

УДК 678.664 : 678.029.44 : 678.01

**ОБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ***Дорожский В. П., Кирпичников П. А.*

Рассмотрены вопросы влияния плотности и химической природы сшивок на свойства сшитых полиуретанов. Дан анализ существующих представлений по механизму образования сетчатой структуры в полиуретанах. Обсуждены причины неоднородности пространственной сетки сшитых полиуретанов. Приведены основные достижения в области изучения влияния химической микроструктуры макроцепей полиуретанов на процесс микрофазового разделения в термоэластопластах.

Библиография — 174 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	521
II. Сеткообразование в полиуретанах и его влияние на свойства сетчатых полиуретанов	521
III. Уретановые термоэластопласты	530

I. ВВЕДЕНИЕ

Пожалуй, ни один из существующих в настоящее время классов промышленных многотоннажных полимеров, кроме полиуретанов (ПУ), не позволяет незначительным изменением химического строения макромолекул варьировать свойства материалов от эластомеров, термоэластопластов, пен до пластиков и волокон. Только полиуретановым эластомерам присуще сочетание повышенной твердости, высокого модуля упругости и высокой эластичности, а по сопротивлению истиранию им нет равных. Не случайно, что в странах Западной Европы, США и Японии производство ПУ каждое десятилетие удваивается [1] и достигло в 1986 г. около 4,0 млн. т. В СССР производство ПУ составляет приблизительно 100 тыс. т. в год, причем к 1990 г. планируется рост производства сетчатых полиуретанов (СПУ) в четыре раза по сравнению с 1985 г. Целью данного обзора является рассмотрение основных результатов научных исследований в области образования, структуры и свойств сетчатых полиуретанов.

**II. СЕТКООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИУРЕТАНАХ
И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

Процессы ветвления и последующего сшивания линейных макромолекул полимера оказывают решающее влияние на его свойства [2]. В настоящее время можно утверждать, что сеткообразование подавляет характерное для некоторых полиэфируретанов микрофазовое разделение тем в большей степени, чем более плотной является образующаяся сетка [3, 4]. В случае же, если вместо сложнэфирного блока в макроцепь ПУ введен более гибкий полидиеновый блок, то независимо от густоты пространственной сетки микрогетерогенность сохраняется [5].

Многочисленные исследования посвящены изучению влияния частоты сшивки на кристаллизацию и температуру стеклования (T_g) СПУ. Если данные по кристаллизации СПУ однозначны [6, 7]: с увеличением сшивания степень кристаллизации уменьшается вплоть до нулевой, то результаты по T_g сильно различаются. На примере СПУ на основе поли-

оксиэтиленгликоля и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) установлено [8], что T_g растет линейно с плотностью сшивки. При использовании же гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) данная зависимость проходит через максимум. На этом основании сделан вывод об определяющем влиянии ароматических ядер и уретановых групп в макроцепях и слабой зависимости T_g от химического сшивания. К подобному же выводу о сильном влиянии взаимодействия полярных групп в СПУ приводят и результаты работы [9]. Тем не менее некоторые исследователи считают, что T_g СПУ при увеличении степени сшивки имеет тенденцию к росту [10]. Беккер и Нейман [11], исходя из принципа независимости влияния на T_g полимера отдельных структурных элементов, получили формулы для теоретического расчета T_g с учетом сшивки. Экспериментальная проверка была выполнена на 59 линейных и 27 сшитых аморфных ПУ и показала удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Для СПУ характерно влияние химической природы поперечных связей на T_g . Методом ЯМР широких линий обнаружено [12], что T_g ПУ на основе полиэтиленгликольадипинатов (ПЭГА) и МДИ с аллофанатными поперечными связями равна -20°C , а биуретовыми — -15°C . При введении в этот же ПУ ионных поперечных связей подвижность сегментов снижается и T_g находится в пределах $-13 \div -8^\circ\text{C}$. С увеличением концентрации межцепных углерод-углеродных связей T_g возрастает от -50°C при 1,4 мас. части пероксида дикумила до 0°C при 2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. нешитого ПУ. Сшивание химическими связями путем использования трифункциональных полиэфиров (ПЭ) с ММ более 5000 г/моль не изменяет степень самоассоциации по сравнению с линейными ПУ [13].

Природа поперечных связей влияет не только на величину T_g и степень самоассоциации, но и на многие другие свойства СПУ. Так, взаимодействием 2,4-толуилendiизоцианата (2,4-ТДИ) с ионами 3d-элементов [14, 15] в среде некоторых растворителей можно получить на конечной стадии полиядерные комплексные формы диизоцианата с функциональностью по NCO-группам больше двух. В результате дальнейшей реакции со сложными полиэфирами образуются СПУ с удельной электропроводностью, на 5—6 порядков большей [16], чем у обычных СПУ [17]. Прочностные и термические показатели у таких СПУ близки к ПУ, выпускаемым промышленностью, а эластичность и сопротивление истиранию даже выше. Термостойкость СПУ можно существенно увеличить при использовании в качестве катализатора уретанообразования оснований Манниха [18]. При этом происходит не только рост длины макромолекул за счет взаимодействия макродиизоцианата с полиэфирами, но и образование сетки за счет циклотримеризации концевых NCO-групп.

