

УДК 541.64.539.2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА СМЕШАННЫХ ГИБКИХ СЕГМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ С УРЕТАНМОЧЕВИННЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ

© 2002 г. В. В. Терешатов, Э. Н. Терешатова, М. А. Макарова, С. В. Терешатов

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

Поступила в редакцию 11.03.2001 г.
Принята в печать 11.04.2001 г.

Получены полиуретанмочевины со смешанными политетраметиленоксидными и полипропиленоксидными блоками, а также с политетраметиленоксид-полибутадиеновыми гибкими сегментами. Рассмотрено влияние состава гибких блоков на структуру и свойства материалов. Показано, что кристаллизация политетраметиленоксидных блоков может быть исключена в составах со смешанными гибкими сегментами. Обнаружено неаддитивное влияние разных гибких блоков на механические и термические свойства полиуретанмочевин. Введение пластификатора, не разрушающего домены уретанмочевинных жестких блоков, обеспечивает возможность снижения температуры стеклования материала при сохранении его высоких прочностных показателей.

Широкое применение сегментированных полиуретанов (**СПУ**) в промышленности, строительстве, медицине связано с возможностями регулирования свойств материалов на их основе [1–3]. Свойства СПУ существенно зависят от химического строения используемых олигомеров [2, 3]. Одним из интересных направлений регулирования структуры и свойств полиуретановых эластомеров, не требующим синтеза новых соединений, является использование для получения материала не одного, а нескольких олигомеров в виде смесей переменного состава [4–10]. Это могут быть смеси форполимеров с концевыми изоцианатными группами [4, 5, 7, 8] или смеси форполимера с олигодиолами (олигополиолами) [9].

В работе [6] преимущественно рассмотрены так называемые сополиуретаны на основе сложных олигоэфиров двух типов и сложных и простых олигоэфиров, разные блоки в которых соединены дизоцианатом или низкомолекулярными диолами. В меньшей степени изучены структура и свойства сегментированных полиуретанмочевин (**СПУМ**) со смешанными гибкими сегментами. Прежде всего это относится к прочностным и деформационным свойствам таких

эластомеров. Результаты проведенных исследований [4, 5, 7, 8] недостаточны для однозначной оценки влияния именно состава гибких сегментов на свойства СПУМ. Причиной этого является одновременное действие нескольких факторов на структуру и свойства исследованных материалов: наличия в эластомере не только разных гибких сегментов, но и разнородных жестких блоков [4]; присутствия в материале жестких блоков разной протяженности [5, 7]; применения летучих растворителей при формировании материала [4, 5]; образования плотной химической сетки при использовании сшивающих агентов [8, 9].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния состава гибких сегментов на свойства СПУМ на основе смесей форполимеров простых олигоэфиров и форполимера олигобутадиендиола с близкой ММ, отверждаемых ароматическим диамином. В таких материалах все гибкие сегменты соединены одинаковыми уретанмочевинными жесткими блоками, и концентрация этих блоков мало зависит от состава реакционной смеси.

Указанные олигомеры для получения материалов со смешанными гибкими сегментами выбраны с учетом данных по свойствам СПУМ на основе индивидуальных олигомеров.

E-mail: cheminst@mpt.ru (Терешатов Василий Васильевич).

Как известно, для СПУМ на основе форполимера олиготетраметиленоксиддиола при его $M > 1500$ характерна низкая температура стеклования полиэфирных блоков, однако высокая склонность к кристаллизации этих блоков ограничивает возможность использования материала при отрицательных температурах [11].

Положительным качеством СПУМ на основе олигопропиленоксиддиола является отсутствие кристаллизации полиэфирных блоков, однако вследствие повышенной температуры их стеклования применение этого материала при отрицательных температурах существенно ограничено.

Одним из основных преимуществ СПУМ с олигодиеновыми гибкими сегментами является возможность ее использования при температурах до $-50\ldots-60^{\circ}\text{C}$. Однако реакционная масса на основе олигодиенового форполимера и низкомолекулярного диамина имеет крайне низкую "жизнеспособность", что затрудняет получение качественных изделий в блоках, получаемых методом литья [12].

Исходя из этих данных и с учетом того, что наиболее высокие прочностные свойства среди этих материалов имеет СПУМ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами [13, 14], в качестве объектов исследования были взяты материалы со смешанными полиэфирными блоками и смешанными полибутидановыми и политетраметиленоксидными гибкими блоками. Предполагали, что такое сочетание гибких блоков (сегментов) позволит получить материалы без указанных выше недостатков, характерных для СПУМ на основе индивидуальных олигомеров, причем эта задача может быть решена при близкой концентрации одинаковых жестких блоков во всех исследуемых сегментированных эластомерах.

