ПКЛД по-разному влияет на их тепловые свойства. Энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ образцов СПЭУ серии I и II имели близкие значения 43.2 и 48.2 Дж/г, что свидетельствует о незначительном влиянии боковых цепей при жестком сегменте на степень кристалличности гибкого сегмента. При повторном нагревании образцов СПЭУ серии I (рис. 1, кривая 2), протекает "холодная" кристаллизация, на что указывает наличие экзопика при 20.9°С. Размытый характер эндотермы на термограмме в области 25–90°С (рис. 1,

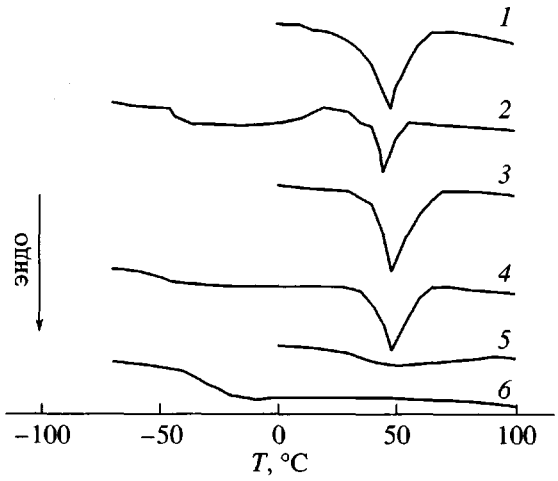


Рис. 1. ДСК-термограммы первого (*1*, *3*, *5*) и повторного нагревания (*2*, *4*, *6*) образцов СПЭУ серии I (*1*, *2*); II (*3*, *4*) и III (*5*, *6*). ММ гибкого сегмента равна 3000 для СПЭУ серии I и II и 2600 для серии III.

кривая *5*) свидетельствует о том, что боковые цепи при гибком сегменте нарушают упорядоченность структуры этого сегмента.

Результаты определения энтальпии плавления из ДСК-термограмм показывают, что в области ММ гибкого сегмента от 3000 до 10000 для СПЭУ серии I и II величина $\Delta H_{пл}$ возрастает от 43.2 до 63.2 и от 48.2 до 64.7 Дж/г соответственно. Данный факт указывает на то, что гибкие боковые цепи при жестком сегменте из-за микрофазного разделения сегментов не могут существенно нарушать упорядоченность структуры гибкого сегмента. По данным ДСК-термограмм первого нагревания установлено, что образцы СПЭУ серии I и II с ММ гибкого сегмента ниже 2000 имели аморфную структуру, а СПЭУ серии III были аморфными при ММ гибкого сегмента ниже 3000.

На рис. 2а представлены зависимости T_c от ММ гибкого сегмента для синтезированных СПЭУ. Характер кривых в исследованных сериях СПЭУ показывает, что они имеют перегиб при ММ гибкого сегмента около 2000. Резкое увеличение T_c при снижении ММ гибкого сегмента от 2000 до 320 свидетельствует о взаимопроникновении друг в друга жестких и гибких сегментов. Повышение ММ гибкого сегмента для СПЭУ серии I и II от 2000 до 10000 и СПЭУ серии III от 2000 до 4700 в меньшей степени влияет на величину T_c, что связано с ростом степени микрофазного разделения гибких и жестких сегментов и образованием доменных структур. При ММ гибкого сегмента свыше 5000 T_c гибкого сегмента синтезированных СПЭУ приближается к T_c ПКЛД, равной −65°С при M_n = 4000 [14]. Как видно на рис. 2а (кривые *1* и *2*), зависимость T_c от ММ гибкого сегмента СПЭУ имеет идентичный характер. Данные зависимости свидетельствуют о том, что наличие в структуре гибкого сегмента боковой алифатической цепи существенно не влияет на микрофазное разделение жестких и гибких сегментов. Основная причина заметного понижения значений T_c, при сопоставлении СПЭУ серий I и II, связана с величиной нормированной энергии когезии, которая ниже для образцов СПЭУ серии II (табл. 2).