Одной из первых дискуссионных проблем в отношении образования СПУ стала степень гомогенности протекающих в реакционной системе реакций. При этом выяснилось две точки зрения. По работам Липатовой и соавт. [19—21] процесс образования трехмерной структуры состоит из двух стадий, резко различающихся по скорости протекания. Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка только до 45—50% превращения, что связано с изменением физических условий протекания процесса [19]. После точки геля формирование полиуретановой сетки удовлетворительно описывается уравнением Аврами — Ерофеева. Высказано предположение, что при достижении определенной конверсии происходит микрофазовое разделение системы, а кинетика уретанообразования начинает определяться уже физическими, а не химическими процессами. Действительно, исследования формирования СПУ методом спектра мутности [20] показали, что при двухстадийном методе синтеза СПУ к 70%-ному превращению появляются частицы с размерами порядка 650 Å. Измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света указывают на наличие сшитых микрочастиц, а не агрегатов макромолекул. Формирование единой сетки осуществляется за-

тем сшиванием химическими связями сетчатых микроблоков [21]. С другой стороны, вывод об определяющем влиянии физических факторов на кинетику уретанообразования после точки геля в настоящее время трудно считать строго доказанным, поскольку показатель степени уравнения Аврами — Ерофеева практически равнялся единице.

При изучении кинетики уретанообразования до точки геля и после нее обнаружено [22], что в области температур 20—60°С константы скорости реакции практически совпадают, а энергия активации равна 40,8 и 45,6 кДж/моль соответственно, из чего заключают, что скорость реакции после гелеобразования не лимитируется диффузией. Это противоречит мнению, высказанному в [23, 24]. К аналогичному выводу о неизменности кинетики образования ПУ как в жидкой фазе, так и за точкой геля приводят данные [25], полученные методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения. Эти результаты противостоят выводам Липатовой и соавт. Следует заметить что в ряде зарубежных работ получены экспериментальные данные, подобные тем, которые были обнаружены киевской группой ученых. К выводу о разделении фаз в процессе уретанообразования пришел Хагер [26] и Ханг [27] с соавт. О зависимости константы скорости уретанообразования от степени превращения, начиная с 30—40%-ной конверсии, сообщили также в [28].

На наш взгляд, противоречивость в выводах этих двух направлений только кажущаяся. Как станет видно из дальнейшего изложения, химические процессы, приводящие к гелеобразованию, весьма чувствительны ко многим факторам: химической природе реакционной системы, наличию и природе растворителя, концентрации и стехиометрии реагирующих веществ, температуре и т. д. По этой причине в каждом случае может сложиться своя конкретная ситуация. При одних условиях уже в начале реакции в реакционной системе могут появиться микрообласти с повышенным содержанием сшивающего агента или концентрацией NCO-групп. Это может произойти или за счет самоассоциации [29], или за счет плохой совместимости компонентов [30, 31], или за счет физического влияния появившихся в реакционной системе уретановых групп [32, 33]. Ясно, что сшивание в этих областях наступит уже на ранних стадиях, что и приведет к появлению микрогеля. Дальнейший процесс расходования NCO-групп будет протекать в областях с другими соотношениями функциональных групп, что и определит наблюдаемое изменение кинетики. Когда же условия гелеобразования таковы, что концентрация реагирующих веществ постоянна по всему реакционному объему, то микрогель не образуется вплоть до точки геля. Кинетика расходования NCO-групп за точкой геля останется прежней, поскольку их реакции будут происходить в основном в золь-фракции. К этим выводам приводят как результаты рассмотренных выше работ, так и наши собственные данные [34, 35]. Так, при исследовании влияния стадийности получения СПУ на их прочностные показатели обнаружено, что бимодальность распределения кривой вероятности появления того или иного значения разрывной прочности в большей мере выражена в случае одностадийного режима получения СПУ. Когда же сетчатый полиуретан получался через стадию синтеза макродиизоцианата, бимодальность была выражена значительно меньше, что объясняется меньшей концентрацией неоднородностью концевых NCO-групп, а следовательно, и меньшей неоднородностью пространственной сетки ПУ. В случае вулканизации вальцуемого ПУ кривая распределения была унимодальной.

Часто об изменении механизма уретанообразования судят по отклонению кинетики расходования NCO-групп от необратимой реакции второго порядка. По-видимому, это правомерно делать только для некаталитических процессов уретанообразования. В случае катализируемых реакций расход NCO-групп описывается более сложными зависимостями. Действительно, при изучении уретанообразования между макродиизоцианатом на основе ПЭГА и 2,4-ТДИ и 1,4-бутандиолом (БД) в присутствии ацетилацетоната железа [36] порядок реакции менялся от

трех в начале до двух в конце. Аналитическое выражение, описывающее скорость расщепления NCO-групп, выглядит следующим образом:

$$R = (AX^2 + BX^3)/(CX + K_1^-),$$

где A , B , C — алгебраические комбинации констант скоростей отдельных стадий уретанообразования и концентрации катализатора; X — текущая концентрация NCO-групп; K_1^- — константа реакции распада двойного промежуточного комплекса на исходные продукты. В начале реакции $AX^2 < BX^3$ и $CX < K_1^-$, поэтому порядок равен трем. По ходу реакции член BX^3 уменьшается быстрее, чем AX^2 , и порядок стремится к двум. В случае других реакционных систем, для которых характерен данный механизм, может встретиться ситуация, когда $AX^2 > BX^3$ и $CX \gg K_1^-$. В этом случае порядок реакции по всей кинетической кривой должен быть равен единице. Таким образом, можно предположить, что во многих случаях наблюдаемое изменение скорости уретанообразования связано не с изменением механизма, а объясняется чисто кинетическими факторами.

