

УДК 541.64.539.3

АНОМАЛИИ ТЕРМИЧЕСКОГО И МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН¹

© 2004 г. В. В. Терешатов, М. А. Макарова, Э. Н. Терешатова

Институт технической химии Уральского отделения

Российской академии наук
614990 Пермь, ул. Ленина, 13а

Поступила в редакцию 08.01.2004 г.
Принята в печать 03.06.2004 г.

Изучены термические и механические свойства пластифицированных полиуретанов блочного строения с уретанмочевинными жесткими блоками и олигоэфирными гибкими сегментами. Установлены основные причины аномального изменения температуры стеклования гибкой фазы, механического модуля и прочности при пластификации. Показано, что наиболее ярко указанные аномалии проявляются при сравнении свойств материалов, содержащих пластификаторы, противоположно влияющие на растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера. Предложен подход к выбору пластификаторов для сегментированных полиуретанов, основанный на данных по равновесному набуханию этих полимеров в пластификаторах.

Одним из перспективных способов управления свойствами полиуретановых материалов является физическая модификация этих материалов низкомолекулярными жидкостями. Низкомолекулярные пластификаторы вводят в полиуретановые композиции для регулирования их реологических, термических, физико-механических и других свойств [1–5]. Часть пластификаторов одновременно играет роль растворителей порошкообразных диаминов, используемых при получении полиуретанмочевин.

Следует, однако, отметить, что проблема пластификации микрогетерогенных сегментированных полиуретанов (СПУ), жесткая и гибкая фазы которых имеют разное химическое строение, пока недостаточно разработана. Это ограничивает возможности целенаправленного регулирования свойств таких материалов.

Из приведенных в работе [6] данных по модулю упругости пленок СПУ, пластифицированных различными жидкостями, видно, что меньшее значение модуля могут иметь образцы с большей температурой стеклования гибких блоков. Указан-

ное различие в упругом поведении материала объясняется тем, что одна из используемых жидкостей (олигоэтиленоксиддиол) преимущественно пластифицирует гибкую фазу, а другая (ДМСО) сольватирует жесткие блоки. Однако из приведенных авторами данных следует, что эффект пластификации жесткой фазы полиуретана проявляется только в одном из четырех образцов с ДМСО, а аномалии в упругом поведении – на всех образцах. Следовательно, должны быть и другие причины наблюдаемого явления.

Исследования особенностей поведения СПУ, обусловленных разным влиянием пластификаторов на гибкую и жесткую фазы полимера, дальнейшего развития не получили. Это видно, например, из монографий [7, 8], в которых цитируется только указанная выше статья [6]. В последующих публикациях, например в работе [4], установлено отрицательное влияние отдельных пластификаторов на ассоциацию жестких блоков в СПУ, однако имеющихся данных недостаточно для выявления и объяснения особенностей изменения свойств таких материалов при их пластификации различными жидкостями. Исследования в этом направлении представляют интерес не только для понимания явления пластификации полиуретанов блочного строения, но и для управления их свойствами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-96408).

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

В настоящей работе изучены особенности изменения термических и механических свойств СПУ с олигоэфирными гибкими сегментами и уретанмочевинными жесткими блоками при их пластификации жидкостями различного химического строения. Ее цель – выяснение причин аномального поведения пластифицированных СПУ и поиск рационального подхода к выбору пластификаторов для таких материалов.

Для решения поставленной задачи пластификаторы СПУ выбирали, исходя из данных по равновесной степени набухания СПУ Q в различных жидкостях [9]. При этом полагали, что с увеличением степени набухания должно возрастать отрицательное влияние жидкостей на микрофазовое разделение в полиуретане и, наоборот, с уменьшением Q это влияние должно ослабевать.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров с политетраметиленоксидными гибкими сегментами (**СПУМ-1**) и с полипропиленоксидными гибкими блоками (**СПУМ-2**). Для синтеза СПУМ-1 и СПУМ-2 использовали форполимер СКУ-ПФЛ-100 и форполимер олигопропиленоксиддиола (Лапрол-1052), полученные взаимодействием соответствующего олигомерного диола с 2,4-толуилендиизоцианатом при мольном отношении диизоцианата и диола 2 : 1. ММ олигомерных диолов и форполимеров составляли ~1000 и ~1350 соответственно; их оценивали по содержанию функциональных групп.