На рис. 2б представлены зависимости $T_{пл}$ полученных СПЭУ от ММ гибкого сегмента. При ее увеличении от 2000 до 10000 $T_{пл}$ для СПЭУ серии I повышается от 48.0 до 58.9°С, а для СПЭУ серии II от 47.3 до 56.0°С, что указывает на более высокую степень упорядоченности структуры СПЭУ серии I. СПЭУ серии III имели кристаллическую структуру только при ММ гибкого сегмента 3200 и 4700 с соответствующей $T_{пл}$ = 45.3 и 47.5°С. Степень кристалличности гибкого сегмента α_c синтезированных СПЭУ рассчитали по значениям энтальпии плавления из ДСК-термограмм, используя энтальпию плавления полностью кристаллического ПКЛ, равную 142 Дж/г [15]. На рис. 2в представлены кривые изменения степени кристалличности гибкого сегмента в зависимости от ММ гибкого сегмента СПЭУ, откуда следует, что СПЭУ серии II имеют более высокую α_c, чем СПЭУ серии I. Исходя из этого следует, что образцы с боковыми цепями при жестком сегменте имеют равную степень микрофазного разделения жестких и гибких сегментов, и боковые цепи при этом сегменте не препятствуют кристаллизации гибкого сегмента. СПЭУ серии III имели менее кристаллическую структуру по сравнению со СПЭУ серии II. Так, при ММ гибкого сегмента 3200 и 4700 α_c образцов СПЭУ с боковой цепью при гибком сегменте составляли 19.5 и 39.6%.

Известно, что на механические свойства полимеров, в том числе на прочность при растяжении, влияет плотность упаковки макромолекул, представляющая собой отношение ван-дер-ваальсового объема атомов или групп атомов к истинному объему, рассчитанная по методике, предложенной Аскадским [16]. Как видно на рис. 3, зависимости коэффициента *K* от ММ гибкого сегмента имеют V-образный характер. Точка перелома на этих кривых при ММ гибкого сегмента около 1500 близка к точке перегиба на зависимости T_c от ММ гибкого сегмента (рис. 2а). Уменьшение коэффициента *K* при росте ММ гибкого сегмента от 600 до 1500 для СПЭУ серии I и II от 320 до 2200 для СПЭУ серии III можно объяснить понижением содержания полярных уретановых групп в структуре СПЭУ. С увеличением ММ гибкого сегмента свыше 1500–2000, коэффициент *K* вновь повышается, что связано с ростом степени упорядо-

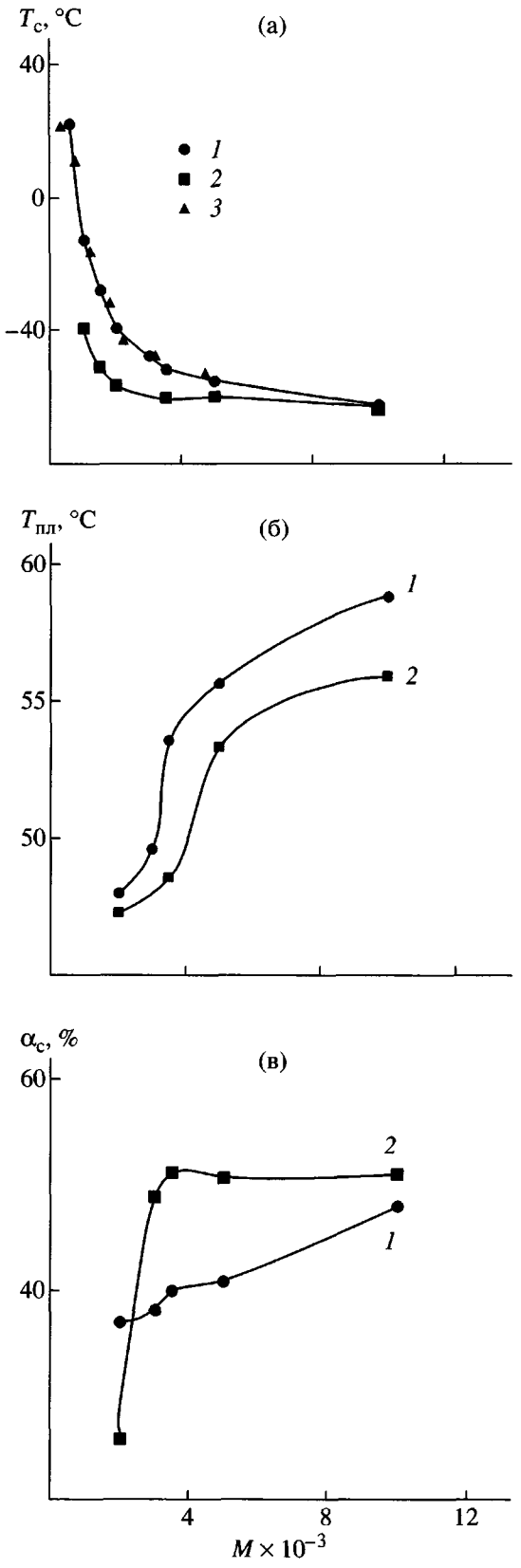


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (а), температуры плавления (б) и степени кристалличности (в) от ММ гибкого сегмента для СПЭУ серий I (*1*), II (*2*) и III (*3*).