Исследовали механические, термические, термомеханические свойства СПУМ и реологические свойства реакционной массы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза СПУМ со смешанными гибкими сегментами использовали форполимеры, полученные взаимодействием соответствующего олигомерного диола с 2,4-толуилендиизоцианатом, взятым в двойном избытке: олигобутидановый форполимер СКУ-ДФ-2 с $M \sim 2400$, форполимер ФП-1 олигопропиленоксиддиола с $M \sim 2400$ и форполимер ФП-2 олиготетраметиленоксиддиола с $M \sim 2100$. ММ олигомерных диолов, использованных для получения указанных форполимеров, составила ~ 2000 , 2000 и 1750 соответственно (ММ фор-

полимеров и олигodiолов оценивали по содержанию функциональных групп).

Смеси форполимеров отверждали метилен-бис-*o*-хлоранилином (**МОСА**). При получении СПУМ со смешанными полибутидановыми и политетраметиленоксидными гибкими сегментами МОСА предварительно растворяли в небольшом количестве ди(2-этилгексил)себацата (ДЭГС) – 20% в составе реакционной массы. Этот пластификатор применяли для повышения "жизнеспособности" реакционной массы, содержащей СКУ-ДФ-2. Мольное отношение смеси форполимеров и МОСА в опытах составляло 1.05.

Для получения эластомеров со смешанными полипропиленоксидными и политетраметиленоксидными гибкими блоками использовали расплав МОСА. Мольное отношение форполимеров ФП-1, ФП-2 или их смеси и МОСА составляло 1.03.

Компоненты реакционной массы во всех опытах перемешивали в течение 7 мин при 50°C и остаточном давлении в смесителе 3–5 кПа. Предварительно в тех же условиях вакуумировали смесь форполимеров в течение 40 мин. Отверженные в течение 4 суток при температуре $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ образцы перед испытаниями выдерживали не менее 30 суток при комнатной температуре.

Эффективные параметры пространственной сетки СПУМ определяли по методике, описанной в работе [15], на образцах, равновесно набухших в толуоле и в трибутилфосфате при $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. На образцах, набухших в толуоле, рассчитывали суммарную эффективную плотность сетки N_{dx} , обусловленную химическими сшивками и доменами уретаномочевинных жестких блоков. Плотность химической сетки N_x определяли на образцах СПУМ, равновесно набухших в трибутилфосфате. Плотность физической сетки N_d , узлами которой являются домены жестких блоков, находили по разности $N_{dx} - N_x = N_d$. Механические характеристики – прочность при растяжении σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение) и критическую деформацию ϵ_k измеряли при скорости растяжения $v = 0.28 \text{ с}^{-1}$.

Молекулярную структуру СПУМ с одинаковыми и смешанными гибкими сегментами изучали методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре IFS 66/S фирмы "Bruker". Пленки эластомеров готовили без применения летучих растворителей путем отверждения реакционной смеси при $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ между стеклами, на которые помещали пленки фторопласта-4 толщиной 2×10^{-5} м. Предварительно было показано, что данный антиадгезив не влияет на исследуемую область спектра. В качестве ана-

литической использовали полосу Амид I, характеристическую для колебаний карбонильной группы, интервал волновых чисел $\nu = 1620\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$. Спектральные кривые нормировали по полосе $\nu = 1600 \text{ см}^{-1}$, характеристической для валентных колебаний C=C арильного кольца и выбранной в качестве внутреннего стандарта.

Температуру размягчения T_3 жесткой фазы СПУМ определяли на приборе УИП-70 при скорости сканирования 0.08 град/с в дилатометрическом режиме.

Полиуретаночевины исследовали также методом ДСК на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2 при охлаждении образцов со скоростью ~ 0.05 град/с и нагревании со скоростью 0.02 град/с.

Реологические свойства реакционной массы исследовали на приборе "Rheotest-2" с узлом коус-плита при скорости сдвига 180 с $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов исследования механических свойств СПУМ со смешанными полиэфирными гибкими сегментами видно, что зависимость критической деформации ε_k от мольной доли x_2 политетраметиленоксида в смеси с полипропиленоксидными гибкими блоками имеет монотонный характер (рис. 1). По-другому меняются прочностные свойства СПУМ. В области значений $x_2 = 0\text{--}0.3$ и $0.7\text{--}1$ прочность σ_k СПУМ изменяется мало, в интервале $0.7 > x_2 > 0.3$ – существенно. Соответственно меняется и разрушающее напряжение f_p при растяжении эластомера ($f_p = \sigma_k \lambda_k$), где $\lambda_k = 1 + \varepsilon_k/100$.