Сложный процесс гелеобразования зависит от многих факторов. При изучении процесса формирования СПУ на основе ПЭ, 1,1,1-триметилпропана (ТМП) и 2,4-ТДИ было показано [37], что в зависимости от типа среды и степени разбавления существенно изменяется относительная активность реагентов, а также склонность системы к неэффективной макроциклизации при трехмерной поликонденсации. Изменения относительной активности гидроксилсодержащих компонентов в реакции с диизоцианатом можно добиться и введением катализатора. Добавление дибутилдилаурината олова в описанную выше реакционную систему приводит к получению СПУ с хорошими физико-механическими свойствами [38], в то время как в отсутствие его гелеобразование вообще не происходит. Наличие гидроксилсодержащих соединений разной реакционной способности может привести к неравномерному распределению сшивок в полимерной сетке и понизить величину модуля упругости по сравнению с расчетным значением [39]. Самоассоциация ТМП может даже привести к появлению полифункциональных узлов ветвления [29].

Сеткообразование в ПУ часто осложняется циклообразованием, особенно вблизи точки геля [40, 41]. Доля циклизированных молекул при получении ПУ в массе может достигнуть 2—3% при степени конверсии 0,9 и исходном соотношении групп NCO и OH, равном единице. В 0,1%-ном растворе при той же конверсии доля циклизированных молекул при получении ПУ возрастает уже до 85% [42]. Изучение процесса циклизации необходимо еще и потому, что основной вклад в дефекты вносит предгелевое образование петель, а не перепутывание [43]. Кроме того, существует тесная связь между внутримолекулярными реакциями до точки гелеобразования и дефектами сетки. В результате таких побочных реакций образуются эластически неэффективные циклы, влияние которых на физические параметры сетки противоположно тому, которые оказывают молекулярные зацепления [44]. Эластически неактивные циклы в количестве 3% уменьшают концентрацию эластически активных цепей и равновесный модуль примерно на 30% [45]. С ростом степени циклизации повышается величина молекулярной массы между соседними узлами сетки [46]. Степень циклизации зависит не только от соотношения групп NCO и OH в системе, ее конверсии и разбавления, но и от ММ полиэфира [47], а также от наличия или отсутствия катализатора в системе [48]. Чем выше ММ полиэфира, тем больше склонность к циклизации [47, 49]. Тенденция к циклизации больше в случае двустадийного процесса сшивания, чем одностадийного, что по мнению авторов связано с возможностью образования кластеров МДИ—ТМП в случае неодинаковой реакционной способности OH-групп.

Интересно отметить, что макроциклизация наблюдается даже в тех случаях, когда возможность образования СПУ исключена [50, 51], причем с ростом ММ цепи степень циклизации возрастает.

Влияние гибкости полиэфирной цепи на эффективную плотность пространственной сетки ПУ и их структуру прослежено в работе [52]. При этом выяснилось, что в СПУ на основе гибкоцепных олигоэфиров происходит формирование более плотной и стабильной эффективной пространственной сетки по сравнению с ПУ, имеющими жесткие макромолекулы.

Интересны данные по влиянию природы ПЭ на процесс гелеобразования [53]. При синтезе линейных олигоэфиров на основе диэтиленгликоля и различных дикарбоновых алифатических и ароматических кислот и изучении их реакции с аддуктом 2,4-ТДИ—ТМП в циклогексаноне оказалось, что скорость образования СПУ до степени конверсии 60—70% описывается уравнением второго порядка, а при больших глубинах процесс осложнен гелеобразованием и протекает в микрогетерогенных условиях. Степень завершенности реакции в точке геля и критическая степень ветвления зависят от природы кислотного остатка ПЭ, и тем выше, чем большей гибкостью и меньшими стерическими препятствиями характеризуется цепь ПЭ.

В работе [54] были синтезированы сложные ПЭ (полиэтилендиэтиленгликольадипинаты), характеризующиеся различной степенью молекулярной и топологической неоднородности. Степень неоднородности химической пространственной сетки СПУ, полученных на их основе, прямо зависела от величины неоднородности исходных ПЭ. В то же время неоднородность физической пространственной сетки, обнаруживаемая при малых степенях одноосной равновесной деформации растяжения ($< 2\%$), была пропорциональна концентрации уретановых групп в макроцепи. О переходе от линейного к вязкоупругому поведению, происходящему в области малых деформаций $\approx 0,5\text{—}3,0\%$, сообщено в [55]. Как считают авторы, это явление обусловлено тиксотропным разрушением агрегатов, образованных межмолекулярным взаимодействием.

Авторы работ [56, 57] проследили влияние твердой поверхности на закономерности гелеобразования в ПУ. Полученные данные интерпретировались с позиции существования гетерогенности в реакционной смеси, которая проявляется на определенной стадии процесса образования ПУ [56]. Природа ПЭ не изменяет характер влияния наполнителя (аэросила) на структурообразование в отверждающейся системе. Наполнитель препятствовал образованию геля в системе из простого ПЭ, ТМП и МДИ. Когда же вместо МДИ брался 2,4-ТДИ [57], то аэросил наоборот создавал более благоприятные условия для гелеобразования. На сильное влияние наполнителей на структуру пространственной сетки указывают работы [58, 59]. Обнаружено [60] сильное химическое взаимодействие макромолекул ПУ на основе сложного ПЭ с частицами техуглерода. Энергия активации образования химической связи составила 123 кДж/моль, а предельная площадь поверхности техуглерода, приходящаяся на одну такую связь, равна 11 \AA^2 . В условиях, когда помимо химического взаимодействия техуглерода с ПУ возможно и физическое, эта площадь равна 7 \AA^2 , что свидетельствует о значительной доли физических поперечных связей.