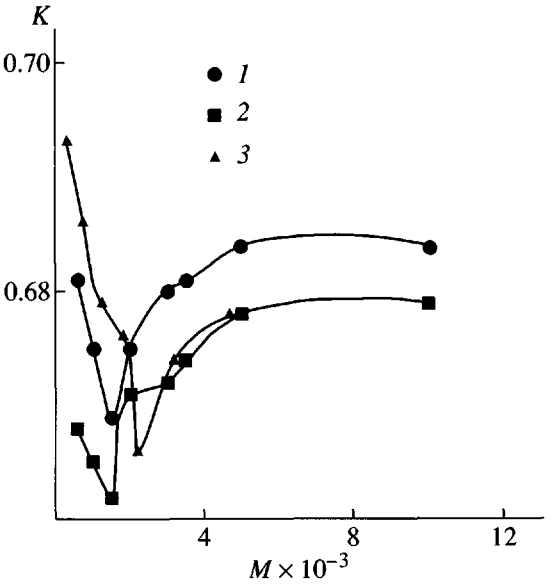


Рис. 3. Зависимость коэффициента упаковки *K* от ММ гибкого сегмента для СПЭУ серии I (*1*), II (*2*) и III (*3*).

ченности структуры, обусловленной микрофазным разделением жестких и гибких сегментов. Неожиданными являются более высокие значения коэффициента *K* СПЭУ серии III по сравнению со СПЭУ серии I при значениях ММ гибкого сегмента ниже 1500. Предполагается, что это обусловлено способностью гибких боковых цепей заполнять свободный объем в структуре полимера, находящегося в аморфном состоянии. СПЭУ серии II при малых значениях ММ гибкого сегмента имеют низкие значения коэффициента *K*, поскольку боковые цепи при жестком сегменте не обладают такой свободой перемещения, как при нахождении их при гибком сегменте. Таким образом, упаковка макромолекул СПЭУ, содержащих боковые цепи, имеет сложную взаимосвязь с расположением боковой цепи при жестком или гибком сегменте, а также микрофазным разделением этих сегментов.

На рис. 4а приведены кривые изменения предела прочности при растяжении σ_p от ММ гибкого сегмента СПЭУ. Форма кривых хорошо коррелирует с характером изменения коэффициента *K* от ММ гибкого сегмента (рис. 3), что наглядно демонстрирует существенную роль упаковки макромолекул на прочностные свойства СПЭУ. При увеличении ММ гибкого сегмента от 600 до 2000 предел прочности при растяжении понижается от 68.7 до 28.2 для СПЭУ серии I и от 11.2 до 4.2 МПа для СПЭУ серии II. При изменении ММ гибкого сегмента от 320 до 1500 предел прочности при растяжении СПЭУ серии III снизился от 17.9 до 4.8 МПа.