Аналогичные зависимости прочностных и деформационных свойств от состава гибких блоков получены и для СПУМ со смешанными полибутидиеновыми и политетраметиленоксидными гибкими блоками (рис. 2), с тем отличием, что интенсивное повышение разрушающего напряжения при растяжении материала происходит в более узком интервале значений x_2 (0.5–0.75). Так как концентрация жестких блоков $c_{\text{ж}}$ в эластомере в этом интервале практически одинакова (таблица), и кривая изменения критической деформации имеет монотонный характер, обнаруженная тенденция изменения прочностных свойств материала не может быть объяснена с позиций подхода, основанного на переколяционной модели [16].

Обращает на себя внимание тот факт, что рост прочностных характеристик СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами направлен в ту

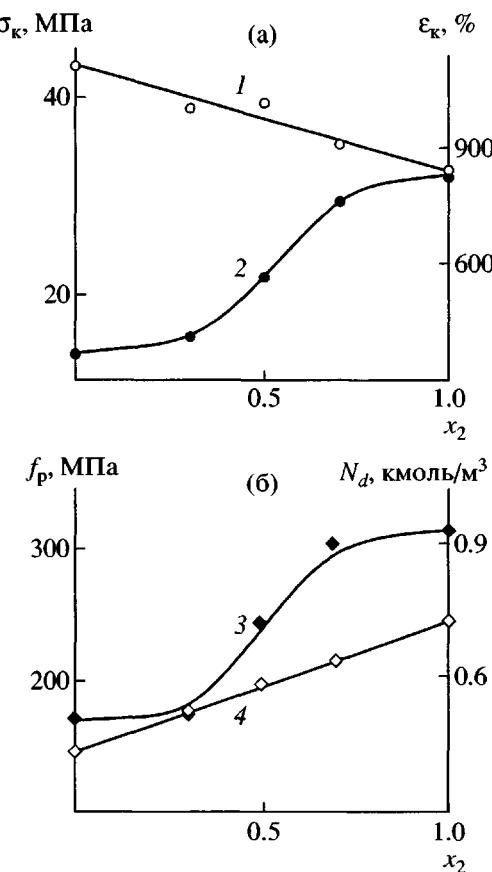


Рис. 1. Зависимость критической деформации ε_k (1), прочности σ_k (2), разрушающего напряжения f_p (3) при растяжении СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами, плотности физической сетки N_d (4) при 25°C от мольной доли x_2 политетраметиленоксида в составе гибких блоков.

же сторону, что и увеличение плотности N_d физической сетки с узлами – жесткими доменами (рис. 1), а повышение величины σ_k и f_p СПУМ с полидиеновыми и полиэфирными гибкими сегментами – в противоположную сторону (рис. 2).

Объяснение характера изменения прочностных свойств СПУМ с полибутидиеновыми и полиэфирными гибкими сегментами с изменением их соотношения можно найти, исходя из представлений о влиянии природы гибких блоков на свойства материала [2, 17]. С увеличением доли полярных сегментов в СПУМ со смешанными полярными и неполярными гибкими блоками на эффект упрочнения эластомера жесткими доменами [3] накладывается эффект влияния на прочность материала межцепного взаимодействия, которое, как известно, существенно в полиэфируретаночевинах [17]. В результате прочность СПУМ повышается, несмотря на некоторое снижение плотности N_d физической сетки, обусловлен-

