

УДК 547.922.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ГОМО- И СОПОЛИУРЕТАНОВ

Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов

Рассмотрены последние достижения в исследовании полиуретанов. Значительное внимание уделено сополиуретанам на основе многокомпонентных исходных составляющих, которые в зависимости от распределения последних в цепи и длины гликоловой составляющей могут проявлять термопластичные либо термоэластопластичные свойства.

Библиография — 142 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 320 |
| II. Полиуретаны на основе низкомолекулярных гликолов | 321 |
| III. Полиуретаны на основе олигомерных гликолов | 330 |

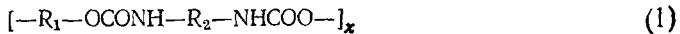
I. ВВЕДЕНИЕ

На базе полиуретанов можно получать практически все технически ценные полимерные материалы — жесткие и эластичные синтетические волокна, каучуки и резины, пленочные материалы, покрытия, клеи, жесткие и эластичные пенопласти и др. Возможности получения на основе полиуретанов столь разнообразных материалов заложены главным образом в особенностях их химического строения, которые предопределются строением исходных составляющих полиуретанов, условиями их синтеза. Вследствие многообразия химического строения полиуретанов особенно важно установить основные закономерности, отражающие связь между строением их цепей, структурой и свойствами, и выявить специфику структурообразования в полиуретанах. Обобщение сведений о структуре и свойствах полиуретанов уже проведено ранее¹, однако за последние годы в рассматриваемой области полимерной науки достигнуты новые успехи, проявились тенденции к развитию новых направлений исследования; прежде всего, это исследования в области статистических сополиуретанов и сегментированных полиуретанов (блок-сополиуретанов). Кроме того, в литературе пока нет единого подхода в подразделении полиуретанов на отдельные группы или виды, исходя из их строения или свойств. Известно, что полиуретаны в зависимости от химического строения могут приобретать свойства как термопластов, так и эластомеров и термоэластопластов; следовательно, выделение полиуретанов как одного класса полимеров является весьма условным. В этом плане весьма удобным является подразделение полиуретанов на отдельные группы, исходя из молекулярной массы гликоловой составляющей².

В данном обзоре обсуждаются преимущественно основные работы, вышедшие за последние пять лет и рассматривающие структуру и физико-химические свойства полиуретанов и родственных им соединений (полиуретануреиленов, полиуретансемикарбазидов, полiamидоуретанов и др.). При этом в основу рассмотрения мы кладем один из основных

параметров химического строения полиуретанов — молекулярную массу гликолевой составляющей полиуретановой цепи.

В настоящее время к полиуретанам относят весьма обширный класс полимеров, зачастую существенно отличающихся химической природой и строением цепи, но неизменно содержащих то или иное количество уретановых групп — NHCOO ¹⁻⁴, например, полиэфируретаны на основе олигоэфиров и пр. Химическое строение линейных полиуретанов можно представить следующей общей формулой:



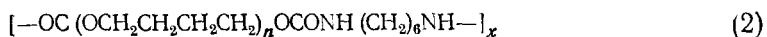
где R_1 и R_2 — участки цепи исходных гликолевых и диизоцианатных составляющих соответственно. Следовательно, варьируя строение и химическую природу R_1 и R_2 , можно получить полиуретаны различного молекулярного строения, с различной концентрацией уретановых групп, которая определяется длиной гликолевой составляющей. Последняя во многом определяет, какого типа свойства полимерных материалов приобретает полиуретан. Широкие возможности в регулировании свойств полиуретанов заложены в применении при их синтезе смесей гликолей различной молекулярной массы, а также в применении, наряду с гликолями, и трехфункциональных соединений, предопределяющих трехмерное строение полиуретанов.

Учитывая сказанное, при рассмотрении структуры и свойств полиуретанов, мы подразделили их, исходя из молекулярной массы гликолевой составляющей, на два основных вида: а) полиуретаны на основе низкомолекулярных гликолей и б) полиуретаны на основе олигомерных гликолей.

II. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЛИКОЛЕЙ

1. Линейные гомополиуретаны *

Одним из основных представителей этого вида полиуретанов является полиуретан на основе 1,4-тетраметиленгликоля и 1,6-гексаметилендиизоцианата (4,6-ПУ), который благодаря хорошим волокнообразующим свойствам уже давно стал объектом всестороннего исследования²; 4,6-ПУ имеет следующее строение:



где $n=1$. Этот полиуретан является хорошо кристаллизующимся полимером, основная особенность кристаллической структуры которого — резко выраженная анизотропия его кристаллической решетки^{5, 6}. Обусловлено это тем, что решетка построена из наслойенных друг на друга «плоских сеток», между которыми действуют ван-дер-ваальсовы связи; внутри сетки макромолекулы соединены регулярными водородными связями. Последнее является необходимым условием возникновения в 4,6-ПУ совершенной кристаллической структуры, и определяет особенности процессов ее возникновения и распада. В кристаллическую решетку входит как диизоцианатное, так и гликолевое звено. Термографические и калориметрические исследования показали⁷⁻⁹, что особенности структуры 4,6-ПУ отражаются и на характере изменения термодинамических свойств этого полиуретана.

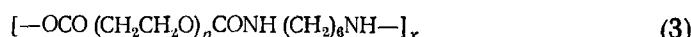
* К гомополиуретанам мы относим полиуретаны на основе индивидуальных исходных составляющих (гликоля, диизоцианата).

Калориметрические исследования были проведены¹⁰ на целом ряде полиуретанов, синтезированных на основе карбоцепных гликолей типа $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2-10$) и различных диизоцианатов: 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМПУ), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФПУ) и 4-метил-*m*-фенилендиизоцианата (МФПУ). Для температур плавления исследованных полиуретанов, как и для полiamидов, обнаружен эффект четности в зависимости от значения n . Обнаружено также, что максимальной температурой стеклования (T_c) обладают образцы ДФПУ, для которых T_c равномерно понижается при повышении n . Для ряда МФПУ величина T_c с ростом n изменяется без определенной закономерности, а для ГМПУ T_c не зависит от n .

Исследованы структурные превращения¹¹ и структура¹² олигоуретанов общей формулы $\text{CH}_3\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOPH}_2]_n\text{OCH}_3$, где $n=2, 3, 4, 5, 8, 9, 10$, а также высокомолекулярного образца. Изучались кристаллы, выращенные из раствора. Обнаружено, что в олигоуретанах с $n=2-8$ размер (высота) кристаллитов не зависит от условий термообработки, а для остальных олигоуретанов при отжиге при высоких температурах возрастает, что свидетельствует о структурной перестройке с переходом цепей из складчатой конформации в вытянутую (для $n=9, 10$). С увеличением n теплота плавления и степень кристалличности олигоуретанов понижается. Кристаллиты имеют двухфазное строение и состоят из высоко-плотной кристаллической фазы и межкристаллитной фазы, имеющей меньшую плотность и содержащей подвижные свободные концы макромолекул.

Переход к полиуретану на основе ди-*n*-бутандиола и 1,6-гексаметилендиизоцианата, сопровождающийся увеличением длины гликолевой составляющей и введением в нее атома кислорода (см. формулу (2) при $n=2$), приводит, наряду с понижением температуры плавления, к характерному изменению кристаллической структуры этого полиуретана^{13, 14}, которая становится полиморфной. С помощью ИК-спектроскопии были обнаружены три модификации, которые обозначены как α, α', β ¹³, и исследованы условия их возникновения и превращения. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ представляет собой полиморфное превращение, сопровождающееся изменением конформации цепи с поворотом уретановой группировки. Переход от α к α' -структуре не укладывается в простую схему плавления α - и образования при этой температуре α' -структуры, а происходит через образование «промежуточной» структуры и ее последующее плавление¹⁴. Переход от α -структуре к промежуточной представляет собой переход от одной кристаллической решетки к другой, сопровождающийся изменением конформации цепи, которое, однако, в данном случае не затрагивает уретановую группировку. В свою очередь, переход от промежуточной структуры к α' -структуре также сопровождается изменением кристаллической решетки и конформации цепи, причем α' -структура вновь имеет конформацию цепи и кристаллическую решетку, характерную для α -структуре.

Интересно рассмотреть структуру и свойства полиуретанов на основе этиленгликолов^{8, 15-26}, общую формулу которых можно представить в виде



где $n=1-6$. Были исследованы структура^{15, 21} и термодинамические свойства¹⁶ полиуретана с $n=2$, т. е. полиуретана на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата (ПУ-2). Для ПУ-2 выявлены условия возникновения и установлены температуры плавления двух различных кристаллографических модификаций (для α -модификации т. пл. = 124°,

а для β -т. пл. = 128°C). Диморфностью ПУ-2 следует объяснить сложный характер пика плавления на термограмме при нагревании⁸, и кривой температурной зависимости теплоемкости¹⁶. Кроме этого, обнаружена способность ПУ-2 к образованию двух типов надмолекулярной структуры (кольцевые и игольчатые сферолиты)²¹. Кольцевым сферолитам отвечает только одна из двух кристаллографических модификаций, а игольчатые сферолиты содержат кристаллы обеих модификаций.

Для полиуретана с $n=3$ (полиуретан на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата ПУ-3) также характерна множественность температурных переходов^{8, 17, 25–27} и многообразие надмолекулярных структур¹⁹. Оптико-микроскопические исследования сферолитной кристаллизации ПУ-3¹⁹ показали, что в зависимости от условий кристаллизации (температура, кристаллизация из раствора или расплава, толщина кристаллизующейся пленки) в нем могут возникать весьма разнообразные структуры и структурные образования (кольцевые и радиальные сферолиты, пластинчатые сферолитные агрегаты и т. д.). В свою очередь рентгеноструктурные исследования ПУ-3¹⁸ выявили наличие двух кристаллических модификаций (α и β). Однако калориметрические исследования^{25, 27, 28} свидетельствуют о более сложной картине структурных превращений в данном полиуретане в ходе его нагревания. Действительно, более детальные исследования структуры и структурных превращений ПУ-3²⁶ показали, что он может кристаллизоваться по крайней мере в четырех кристаллографических модификациях (α , β , γ , δ), а множественные переходы, проявляющиеся, в частности, на термограммах при нагревании и кривых температурной зависимости теплоемкости, являются следствием полиморфных переходов и плавления отдельных модификаций, а также, в одном случае,— плавления с последующей рекристаллизацией. При этом перечисленные полиморфные переходы реализуются лишь при относительно небольших скоростях нагревания.