Форполимеры отверждали метилен-бис-охлоранилином (**Диамет X**). Для получения исходных образцов СПУМ применяли расплав Диамета X. При изготовлении пластифицированных образцов Диамет X предварительно растворяли в пластификаторах. Мольное отношение форполимеров и Диамета X составляло 1.03. Образцы СПУМ получали по методике [4]. Кроме того, для вспомогательных целей готовили образцы пластифицированного гомополиэфируретана (**ГПУ**) на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, отличающегося от СПУМ-1 тем, что при синтезе этого полиуретана вместо Диамета X был взят олиготетраметиленоксиддиол с $M \approx 1000$. В результате такой замены получается полиуретан, в котором практически отсутствует микродисперсная жесткая фаза [10]. В опытах использовали следующие

пластификаторы: трибутилfosфат (**ТБФ**), трикрезилfosфат (**ТКФ**), дибутилкарбитолформаль (**ДБКФ**), диоктиладипинат (**ДОА**), ди(2-этилгексил)фталат (**ДЭГФ**) и ди(2-этилгексил)себацинат (**ДЭГС**).

Плотность пластификаторов ρ определяли на автоматическом цифровом денситометре ВИП-2, а плотность СПУМ – пикнометрическим методом.

Объемную долю пластификаторов в исследуемых материалах Φ_1 рассчитывали, исходя из экспериментальных данных по плотности ρ и концентрации c_0 . Аналогичным образом поступали при исследовании образцов ГПУ.

Молекулярную структуру исходных и пластифицированных СПУМ изучали методом ИК-спектроскопии на Фурье спектрометре IFS 66/S фирмы “Bruker”. Образцы в виде пленок готовили без применения летучих растворителей так же, как и в работе [5]. Структурный анализ проводили по полосе Амид I, характеристической для валентных колебаний карбонила в СПУ, в интервале волновых чисел $\nu = 1620\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ [11]. Положение максимума полос поглощения карбонила уретановых и мочевинных групп (компонентов суммарной полосы Амид I) предварительно определяли по результатам дифференцирования спектральной кривой и уточняли путем разделения контура полосы Амид I на соответствующие компоненты. При выделении и отнесении полос поглощения карбонила принимали во внимание результаты спектрального анализа, проведенного в работах [4, 12–14]. Расчеты выполняли по стандартной программе, прилагаемой к ИК-Фурье спектрометру IFS 66/S, с использованием функции Гаусса и подхода, изложенного в работах [11, 14]. Среднее отклонение экспериментального и расчетного контуров полосы Амид I по оптической плотности $\Delta D < 0.009$. Отклонение от среднего значения волнового числа ν в максимуме индивидуальных полос не превышало 3 cm^{-1} . ИК-спектры нормировали по полосе $\nu = 1575\text{ cm}^{-1}$, появляющейся в спектре после реакции Диамета X с олигодиизоцианатом. Это позволило компенсировать “разбавление” СПУМ пластификаторами и сравнивать ИК-спектры при одинаковом количестве уретанмочевинных жестких блоков в образцах с разным количеством пластификатора.

Пластифицированные СПУМ и ГПУ исследовали методом ДСК на дифференциальном скани-

Таблица 1. Характеристики пластификаторов и равновесная степень набухания в них исходных образцов СПУМ-1 (Q_1) и СПУМ-2 (Q_2) при 25°C

Пластификатор	ρ , кг/м ³	V_1 , м ³ /кмоль	T_g , °C	Q_1	Q_2
Трикрезилфосфат	1170	0.315	-62	0.49	-
Трибутилфосфат	973	0.273	-131	4.90	6.15
Ди(2-этилгексил)фталат	974	0.401	-90	0.10	0.09
Диоктиладипинат	923	0.401	-106	0.15	-
Дибутилкарбитолформаль	976	0.344	-108	0.28	1.44
Ди(2-этилгексил)себацинат	912	0.367	-106	-	0.06

рующим микрокалориметре ДСМ-2 при охлаждении образцов со скоростью ~0.05 град/с и нагревании со скоростью 0.015 град/с. Температура размягчения жесткой фазы СПУМ T_h установлена методом термомеханического анализа (на приборе УИП-70) при скорости сканирования 0.08 град/с в дилатометрическом режиме.