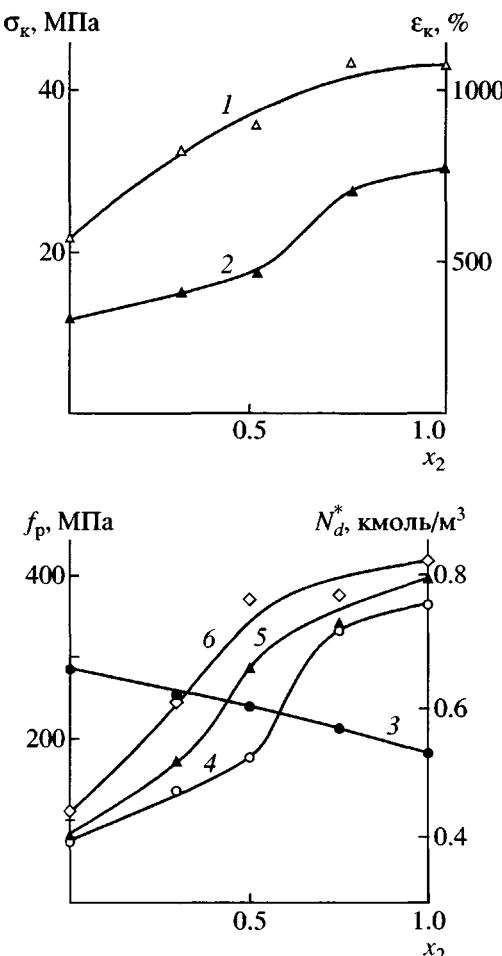


Рис. 2. Зависимость критической деформации ϵ_k (1), прочности σ_k (2), плотности физической сетки N_d^* (3) и разрушающего напряжения f_p (4–6) при растяжении СПУМ со смешанными полибутидиеновыми и полиэфирными гибкими сегментами от мольной доли x_2 политетраметиленоксида в составе гибких блоков при 25 (1–4), 0 (5) и -20°C (6).

ленной жесткими доменами. С понижением температуры эффект влияния полярных гибких блоков на прочность материала усиливается; это проявляется в том, что разрушающее напряжение f_p значительно возрастает уже при $x_2 = 0.3$ (рис. 2).

В случае СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами прочность эластомера закономерно повышается с увеличением параметра N_d (рис. 1).

Сочетание разных гибких блоков приводит к существенным изменениям термических свойств материала. Наиболее ярко это проявляется на термических свойствах СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами (таблица, рис. 3).

Наличие одной температуры T_1 расстекловывания полиэфирных цепей образцов СПУМ-2, СПУМ-3 и СПУМ-4 (при отсутствии в них кристаллической фазы) является признаком того, что полиэфирная матрица СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами является однофазной. Температура расстекловывания T_1 гибких блоков образца СПУМ-1 на основе одного форполимера (**ФП-1**) на 22 градуса выше величины T_1 полиэфирных блоков образца СПУМ-5 на основе другого форполимера (**ФП-2**). С уменьшением мольной доли x_2 политетраметиленоксидных гибких блоков в полиэфирной матрице, повышается не только величина T_1 , но и расширяется температурный интервал расстекловывания ΔT_1 полиэфирных блоков. Можно полагать, что причиной этого являются особенности структуры СПУМ с полипропиленоксидными гибкими сегментами, которые проявляются в эластомере со смешанными гибкими сегментами.

Температура расстекловывания T_1 полипропиленоксидных блоков СПУМ-1 (-49°C) больше отличается от значения T_1 соответствующего олигомерного диола (-70°C), чем величина T_1 гибких блоков СПУМ-5 (-71°C) отличается от значения T_1 олиготетраметиленоксиддиола (-85°C , [11]). Ширина температурного интервала ΔT_1 расстекловывания полиэфирных блоков СПУМ-1 (23°C) существенно больше ΔT_1 (14°C) расстекловывания политетраметиленоксидных блоков СПУМ-5. Согласно работам [3, 11], большей величине ΔT_1 и большей разности значений T_1 гибких блоков в СПУМ и T_1 соответствующего олигодиола отвечает большая степень фазового смешения жестких и гибких блоков в эластомере. Это связано с более интенсивным взаимодействием атомов кислорода полипропиленоксидных гибких сегментов с уретанмочевинными жесткими блоками СПУМ-1, чем гибких блоков СПУМ-5.

Из простого сравнения ИК-спектров СПУМ в области волновых чисел $\nu = 1620\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ и качественного анализа разности спектров СПУМ-5 и СПУМ-1 видно, что с изменением строения полиэфира изменяется интенсивность полос поглощения карбонила, характеризующих распределение Н-связей по типам ассоциатов в полиуретанах и полиуретанмочевинах (рис. 4). Полоса при $\nu = 1637\text{--}1639 \text{ cm}^{-1}$ соответствует наиболее упорядоченным структурам – самоассоциатам мочевинных групп в доменах уретанмочевинных жестких блоков [18]. Полосу при $\nu = 1693 \text{ cm}^{-1}$, согласно работам [18–20], можно отнести к поглощению карбонила наиболее прочных сомоассоциатов уретановых групп и поглощению свободного карбонила моче-

Физико-химические характеристики СПУМ на основе смеси форполимеров ФП-1 и ФП-2 (СПУ-1–СПУ-5) и смеси форполимеров СКУ-ДФ-2 и ФП-2 (СПУ-6–СПУ-10)

СПУМ	x_2	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$c_{\text{ж}}, \%$	$N, \text{кмоль}/\text{м}^3$		T_1	ΔT_1	T_2	T_3
				N_{dx}^*	N_x^*				
1	0	1099	23	0.45	0.01	-49	23	-	182
2	0.3	1097	24	0.55	0.02	-58	19	-	194
3	0.5	1095	24	0.61	0.02	-64	18	-	198
4	0.7	1093	25	0.67	0.03	-68	17	-	202
5	1.0	1090	26	0.75	0.03	-71	14	3	205
6	0	979	18	0.71*	0.05*	-85	12	-	198
7	0.3	989	19	0.65*	0.03*	-87	13	-	198
8	0.5	1000	20	0.62*	0.02*	-86	12	-	199
9	0.75	1029	20	0.59*	0.02*	-86	13	2	203
10	1.0	1051	21	0.55*	0.02*	-86	13	2	203

* Значения параметров сетки N_{dx}^* и N_x^* даны на единицу объема пластифицированного образца.