Для ПУ характерно наличие хорошо развитой физической сетки, появление которой обусловлено широким спектром межмолекулярных взаимодействий. К настоящему времени это уже никем не оспаривается, однако установлению количественного соотношения между плотностью химической и физической сеток к СПУ, а также выяснению причин, влияющих на это соотношение, посвящается до сих пор немало работ. Вызвано это прежде всего сильным влиянием узлов пространственной сетки физической природы на ряд физико-химических и эксплуатационных характеристик ПУ. Так, в работах [61, 62] сорбционными, термомеханическими и спектральными исследованиями изучена сетка в ПУ на основе триметилолпропанфталата и алифатического полиизоцианата. Показано, что образуется довольно редкая химическая сетка с $M_c = 2500 \text{ г/моль}$. Физические узлы весьма разнообразны по плотности ($M_c = \text{порядка } 200 \text{ и } 500 \text{ г/моль}$) и значительно повышают эффективную плотность сетки. В работе [63] обнаружено появление уже на началь-

ных стадиях уретанообразования трехмерных структур с узлами сетки, образованными специфическими взаимодействиями физического характера.

Проведя деформационные испытания СПУ с контролируемой топологией сетки, авторы работы [64] пришли к заключению, что в ненабухших образцах влияние физических переплетений на модуль сетки сравнимо по величине с влиянием химического сшивания. При этом, правда, они не конкретизировали природу физического переплетения, поэтому не исключено, что повышение модуля связано с наличием межмолекулярных взаимодействий. Действительно, Душек и Илавский [65], при определении значения равновесных модулей уретановых сеток, нашли, что значение структурного фронт-фактора A может быть больше единицы, т. е. выше, чем ожидаемое для фантомных сеток, для которых $A \leq 1$. Это подтверждает представление о том, что межцепные контакты могут вносить вклад в величину равновесных модулей. О том, что получающиеся сетки скорее являются афинными, а не фантомными описано в [66]. Это указывает на то, что полиуретановые сетки являются более совершенными, чем полностью случайными.

Как правило, зависимость условного напряжения в СПУ (σ) от степени его деформации (λ) хорошо описывается уравнением Мани — Ривлина [67, 68]. Однако в работе [69] обнаружено, что классическая зависимость $\sigma = f(\lambda - \lambda^{-2})$ для изученных ПУ выражается прямыми линиями вплоть до $(\lambda - \lambda^{-2}) \approx 0,1$, искривляющимися далее по мере приближения к началу координат. В координатах уравнения Муни — Ривлина экспериментальные данные не ложились на прямую, а константа C_2 не оставалась постоянной. Она уменьшалась с ростом деформации и принимала максимальное значение при $\lambda = 1$; аналогичные данные описаны в [70].

В работе [71] авторы пришли к выводу о том, что полиуретановые сетки, содержащие короткие цепи полиолов, по деформационному поведению существенно отличаются от идеальных сеток. Полученные данные они объяснили в терминах фазового разделения, имеющего место в таких ПУ. При изучении деформации отвержденных диамином ПУ [72] константа C_2 уравнения Муни — Ривлина оказалась даже отрицательной.

Все эти факты определенным образом свидетельствуют о том, что полиуретановые сетки, за редким исключением, не являются идеальными. По-видимому, это связано с наличием сильных межмолекулярных взаимодействий в СПУ. Эти физические взаимодействия обуславливают большую долю энергетической составляющей высокоэластической деформации СПУ [73, 74].

Выше уже неоднократно отмечалось большое влияние химической и топологической структуры полиуретановых сеток на свойства СПУ, причем в отдельных случаях воздействие топологии сетки сравнимо или даже превосходит действие остальных факторов. В связи с этим весьма важным становится исследование однородности полиуретановых сеток. Мнения различных авторов по этому вопросу совпадают [75—79] и сводятся к тому, что образующаяся сетчатая структура ПУ неоднородна. Исключением являются работы [80, 81], в которых после изучения механических, диэлектрических, реопектических и оптических свойств модельных полиуретановых сеток сделан вывод о высокой однородности этих сеток. Правда, в [82] эти же авторы сообщили об обнаружении неоднородностей сетки, но появление их они объясняют микросинерезисом при скачкообразном изменении температуры синтеза.

Авторы [77] также объясняют возрастание гетерогенности СПУ с увеличением степени сшивания или ММ олигомера увеличением числа ассоциированных жестких фрагментов цепей. В [74] обсуждается возможность регулирования микрон неоднородности СПУ изменением межмолекулярных взаимодействий в системе. В 1973 г. предположено [32], что при гелеобразовании в олигомерных системах большую роль играют межмолекулярные взаимодействия, приводящие еще до начала образования сплошной химической сетки к флуктуационной структурной сетке

в олигомере. В таких условиях создается предварительная упорядоченность, приводящая к микрогетерогенности системы. Рентгеноструктурные и другие исследования набухших полиуретановых сеток [78, 83], также привели к развитию подхода к СПУ, как гетерогенным системам, микрообласти которых должны характеризоваться различными параметрами взаимодействия с растворителями.