Механические характеристики СПУМ – прочность при растяжении (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), разрушающее напряжение f_p , рассчитанное на действительное сечение образца, и относительную критическую деформацию определяли при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости растяжения образцов $v = 0.28 \text{ c}^{-1}$. Механический модуль при растяжении E для СПУМ при различных температурах оценивали на начальном линейном участке зависимости напряжения от деформации образцов. Значения модуля E^* рассчитывали на “сухое” сечение образца, без учета в нем пластификатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 1 видно, что низкая равновесная степень набухания Q наблюдается для исходных (непластифицированных) образцов СПУМ при использовании сложных эфиров ДЭГС, ДЭГФ и ДОА. Заметно больше равновесное набухание СПУМ в ТКФ. Наибольшая величина Q достигается при набухании исследуемых материалов в ТБФ. При одинаковом содержании уретанмочевинных жестких блоков и ММ гибких сегментов значение степени набухания СПУМ-1 и СПУМ-2 в ДБКФ многократно различаются. Это позволяет на одном и том же пластификаторе проследить влияние на свойства СПУМ термодинамической совместимости пластификатора с материалом.

Опыты по набуханию СПУМ в тех же пластификаторах, которые применялись для пластификации материалов при их изготовлении, показывают, что равновесное значение Q и равновесная концентрация пластификатора в СПУМ $C_p = 100[Q/(1+Q)]$ повышается с увеличением в них исходного содержания жидкости. Так как в исследуемых образцах $c_0 < C_p$ (табл. 2), пластификаторы в них распределены на молекулярном уровне. Это обстоятельство, как известно, имеет принципиальное значение при выявлении закономерностей пластификации полимеров [15].

На рис. 1 представлена температура стеклования (T_g^s) для гибкой фазы СПУМ-1 и ГПУ в зависимости от объемной доли пластификаторов Φ_1 . Температура стеклования ГПУ, пластифицированного ТБФ ($T_g = -131^\circ\text{C}$), существенно ниже, чем T_g^s для образцов с ДЭГФ ($T_g = -90^\circ\text{C}$) (рис. 1а), что закономерно с позиций традиционных представлений о пластификации полимеров. Согласно этим представлениям, чем меньше T_g и мольный объем V_1 пластификатора и выше его способность разрушать физическую сетку полимера, тем большего снижения температуры стеклования материала можно ожидать.

Противоположные результаты получены для полиуретанов блочного строения. При одинаковых значениях Φ_1 величина T_g^s для образцов СПУМ-1, пластифицированных ДЭГФ, оказалась существенно ниже, чем для образцов с ТБФ. Аналогичные особенности термического поведения СПУМ обнаруживаются при сравнении значений T_g^s для СПУМ, пластифицированных ТБФ, диэфирами двухосновных дикарбоновых кислот и ДБКФ (рис. 1б, табл. 3).

Таблица 2. Характеристики пластифицированных образцов СПУМ-1

$c_0, \%$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$C_p, \%$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$C_p, \%$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$C_p, \%$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$C_p, \%$	$T_h, ^\circ\text{C}$
	ДЭГФ			ДОА			ДБКФ			ТБФ		
0	1128	9	207	1128	13	207	1128	22	207	1128	83	207
7	1116	14	—	—	—	—	1116	24	210	1116	84	209
8	1113	14	—	1109	15	—	—	—	208	1115	83	—
12	—	—	—	1098	17	212	—	—	—	1104	84	203
14	1103	18	211	—	—	—	1105	28	211	—	—	—
16	—	—	—	1090	20	208	—	—	—	—	—	—
22	1090	25	209	—	—	—	—	—	—	1092	85	196
25	—	—	—	1069	27	206	—	—	—	—	—	—
30	1077	32	206	—	—	—	1076	35	205	1073	87	182
45	1054	46	210	—	—	—	1052	48	201	1053	90	150
51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1045	90	—

Таблица 3. Характеристики пластифицированных образцов СПУМ-2

$c_0, \%$	Φ_1	$T_g^s, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	Φ_1	$T_g^s, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	Φ_1	$T_g^s, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$
	ДЭГС			ДБКФ			ТБФ		
0	0	-16	178	0.00	-16	178	0.00	-16	178
7	0.09	-39	182	0.08	-28	175	0.08	-19	164
12	0.14	-51	182	0.14	-36	169	0.14	-22	148
18	—	—	—	0.21	-46	152	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	0.25	-37	140

Специфическое термическое поведение СПУМ-1 наблюдается также при большом содержании в ней ТКФ. В этом случае величина T_g^s для пластифицированных образцов на 2°С выше, чем для исходных. Следовательно, существуют дополнительные факторы, сильно влияющие на температуру стеклования гибкой фазы СПУМ.