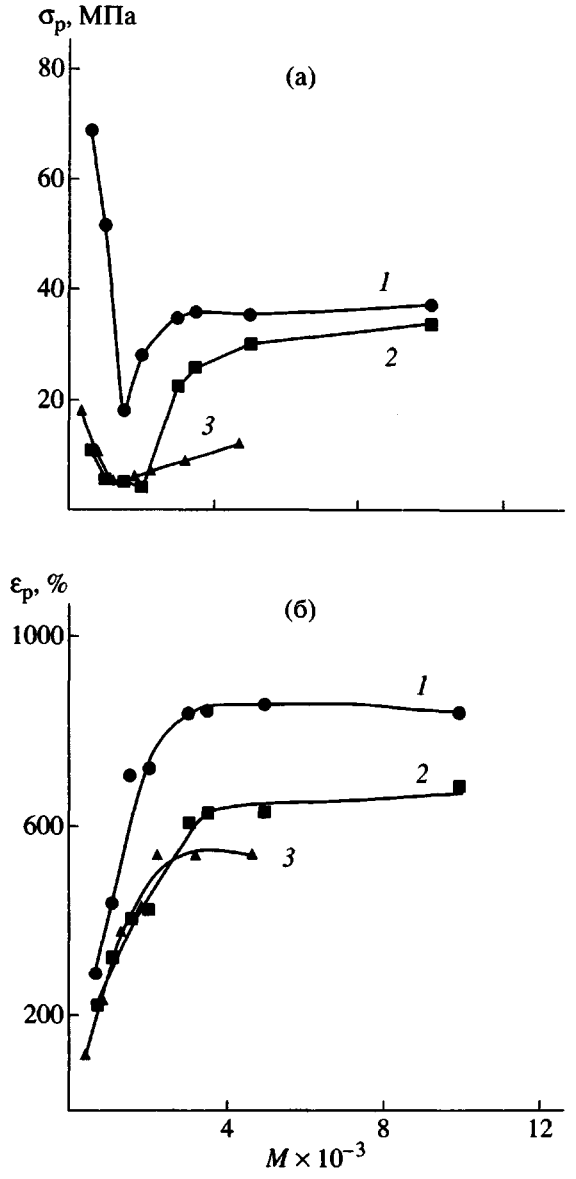


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от ММ гибкого сегмента СПЭУ серии I (*1*), II (*2*) и III (*3*).

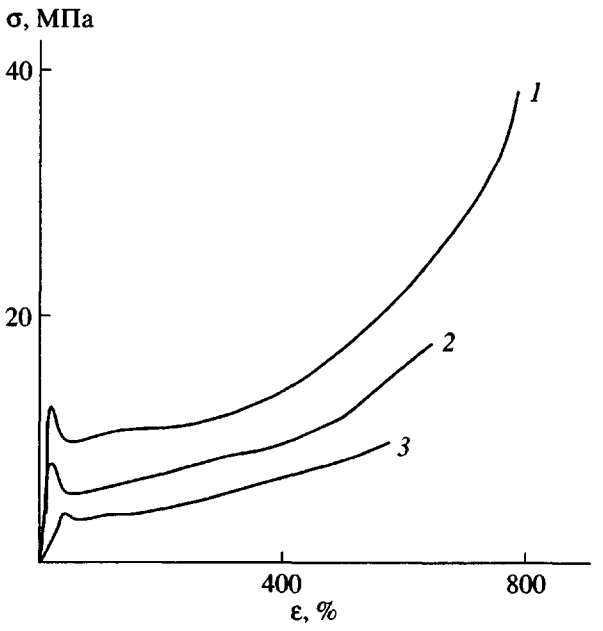


Рис. 5. Диаграммы деформирования пленок СПЭУ серии I (*1*), II (*2*) и III (*3*) при растяжении. ММ гибкого сегмента равна 3000 для СПЭУ серии I и II и 2600 для СПЭУ серии III.

Понижение предела прочности при растяжении СПЭУ с ростом ММ гибкого сегмента до 1500–2000 согласуется с представлением о его снижении при уменьшении энергии когезии [17], а также с данными, представленными в табл. 2. Предел прочности при растяжении повышается при увеличении ММ гибкого сегмента свыше 1500, что связано с ростом степени микрофазного разделения жестких и гибких сегментов, с образованием более упорядоченной структуры и более плотной упаковки макромолекул. Полученные данные согласуются с представлением о большем влиянии степени микрофазного разделения в СПЭУ на прочностные свойства, чем наличие в их структуре жестких сегментов, обладающих высокими значениями энергии когезии [18]. Большие значения предела прочности при растяжении образцов СПЭУ серии II, по сравнению со СПЭУ серии III с ММ гибкого сегмента свыше 2200, связаны с тем, что боковая цепь при гибком сегменте в большей степени нарушает упорядоченность структуры этого сегмента, нежели боковые цепи, расположенные при жестком сегменте.

С повышением ММ гибкого сегмента от 600 до 3000 относительное удлинение при разрыве (рис. 4б) увеличивается от 290 до 830% для СПЭУ серии I и от 220 до 630% для СПЭУ серии II. Для СПЭУ серии III при увеличении ММ гибкого сегмента от 320 до 3000 относительное удлинение при разрыве возрастает от 114 до 536%. При дальнейшем росте ММ гибкого сегмента относительное удлинение при разрыве меняется незначительно. Такой характер изменения этого показателя можно объяснить следующим: с одной стороны, деформируемость полимера при растяжении увеличивается пропорционально ММ гибкого сегмента [19], а с другой стороны, образующиеся микрофазы являются своеобразными узлами сшивки, уменьшающими деформируемость [1].