Структурные исследования ПУ-4²³ (полиуретана на основе тетраэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата, см. формулу (3) при $n=4$) показали, что в нем могут возникать по крайней мере две кристаллические модификации (α и β). Для ПУ-4 также характерно многообразие надмолекулярных структур (положительные и отрицательные кольцевые сферолиты различной степени совершенства, снопообразные сферолиты). При этом существенным является факт совместного существования в кольцевом сферолите ПУ-4 двух кристаллических модификаций: положительные кольца состоят из α -криSTALLитов, а отрицательные — из β -криSTALLитов. Это служит еще одним подтверждением образования кольцевых сферолитов путем «ритмичной» кристаллизации^{29–31}. Однако для ПУ-2²¹ и ПУ-3²⁶ было обнаружено обратное явление, т. е. кольцевые сферолиты росли в температурной области с одной кристаллической модификацией, и их оптические картины скорее согласуются с гипотезой строения кольцевых сферолитов, предложенной другими авторами^{32, 33}.

Для ПУ-4 и ПУ-6 (полиуретан на основе гексаэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата) проведены калориметрические исследования³⁴, в результате которых получена информация о термодинамических свойствах этих полиуретанов. Были определены, в частности, истинные значения энталпии ($\Delta H_{\text{пл}}$) и энтропии плавления ($\Delta S_{\text{пл}}$); для ПУ-4 $\Delta H_{\text{пл}}=28,5 \text{ кал/г}$ и $\Delta S_{\text{пл}}=29,0 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, а для ПУ-6 $\Delta H_{\text{пл}}=30 \text{ кал/г}$ и $\Delta S_{\text{пл}}=40,0 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Оценен вклад уретановых групп в энтропию плавления этих полиуретанов. Интересно, что вклад в энтропию плавления полиуретанов метиленовых групп ($\Delta S_{\text{пл(м)}}$) и уретановых

групп ($\Delta S_{\text{пп(y)}}$) различны не только по абсолютной величине, но и по знаку; $\Delta S_{\text{пп(m)}} = 2,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, а $\Delta S_{\text{пп(y)}} = -4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Отрицательное значение $\Delta S_{\text{пп(y)}}$ свидетельствует о том, что наличие уретановых групп в цепи уменьшает число конформаций цепи в расплаве, т. е. понижает конфигурационную энтропию расплава. Отсюда следует, что увеличение концентрации уретановых групп в цепи должно приводить к возрастанию температуры плавления полиуретанов (при близких значениях истинных теплот плавления). И действительно, такое закономерное возрастание температуры плавления при переходе от ПУ-6 к ПУ-2 наблюдается^{8, 9, 16, 17, 34}.

Существенным является и тот факт, что и значения T_c для полиуретанов этого ряда линейно возрастают²⁷ с ростом концентрации уретановых групп. При этом экстраполяция зависимости к нулевой концентрации уретановых групп дает $T_c = -83^\circ$, что позволяет определить T_c полиэтиленоксида, являющегося высокомолекулярным полимергомологом гликолевых участков цепи этих полиуретанов. Для ПУ-4 и ПУ-6 определены также избыточная энтропия при температуре стеклования T_c и вклад в нее уретановых групп. Приближенная оценка показала, что энергия водородных связей с участием уретановых групп в этих полиуретанах составляет около 4 ккал/моль.

Рентгенографические исследования ориентированных волокон и пленок из полиуретанов рассматриваемого ряда²⁴ (см. формулу (3)) выявили новую особенность их структуры. Экспериментально установленные периоды идентичности ($C_{\text{эксп}}$) оказались короче теоретических ($C_{\text{теор}}$). Наблюдаемое уменьшение $C_{\text{эксп}}$ обусловлено несовпадением оси с обратной решеткой с осью текстуры полиуретанов, и усугубляется любым пространственным положением осей кристаллита относительно оси ориентационной вытяжки. Для ПУ-3, с учетом наличия наклонных кристаллитов, найдены значения параметров элементарной ячейки:

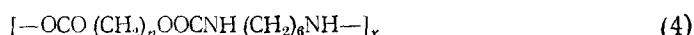
$$\begin{aligned} a &= 9,24 \text{ \AA}; & \alpha &= 77^\circ; \\ b &= 8,01 \text{ \AA}; & \beta &= 90^\circ; \\ c &= 23,90 \text{ \AA}; & \gamma &= 68^\circ; \\ \rho_{\text{эксп}} &= 1,23; & \rho_{\text{рент}} &= 1,31; \\ N &= 4. \end{aligned}$$

Обнаружена также особенность ориентационного поведения кристаллитов ПУ-3 β -формы, заключающаяся в том, что при упругой деформации происходит пространственный поворот кристаллитов до совпадения осей молекул с осью текстуры. Кроме этого, упругая деформация образца ПУ-3, содержащего γ -модификацию, приводит к разрушению γ -формы с переходом к β -модификации.

Замена в ПУ-3 алифатического диизоцианатного звена на ароматическое, т. е. переход к полиуретану на основе триэтиленглиоля и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ПУФ-3)³⁵ приводит не только к потере полиуретаном способности к кристаллизации, но и обуславливает, наряду с повышением T_c , аномальный характер процесса стеклования. Об этом свидетельствует наличие двух последовательных скачков теплоемкости в области температуры стеклования на кривой температурной зависимости теплоемкости ПУФ-3. Анализ процесса стеклования ПУФ-3 дал основание заключить, что первый скачок на кривой теплоемкости отражает проявление подвижности в микрообластях полиуретана, обогащенных гликолевыми участками цепи, тогда как второй, более высокотемпературный скачок, связан с процессом разрушения микрообластей с ассоциированными дифенилметандиизоцианатными участками цепи.

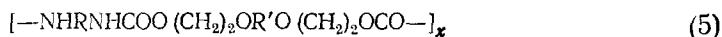
Некоторые особенности структуры и термического поведения проявляют и N-замещенные полиуретаны, что обусловлено уменьшением при переходе к ним степени водородного связывания. Это было продемонстрировано при ИК-спектроскопическом и термографическом исследовании N-метил- и N-бензилзамещенных полиуретанов на основе этиленгликоля и 2,4-толуилидендиизоцианата³⁶.

Проведены термографические исследования фторсодержащих полиуретанов³⁷⁻⁴¹, нефторированные аналоги которых имели следующее строение:

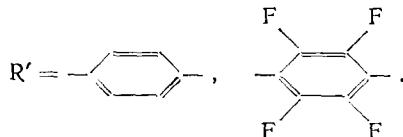
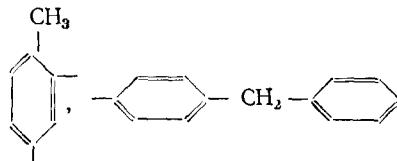


где $n=4, 5, 6$. В этих полиуретанах в диизоцианатном либо в гликоловом звеньях, или в обоих одновременно, от двух до четырех метиленовых групп заменены на дифторметиленовые. Введение атомов фтора в одну из составляющих полиуретана приводит к аномалии процесса плавления, проявляющейся в наличии двух экстремумов на пике плавления термограммы, полученной при нагревании полиуретана. Такая аномалия зависит от предыстории образца и обусловлена, как и в случае полиуретанов на основе кислородсодержащих гликолов, полиморфностью кристаллической фазы фторсодержащих полиуретанов. Способность к образованию полиморфной кристаллической структуры понижается с уменьшением числа введенных в цепь дифторметиленовых групп. Полиуретаны, содержащие одинаковое количество дифторметиленовых групп как в гликоловой, так и в диизоцианатной составляющих, не проявляют способностей к полиморфизму. Обнаруженное явление полиморфизма фторсодержащих алифатических полиуретанов объясняется конформационными изменениями цепи, обусловленными последовательностью дифторметиленовых звеньев.

Исследованы также ароматические фторсодержащие полиуретаны и их нефторированные аналоги⁴², которые можно представить следующей общей формулой:



где $\text{R}=-(\text{CH}_2)_6-$,



Как нефторированные, так и фторированные полиуретаны такого типа являются плохо кристаллизующимися полимерами. Наибольшую способность к кристаллизации проявляют полиуретаны на основе алифатического диизоцианата. Переход к ароматическому диизоцианату сопровождается и возрастанием температуры плавления полиуретана. Так, полиуретаны на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата имеют $T_{\text{пл}}=188^\circ\text{C}$, на основе 2,4-толуилидендиизоцианата — 190° , а на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата — 222°C ; температуры стеклования имеют значения соответственно 42, 47 и 49°C . Существенным является

тот факт, что в данном случае не наблюдается двух температур стеклования, как для полиуретана на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и триэтиленгликоля (ПУФ-3)³⁵, что свидетельствует о том, что введение в гликоловое звено бензольного кольца приводит наряду с повышением общей жесткости цепи полиуретана к «выравниванию» подвижностей диизоцианатных и гликоловых звеньев. Последнее, по-видимому, и обусловливает проявление некоторой способности к кристаллизации рассматриваемых полиуретанов на основе ароматических диизоцианатов и гликолов.

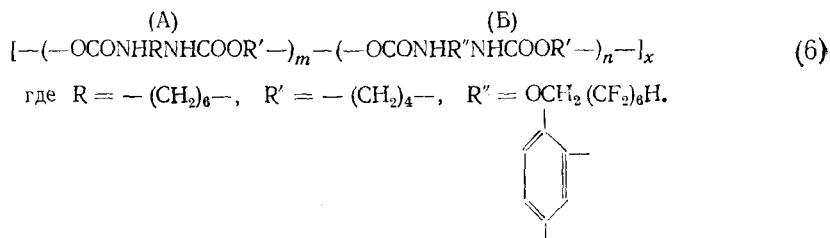
Как видно из формулы (5), в данном случае фтор вводился в бензольное кольцо гликолового звена цепи полиуретана; такая замена не должна была оказать влияние на термодинамическую гибкость цепи. Однако, температуры плавления и кристаллизации всех трех видов ароматических фторированных полиуретанов более низкие, чем у их нефторированных аналогов. Такое явление объясняется тем, что введение атомов фтора вместо атомов водорода приводит к понижению межцепного взаимодействия и к понижению у фторированных бензольных колец способности к ассоциации. Об этом свидетельствует и факт уменьшения температуры стеклования полиуретана на основе алифатического диизоцианата при введении фтора в бензольное кольцо гликолового звена. В свою очередь введение фтора в полиуретаны на основе ароматического диизоцианата, в которых ассоциироваться могут и бензольные кольца диизоцианатного звена, не приводит к изменению температуры стеклования полиуретана.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что структура и физико-химические свойства линейных гомополиуретанов на основе низкомолекулярных гликолов, зависящие от их термической, механической и др. предыстории, предопределяются химическим строением всей полимерной цепи гомополиуретана. Это означает, что для этого типа полиуретанов основным методом регулирования свойств по-прежнему остается изменение химического строения цепей, а не изменение их физической структуры.