В литературе отсутствуют какие-либо сведения об аномалиях в изменении термических свойств полиуретанов при их пластификации. Наблюданное наличие таких аномалий, на наш взгляд, приводит к существенному усилению различий в механическом поведении одного и того же полимера, пластифицированного разными жидкостями. Примером этого является зависимость модуля растяжения пластифицированных образцов СПУМ-1 от $T - T_g^s$, где T – температура испытаний (рис. 2). Образцы с меньшей температурой стеклования гибкой фазы, пластифициро-

ванные ДЭГФ и ДБКФ, имеют больший модуль растяжения, чем образцы с ТКФ и ТБФ.

Аномалии механического поведения СПУМ-1 проявляются в обратном расположении кривых изменения модуля E^* и разрушающего напряжения f_p по отношению к кривым изменения T_g^s с ростом содержания пластификаторов в материале (рис. 1, 3 и 4).

Наиболее ярко особенности термического поведения СПУМ проявляются на образцах на основе олигопропиленоксиддиола, пластифицированных ДЭГС (или ДЭГФ) и ТБФ. Промежуточное положение между указанными пластификаторами по влиянию на свойства СПУМ-2 занимает ДБКФ, набухание в котором намного больше, чем в алифатических сложных эфирах, но существенно меньше, чем в ТБФ (табл. 1, 3). Аналогичные закономерности были обнаружены при исследовании механического поведения образцов

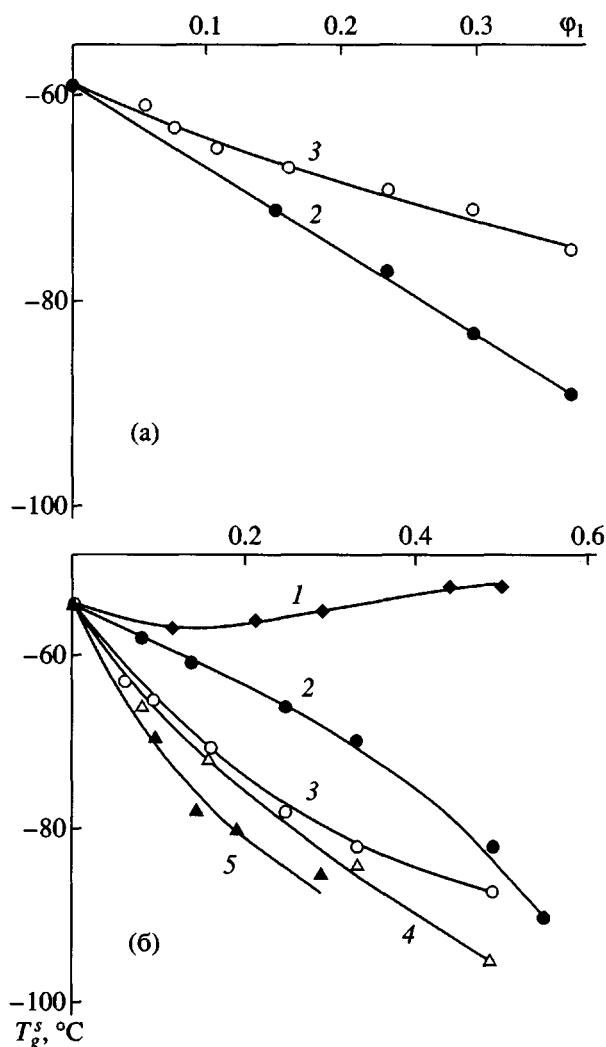


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования гомополиуретана (а) и СПУМ-1 (б) от объемной доли ТКФ (1), ТБФ (2), ДЭГФ (3), ДБКФ (4) и ДОА (5).

СПУМ-2, пластифицированных ДЭГС, ДОФ, ДБКФ и ТБФ.

Аномалии в изменении свойств СПУМ при их пластификации можно объяснить, исходя из данных, полученных методами ИК-спектроскопии и термомеханического анализа.