В работе [84] также показано, что полиуретановые сетки неоднородны, однако основной упор в объяснении причин этого явления делается на кинетические аспекты уретанообразования, в частности, на присутствие в системе монофункциональных молекул. Обнаружение дополнительных максимумов тока термостимулированной деполяризации связывается с накоплением заряда на границах областей с различной степенью сшивания [85]. О существовании взаимосвязи между кинетикой основной химической реакции (образование уретановой связи), процессом гелеобразования и структурными характеристиками отвержденного СПУ сообщено и в другой работе этих авторов [49].

Неоднородность полиуретановых сеток по плотности сшивания приводит к тому, что ММ между соседними узлами шивки не постоянна, как в модели идеальной сетки, а различна. При трактовке получаемых экспериментальных данных это необходимо учитывать, так как изменение условий синтеза полиуретановой сетки может повлечь за собой существенное изменение свойств готового материала [86]. Повышение температуры синтеза привело к росту плотности пространственной химической сетки за счет изменения соотношения констант скорости реакции би- и трифункционального спирта с диизоцианатом. Так как концентрация ТМГ во всех опытах была неизменной, то полученные результаты можно объяснить изменением распределения M_c по длинам.

Теоретический анализ ММР фрагментов макроцепей между соседними шивками, описанный в [87—89], позволяет с помощью чисто кинетических методов подойти к управлению молекулярной структурой сетчатых полимеров. Так, теоретически показано [88], что если ММР исходного олигомера узкое, то кривая распределения цепей сетки имеет полимодальный характер. При уширении ММР полимодальность распределения цепей сетки может в конечном счете исчезнуть. Интересным выводом теории Забродина [88, 89] является установление факта теоретической возможности получения, при определенных кинетических условиях, более узкого распределения цепей сетки, чем исходное распределение. Этот вывод критикуется Иржаком [2] как ошибочный.

Кинетический подход к вопросу влияния ММР и распределения по типам функциональности (РТФ) исходных олигомеров на ММР и РТФ линейных молекул и фрагментов сетки развит в работах [90—92]. Надо отметить, что для наиболее реальных условий синтеза СПУ получаются трудно, а часто и просто нерешаемые системы дифференциальных уравнений, поэтому к решению подобных задач вероятностный подход представляется более перспективным [2].

При использовании математической теории графов для рассмотрения топологии сетчатого полимера с точки зрения конформационной статистики показано [93], что топологические факторы, влияющие на энтропию системы, обуславливают неоднородность сеток, причем эта неоднородность тем больше, чем выше плотность сетки.

Огромное влияние на свойства СПУ оказывают технологические факторы и, в первую очередь, стадийность процесса уретанообразования [94]. В одностадийном процессе все компоненты реакционной смеси загружают в реактор одновременно. По двустадийному варианту вначале получают форполимер-макродиизоцианат взаимодействием олигомера с концевыми ОН-группами с избытком диизоцианата, к которому на второй стадии добавляют удлинитель цепи, сшивающий агент. При одностадийном методе синтеза кристаллизующегося ПУ интервал его плавления оказывается более широким [95], нежели в случае предварительного получения форполимера с концевыми NCO-группами. По данным ряда авторов комплекс физико-механических свойств оказыва-

ется лучшим в случае одностадийного режима получения [95, 96], однако результаты работы [97] позволяют заключить, что для ПУ на основе простых ПЭ метод синтеза не отражается заметно на механических свойствах. Для ПУ на основе сложных полиэфиров двустадийный метод приводил к более высоким механическим показателям. Содержание золь-фракции снижается [13, 98], а модуль упругости растет при двустадийном методе синтеза. Правда, в работе [99] авторы пришли к обратному выводу, что менее регулярное расположение звеньев в цепи, наблюдаемое при одностадийном методе, обеспечивает более высокие значения модуля.

При детальном сравнении процессов гелеобразования было установлено [100], что гелеобразование в СПУ, полученных в одну стадию, начинается раньше. Сетки, образованные при одностадийном процессе, показывают более широкие переходы по температуре стеклования [98], что согласуется с данными [95] об уширении температурного интервала плавления.

Приведенные выше факты свидетельствуют о том, что топологическая структура пространственной сетки ПУ сильно зависит от метода ее получения, причем результаты разных авторов по зависимости механических свойств от режима получения СПУ не согласуются. Это, по-видимому, обусловлено зависимостью этих свойств от многих факторов, а не только от режима синтеза.

На примере получения сетчатой структуры у вальцуемых и литьевых ПУ показано [101], что макромолекулы олигомера, получаемого на первой стадии, сильно разветвлены даже при небольших избытках диизоцианата по отношению к полиэфире. Поскольку кинетические характеристики линейного роста макромолекул олигомера и их ветвления различны, то появляется возможность регулированием температуры первой стадии целенаправленно менять степень ветвленности форполимера, а значит и топологию сетки, получаемой на второй стадии получения СПУ. Осуществление первой стадии синтеза по температурному режиму, обеспечивающему малую вероятность ветвления макромолекул форполимера, привело к существенному росту разрывной прочности и относительного удлинения СПУ по сравнению с образцами, полученными по традиционному изотермическому режиму [102]. Кроме того, резко возросла жизнеспособность литьевой композиции и несколько понизились плотности эффективной и химической пространственной сетки. В связи с установлением факта сильного влияния степени ветвленности сшиваемых макромолекул на свойства СПУ был разработан ускоренный метод ее оценки, основанный на сочетании данных по характеристической и наибольшей ньютоновской вязкости [103]. Ранее уже отмечалось [86], что в зависимости от температуры уретанообразования меняется плотность узлов образующейся пространственной сетки. Позднее [104] эти авторы подробно изучили влияние температуры поликонденсации на кинетику гелеобразования, свойства сшитых полиэфируретанов на основе сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена, ТМП и 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропана. При этом выяснилось, что количество гель-фракции и эффективная концентрация цепей между узлами ветвлений максимальны при 27° С и уменьшаются при увеличении температуры отверждения. Температура стеклования полученных СПУ слабо зависит от температуры отверждения. Величина условного напряжения при растяжении максимальна при температуре отверждения 50° С, а относительная деформация растяжения при разрыве растет с увеличением температуры гелеобразования. На другой реакционной системе с использованием сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена, ТМП, БД и 2,4-ТДИ получены несколько отличные результаты. С увеличением температуры синтеза с 30 до 60° С росло предельное содержание гель-фракции, а гель-точка появлялась при меньшей конверсии изоцианатных групп и стремилась к теоретически рассчитанной. Наблюдалось также увеличение плотности сшивки, условного напряжения при разрыве и модуля упругости при снижении разрывной де-