2. Линейные сополиуретаны *

Наиболее простым типом сополиуретанов являются сополиуретаны, синтезированные на основе двух видов диизоцианатов и одного гликоля либо двух видов гликолов и одного диизоцианата. Такие сополиуретаны можно представить как бинарные сополимеры, в которых можно выделить звенья двух исходных гомополиуретанов. К настоящему времени можно выделить три типа бинарных статистических сополиуретанов, отличающихся диаграммой «свойство — состав»^{41, 43—47}. Примером первого типа может быть сополиуретан на основе 1,4-тетраметиленгликоля, 1,6-гексаметилендиизоцианата и ароматического фторсодержащего диизоцианата, имеющего строение, близкое к 2,4-толуилендиизоцианату, но отличающегося тем, что он содержит вместо метильной группы полифтораллоксильный радикал⁴⁵. Химическое строение этого сополиуретана (СПУ-1) можно представить формулой:

* Термин «сополиуретаны» отображает более чем однокомпонентность одной из исходных составляющих (диизоцианатной или гликоловой) полиуретана.



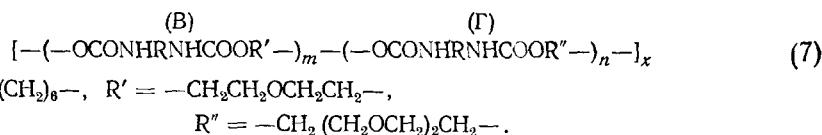
Как видно из приведенной формулы, для СПУ-І можно выделить два типа звеньев, отвечающих исходным гомополиуретанам: а именно — звенья 4,6-ПУ (А) и полиуретана на основе 1,4-тетраметиленгликоля и фторсодержащего диизоцианата (Б). Последний гомополиуретан в отличие от 4,6-ПУ не способен к кристаллизации. Таким образом, СПУ-І содержит звенья, способные (А) и неспособные (Б) кристаллизоваться. Термографические исследования показали, что с введением некристаллизующихся звеньев происходит понижение как температур, так и теплот кристаллизации и плавления СПУ-І⁴⁵. Это обусловлено понижением способности сополимера к кристаллизации с увеличением доли некристаллизующихся звеньев, что приводит к меньшей степени кристалличности и возникновению менее совершенной кристаллической структуры; СПУ-І, содержащий более 50 мол.% некристаллизующихся звеньев, аморфен. Указанное явление приводит к аномальному изменению плотности сополимеров, которая линейно растет с увеличением содержания фторсодержащих звеньев только для аморфных СПУ-І. Это обусловлено тем, что в начальной области составов при количестве некристаллизующихся звеньев менее 50 мол.% имеют место два конкурирующих процесса, предопределяющих величину плотности СПУ-І. С одной стороны, введение фторированных звеньев способствует повышению плотности СПУ-І благодаря внесению атомов фтора, а с другой стороны, такое введение, нарушая кристаллическую фазу кристаллизующихся звеньев (4,6-ПУ), приводит к уменьшению плотности СПУ-І.

Понижение температуры плавления СПУ-І проанализировано исходя из уравнения Флори, описывающего бинарные статистические сополимеры с кристаллизующимися и некристаллизующимися звеньями. Анализ показал, что рассчитанная температура плавления близка к определенной экспериментально только при малых содержаниях некристаллизующихся звеньев в СПУ-І, а при более высоких — рассчитанная выше экспериментальной. Такое аномальное явление объясняется присутствием у некристаллизующихся звеньев длинных полифторалкильных радикалов, играющих роль внутреннего пластификатора и усиливающего общую нерегулярность цепей СПУ-І.

К этому же типу относится сополиуретан на основе триэтиленгликоля, 1,6-гексаметилен- и 4,4'-дифенилметандиизоцианатов⁴⁷. Исходными гомополиуретанами этого сополимера являются способный кристаллизоваться ПУ-З и аморфный ПУФ-З (см. раздел I). В данном случае температура плавления и степень кристалличности сополиуретана также понижаются по мере увеличения доли некристаллизующихся звеньев, однако полностью аморфным сополимер становится только при содержании некристаллизующихся звеньев 80 мол.%. Это еще раз подтверждает вывод, что полифторалкильные радикалы действительно усиливают общую нерегулярность цепи СПУ-І.

Ко второму типу бинарных статистических сополимеров можно отнести сополиуретан на основе ди- и триэтиленгликолов и 1,6-гексаметилендиизоцианата (СПУ-ІІ), химическое строение которого можно пред-

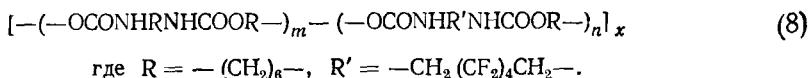
ставить следующей формулой^{43, 44, 46}:



Как видно из формулы, исходными гомополиуретанами для СПУ-II являются рассмотренные выше ПУ-2 (звенья В) и ПУ-3 (звенья Г). В отличие от СПУ-I в СПУ-II оба вида звеньев способны кристаллизоваться. Методом ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции показано, что возникающая в этих сополиуретанах кристаллическая структура идентична структуре одного из исходных гомополиуретанов. Переход от одного типа структуры к другой наблюдается при содержании в СПУ-II звеньев (В), равном 60 мол. %. График зависимости температуры плавления от состава для СПУ-II в области средних составов содержит «эвтектический минимум», однако эвтектики, т. е. смеси кристаллитов исходных гомополиуретанов, здесь нет. Возникновение эвтектического минимума в СПУ-II обусловлено появлением менее совершенной кристаллической структуры, что связано с нарушением регулярности в чередовании уретановых групп, необходимой для образования совершенной кристаллической структуры в данном виде полиуретанов. Сополиуретаны, так же как и исходные гомополиуретаны, способны к образованию полиморфной кристаллической структуры, однако эта способность понижается по мере перехода к эквимолярному составу СПУ-II. Структурные исследования показали, что полиморфные превращения в СПУ-II и в исходных гомополиуретанах являются следствием конформационных изменений цепи, которые могут затрагивать как уретановую группу, так и гликоловое звено цепи. Термографические и структурные исследования совместно закристаллизованных смесей исходных гомополиуретанов СПУ-II показали, что они не являются изоморфными и не могут совместно кристаллизоваться.

К этому же типу сополиуретанов можно отнести и сополиуретан на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и смесей этилен- и гексаэтилен-гликолей⁴⁸. В этом сополиуретане также оба типа звеньев способны кристаллизоваться; температура их плавления тоже понижается по мере приближения к эквимолярному составу сополимера. Вместе с тем ряд механических свойств сополиуретана изменяется без определенной закономерности, что можно объяснить отсутствием статистического или близкого к статистическому распределения гликоловых звеньев и наличием в цепи сополиуретана более длинных последовательностей (блоков) с одинаковыми гликоловыми звеньями. Это может быть вызвано различием в условиях проведения синтеза сополиуретана⁴⁹.

К третьему типу бинарных сополиуретанов можно отнести сополиуретан следующего химического строения⁴¹:



Как и в случае СПУ-II, исходные гомополиуретаны этого сополиуретана (СПУ-III) способны к кристаллизации, однако они являются изоморфными и могут образовать совместную кристаллическую структуру. Для СПУ-III в отличие от СПУ-II кривая зависимости температуры плавления от состава не содержит «эвтектического минимума», а носит линейный характер, что обусловлено явлением изоморфизма в этих

сополиуретанах. Кроме сказанного, в отличие от СПУ-II в случае СПУ-III способность к образованию полиморфной кристаллической структуры, присущая фторированному гомополиуретану, не подавляется с введением звеньев второго гомополиуретана, и в СПУ-III возникает полиморфная структура даже при содержании нефторированного гомополиуретана, равном 70 мол. %.

Исследован ряд сополиуретанов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и смесей гликолей с общей формулой $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (где $n=1—4$ и 6) (СПУ-М), у которых сохранялось постоянное значение средней концентрации OH-групп в смеси, равное концентрации их в триэтиленгликоле^{27, 49—51}. Следовательно, брутто-формулой этих сополимеров может служить формула (3) при условии, что n принимает одновременно все указанные значения. Свойства этих сополиуретанов сравниваются со свойствами ПУ-3, поскольку обладают одинаковой с ним концентрацией уретановых групп, а отличаются только характером их распределения в цепи.

Как и в случае СПУ-II, переход от ПУ-3 к СПУ-М сопровождается не только понижением способности к кристаллизации, но также и понижением способности к образованию полиморфной кристаллической структуры. Обнаружено, что структура СПУ-М с содержанием триэтиленгликоля в исходной гликолевой смеси 60 и 70% идентична структуре полиуретана на основе триэтиленгликоля (ПУ-3). Для сополиуретана с относительно одинаковым содержанием различных гликолей могут возникать различные типы структур, которые зависят от условий кристаллизации (кристаллизация из различных растворителей). Для СПУ-М в отличие от исходных гомополиуретанов температура стеклования определяется не только концентрацией уретановых групп, но и характером распределения их в цепи. Более широким становится для сополиуретанов и интервал температур стеклования, что обусловлено расширением спектра времен релаксации благодаря различиям в подвижности отдельных участков цепи, которые вызваны нерегулярным распределением уретановых групп в данных сополиуретанах. Определены энталпии и энтропии плавления, а также степени кристалличности для СПУ-М. Как и в случае ПУ-4 и ПУ-6, оценен вклад уретановых групп в энтропию плавления СПУ-М, обладающих идентичной с ПУ-3 структурой. Как и в других случаях, в СПУ-М уретановые группы понижают энтропию плавления кристаллической фазы; при этом наблюдаемое понижение имеет порядок, близкий к эффекту групп NHCOO в ПУ-4 и ПУ-6, а также групп NHCO в полиамидах.