Из сравнения ИК-спектров исходных и пластифицированных образцов СПУМ-1 видно, что интенсивность полос при $\nu = 1638$ и 1694 см^{-1} мало изменяется в широком интервале концентраций ДБКФ и ДЭГФ в материале (рис. 5, кривые 2 и 4). Аналогичные данные были получены на образцах, содержащих ДОА. Следовательно, эти жидкости не оказывают существенного влияния на

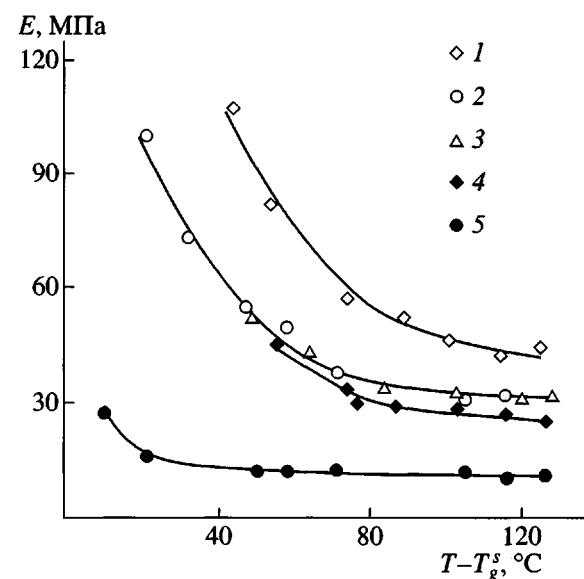


Рис. 2. Зависимость модуля растяжения от разности температуры опыта и температуры стеклования гибкой фазы полимера для исходных образцов СПУМ-1 (1) и образцов с 30% ДЭГФ (2), ДБКФ (3), ТКФ (4) и ТБФ (5).

количество наиболее прочных структурных образований – самоассоциатов мочевинных и уретановых групп, локализованных в доменах уретан-мочевинных жестких блоков. Температура размягчения жесткой фазы T_h также слабо изменяется в широком интервале содержания данных пластификаторов (табл. 2). Отсюда можно сделать вывод, что указанные жидкости не пластифицируют жесткие домены и распределяются в гибкой фазе полимера.

Другая картина наблюдается при пластификации материала ТБФ (рис. 5, кривая 3). В присутствии этой жидкости уменьшается количество самоассоциатов мочевинных групп (полоса при $\nu = 1638 \text{ см}^{-1}$). Температура размягчения жесткой фазы T_h слабо изменяется при содержании ТБФ в СПУМ-1 до 22%. В данном случае практически весь пластификатор распределен в гибкой фазе полимера и указанное изменение в структуре полимера может быть только следствием повышения растворимости жестких блоков в этой фазе. При большем содержании ТБФ величина T_h существенно снижается, что свидетельствует о пластификации жесткой фазы. В гибкой фазе значительно уменьшается количество ассоциатов мочевинных групп, связанных малоупорядоченными Н-связями. Это видно из снижения интенсивности

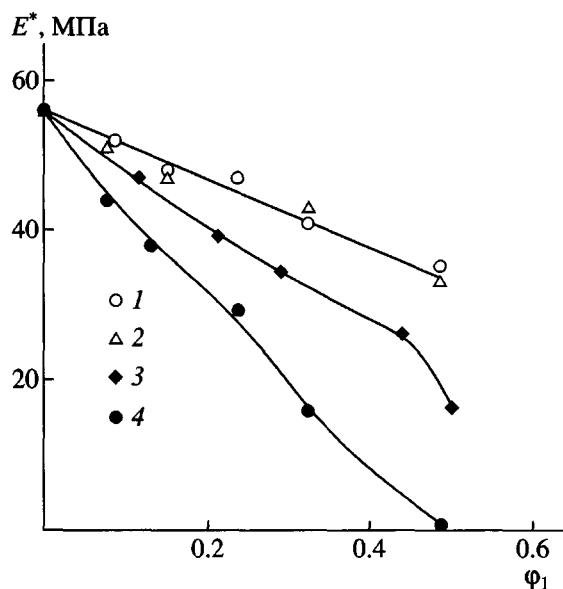


Рис. 3. Зависимость модуля растяжения E^* СПУМ-1 от объемной доли ДЭГФ (1), ДБКФ (2), ТКФ (3) и ТБФ (4).

полосы при $\nu = 1673 \text{ см}^{-1}$, выявленной при разделении контура полосы Амид I (рис. 6). Отрицательное влияние ТКФ на ассоциацию мочевинных групп, как показали опыты, проявлялось лишь при большом его содержании в СПУМ-1 (больше 40%).

Необходимо подчеркнуть, что полипропиленоксидные гибкие блоки намного лучше смешиваются с уретанмочевинными жесткими блоками, чем политетраметиленоксидные. Количество самоассоциатов мочевинных групп в непластифицированной СПУМ-2 в ~3 раза меньше, чем в исходной СПУМ-1 – полоса поглощения карбонила при $\nu = 1638 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6).