Кривые нагрузка–деформирование (рис. 5) показывают, что СПЭУ серии I и II при ММ гибкого сегмента 3000 имеют вид, характерный для эластомеров полукристаллической структуры. Резкое по-

вышение напряжения при небольшой степени деформирования пленок при растяжении обусловлено изменением формы аморфных микрообластей полукристаллического эластомера. Из рис. 5 (кривые *1–3*) видно, что имеется перегиб, характерный для полимеров, деформация которых при растяжении протекает с образованием шейки.

Таким образом, в настоящей работе показано, что боковые цепи в виде остатка олеиновой кислоты в зависимости от месторасположения в сегментах сложным образом влияют на тепловые и механические свойства склонных к кристаллизации СПЭУ. Расположение боковых цепей при жестком или гибком сегменте существенно не влияет на микрофазное разделение сегментов. Боковая цепь при гибком сегменте препятствует кристаллизации этого сегмента, но не влияет на T_c СПЭУ, а боковые цепи, расположенные при жестком сегменте, снижают T_c. Микрофазное разделение сегментов, степень кристалличности, а также расположение боковых цепей, являются определяющими факторами, которые влияют на предел прочности при растяжении СПЭУ, содержащих боковые цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Шутова Ф.А. М.: Химия, 1982.
2. *Kylmä J., Seppälä J.V.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 10. P. 2876.
3. *Vainio M.H., Kylmä J., Hiltunen K., Seppälä J. V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. P. 1335.
4. *Cluff E.F., Gladding E.K., Rogan J.B.* // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. P. 80.
5. *Стирна У.К., Якушин В.А., Алкснис А.Ф., Шиц И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 7. С. 1206.
6. *Alksnis A., Stirna U.* // Jahrestagung der GUS. "Umwelteinflüsse, erfassen, simulieren, bewerten". Karlsruhe, 1999. S. 12–1.
7. *Стирна У.К., Якушин В.А., Севастьянова И.В., Мисане М.М.* // Латв. хим. журн. 1999. № 4. С. 91.
8. *Якушин В.А., Стирна У.К.* // Механика композит. материалов. 1997. Т. 33. № 6. С. 840.
9. *Alksnis A., Stirna U.* // Jahrestagung der GUS. "Umwelteinflüsse, erfassen, simulieren, bewerten". Karlsruhe, 1998. S. 13.
10. *Chen T.M., Wany Y.F., Sakamoto S., Okada K., Nakaga T.* // Designed Monomers and Polymers. 1998. V. 1. P. 447.
11. *Storey R.T., Tayler A.E.* // J. Macromol. Sci. 1998. V. 35. № 5. P. 723.
12. *Fischer M., Lohse F., Schmidl R.* // Makromol. Chem. 1980. B. 181. № 6. S. 1251.
13. *Fedors R.F.* // Polym. Eng. Sci. 1974. V. 114. № 2. P. 147.
14. *Bogdanov B., Toncheva V., Schacht E., Finelli L., Sarti B., Scandola M.* // Polymer. 1999. V. 40 № 11. P. 3171.
15. *Wunderlich B.* Macromolecular physics. New York: Acad. Press, 1980. V. 3. P. 54.
16. *Аскадский А.А.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
17. Энциклопедия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
18. *Seymor R.W., Cooper S.L.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 1. P. 48.
19. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.

Effect of Location of Side Chains in Segmented Poly(ester urethanes) on Their Structure and Properties

U. K. Stirna*, V. V. Tupureina, V. A. Yakushin*, A. V. Dzene**, and I. V. Shits****

**Latvian State Institute of Wood Chemistry, Dzerbenes st. 27, Riga LV 1006, Latvia*

***Institute of Polymeric Materials, Riga Technical University, Azenes st. 14, Riga LV 1048, Latvia*

Abstract—Three series of segmented poly(ester urethanes) containing poly(caprolactodiols) as flexible segments were synthesized. Polymers of series I were devoid of side chains, polymers of series II contained side chains at rigid segments, while in the polymers of the third series, side chains were attached to flexible segments. The rigid segments in the polymers of series I and II were derived from 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate (80 : 20) and 1,4-butanediol, and the polymers of series III were prepared from 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate and glycerol monooleate. It was discovered that the location of side chains representing the residues of oleic acid and the molecular mass of the flexible segment affect the T_g, T_m, degree of crystallinity, packing coefficient, ultimate breaking strength, and elongation at break of the synthesized poly(ester urethanes). It was shown that the location of side chains does not influence the extent of the microphase separation of flexible and rigid segments of poly(ester urethanes) based on poly(caprolactodiols). Side chains located at flexible segments deteriorate the order of polymer structure to a higher extent than do side chains attached to a rigid segment.