Анализ приведенных данных по структуре и свойствам линейных полиуретанов на основе низкомолекулярных гликолей свидетельствует о том, что для этих полиуретанов взаимосвязь химического строения цепи со структурой и свойствами определяется теми же закономерностями, что и для других видов термопластичных полимеров, способных к специфическим взаимодействиям (например, для полиамидов). Вместе с тем, результаты исследования статистических сополиуретанов различного строения и состава, получаемых на основе многокомпонентных исходных составляющих, дают основание для заключения, что весьма эффективным методом направленного регулирования структуры и свойств термопластичных полиуретанов является не только изменение химического строения и природы исходных составляющих, но и изменение характера распределения полярных, в первую очередь уретановых, групп в цепи, определяющих степень регулярности межмолекулярных водородных связей в полиуретанах этого вида.

III. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ГЛИКОЛЕЙ

1. Сшитые полиуретаны

Увеличение молекулярного веса гликоловой составляющей полиуретанов, с одновременной химической сшивкой их цепей, приводит к образованию качественно нового вида полимерных материалов — эластомеров (резин), исследованию которых посвящено большое количество работ, преимущественно содержащих сведения по прочностным, упругим и другим эксплуатационным свойствам; большинство этих сведений обобщено в монографиях, обзорных статьях, сборниках^{1, 3, 4, 52–54}. Поэтому здесь мы остановимся только на некоторых основных выводах, которые к настоящему времени можно сделать в отношении связи химического строения сшитых эластомеров с их структурой и физико-химическими свойствами.

Особенностью строения сшитых полиуретановых эластомеров является чередование в их макромолекулах различных по гибкости и природе олигомерных блоков, жестких дизоцианатных звеньев, наличие различных полярных функциональных групп, способных к образованию поперечных физических связей различного характера, а также поперечных химических связей и пр.; все это в комплексе определяет макроскопические свойства полиуретанов (температуру стеклования, температуру и интервал фазовых переходов в способных к кристаллизации полиуретанах, механические и прочие свойства). Вследствие того что в сшитых полиуретанах пространственная сетка образована как поперечными химическими, так и физическими (водородными) связями^{1, 3, 4}, особую важность наряду с другими параметрами приобретает вопрос о структуре эффективной пространственной сетки¹. Наиболее удобным приемом при оценке вклада отдельных параметров в изменение свойств сшитых полиуретанов является последовательное изучение исходных компонентов (олигогликолов), промежуточных продуктов синтеза (линейных полиуретанов) и конечных сшитых полиуретанов, что и было проделано в ряде работ^{2, 55–58}.

Переход к полиуретанам на основе олигомерных гликолов приводит к выводу о превалирующей роли блоков последних в определении структуры и свойств полиуретанов. Термодинамический анализ и структурные исследования показали^{56–59}, что способность к кристаллизации этого вида полиуретанов определяется таковой способностью олигомерных блоков полиуретанов, и растет с повышением молекулярной массы последних. Возникающая и в линейных, и в сшитых полиуретанах кристаллическая структура идентична структуре олигогликоловых блоков и их высокомолекулярных полимергомологов, однако имеет более низкую степень совершенства, поскольку дизоцианатные звенья, а в сшитых полиуретанах — и узлы химической сетки с прилегающими к ним звеньями, играют роль дефектов кристаллической решетки полиуретанов. Образование в сшитых полиуретанах кристаллической фазы обусловливает проявление у полиуретанов свойств, присущих энергоэластичным материалам^{2, 60, 61}, однако под воздействием температуры или механических усилий, вследствие которых происходит разрушение кристаллической фазы, полиуретаны снова приобретают свойства, характерные для энтропийно-эластичных материалов.

Анализ характера изменения температуры стеклования олигогликолов и полиуретанов на их основе^{1, 2} показал, что только в случае полярной природы цепей олигогликолов (олигоэфиров) наблюдается скачкообразное повышение температуры стеклования при переходе от олигоэфира к полиуретану, что является следствием возникновения вторичной

физической сетки, понижающей кинетическую гибкость цепи. В сшитых полиэфируретанах температура стеклования (как и для линейных полиуретанов, во многом определяющаяся термодинамической гибкостью цепи) зависит главным образом не от частоты химической сшивки, а от концентрации уретановых групп, образующих узлы физической сетки в полиуретанах. Действительно, расчет эффективной и химической плотности сшивки для сшитых полиуретанов на основе олигоэфиров показал, что физические связи в общей пространственной сетке составляют около 80%⁶², в то время как в сшитых полиуретанах на основе карбоцепных олигогликолов физические связи составляют 10—30% эффективной пространственной сетки полиуретанов⁶³.

При одинаковой молекулярной массе олигомерных блоков, строении дизоцианата и одинаковой степени химической сшивки полиуретанов понижение их температуры стеклования с уменьшением степени полярности олигомерных блоков сопровождается одновременно расширением температурного интервала стеклования, что обусловлено изменением характера межмолекулярных связей в полиуретанах.

Анализ процесса стеклования исходных олигоэфиров и полиуретанов на их основе в терминах теории свободного объема позволил установить^{58, 64}, что термодинамическая гибкость макромолекул полиуретанов на основе сложных олигоэфиров выше, чем у полиуретанов на основе простых олигоэфиров, однако кинетическая гибкость меньше у первых. Высокая термодинамическая гибкость олигоэфирных блоков обуславливает высокую подвижность возникающей в них вторичной физической сетки, в результате чего последняя легко перестраивается под воздействием температуры или механических усилий¹. Наличие в полиэфируретанах плотной физической сетки, способной к структурной перестройке, оказывает влияние и на термодинамику их деформации. В отличие от обычных каучуков деформация полиэфируретановых эластомеров наряду с уменьшением энтропии сопровождается и изменением внутренней энергии^{61, 65, 66}.

О доминирующей роли гликоловых блоков в определении структуры и свойств этого вида полиуретанов свидетельствует и тот факт, что гибкость молекул в полиуретановых сетках обусловлена не только образованием длинной последовательности относительно коротких олигомерных цепей, но и собственной гибкостью олигомерных блоков. При этом проявляющееся под действием температуры и механического усилия явление разрыва и перераспределения вторичных физических связей в аморфных полиэфируретановых эластомерах есть следствие сохранения олигоэфирными блоками высокой термодинамической гибкости (подвижности) и после введения их в полиуретан². Высокая подвижность вторичной сетки в полиэфируретанах дает основание рассматривать структуру этого вида полиуретанов по аналогии с тиксотропными структурами, хорошо изученными в коллоидной химии^{1, 67}.

Полиуретаны на основе олигогликолов и индивидуальных дизоцианатов можно рассматривать как блок-сополимеры, однако индивидуальные свойства дизоцианатных звеньев не проявляются в полиуретане, как вследствие их малых размеров, так и вследствие малой доли, занимаемой ими в объеме полимера.

2. Сегментированные полиуретаны

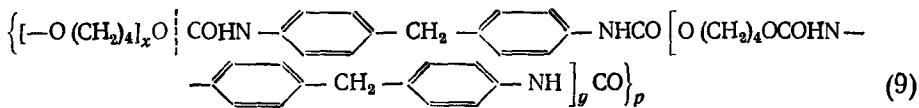
Введение в цепь полиуретанов, наряду с олигомерными гликолями, и низкомолекулярных гликолов или других бифункциональных соединений (диаминов, гидразина, дигидразидов дикарбоновых кислот и пр.)

приводит к образованию полиуретанов, которые, будучи линейными или слабо сшитыми, проявляют при определенных условиях свойства эластомеров, но при повышенных температурах или воздействии растворителей ведут себя как обычные термопластичные полимеры (полимерные материалы)^{1, 68–73}. Благодаря присутствию в цепи этих полиуретанов, наряду с олигогликолевыми блоками, относительно длинных последовательностей (сегментов, блоков), построенных из диизоцианатных звеньев и звеньев низкомолекулярных функциональных соединений, их обычно называют сегментированными полиуретанами. Для этого вида полиуретанов вполне применим и термин «блок-сополиуретаны», однако от традиционных блок-сополимеров (бутадиенстирольных и др.) их отличают относительно небольшие размеры блоков, молекулярная масса которых достигает только нескольких тысяч, а отсюда и число их в цепи гораздо больше. Поскольку сегментированным полиуретанам присущи свойства как термопластов, так и эластомеров, то они получили название термопластичных эластомеров (термоэластопластов).

В последние годы опубликовано достаточно большое количество работ, посвященных сегментированным полиуретанам, в которых рассмотрены особенности их тонкой и надмолекулярной структуры^{74, 74–93}, термическое и термомеханическое поведение^{94–110}, физико-химические и физико-механические свойства^{111–128}. Последние связывают с химическим строением и возникающей в сегментированных полиуретанах надмолекулярной структурой.

a. Структура

Химическое строение сегментированных полиуретанов можно продемонстрировать на примере полиуретана на основе олигоокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-тетраметиленгликоля (удлинителя цепи). Этот полиуретан является одним из наиболее изученных сегментированных полиуретанов, его химическое строение можно представить в следующем виде:



В цепи сегментированного полиуретана можно выделить два вида блоков (отделены пунктирной линией) — гибкий (олигоэфирный) и жесткий, построенный из звеньев диизоцианата и низкомолекулярного гликоля (удлинителя цепи). Если первый блок, обладая относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями, обуславливает эластичность системы, то последний обеспечивает сильные межмолекулярные взаимодействия в цепи, общий эффект которых может быть сравним с эффектом сшивания цепей химическими связями¹²⁹. В связи со сказанным вопрос об исследовании межмолекулярных связей, и в первую очередь водородных, в сегментированных полиуретанах становится особенно важным. Это обусловлено еще и тем, что как концентрация, так и характер распределения водородных связей, существенно должны зависеть не только от химического строения блоков, но и от длины жестких блоков (значения y в формуле (9)), их доли и характера распределения в цепи.