Из рис. 7 (кривые 1, 3–5) видно, что в присутствии жидкостей, в которых СПУМ-2 слабо набухает, в ИК-спектре пластифицированных образцов существенно повышается интенсивность полосы при $\nu = 1638 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, если в исходном, непластифицированном полимере степень микрофазового разделения невелика, то ее можно повысить путем введения пластификаторов, которые играют роль “осадителя” по отношению к уретанмочевинным жестким блокам.

Проявление эффекта пластификации жесткой фазы материала с полипропиленоксидными гибкими блоками уже при небольшом количестве в нем ТБФ, по-видимому, связано с меньшей упорядо-

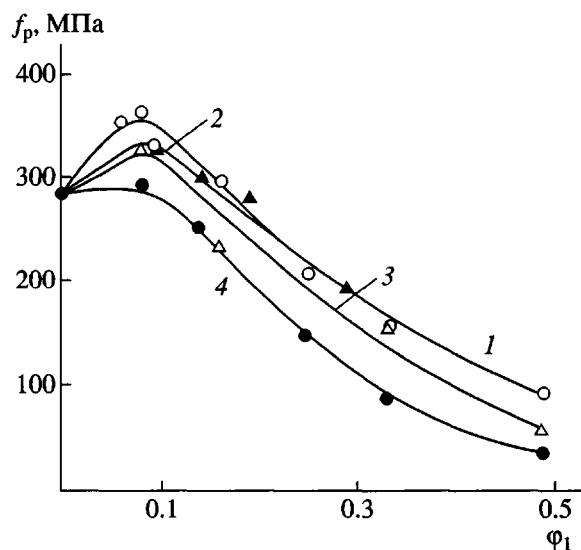


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения f_p для образцов СПУМ-1 от объемной доли ДЭГФ (1), ДОА (2), ДБКФ (3) и ТБФ (4).

доченностью (большой дефектностью) структуры жесткой фазы в СПУМ-2, чем в СПУМ-1. Последнее проявляется в меньшей величине T_h (на $\sim 30^\circ\text{C}$) для исходных образцов СПУМ-2 (табл. 2, 3).

Из проведенного анализа ИК-спектров пластифицированных СПУМ и данных по их термическим свойствам следует, что основной причиной возникновения аномалии в изменении температуры стеклования гибкой фазы полимера T_g^s явля-

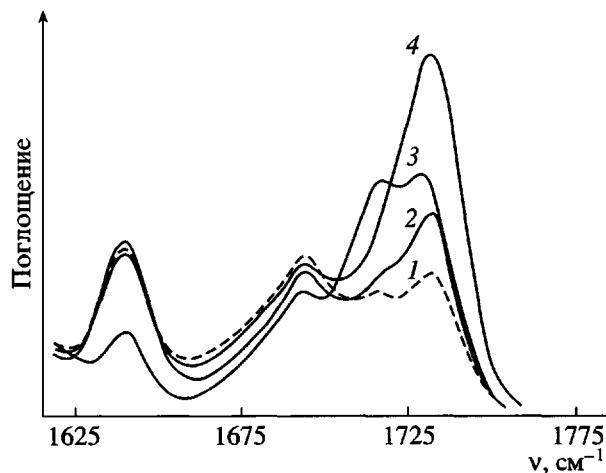


Рис. 5. ИК-спектры исходного образца СПУМ-1 (1) и образцов, содержащих 30% ДБКФ (2), ТБФ (3) и ДЭГФ (4).

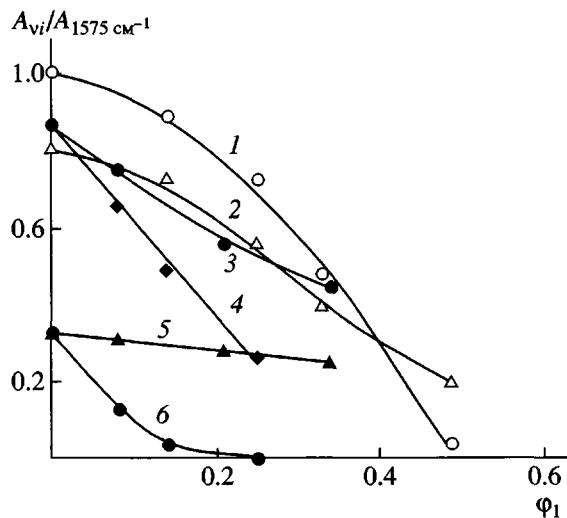


Рис. 6. Зависимость относительной интегральной интенсивности $A_{vii}/A_{1575 \text{ cm}^{-1}}$ полос поглощения карбонила связанных мочевинных групп от объемной доли пластификатора для СПУМ-1 (1, 2) и СПУМ-2 (3–6). $\nu = 1638$ (1), 1673 (2), 1665 (3, 4) и 1638 cm^{-1} (5, 6). Пластификатор ТБФ (1, 2, 4, 6) и ДБКФ (3, 5).