формации. Объяснение полученным фактам авторы видят в уменьшении доли прореагировавшего сшивающего агента ТМП с увеличением температуры синтеза за счет выравнивания его реакционной способности и сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена.

Вместе с тем изменения в росте макромолекул при повышении температуры реакции от 70 до 125°С связывают также [105] с уменьшением при этом молекулярного взаимодействия, приводящего к большей подвижности макромолекул. Просматривается стремление объяснить влияние температуры синтеза на структуру и релаксационные свойства эластичных полиуретановых сеток чисто физическими факторами [96, 106]. Обнаруженную аномалию упругих свойств и эффективной плотности сетки, заключающуюся в снижении этих характеристик при уменьшении температуры отверждения в области температур меньше 80°С связывают с соответственным увеличением глобулярных образований — основного типа надмолекулярных структур в большинстве СПУ [96]. Размер глобул зависит как от ММ ПЭ, так и от температуры отверждения.

Глобулярные образования в СПУ были обнаружены и в других исследованиях [12, 107, 108]. Иногда образцы, синтезированные по одностадийному методу, не проявляют признаков глобулярной структуры и обладают лучшими механическими свойствами.

О возможности регулирования размеров и морфологии надмолекулярных структур ПУ с помощью температурного режима сообщено в [109]. Низкотемпературный режим обеспечивал получение ПУ с монодисперсной зернистой структурой.

Условия синтеза СПУ определенным образом сказываются и на их стойкости к термодеструкции [110]. Если СПУ, синтезированные при 40—90°С, разлагаются с эффективной энергией активации 159—169 кДж/моль, то кинетические параметры термодеструкции образцов, полученных при 30°С, зависят от скорости отверждения полимера: чем больше скорость уретанообразования, тем ниже энергия активации термодеструкции. Высказано предположение, что у сшитых полиэфируретанов снижение энергии активации может быть обусловлено образованием напряженных химических связей.

В значительной мере термостойкость СПУ определяется химической природой диизоцианата (ДИ). Наибольшей термостойкостью обладают СПУ на основе ароматических двухъядерных ДИ, минимальной — СПУ на основе алифатических ДИ [111].

Температура отверждения может существенно влиять на механическое поведение СПУ при растяжении. В [112] обнаружено, что образец литевального СПУ, отвержденный при 80°С, имеет более высокий начальный модуль и относительную деформацию при одноосном растяжении по сравнению с образцом, полученным при 140°С (рис. 1), что свидетельствует о существовании в нем структуры, разделенной на отдельные области.

Влияние соотношения изоцианатных и гидроксильных групп, а также природы удлинителя цепи на химические и физические узлы сетки СПУ, рассмотрено в работе [113]. Выяснилось, что увеличение мольного отношения групп NCO/OH от 2,75 до 5,0 на стадии получения макродиизоцианата приводит к росту плотности как химической, так и физической сетки, причем эффективная плотность сетки гораздо выше, когда удлинителем цепи является ароматический диамин, а не низкомолекулярный

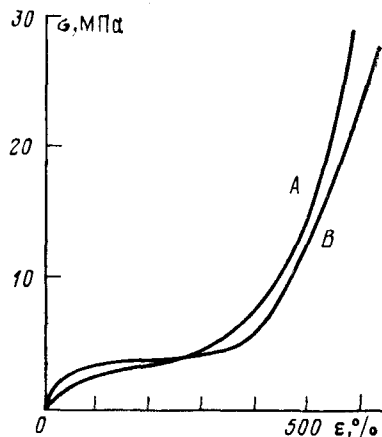


Рис. 1. Зависимость условного напряжения (σ) от относительного удлинения (ϵ) при одноосном растяжении СПУ: А — образец СПУ, отвержденный при 140°С; В — образец СПУ, отвержденный при 80°С [112]

диол. На основании изучения инфракрасных спектров поглощения полученного СПУ авторы пришли к выводу, что водородные связи существуют вплоть до 200°С. К этому же мнению пришли и в работах [114, 115], в которых найдено, что уретан-уретановые водородные связи существуют даже при 200°С. В то же время Нагава, Курита и Вада полагают [116], что водородные связи начинают диссоциировать при температурах ~70°С. По-видимому, различия в данных обусловлены наличием в СПУ водородных связей разной природы, а значит и их термостойкости.

III. УРЕТАНОВЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Одним из наиболее интересных типов сетчатых полиуретанов являются термоэластопласты (УТЭП), иногда называемые сегментированными ПУ. Отличительная особенность их по сравнению с обычными СПУ заключается в том, что пространственная сетка УТЭП при нагревании способна к обратимому распаду. В зависимости от природы пространственной сетки УТЭП можно дать следующую их классификацию. Первый вид УТЭП характеризуется линейным строением макромолекул и наличием доменов, появление которых обусловлено микрофазовым разделением за счет наличия в макроцепях участков с резко различающейся гибкостью и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Домены выполняют роль многофункциональных физических сшивок макромолекул, обратимо распадающихся при повышенной температуре. Для второго вида УТЭП характерно наличие химической пространственной сетки с узлами, имеющими аллофанатную или биуретовую природу. Густота химической пространственной сетки такова, что микрофазовое разделение отсутствует или выражено очень слабо. При температурах порядка 110—150°С аллофанатные (биуретовые) узлы обратимо распадаются, и макромолекулы УТЭП при приложении нагрузки получают возможность взаимного перемещения. Третий вид УТЭП является промежуточным между первым и вторым видами.

Наибольшее число структурных исследований было посвящено УТЭП микрофазной природы. В развитие представлений Купера и Тобольского [117] о морфологии ПУ с использованием методов широко- и малоугловую дифракции рентгеновских лучей, светорассеяния и ДТА установлено, что жесткие звенья макромолекул, образуемые при взаимодействии диизоцианата с низкомолекулярным диолом (и/или диамином), агрегируются в отдельные микрофазы [118—121]. При микроскопическом изучении сегментированных ПУ установлено [122, 123], что домены имеют ламелярную структуру, протяженность которой может достигать в некоторых случаях до 3000—8000 Å, но чаще лежит в пределах 30—200 Å [124—127]. Жесткие звенья в домене вытянуты в стержнеобразную, тактоидную форму [128], причем длина жесткого блока и ширина домена совпадают [129].

Недавно обнаружено [130], что гибкие полиэфируретановые сегменты УТЭП на основе полиокситетраметилэгликоля (ПОТМГ) с ММ 2000 г/моль, МДИ и БД также способны к упорядочению. Они образуют ламели высотой около 300 Å и шириной 2000 Å.

Обработка УТЭП полярными растворителями приводит к получению доменов с более упорядоченной структурой, что сказывается на физико-механических показателях [131].

Методом ИК-спектроскопии найдено два типа тонкой структуры у УТЭП на основе диэтилолтерефаламида, МДИ и ПОТМГ [132]. Установлено различие ориентационного поведения разных участков жесткого сегмента в более упорядоченной структуре и высказано предположение о его неоднородности.

К выводу о неоднородности структуры доменов пришли и авторы работы [133] на основании расчетов фактора ориентации для вероятной конформации дифенилметануретанового фрагмента. Расчетные данные не позволили свести различие в величине дихроизма соответствующих

полос только к отличию во взаимной ориентации уретановых и амидных карбониллов.

Обработка литературных данных, показала [134], что кинетика разделения фаз в сегментированных ПУ на основе простых и сложных ПЭ может быть представлена как сегрегация двух типов жестких сегментов с временами релаксации τ_1 и τ_2 .

В реакционной системе, где происходит сложный процесс уретанообразования, могут протекать различные физические и химические процессы, в значительной мере влияющие на доменообразование. Химическое сшивание макромолекул, снижая их подвижность, ингибирует процессы упорядочивания [132] и тем самым препятствует микрофазовому разделению. Физическая пространственная сетка ограничивает процесс сегрегации гибких и жестких блоков в СПУ в большей степени, чем химическая [135]. Сшивание введением низкомолекулярных агентов уменьшает степень самоассоциации заметнее, чем сетка той же плотности, образованная трифункциональным полиэфиром с $MM \geq 5000$ г/моль [136]. Степень фазового разделения возрастает с увеличением MM ПЭ [137] и в случае, когда вместо ПЭ в реакции используют олигодиендиолы [138] не зависит от густоты сетки.

Весьма интересен вопрос о влиянии водородных связей на процесс микрофазового разделения в ПУ. Бонарт и Морбитсер [139] считают, что степень микрофазового разделения зависит от степени родства жестких сегментов относительно друг друга, а также к гибким сегментам. Из-за родства сложноэфирных групп гибких сегментов к уретановым группам жестких степень разделения в УТЭП сложноэфирного типа систематически ниже, чем у эластомеров на основе простых полиэфиров. Действительно, исследования методом ИК-спектроскопии [140] показывают, что в начале микрофазового разделения существуют Н-связи главным образом типа уретан — гибкий сегмент с включениями самоассоциатов небольших размеров (ди-, тримеры). В дальнейшем микрофазовое разделение сопровождается перераспределением Н-связей в сторону реализации взаимодействия уретан — уретан в доменах. Вследствие кинетических и вязкостных эффектов этот процесс растянут во времени, причем показано [141], что время достижения равновесия при сегрегации зависит от природы мягкой фазы и определяется молекулярной подвижностью, а не термодинамическими параметрами. Таким образом, можно было бы сделать вывод о том, что чем больше степень водородного связывания в системе, тем хуже происходит доменообразование в ней [142, 143]. Однако показано [144, 145], что Н-связи между $C=O$ -группой и NH -группами мочевиной связи усиливают эффект разделения фаз в ПУ. Все эти факты свидетельствуют о том, что процесс образования доменов очень сложен и не в последнюю очередь зависит от соотношения водородных связей между жесткими сегментами, а также между жесткими и гибкими сегментами. Вывод [146], что гибкие сегменты играют роль разбавителя можно скорее считать не правилом, а исключением из него. Н-связи между жесткими и гибкими звеньями обуславливают появление даже в сильно разбавленных системах некоторого переходного слоя на поверхности раздела фаз.