Сведения о химических и физических связях в полиуретанах, включая и водородные, уже обобщены ранее¹. Было показано, что в полиефириуретанах могут реализоваться различные типы водородных связей

с участием как уретановых, так и эфирных групп олигоэфирных блоков. Тип водородных связей во многом определяется концентрацией в цепи уретановых групп, возрастание которой приводит к тому, что водородные связи образуются преимущественно между уретановыми группами. Новые сведения о водородных связях в полиуретанах получены методом количественной ИК-спектроскопии при исследовании полизифиуретанов сегментного строения⁷⁷⁻⁸¹. Исследование эффективности образования Н-связей в полиуретанах на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 1,4-тетраметиленгликоля и олигоокситетраметиленгликоля (см. формулу (9)) или олиготетраметиленгликольадипината с $M=1000$ показали, что практически все NH-группы уретановых групп связаны водородными связями. При этом только около 60% NH-групп связано с карбонильными группами уретановых групп, а остальные 40% — с эфирным кислородом. Качественно аналогичные результаты получены для полиуретанов как на основе простого, так и сложного олигоэфиров. О наличии значительного количества Н-связей между NH-группами и эфирным кислородом гибких сегментов цепи свидетельствуют и результаты исследования полизифиуретанов на основе 2,4- и 2,6-толуиленддиизоцианата⁸¹.

Если наличие водородных связей между уретановыми группами свидетельствует об ассоциации жестких блоков, результатом которой является возникновение жестких доменов⁶⁹, то большое содержание водородных связей с участием эфирного кислорода свидетельствует о том, что сегрегация жестких блоков в сегментированных полиуретанах протекает (может протекать) не до конца. Последнее может свидетельствовать о возникновении указанных связей на границе раздела жестких доменов с гибкой средой (матрицей), образованной олигоэфирными блоками. Следовательно, спектральные исследования сегментированных полиуретанов не противоречат выводам о том, что для этого вида полиуретанов, как и для традиционных блок-сополимеров, характерно фазовое разделение⁶⁸. Это подтверждается и результатами исследования ИК-дихроизма сегментированных полиуретанов⁷⁸. Однако в данном случае области жестких уретановых блоков и области гибких олигоэфирных блоков отчасти перекрываются.

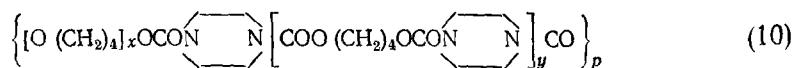
Проведены и рентгенографические исследования^{71, 82-85, 89} физической структуры поперечных связей в сегментированных полиуретанах. Исследовались полиуретаны на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, простого и сложного олигоэфиров и различных удлинителей цепи (1,4-тетраметиленгликоля, этилендиамина, гидразина). Были исследованы как исходные образцы полиуретанов, так и подвергнутые значительной деформации. Показано⁷¹, что на рентгенограммах исходных образцов полиуретана, содержащего в качестве удлинителя гидразин, кроме широкого аморфного гало наблюдается и слабый рефлекс с величиной межплоскостного расстояния 12 Å, который является следствием межмолекулярной упаковки уретановых сегментов. Удлинение образца на 200—300% приводит к тому, что жесткие сегменты ориентируются преимущественно наклонно, а гибкие — вдоль направления деформации. Дальнейшее растяжение приводит к переориентации жестких блоков. В свою очередь термообработка приводит к практически полной разориентации гибких блоков, однако не сказывается на ориентации жестких.

Показано также, что в зависимости от строения как гибких, так и жестких блоков могут наблюдаться различия в структуре вытянутых полиуретанов. Наблюдаемые различия в интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для сегментированных полиуретанов различного строения объясняются различной степенью агрегации жестких блоков⁸³. Жесткие уретановые домены, построенные из звеньев 4,4'-дифенилметан-

дизоцианата и 1,4-тетраметиленгликоля⁸⁵, обладают ламеллярной структурой; среднее расстояние между их центрами составляет 100—200 Å. Рентгеновские исследования, как и спектральные, позволили сделать вывод, что жесткие сегменты сегментированных полиуретанов образуют отдельные домены внутри каучукоподобной матрицы гибких блоков.

Электронно-микроскопические исследования сегментированных полиуретанов также свидетельствуют о двухфазности их структуры⁸⁶. Было показано, что они представляют собой микрогетерогенные двухфазные системы, размеры жестких доменов которых имеют величину 30—100 Å. По характеру микрофотографий сделано заключение, что домены имеют трехмерное строение.

Структурные исследования полиуретана следующего строения^{87, 88}



в котором, как видно, должны отсутствовать водородные связи, также свидетельствуют о возникновении в них доменных структур. Кроме этого, описана возможность образования в подобных сегментированных полиуретанах, с узким интервалом длин гибких блоков и различной (определенной) длиной жестких блоков, структурных образований («сверхструктур» или «наддоменных структур»), размеры которых существенно превышают размеры доменов. Возникающие устойчивые структурные образования обнаруживаются методом рассеяния поляризованного света и имеют размеры до 1 мк. Хотя эти структурные образования напоминают сферолиты, картина рассеяния в данном случае несколько иная. Природу указанных структур связывают с возможной кристаллизацией жестких сегментов цепи, поскольку гибкие сегменты в недеформированном состоянии не кристаллизуются. Сказанное свидетельствует о том, что возникновение доменной структуры в сегментированных полиуретанах не является следствием только наличия у жестких блоков полярных групп, способных образовывать водородные связи. В сегментированных полиуретанах, как и в традиционных блок-сополимерах, процесс разделения на фазы предопределется и ограниченной совместимостью различных блоков цепи, отличающихся природой и гибкостью.

6. Термическое и термомеханическое поведение

Особенности химического строения и структуры сегментированных полиуретанов обусловливают также характерные особенности их термического и термомеханического поведения. Калориметрические, дифференциально-термические, дилатометрические, термомеханические и другие исследования свидетельствуют о том, что сегментированным полиуретанам свойственна множественность температурных переходов, которые имеют различную природу и обусловлены протеканием различных процессов. Были исследованы температурные переходы в сегментированном полиуретане⁹⁵ на основе олигоэтиленгликольадипината, 1,4-тетраметиленгликоля и различных дизоцианатов (дифенилметандизоцианата, толуилендиизоцианата и др.). В этих полиуретанах обнаружен целый ряд температурных переходов, три из которых целесообразно выделить. Это переход в области —40°C, который как и в сшитых полиуретанах на основе олигоэтиленгликольадипината¹, обусловлен сегментальной подвижностью звеньев олигоэфирного блока, т. е. его стеклованием. Тем-

пература этого перехода в полиуретане имеет более высокое значение, чем температура стеклования (T_c) исходного олигоэфира. В то же время T_c мало зависит от строения дизоцианатных звеньев полиуретанов, исключая толуилендицианат, который может повышать T_c сегментированного полиуретана.

Кроме указанного перехода наблюдаются еще два перехода в области 70—80° и 150—180° С, которые зависят от строения жестких блоков и характеризуют процессы, протекающие в образованных ими микрообластях. Возрастание T_c и некоторое понижение температур высокотемпературных переходов в случае полиуретана на основе толуилендицианата объясняется меньшей сегрегацией жестких блоков, что обусловливается возникновением большого количества связей олигоэфир—жесткий блок. Следовательно, взаимодействие жестких блоков с гибкими может приводить к разупорядочению жестких доменов, что приводит к понижению температур переходов, характеризующих эти домены. Сделан также вывод, что жесткие сегменты могут достигнуть высокой степени упорядочения, но вследствие малой доли их в полиуретане или малого процента их кристалличности, вследствие сополимеризации их с гибкими блоками или возникновения разветвлений, значения температур высокотемпературных переходов в сегментированных полиуретанах ниже таковых для исходных жестких блоков. Однако возможны случаи, когда степень упорядочения в жестких доменах настолько велика, что значение температуры высокотемпературного перехода в сегментированном полиуретане практически не отличается от температуры перехода в исходном жестком блоке.

Понижения T_c в сегментированном полиуретане⁹⁶ можно добиться увеличением длины цепей гибких блоков, уменьшением длины жестких блоков, заменой ароматических уретановых звеньев на алифатические, ограничением межмолекулярных взаимодействий гибких блоков. В свою очередь, введение в сегментированный полиуретан олигоэфирных блоков с широким молекулярно-массовым распределением приводит и к расширению температурного интервала стеклования и кристаллизации полиуретана (гибких блоков)⁹⁷.

Проведены калориметрические исследования сегментированных полипиуретанов на основе различных олигоэфиров (олигооксипропиленгликоля, олигоокситетраметиленгликоля, олигоэтиленбутиленгликольадипината) различной молекулярной массы, 4,4'-дифенилметандицианата и 1,4-тетраметиленгликоля¹⁰¹. Концентрация уретановых групп регулировалась изменением содержания в цепи звеньев низкомолекулярного гликоля. Показано, что как и для сшитых полипиуретановых эластомеров¹, T_c данных полипиуретанов зависит от общей концентрации уретановых групп в цепи, однако с ростом молекулярной массы олигоэфирного блока эта зависимость проявляется в меньшей мере. Кроме низкотемпературного стеклования проявляется и высокотемпературный переход при 110—120° С, характер которого зависит от длины жесткого блока. Сделано предположение, что этот высокотемпературный переход связан с диссоциацией водородных связей между жесткими блоками, вызванной «тепловым возмущением прилегающих полиефирных участков цепи»¹⁰¹.

Три температурных перехода обнаружено в результате термографических и термомеханических исследований сегментированных полипиуретанов (полипиуретансемикарбазидов)^{99, 108}, синтезированных на основе 4,4'-дифенилметандицианата, олигоэфиров (олигоокситетраметиленгликоля, олигооксипропиленгликоля) и удлинителей цепи (гидразина, дигидразидов адипиновой и изофталевой кислот). Первый переход, зависящий от химического строения и молекулярной массы олигоэфирного

блока, а также концентрации уретановых групп, лежит в области $-25\text{--}55^\circ\text{C}$ и обусловлен сегментальной подвижностью олигоэфирных блоков. Третий переход с началом в области 70°C , имеющий размытый характер, характеризует процесс разрушения ассоциатов, образованных из жестких блоков (расстекловывание жестких блоков). Второй переход лежит в области 25°C , и, по-видимому, отображает процесс диссоциации связей между олигоэфирными и жесткими (дизоцианат — удлинитель — дизоцианат) блоками. В случае сегментированного полиуретана¹⁰⁰ с более длинными блоками, способными к кристаллизации, упомянутым двум переходам в положительной температурной области соответствуют более высокие температуры ($50\text{--}100^\circ\text{C}$ и $140\text{--}200^\circ\text{C}$); кроме них в области $200\text{--}300^\circ\text{C}$ проявляется новый переход, обусловленный плавлением упорядоченных паракристаллических доменов, построенных из жестких блоков.