ется разное влияние пластификаторов на смешиваемость жестких и гибких блоков. При пластификации СПУМ жидкостью (в данном случае ТБФ), в присутствии которой повышается растворимость жестких блоков в гибкой фазе материала, увеличивается количество жесткой компоненты в этой фазе – уретанмочевинных жестких блоков с высокой температурой стеклования. Кроме того, возрастают объем гибкой фазы и количество находящихся в ней уретановых и мочевинных групп, способных к образованию Н-связей.

Все указанные факторы (увеличение количества жестких блоков, концентрации групп – дононоров протонов в гибкой фазе и увеличение ее объема) действуют в направлении повышения температуры стеклования гибкой фазы СПУМ. Переход части пластификатора из гибкой в жесткую фазу также способствует росту T_g^s .

В отсутствие этих факторов, когда пластификаторы практически не влияют на микрофазовое разделение в СПУМ, температура стеклования гибкой фазы пластифицированного полимера T_g^s снижается более интенсивно (рис. 1б, кривые 3–5), и термическое поведение материала, как и механическое (рис. 2–4), соответствует традицион-

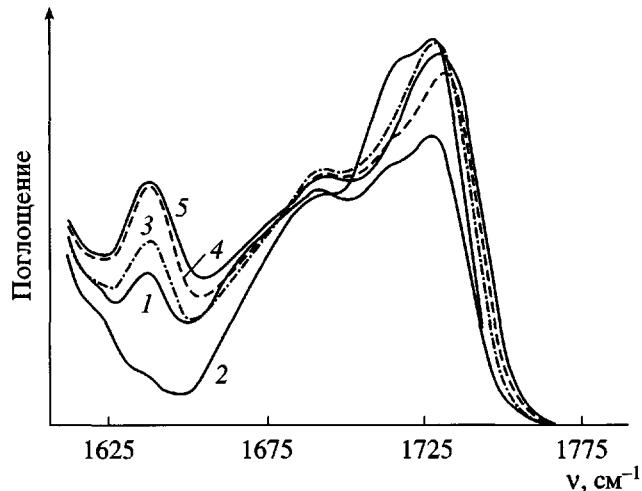


Рис. 7. Фрагмент ИК-спектра исходного образца СПУМ-2 (1) и образцов, содержащих 12% ТБФ (2), ДЭГФ (3), ДЭГС (4) и 18% ДЭГФ (5).

ным представлениям о пластификации полимеров [15].

Уменьшение количества жестких блоков в гибкой полимерной матрице, содержащих группы, являющиеся акцепторами протонов, должно способствовать существенному снижению температуры стеклования материала, что и наблюдается в эксперименте. Наиболее сильно проявляются аномалии при сопоставлении термического поведения СПУМ, пластифицированных жидкостями, которые противоположно влияют на ассоциацию жестких блоков в полимере. Это отчетливо видно из сравнения значений T_g^s для СПУМ-2, пластифицированной “осадителем” жестких блоков – ДЭГС и растворителем этих блоков – ТБФ. Возникновение указанных аномалий возможно и при пластификации материала жидкостями, влияющими на его структуру в одном и том же направлении, но с разной интенсивностью, например, при пластификации олигоэфиров с полипропиленоксидными гибкими блоками ТБФ и ДБКФ (рис. 6, кривые 3–6). Однако различия в термическом поведении полимера в этом случае выражены слабее (табл. 3).

Аналогичная картина наблюдалась при изучении особенностей механического поведения СПУМ.