винных групп. Полосы при $v = 1716$ и 1732 см^{-1} относятся к малоупорядоченным структурам с менее прочными Н-связями. Следуя схеме ассоциации, приведенной в работе [21], полосу 1716 см^{-1} можно отнести к концевой группе ассоциата, связанной водородной связью с полиэфиром через группу NH. Полоса 1732 см^{-1} также характерна для уретановых групп, н-связанных с кислородом полиэфирных цепей (группа C=O при этом остается свободной).

Интенсивность полос 1637 – 1639 см^{-1} и 1693 см^{-1} выше, а интенсивность полос 1716 и 1732 см^{-1} ниже в спектре СПУМ-5, чем в спектре СПУМ-1. По интенсивности этих полос спектр СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами занимает промежуточное положение между спектрами СПУМ-1 и СПУМ-5 (рис. 4).

Проведенный качественный анализ ИК-спектров материалов с одинаковыми жесткими и разными гибкими блоками показывает, что при переходе от полиуретаночевин с полипропиленоксидными гибкими сегментами к составам, содержащим политетрафениленоксидные гибкие блоки, микроФазное разделение в СПУМ становится более ярко выраженным. Больше Н-связей локализуется в упорядоченных структурах и соответственно уменьшается количество водородных связей с

кислородом полиэфира. В результате снижается температура стеклования гибкой фазы сегментированного полимера. Меньшему фазовому смешению жестких и гибких блоков СПУМ отвечает большая плотность N_d физической сетки (рис. 1),

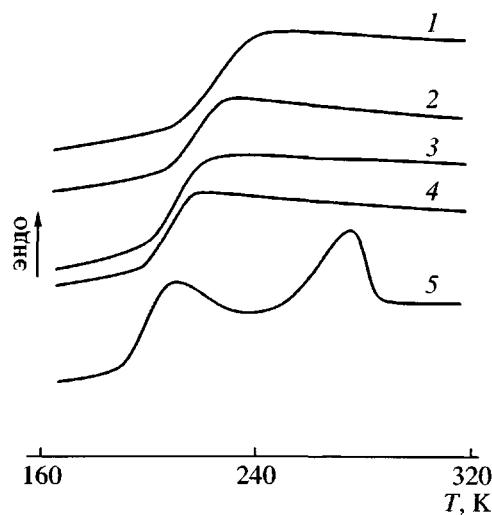


Рис. 3. ДСК-кривые СПУМ-1 (1), СПУМ-2 (2), СПУМ-3 (3), СПУМ-4 (4) и СПУМ-5 (5) с полиэфирными блоками при нагревании со скоростью 0.02 град/с.



Рис. 4. Фрагмент ИК-спектра образцов СПУМ-3 (1), СПУМ-5 (2), СПУМ-1 (3) на основе форполимеров ФП-1, ФП-2 и их смеси (полоса Амид I). 4 – разностный спектр СПУМ-5 и СПУМ-1.

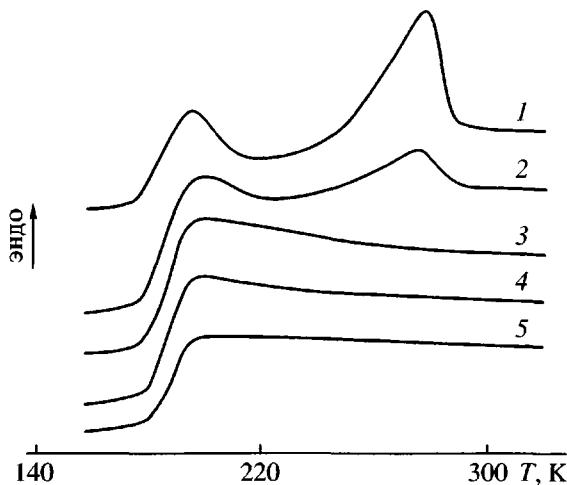


Рис. 5. ДСК-кривые СПУМ-10 (1), СПУМ-9 (2), СПУМ-8 (3), СПУМ-7 (4) и СПУМ-6 (5) с полибутадиеновыми и политетраметиленоксидными гибкими блоками при нагревании со скоростью 0.02 град/с.