Температурные переходы и термомеханическое поведение было исследовано для сегментированных полиуретанов¹⁰³ на основе 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов, отличающихся также соотношением исходных составляющих и предысторией исследуемых образцов. Полиуретаны на основе 2,4-толуилендиизоцианата вследствие асимметрии дизоцианатного звена являются аморфными, а на основе симметричного 2,6-толуилендиизоцианата — кристаллизуются. Обнаружено три температурных перехода, зависящих от строения дизоцианатного звена, состава сегментированного полиуретана, термической предыстории. Переход в области $20\text{--}80^\circ\text{C}$ объясняется диссоциацией связей между рыхло упакованными доменами из жестких блоков, а переход выше 150°C — плавлением кристаллических образований жестких блоков.

Проведены¹⁰⁶ термомеханические и структурные исследования сегментированных полиуретанов на основе простых и сложных олигоэфиров, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, алифатических диаминов общей формулы $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$, где $x=0, 2\text{--}6$. Установлено наличие предварительного размягчения у образцов на основе диаминов с $x=3,5$ при $60\text{--}70^\circ\text{C}$, что объясняется взаимодействием фаз, образованных гибкими и жесткими блоками, приводящим к некоторому взаимному растворению. Показана зависимость между температурой размягчения (T_p) полиуретанов от x , которая при изменении x от 0 до 6 колеблется от 130 до 190°C . Во всех случаях для полиуретанов, содержащих сложноэфирные олигомерные блоки, T_p ниже, чем для сегментированных полиуретанов на основе простых олигоэфиров. С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано, что чем больше степень обособления жестких блоков, тем выше T_p . Если варьировать число CH_2 -групп в сегментированном полиуретане, то наблюдается различная степень агрегации жестких блоков, хотя содержание уретановых и мочевинных групп одно и то же. Агрегация жестких блоков связана с образованием H -связей между функциональными группами жестких блоков, причем возможность образования H -связей обусловливается числом CH_2 -групп в звене диамина. Агрегаты жестких сегментов играют роль активного наполнителя или узлов пространственной сетки сегментированного полиуретана.

Исследованием влияния отжига на температурные переходы и структуру сегментированного полиуретана обнаружена сложная зависимость этих параметров от температуры отжига⁹⁸. Сделано заключение, что отжиг приводит к двум типам микроструктурных изменений: гомогенизации системы H -связей, которая включает наблюдаемое увеличение упорядоченности, и превращение в упорядоченную (возможно микрокристаллическую) структуру, которое может включать переориентацию доменной структуры. Влияние закалки (аморфизацию) на термическое по-

введение сегментированного полиуретана было продемонстрировано при термографическом исследовании сегментированного полиуретана на основе олигоокситетраметиленгликоля, 1,6-гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля¹⁰⁸. Обнаружено шесть температурных переходов, которые связаны с процессом стеклования, кристаллизации и плавления микрообластей, образованных блоками различной жесткости. Полярная природа блоков приводит к взаимному влиянию различных по жесткости микрообластей, что отражается на температурных значениях переходов. Вместе с тем температура плавления жесткого блока практически не меняется после введения его в полиуретан. Это находится в хорошем согласии с одним из ранее сделанных выводов⁹⁵ о возможности высокой степени упорядоченности в жестких доменах.

Существенное влияние термической предыстории на термомеханическое поведение и другие свойства сегментированных полиуретанов было обнаружено при исследовании полиуретана¹⁰⁹ на основе олигобутиленгликольдиципината, гексаметилендиизоцианата и алифатического (1,4-тетраметиленгликоля) и арилсодержащего удлинителей цепи. Показано, что структура и свойства данных полиуретанов находятся в зависимости от их фазово-агрегатного состояния, а последнее зависит как от строения жестких блоков, определяемого строением удлинителей цепи, так и от термической предыстории сополиуретана. В случае полиуретана на основе алифатического удлинителя наблюдаются значительные остаточные удлинения, которые объясняются ориентационной кристаллизацией при растяжении. Несколько более низкие значения этой величины в случае ароматических удлинителей находятся в соответствии с меньшей кристаллизационной способностью блоков на их основе, чем на основе тетраметиленгликоля.

Исследования сегментированных полиуретанов¹¹⁰, в которых удлинители цепи содержат неполярные либо полярные заместители, свидетельствуют о том, что при увеличении полярности жесткого блока наряду с закономерным возрастанием температуры текучести, которая связана с разрушением жестких доменов, наблюдается и понижение температуры стеклования гибких олигоэфирных блоков. Это явление объясняется возрастанием степени сегрегации жестких блоков с возрастанием их полярности.

Исследование термического поведения упомянутого выше сегментированного полиуретана⁹⁴, у которого отсутствуют водородные связи (на основе пиперазина, см. формулу (10)), показало, что этот полиуретан в широком температурном интервале проявляет свойства сшитых эластомеров, но при высоких температурах плавится и перерабатывается методами, используемыми для пластиков и волокон. Трехмерная сетка в них образована ассоциацией (кристаллизацией) жестких блоков, связанных межмолекулярными связями. Сделан вывод, что этот вид сегментированного полиуретана можно рассматривать как систему, где гибкие блоки играют роль разбавителя и не смешиваются с жесткими.

Множественность переходов в сегментированных полиуретанах обнаружена при исследовании их релаксационных свойств динамическими, механическими^{111, 116, 117} и диэлектрическими методами^{123–127}. Так, было обнаружено¹¹¹ существование двух главных переходов, соответствующих T_g олигоэфирных и жестких (содержащих уретановые группы) блоков. Обнаружено также несколько переходов, соответствующих движению различных групп в блоках. Все релаксационные переходы зависят от молекулярной массы и содержания жестких блоков, а также термической предыстории. Увеличение молекулярной массы жесткого блока приводит к образованию полукристаллического материала. Релаксационные ме-

ханизмы в сегментированных полиуретанах зависят не только от степени кристалличности, но и от природы доменной структуры. Показано^{112, 117}, что свойства сегментированных полиуретанов на основе олигоэфиров определяются как величиной, так и структурой жестких блоков. В свою очередь в случае полиуретана с неполярной природой гибкого блока¹¹⁶ T_g последнего не зависит от природы и концентрации жестких уретановых блоков.

Исследовано влияние размеров блоков и молекулярно-массового распределения на свойства сегментированного полиуретана¹²³. Последний при более узком молекулярно-массовом распределении жестких блоков имеет более высокое значение модуля упругости в области плато; это связано с тем, что домены, сформировавшиеся в таком полиуретане, более совершенны, чем в полиуретане с более широким молекулярно-массовым распределением.

в. Ориентационное и деформационное поведение

Методом ИК-дихроизма были исследованы ориентационные процессы в сегментированных полиуретанах, содержащих^{90, 91} и не содержащих^{92, 93} водородные связи. Обнаружено два различных механизма ориентации для кристаллических и аморфных участков, образованных жесткими блоками. Жесткие блоки в аморфных участках ориентируются при малых деформациях в направлении растяжения. Процесс ориентации кристаллических участков проходит в две стадии, первая из которых заключается в положительной ориентации кристаллических областей целиком, приводящей к отрицательной ориентации блоков. На второй стадии происходит разрушение первичных кристаллических участков и укладка блоков в микрообластях в направлении, параллельном растягивающей силе. Для сегментированных полиуретанов без водородных связей характерны повышенная деформируемость жестких блоков и гистерезис по сравнению с сегментированными полиуретанами, содержащими H -связь. Это различие относится к уменьшению энергии межсегментальных связей и повышению кристалличности жестких блоков. В свою очередь калориметрические исследования процесса растяжения сегментированных полиуретанов¹¹⁹ на основе способных и не способных к кристаллизации олигоэфиров свидетельствуют о том, что при растяжении полиуретана деформируются главным образом гибкие блоки. Сравнение энергии вероятных H -связей с количеством выделяющегося при растяжении тепла показывает, что H -связи полностью реализуются в недеформированном состоянии. Уже при малых деформациях в некоторых полиуретанах происходит кристаллизация, что подтверждается рентгенографически. Если строение цепи допускает протекание кристаллизации, то могут наблюдаться большие остаточные деформации, которые при последующем нагревании становятся обратимыми.

Исследование структуры исходного и вытянутого волокна из сегментированного полиуретана⁷⁴ показало, что ориентационная вытяжка приводит к тому, что гибкие блоки из неупорядоченного (аморфного) состояния переходят в упорядоченное (кристаллическое) состояние. При этом в ходе вытяжки цепи до тех пор скользят друг относительно друга, пока, благодаря сильному диполь-дипольному взаимодействию между жесткими блоками, это скольжение не затормозится. Сделано заключение, что в деформированном полиуретане существует ориентированная надмолекулярная структура, характер которой зависит от химического строения и условий волокнообразования. Было рассмотрено также влияние тем-

пературы и предыстории растяжения на молекулярную ориентацию в различных блоках сегментированного полиуретана¹³⁰. Предлагается двухфазная модель для интерпретации морфологии полиуретана. Модель рассматривает две области: одна содержит уретановые блоки, а другая — гибкие олигоэфирные. Эти области являются полунепрерывными и взаимно перекрываются. Области с большим модулем упругости, содержащие ароматические уретановые звенья, усиливают гибкую фазу и, поскольку эти фазы взаимопроникающие, обе деформируются при приложении напряжения. Когда нагрузка снимается, гибкие области релаксируют, в то время как жесткие области остаются пластически деформированными. Результаты других исследований ориентации жестких и гибких блоков сегментированных полиуретанов¹³¹ согласуются с моделью, согласно которой сегментированный полиуретан состоит из образованных жесткими блоками кристаллитов, связанных *H*-связями, причем эти блоки распределены в матрице из гибких блоков.

В ряде работ исследованы оптические^{114, 118} и механические^{118, 120–122} свойства сегментированных полиуретанов различного строения. Особенности оптического их поведения при деформации¹¹⁴ позволили сделать вывод, что сегментированные полиуретаны должны обладать сегрегированной сферической структурой, сравнимой со структурой, наблюдаемой электронно-микроскопически в углеводородных блок-сополимерах. Исследование оптических и механических свойств сегментированных полиуретанов различного строения, содержащих оптически анизотропные области размером 50–200 мк, а также сферолитные структуры, показало, что как величина анизотропии и их распределение, так и механические свойства этих полиуретанов являются функцией состава. Одни образцы деформируются с образованием шейки и появлением горбика на кривой растяжения, другие — имеют кривую растяжения, характерную для эластомеров; модули упругости также различны. Полагают, что причиной различия механических свойств является образование в сегментированном полиуретане различной доменной структуры. Наличием доменной структуры объясняется и деформируемость при низкой температуре сегментированного полиуретана на основе олигоокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида изофталевой кислоты¹²¹. Предполагается, что механизм этой деформации напоминает механизм больших низкотемпературных деформаций, проявляющихся для кристаллического полипропилена¹³². Однако в данном случае деформация связана не со скольжением элементов надмолекулярной (сферолитной) структуры, а доменов или их элементов, образованных жесткими блоками. Следовательно, особенности структуры сегментированных полиуретанов обусловливают и характерные особенности их ориентационного и деформационного поведения.