Аномалии в изменении свойств СПУМ при пластификации упрощают решение задачи существенного снижения температуры стеклования

гибкой фазы материала при сохранении его высоких прочностных свойств. С этой целью можно использовать пластификаторы с низкой температурой стеклования, в которых исходные образцы полиуретанового материала мало набухают. Например, для исследованных СПУМ такими пластификаторами являются ДЭГФ, ДЭГС и ДОА, а также ДБКФ в случае материала с политетраметиленоксидными гибкими блоками (табл. 1). Повышение термодинамической совместимости СПУМ с пластификаторами при увеличении их концентрации в материале обеспечивает возможность введения таких пластификаторов в материал в количестве, достаточном для решения поставленной задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что изменение свойств сегментированных полиуретанов в результате пластификации не обязательно должно соответствовать общепринятым представлениям о пластификации полимеров, основанным на результатах исследования однофазных полимерных систем и микрогетерогенных полимеров с гибкой и жесткой фазой одинакового химического строения (например, поливинилхлорид, эфиры целлюлозы). Поведение микрогетерогенных полиуретанов с разным химическим строением гибкой и жесткой фазы в зависимости от выбранного пластификатора может быть как вполне закономерным, так и "аномальным" с позиций традиционных взглядов на пластификацию полимеров.

Изучены особенности термического поведения СПУМ, пластифицированных жидкостями, в которых материал набухает в разной степени. Обнаружено аномальное изменение температуры стеклования полиуретаночевины при пластификации, заключающееся в том, что пластификатор с наиболее низкой температурой стеклования оказывает слабое влияние на температуру стеклования гибкой фазы полимера при сильном снижении механического модуля и прочности материала.

Установлена основная причина наблюдаемых явлений: разное влияние жидкостей на смешение жестких и гибких блоков в полимере. По этой причине изменяется химическое строение гибкой фазы материала и содержание в нем ассоциатов

уретаночевинных жестких блоков – усиливающего микродисперсного наполнителя. Изменение количества жестких блоков (доноров протонов в гибкой фазе материала) не может не сказаться на температуре стеклования этой фазы. Дополнительным фактором, способствующим повышению T_g^* гибкой фазы полимера, является переход части пластификатора в жесткую фазу.

Несомненно, наличие аномалий в термическом поведении СПУМ служит предпосылкой для возникновения аномалий в механическом поведении материала. Наиболее ярко эти аномалии проявляются при сравнении свойств СПУМ, пластифицированных жидкостями, противоположно влияющими на растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера, как и должно быть в соответствии с изложенной выше точкой зрения.

Предложен простой способ предварительного выбора пластификаторов полиуретановых материалов, основанный на данных по их набуханию в разных жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramey J.S., Porter R.A. // Polyurethane. 1995. V. 26. № 9. P. 216.
2. Лямкин Д.И., Мисюк К.Г., Пастернак В.Ш., Альтер Ю.М., Воробьева Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 545.
3. Baoyan Zhang, Huimin Tan // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 3–4. P. 571.
4. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Бегишев В.П., Карманов В.И., Баранец И.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 1988.
5. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов С.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 443.
6. Cooper S.L., Tobolsky A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. № 12. P. 1837.
7. Manson J.A., Sperling L.H. Polymer Blends and Composites. New York: Plenum Press, 1976.
8. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
9. Tereshatov V.V., Senichev V.Yu. Handbook of Plasticizers. Toronto: Chem. Tec. Publ., 2003. P. 70.

10. *Cao N., Pegoraro M., Severini F., Landro L., Zoia G., Greco A.* // *Polym. J.* 1992. V. 33. № 7. P. 1384.
11. *Coleman M.M., Keun Ho Lee, Skrovaneck D.J., Painter P.C.* // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 8. P. 2149.
12. *Жарков В.В., Конусов Л.И., Козлова Т.В.* // *Пласт. массы.* 1981. № 12. С. 41.
13. *Tae Oan Ahn, Soon-Uk Jung, Han Mo Jeong, Sang Won Lee* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 15. P. 43.
14. *Козлова Т.В., Вдовина С.В., Жарков В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 4. С. 831.
15. *Козлов В.П., Панков С.П.* *Физико-химические основы пластификации полимеров.* М.: Химия, 1982.

Abnormal Thermal and Mechanical Behavior of Plasticized Polyurethaneureas

V. V. Tereshatov, M. A. Makarova, and E. N. Tereshatova

*Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13a, Perm, 614990 Russia*

Abstract—The thermal and mechanical properties of plasticized block polyurethanes with urethaneurea hard blocks and oligoether soft block were examined. The main reasons for abnormal changes in the glass transition temperature of the soft phase, mechanical modulus, and strength by plasticization were revealed. It was shown that these anomalies were most pronouncedly manifested by comparison of the properties of materials containing plasticizers that have opposite effects on the solubility of hard blocks in the polymer soft phase. An approach to the selection of plasticizers for segmented polyurethane was proposed, which is based on data on the equilibrium swelling of these polymers in plasticizers.