узлами которой являются домены уретаночевинных жестких блоков, и значение температуры размягчения жесткой фазы T_3 (жесткие домены в полиуретановых блок-сополимерах, полученных с использованием 2,4-толуилендиизоцианата, имеют аморфную структуру [2]).

Как и следовало ожидать, значения T_1 и температурного интервала ΔT_1 расстекловывания полиэфирных блоков СПУМ нелинейно изменяются с ростом x_2 (таблица), поскольку они зависят как от взаимодействия разных гибких цепей меж-

ду собой, так и от их взаимодействия с жесткими блоками. При мольной доле политетраметиленоксида в составе полиэфирных блоков $x_2 = 0.7$ величина $T_1 = -68^\circ\text{C}$ СПУМ-4 приближается к значению $T_1 = -71^\circ\text{C}$ СПУМ-5 с одними политетраметиленоксидными блоками. То же относится и к температурному интервалу расстекловывания полиэфирных блоков.

В условиях нагревания с низкой скоростью ($v = 0.02$ град/с) образцов СПУМ с полиэфирными сегментами, предварительно охлажденных до -150°C , кристаллизация полиэфирных блоков и последующее плавление кристаллической фазы при $T_2 = 3^\circ\text{C}$ наблюдается только на образцах СПУМ-5 (рис. 3). Гибкие блоки СПУМ-4 не кристаллизуются и после длительной выдержки материала при отрицательных температурах (60 суток при $-35 \pm 2^\circ\text{C}$). При $x_2 \leq 0.7$ кристаллическая фаза в исследуемых СПУМ отсутствует.

Таким образом, добавление к полиэфирным блокам, склонным к кристаллизации, некристаллизующихся полиэфирных блоков, позволяет полностью исключить процессы кристаллизации в СПУМ при обеспечении низкой температуры стеклования полимера, что является важным с точки зрения возможности использования материала в области отрицательных температур. При этом прочность и критическая деформация СПУМ со смешанными полиэфирными сегментами могут быть так же высоки, как и механические характеристики СПУМ-5 с политетраметиленоксидными блоками, например, σ_k и ϵ_k СПУМ-4 (рис. 1).

В составах с неполярными и полярными гибкими сегментами (СПУМ-6 – СПУМ-10) кристаллизация полиэфирных блоков при отрицательных температурах отсутствует при мольной доле ФП-2 в смеси с форполимером СКУ-ДФ-2 $x_2 \leq 0.5$ (рис. 5). Температура расстекловывания гибких блоков исследуемых образцов низка и практически одинакова ($T_1 \sim -86^\circ\text{C}$) при любых соотношениях полибутадиеновых и полиэфирных блоков (таблица), что отчасти обусловлено небольшим различием значений T_1 СПУМ при отсутствии в них пластификатора. Величина T_1 сегментированной полибутадиенуретаночевины без пластификатора равна -78°C [14], температура расстекловывания полиэфирных сегментов СПУМ-5 $T_1 = -71^\circ\text{C}$. Температура стеклования пластификатора составляет -106°C .

При введении пластификатора различие в значениях T_1 исследуемых СПУМ практически исчезает, по-видимому, вследствие разрушения Н-связей уретановых групп с кислородом полиэфирных

цепей. Наиболее наглядно это можно проследить на примере ИК-спектра пластифицированного ДЭГС образца СПУМ-10 с полиэфирными гибкими сегментами (полоса Амид I). В спектре образца пластифицированной полиэфируретанмочевины отсутствует полоса 1732 см^{-1} , которая, как отмечалось, характерна для свободного карбонила уретановых групп, Н-связанных с кислородом полиэфира (рис. 6). Типичной для спектров СПУМ с ДЭГС является интенсивная полоса 1735 см^{-1} , свидетельствующая о большом количестве свободных карбонильных групп в эластомере (максимум полосы свободного карбонила ДЭГС наблюдается при $\nu = 1737 \text{ см}^{-1}$). Компонента при $\nu \sim 1720 \text{ см}^{-1}$, проявляющаяся в виде плеча на низкочастотной ветви полосы 1735 см^{-1} , может быть отнесена к поглощению C=O сложноэфирной группы, Н-связанной с уретановой группой [18, 22].

Существенных изменений в контуре полосы Амид I в области $1630\text{--}1705 \text{ см}^{-1}$ при введении пластификатора в СПУМ не обнаруживается. Такая картина наблюдалась для всех пластифицированных образцов СПУМ. Следовательно, небольшое количество ДЭГС практически не влияет на самоассоциацию мочевинных и уретановых групп. Изменения в структуре СПУМ в присутствии данного пластификатора происходят в гибкой фазе.