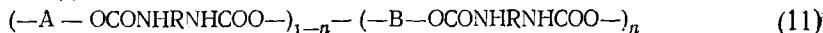
Таким образом, несмотря на некоторую неоднозначность, а порой и противоречивость результатов отдельных исследований, все же есть основания для определенных выводов, касающихся структуры и свойств сегментированных полиуретанов.

Как и углеводородные блок-сополимеры, сегментированные полиуретаны обладают двухфазной структурой. Жесткие домены, построенные из жестких блоков, распределены в среде (матрице) из гибких олигомерных (олигоэфирных) блоков и играют роль узлов физической сетки или активного наполнителя. Однако в данном случае жесткие домены, как правило, связаны *H*-связями и могут обладать кристаллической (полукристаллической) структурой, что зависит от химического строения, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и других свойств жестких блоков, определяющих степень их сегрегации.

Полярная природа различных по жесткости блоков, наличие у них функциональных групп, способных к специальному взаимодействию, препятствуют процессу сегрегации жестких блоков, способствуют возникновению «переходных» (взаимопрекрывающихся) областей. Однако возникновение доменной структуры в сегментированных полиуретанах является следствием не только наличия у жестких блоков полярных групп, способных образовывать водородные и другие физические связи. В сегментированных полиуретанах, как и в углеводородных блок-сополимерах, процесс разделения на фазы предопределен и ограниченной совместимостью различных по строению и жесткости блоков. Сегментированные полиуретаны можно рассматривать, как микрогетерогенную систему.

3. Сегментированные полиэфиуретаны

К рассмотренным выше (стр. 347) полиуретанам также в большинстве случаев применим термин «сегментированные полиэфиуретаны», однако этот термин мы решили применить к сополиуретанам, цепи которых содержат олигоэфирные блоки двух видов, обычно отличающиеся либо способностью к кристаллизации, либо гибкостью; связкой (удлинятелем) между ними является какой-либо дизоцианат. Общую формулу такого сегментированного полиэфиуретана можно представить в следующем виде:



где А и В — сегменты (блоки) различных олигоэфиров, а R — часть дизоцианатного звена. Подобные полиэфиуретаны были исследованы в ряде работ^{124, 133–142}, где рассматривались такие вопросы, как влияние на структуру и свойства сегментированных полиэфиуретанов химического строения, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, молярной доли и т. д. различных олигоэфирных блоков. Некоторые свойства этих полиэфиуретанов уже рассмотрены в¹.

Были изучены свойства сегментированных полиэфиуретанов¹³⁴, синтезированных на основе олигоэтиленгликольадипината, олигопарофенилен-бис-этиленгликольадипината и 1,6-гексаметилендиизоцианата при различном молярном соотношении блоков и молекулярной массы арилсодержащего олигоэфира. Было установлено, что каждый из блоков может кристаллизоваться в виде отдельной фазы. При этом способность к образованию кристаллической фазы падает по мере уменьшения величины олигоэфирного блока. Наименьшей способностью к кристаллизации отличаются полиэфиуретаны с примерно равным количеством блоков обоих видов. Это обусловливает их наиболее высокие эластические свойства. Обусловленное уменьшением длины блоков увеличение содержания уретановых групп вызывает повышение температуры стеклования и плавления гомополиуретанов сравнимой молекулярной массы. Кристалличность сегментированного полиэфиуретана, как правило, обусловливается кристаллизацией олигоэфирного блока, находящегося в избытке¹³³. Строение и мольное содержание олигоэфирных блоков во многом определяют температуру стеклования и плавления сегментированных полиэфиуретанов.

Изследованы сегментированные полиэфиуретаны с кристаллизующимися блоками орто-изомера олигофенилен-бис-этиленгликольадипината и аморфными блоками олигодиэтиленгликольадипината¹³⁵. Сделано предположение, что первичные элементы сферолитных структур образованы только кристаллизующимися блоками. Химически связанные с ними блоки аморфного компонента, входящие также в сферолит, располага-

ются на периферии первичных кристаллических структур, играя роль межструктурного пластификатора. При этом процессы кристаллизации, проходящие во времени, приводят не к увеличению, а к понижению T_c , так как кристаллизация сопровождается накоплением в сферолитах межструктурного компонента. Аналогичное понижение T_c замечено при других исследованиях сегментированных полиэфируретанов, содержащих кристаллизующиеся и некристаллизующиеся олигоэфирные блоки^{136–138}, это свидетельствует о том, что в ходе кристаллизации некристаллизующийся блок выделяется в отдельную фазу с присущими ей свойствами.

Проведены термографические исследования сегментированного полиэфируретана^{140, 142} на основе олигоокситетраметиленгликоля различной молекулярной массы и олигоэтиленгликоль себацината. Показано, что кристаллизуется преимущественно последний, однако при достаточно большой длине первого блока могут кристаллизоваться оба блока. Эти полиэфируретаны обнаруживают две раздельные области плавления, причем низкотемпературная связана лишь с ослаблением «физической сетки» (плавление кристаллической фазы олигоокситетраметиленгликоловых блоков) и соответствующим изменением эластических свойств, тогда как высокотемпературная область (плавление кристаллической фазы олигоэтиленгликоль себацинатных блоков) отвечает переходу полиуретана в вязкотекучее состояние. Повысить температуру текучести сегментированных полиэфируретанов можно введением в их цепи тетраметиленгликоловых звеньев, в результате чего повышается концентрация уретановых групп, что приводит к увеличению узлов физической сетки в системе. Собственно, такая модификация свойств сегментированных полиэфируретанов приводит к образованию сегментированного полиуретана, являющегося своеобразным «гибридом» между рассмотренными выше сегментированными полиуретанами и сегментированными полиэфируретанами, поскольку образуются последовательности, построенные из диизоцианатных и тетраметиленгликоловых звеньев (образование жесткого блока). Исследование строения аналогичного сегментированного полиэфируретана, но с различной полидисперсностью олигоокситетраметиленгликоловых блоков¹²⁴ позволило сделать заключение, что свойства сегментированных полиэфируретанов в основном определяются структурой и свойствами кристаллической фазы и в меньшей степени — строением более гибкого блока. Однако реализация наиболее лабильной, легко перестраиваемой кристаллической структуры, должна легче осуществляться в сополимерах с легко подвижными фрагментами более гибкого блока. Это должно быть характерно и для сегментированных полиэфируретанов с большей полидисперсностью олигоокситетраметиленгликоловых блоков, в которых сетка физических связей, образуемая за счет уретановых групп, наиболее дефектна и лабильна.

Таким образом, приведенные результаты по исследованию сегментированных полиэфируретанов свидетельствуют о том, что их также можно отнести к термоэластопластам, однако возникающая в них кристаллическая структура, выполняющая роль узлов физической сетки, не может обеспечить системе достаточно высокие термические и физико-механические показатели. Это вызывает необходимость во введении в такие системы и низкомолекулярных гликолов, вызывающих повышение концентрации уретановых групп в цепи с одновременной локализацией их в отдельных микрообластях (доменах). Собственно, имеет место возврат к рассмотренным выше сегментированным полиуретанам при наличии в их цепи гибких олигоэфирных блоков двух видов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1970.
2. Ю. Ю. Керча, Докт. дисс., ИКХХВ АН УССР, Киев, 1973.
3. J. Saunders, K. Frisch, Polyurethanes, Intersci. Publ., N. Y., 1962.
4. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
5. H. Kilian, E. J. Enckel, Z. Elektrochem., 63, 951 (1957).
6. H. Kilian, E. J. Enckel, Koll. Z. 165, 25 (1959).
7. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, В сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 193.
8. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. хим. журнал, 34, 158 (1968).
9. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., 10A, 32 (1968).
10. W. Mac-Knight, M. Yang, T. Kajiyama, Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 9, 860 (1968).
11. M. Nagura, H. Tagawa, E. Wada, Makromol. Chem., 165, 325 (1973).
12. M. Nagura, H. Tagawa, E. Wada, Там же, 168, 251 (1973).
13. В. Н. Ватулёв, С. В. Лаптий, Высокомол. соед., 13Б, 475 (1971).
14. С. В. Лаптий, В. Н. Ватулёв, М. А. Трушченко, Журн. прикл. спектр., 19, 948 (1973).
15. Б. В. Васильев, О. Г. Тарараканов, Тр. по химии и химической технологии, вып. 2, Горьковский госуниверситет, 1967, стр. 171.
16. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. И. Рябоконь, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 5, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 193.
17. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., 10Б, 323 (1968).
18. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Л. П. Гулько, Ю. С. Липатов, Л. И. Листровая, Там же, 12А, 1928 (1970).
19. Ю. В. Пасечник, В. А. Кузьмина, Ю. П. Егоров, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 6, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 112.
20. В. И. Павлов, И. А. Попов, Г. П. Святченко, Т. М. Грищенко, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 8, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 112.
21. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Ю. Ю. Керча, Там же, стр. 108.
22. Ю. В. Пасечник, В. А. Виленский, И. А. Попов, Там же, стр. 100.
23. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Ю. Ю. Керча, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 107.
24. Ю. В. Пасечник, В. А. Виленский, Т. М. Грищенко, И. А. Попов, Там же, стр. 112.
25. С. С. Крафчик, Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, В сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», Киев, стр. 136.
26. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 13, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 85.
27. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. П. Привалко, Высокомол. соед., 15А, 1297 (1973).
28. С. С. Крафчик, Канд. дисс., ИКХХВ АН УССР, Киев, 1972.
29. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомол. соед., 12Б, 3 (1970).
30. T. Kawai, T. Matsumoto, Makromol. Chem., 115, 287 (1970).
31. G. Schuur, J. Polymer Sci., 50, 191 (1961).
32. A. Keller, Там же, 39, 151 (1959).
33. H. Keith, F. Padden, Там же, 39, 101, 123 (1959).
34. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., 14А, 2000 (1972).
35. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, С. С. Крафчик, ДАН УССР, серия Б, 1972, 240.
36. A. Anton, H. Beachell, J. Polymer Sci., B7, 215 (1969).
37. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомол. соед., 9А, 2482 (1967).
38. Ю. Ю. Керча, Л. И. Рябоконь, Б. Ф. Маличенко, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 5, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 198.
39. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомол. соед., 11А, 377 (1969).
40. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Там же, 11А, 1518 (1969).
41. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Там же, 13А, 156 (1971).
42. Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Там же, 11Б, 566 (1969).
43. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. В. Лаптий, В. Н. Ватулёв, Н. А. Липатников, Т. М. Грищенко, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 7, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 5.
44. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Тезисы докладов II Респ. конф. по высокомолекулярным соединениям, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 99.
45. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язвицкий, Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Р. Л. Шаповал, Высокомол. соед., 13А, 213 (1971).

46. С. В. Лаптий, В. Н. Ватулев, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников, Журн. прикл. спектр., 15, 498 (1971).
47. Ю. С. Липатов, В. А. Юрженко, И. А. Попов, Т. М. Грищенко, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 97.
48. И. А. Попов, Т. М. Грищенко, В. А. Юрженко, Л. П. Гулько, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 14, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 33.
49. Т. М. Грищенко, Автограферат докт. дисс. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1975.
50. Т. М. Грищенко, И. А. Попов, ДАН СССР, 202, 88 (1972).
51. Л. П. Гулько, Т. М. Грищенко, И. А. Попов, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 14, «Наукова думка», 1974, стр. 36.
52. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1971, № 2, 9.
53. Н. П. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Там же, 1971, № 2, 28.
54. Сб. Уретановые эластомеры, под ред. Н. П. Апухтиной, Л. В. Мозжухиной, «Химия», Л., 1971.
55. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомол. соед., 9А, 1340 (1970).
56. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Там же, 11А, 237 (1969).
57. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 6, «Наукова думка», 1970, стр. 98.
58. В. П. Привалко, Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1969.
59. О. К. Манагадзе, Р. С. Барштейн, И. М. Абрамова, А. В. Ермолина, Пласт. массы, 1969, № 12, 30.
60. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, О. В. Середа, ДАН УССР, серия Б, 1968, 256.
61. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., 11А, 682 (1969).
62. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькович, В сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 131.
63. Ю. Л. Спирина, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинац, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. В. Виленская, Высокомол. соед., 10А, 2116 (1968).
64. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, ДАН СССР, серия Б, 1969, 255.
65. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Н. П. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 5, «Наукова думка», 1968, стр. 185.
66. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Механика полимеров, 1968, 450.
67. Ю. С. Липатов, Тезисы докладов II Всесоюз. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 9.
68. R. Wright, Rubber and Plastic Age, 47, 1077 (1966).
69. S. Cooper, A. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837 (1966).
70. S. Cooper, A. Tobolsky, Там же, 11, 1361 (1967).
71. R. Bonart, J. Macromolec. Sci.—Phys., B2, 115 (1968).
72. H. Rinke, Chimia, 22, 164 (1968).
73. Л. А. Зеникова, Н. П. Апухтина, П. А. Кирпичников, Л. В. Мозжухина, В. А. Евдокимова, Е. А. Сидорович, В сб. Уретановые эластомеры, «Химия», Л., 1971, стр. 97.
74. I. Heideman, J. Jellinek, W. Ringers, Koll. Z. und Z. Polymere, 221, 119 (1967).
75. Ю. М. Боярчук, Г. И. Медведева, Л. Я. Раппопорт, И. М. Эрлих, Высокомол. соед., 10Б, 173 (1968).
76. K. Nakayama, T. Ino, J. Matsubara, J. Macromol. Sci., A3, 1005 (1969).
77. R. Seymour, G. Estes, S. Cooper, Macromolecules, 3, 578 (1970).
78. G. Estes, R. Seymour, S. Cooper, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 11, 516 (1970).
79. R. Seymour, G. Estes, S. Cooper, Там же, 11, 867 (1970).
80. R. Seymour, S. Cooper, Prepr. Int. Symp. Macromol., Helsinki, v. 4, S3, 1972, p. 52.
81. C. Sung, N. Scheider, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 15, 625 (1974).
82. S. Clough, N. Schneider, J. Macromol. Sci., Phys., B2, 553 (1968).
83. S. Clough, N. Schneider, A. King, Там же, B2, 641 (1968).
84. R. Bonart, L. Morbitzer, Там же, B3, 337 (1969).
85. R. Bonart, L. Morbitzer, Koll. Z. und Z. Polymere, 241, 909 (1970).
86. J. Koutsky, N. Hien, S. Cooper, J. Polymer Sci., B8, 761 (1971).
87. S. Samuels, G. Wilkes, Там же, B9, 761 (1971).
88. S. Samuels, G. Wilkes, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 12, 694 (1971).
89. C. Wilkes, C. Yusek, Macromol. Sci., B7, 157 (1973).
90. R. Seymour, A. Allegrezza, S. Cooper, Macromolecules, 6, 896 (1973).
91. R. Seymour, S. Cooper, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 14, 1046 (1973).
92. A. Allegrezza, R. Seymour, S. Cooper, Там же, 15, 631 (1974).
93. A. Allegrezza, R. Seymour, H. Ng, S. Cooper, Polymer, 15, 433 (1974).
94. L. Harrell, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 10, 968 (1969).
95. G. Miller, J. Saunders, J. Polymer Sci., A1, 1923 (1970).
96. F. Hadobas, Z. Janik, Plaste hmoty kaučuk, 7, 1 (1970).
97. Г. М. Палюткин, А. Я. Соколов, Т. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомол. соед., 13А, 2286 (1971).

98. R. Seymour, S. Cooper, J. Polym. Sci., B9, 689 (1971).
99. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал, Высокомол. соед., 14A, 1187 (1972).
100. C. Vrouenraets, Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, 13, 529 (1972).
101. В. В. Васильев, Г. М. Палюткин, А. А. Заплатин, О. Г. Тараканов, А. П. Кафенгауз, Ф. Х. Самигулин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 103.
102. R. Seymour, S. Cooper, Macromolecules, 6, 48 (1973).
103. C. Sung, N. Schneider, R. Matton, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 15, 620 (1974).
104. G. Miller, J. Saunders, J. Appl. Polym. Sci., 13, 1277 (1969).
105. G. Miller, Там же, 15, 39 (1971).
106. R. Bonart, Z. Morbitzer, H. Rinke, Koll. Z. Z. Polymere, 240, 87 (1970).
107. Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников, Высокомол. соед., 15A, 1057 (1973).
108. Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, В. В. Ярошенко, ДАН УССР, серия Б, 1975, 127.
109. Б. Я. Тейтельбаум, Т. Я. Ягфарова, Н. П. Апухтина, Л. А. Черкасова, В. И. Зермитова, Н. А. Палихов, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 127.
110. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, ДАН УССР, серия Б, 1974, 714.
111. D. Huh, S. Cooper, Polym. Eng. a. Sci., 11, 369 (1971).
112. J. Saunders, J. of the IRI, 2, 21 (1967).
113. S. Cooper, G. Estes, A. Tobolsky, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 10, 686 (1969).
114. G. Estes, R. Seymour, D. Huh, S. Cooper, Polym. Eng. and. Sci., 9, 383 (1969).
115. H. Suzuki, H. Ono, T. Hongo, Macromol. Chem., 132, 309 (1970).
116. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, М. Б. Шур, О. Н. Саракуз, В сб. Уретановые эластомеры, «Химия», Л., 1971, стр. 132.
117. Л. А. Черкасова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Там же, стр. 123.
118. Chang-Yeong-Sen, Chen Chih Tsung, G. Wilkes, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 14, 1277 (1973).
119. L. Morbitzer, R. Bonart, Koll. Z. Z. Polymere, 232, 764 (1969).
120. S. Cooper, D. Huh, W. Morris, Product Res. a Develop., 7, 248 (1968).
121. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Р. Л. Шаповал, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 14, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 94.
122. В. И. Павлов, Г. П. Святченко, А. П. Греков, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 10, «Наукова думка», Киев, 1972, стр. 48.
123. H. Ng, A. Allegrezza, R. Seymour, S. Cooper, Polymer, 14, 255 (1973).
124. Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Н. В. Панова, Р. А. Шляхтер, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 80.
125. A. North, Y. Reid, J. Shortoll, Europ. Polym. J., 5, 565 (1969).
126. S. Dev, A. North, J. Reid, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 12, 142 (1971).
127. A. North, J. Reid, Europ. Polym. J., 8, 1129 (1972).
128. S. Cooper, J. Polymer Sci., A1, 1765 (1969).
129. Т. М. Гриценко, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 7, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 80.
130. G. Estes, R. Seymour, S. Cooper, Macromolecules, 4, 452 (1971).
131. J. Kimura, H. Yshiiare, H. Ono, N. Joshihara, H. Kawai, 23rd Int. Congr. Pure and Appl. Chem., Boston, 1971, Macromol. Prepr., v. 1, p. 525.
132. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Т. Кардаш, Высокомол. соед., 9A, 267 (1967).
133. Н. П. Аношина, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, О. И. Муртазина, А. Г. Синайский, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомол. соед., 9A, 815 (1967).
134. Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 5, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 168.
135. Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельбаум, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, ДАН СССР, 179, 621 (1968).
136. М. С. Гуренков, А. И. Маклаков, В. С. Ковлер, Высокомол. соед., 10A, 2455 (1968).
137. Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельбаум, А. Г. Синайский, Там же, 12Б, 623 (1970).
138. М. Ш. Ягфаров, Э. Ф. Губанов, Там же, 12A, 1155 (1970).
139. В. И. Коваленко, Л. И. Маклаков, Г. Б. Голдобина, Там же, 13Б, 12 (1971).
140. Б. Я. Тейтельбаум, М. Ш. Ягфаров, Н. П. Аношина, Н. А. Палихов, Р. Х. Меньшова, Н. П. Апухтина, Б. Е. Мицлер, Н. В. Панова, Там же, 13А, 2291 (1971).
141. Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, Н. А. Палихов, Там же, 13A, 1481 (1971).
142. Н. В. Панова, Б. Е. Мицлер, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Там же, 13A, 570 (1970).