Следует отметить, что введение небольшого количества ДЭГС (20%) в СПУМ не приводит к снижению прочности материала. В результате пластификации гибких блоков увеличивается критическая деформация при растяжении эластомера. Это, например, отчетливо видно из сравнения прочностных и деформационных свойств СПУМ-5 и СПУМ-10 (рис. 1 и 2).

Выбранный пластификатор существенно не влияет на температуру T_3 размягчения жесткой фазы СПУМ и эффективную плотность сетки N_d , обусловленную жесткими доменами (без учета объема пластификатора). В этом можно убедиться из сравнения значений T_3 СПУМ-5 и СПУМ-10 (таблица), а также данных по плотности физической сетки. Величина параметра N_d физической сетки СПУМ-10 без учета пластификатора $N_d = N_d^* \phi_2$ (ϕ_2 – объемная доля полимера в пластифицированном образце, N_d^* – плотность сетки, рассчитанная на единицу объема пластифицированного образца) составляет $0.68 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Параметр N_d аналогичного непластифицированного материала (СПУМ-5) равен $0.72 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

С изменением состава смеси форполимеров при получении СПУМ появляется возможность регулирования не только свойств отверженного материа-

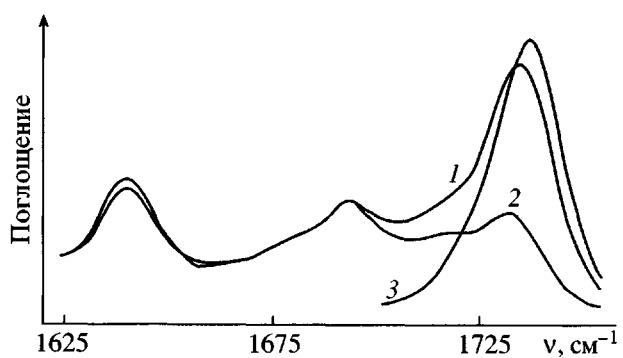


Рис. 6. Фрагмент ИК-спектра образцов СПУМ-10 (1), СПУМ-5 (2) и пластификатора ДЭГС (3).

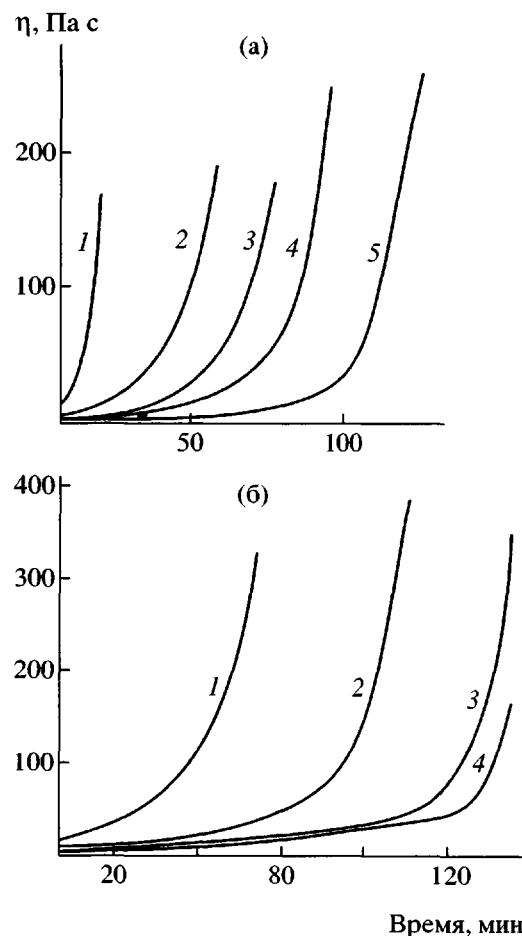


Рис. 7. Кривые нарастания динамической вязкости η при 50°C реакционной массы СПУМ на основе форполимеров СКУ-ДФ-2 и ФП-2 (а), а также ФП-1 и ФП-2 (б). а: 1 – СПУМ-6, 2 – СПУМ-7, 3 – СПУМ-8, 4 – СПУМ-9, 5 – СПУМ-10; б: 1 – СПУМ-5, 2 – СПУМ-4, 3 – СПУМ-2, 4 – СПУМ-1.

ла, но и реологических характеристик реакционной смеси (рис. 7). Особенно ярко это проявляется на примере материала на основе смесей олигоэфирного ФП-2 и олигодиенового СКУ-ДФ-2 форполиме-

ров. Например, при эквимольном соотношении этих форполимеров в смеси динамическая вязкость реакционной массы 50 Па с при 50°C достигается за 1 ч, та же вязкость реакционной массы с одним форполимером СКУ-ДФ-2 наблюдается уже через 9 мин. С увеличением доли ФП-2 в смеси форполимеров многократно возрастает время достижения гель-точки (время потери текучести реакционной массы), что является важным для обеспечения возможности получения качественных изделий из СПУМ методом свободного литья. Использование вместо индивидуального форполимера ФП-2 его смесей с ФП-1 также позволяет улучшить технологические свойства материала (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований СПУМ со смешанными гибкими сегментами с близкой ММ и одинаковыми жесткими блоками указывают на широкие возможности регулирования свойств таких материалов только за счет изменения соотношения гибких блоков разного химического строения и полярности. При этом могут быть достигнуты качественно новые изменения в свойствах материала, например, низкая температура стеклования при отсутствии кристаллизации политетраприметиленоксидных блоков в СПУМ на основе смесей олигоэфирдиизоцианатов. Кристаллизацию указанных блоков удается исключить и в результате их смешения с неполярными полибутадиеновыми гибкими сегментами.

Неаддитивное влияние разных гибких блоков на термические и механические свойства СПУМ является результатом сложных структурных изменений в материале с изменением состава гибких блоков. Эти изменения могут проявляться в физическом взаимодействии в гибкой фазе, распределении Н-связей по типам ассоциатов в эластомере, в плотности физической сетки, обусловленной микрофазным разделением в материале.

На примере полиуретанмочевины, пластифицированной ДЭГС, показано, что введение в СПУМ пластификатора, не разрушающего жесткие домены, обеспечивает возможность снижения температуры стеклования материала при сохранении его высоких прочностных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Redman R.P. // *Developments in Polyurethane-1*. London: Appl. Sci. Publ. 1978. P. 240.
2. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. С. 228.
3. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989. С. 230.
4. Tae Oan Ahn, Soon-Uk Jung, Han Mo Jeong, Sang Won Lee. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 15. P. 43.
5. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Хасанов М.Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1538.
6. Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
7. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1776.
8. Zhao C-t., Norberta de Pinho M. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6203.
9. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1881.
- Red10. Терешатова Э.Н., Баранец И.В., Терешатов В.В. // Пласт. массы. 1998. № 7. С. 17.
11. Hartmann B., Duffy J.V., Lee G.F., Balizer E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 35. № 7. P. 1829.
12. Шкляев Ю.В., Терешатова Э.Н., Бегишев В.П. / Сб. науч. тр. Уральского отделения АН СССР. Прогнозирование и регулирование свойств полимерных материалов. Свердловск, 1989. С. 25.
13. Saunders J.H., Frisch K.C. *Polyurethanes*. New York; London: Interscience, 1962. Pt. 1.
14. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Бегишев В.П., Карманов В.И., Баранец И.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 1988.
15. Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П., Макарова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 22.
16. Треззова 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.
17. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. С. 224.
18. Жарков В.В., Копусов Л.И., Козлова Т.В. // Пласт. массы. 1981. № 12. С. 41.
19. Yamamoto T., Shibayama M., Nomura S. // *Polymer*. 1989. V. 21. № 11. P. 895.
20. Xiu Yuying, Zhang Zhiping, Wang Dening, Ying Sheng-kang, Li Juxian // *Polymer*. 1992. V. 33. № 6. P. 1335.
21. Жарков В.В., Стриковский А.Г., Вертелецкая Т.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 142.
22. Kontou E., Spathis G., Niaounakis M., Kefalas V. // *Colloid Polym. Sci.* 1990. V. 268. № 7. P. 636.

**Influence of Chemical Structure and Composition of Mixed Soft Segments
on the Properties of Elastomers with Urethane–Urea Hard Blocks****V. V. Tereshatov, E. N. Tereshatova, M. A. Makarova, and S. V. Tereshatov***Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13a, Perm', 614600 Russia*

Abstract—Poly(urethane ureas) with mixed poly(tetramethylene oxide) and poly(propylene oxide) blocks and poly(tetramethylene oxide)–polybutadiene soft segments were obtained. The influence of the composition of soft blocks on the structure and properties of produced materials is analyzed. It was shown that the crystallization of poly(tetramethylene oxide) blocks may be excluded in blends with mixed soft segments. A nonadditive effect of various soft blocks on the mechanical and thermal properties of poly(urethane ureas) was revealed. The addition of a plasticizer that does not destroy the domains of hard urethane–urea blocks makes it possible to achieve a lower glass transition temperature of the material retaining its high strength parameters.