Можно считать, что водородные связи между жесткими сегментами способствуют микрофазовому разделению, тем более, что энергия водородных связей в полиэфируретанмочевинах может достигать до 50—100 кДж/моль [147], т. е. быть сравнимой с энергией ковалентных связей и явиться определяющим фактором в выигрыше свободной энергии при микрофазовом разделении в ПУ.

В сегментированных ПУ с жестким сегментом диизоцианатгликолевой природы энергия Н-связей значительно ниже и микрофазовое разделение может быть также обусловлено термодинамической несовместимостью жестких и гибких сегментов, а не только Н-связями. В пользу чего свидетельствует факт микрофазового разделения при переходе от ПУ с группой $-NHCOO-$ к полимерам без Н-связей с $\text{>}NCOO-$ или $-COO-$ группами [148].

Тесно связанной с вопросом микрофазового разделения является температура стеклования (T_c) УТЭП. Для ПУ нетермопластичной природы характерна линейная зависимость T_c от концентрации уретановых групп в цепи [149], а для сегментированных ПУ, содержащих значительно большее количество полярных и, в первую очередь, уретановых или мочевиновых групп, подобная зависимость приобретает более сложный характер. Это вызвано преобладающим влиянием на T_c не общей концентрации уретановых групп, а характера их распределения по макроцепи. В случае выделения всех жестких сегментов в домены и отсутствия взаимодействия между жесткими и мягкими сегментами теоретически должно наблюдаться две температуры стеклования: в низкотемпературной области — температуры стеклования мягкого блока, совпадающей с T_c исходного полидиола; в высокотемпературной — температуры стеклования жесткого сегмента, равной T_c полимера, полученного из низкомолекулярного диола (и/или диамина) и диизоцианата. Однако чаще всего температура стеклования в низкотемпературной области выше чем у исходного ПЭ, что показывает на ужесточение макромолекул ПЭ за счет взаимодействия с жесткими сегментами [150, 151]. Предложена [151] формула для расчета мольной доли водородных связей, образованных жесткими и гибкими блоками (X_c):

$$(T_{c, \text{пэ}} - T_{c, \text{пу}})/T_{c, \text{пу}} = k \cdot X_c(1 - X_c),$$

где $T_{c, \text{пэ}}$ и $T_{c, \text{пу}}$ — температуры стеклования ПЭ и мягкого сегмента ПУ; $k = 1,2 \div 1,5$.

Иногда методом калориметрии [152] удается по тепловому эффекту в промежуточной температурной области обнаружить подвижность в переходных областях, образованных гибкими и жесткими блоками вследствие их ограниченного совмещения. Эта промежуточная фаза особенно четко обнаруживается на термомеханических кривых [153]. По мере увеличения ММ ПЭ отдельные участки гибкого блока выходят из сферы действия доменов, что приводит к снижению T_c матрицы УТЭП [154]. Аналогичная картина наблюдается и при использовании в качестве гибкого блока полиизобутиленгликоля вместо ПЭ [155, 156], хотя влияние ММ гибкого блока на T_c не столь значительно.

Весьма важным для практического использования УТЭП первого вида является теоретическое предсказание температуры (T_p) обратимого распада доменной структуры. В работе [157] предложена термодинамическая теория УТЭП доменной структуры. Уравнение для расчета температуры T_p выглядит следующим образом:

$$1/T_p = -(R/\Delta H_A) \ln [e^{1/Z} (\nu - 1)/N_A], \quad (1)$$

где ΔH_A — энтальпия упорядочивания 1 моля жестких звеньев (энтальпия фазового перехода); N_A — мольная доля жестких звеньев; ν — координационное число решетки; Z — число жестких и мягких звеньев макроцепи, образующих блок $A-B$.

Изменение температуры разупорядочивания при переходе от ПУ, макроцепи которого состоят только из жестких звеньев (T_p^0), к ПУ, содержащему гибкие сегменты, описывается формулой:

$$1/T_p - 1/T_p^0 = (R/\Delta H_A) \ln N_A. \quad (2)$$

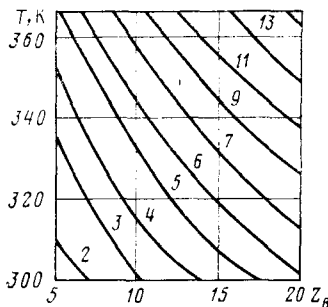
По форме уравнение (2) аналогично формуле Флори, выведенной для случая равновесной кристаллизации полимеров.

Анализ уравнения (1) показывает, что температура распада доменной структуры зависит в значительной мере от химической микроструктуры УТЭП. Термодинамическая теория позволяет рассчитать необходимое число жестких звеньев Z_A^{min} в блоке, при котором будет наблюдаться микрофазовое разделение. Оказалось, что с увеличением ММ гибкого блока Z_A^{min} должно возрасть (рис. 2).

При одинаковой величине ММ гибкого блока рост непрерывной последовательности жестких звеньев должен приводить к увеличению T_p .

Выводы данной теории подтверждаются рядом экспериментальных данных. Так, были синтезированы УТЭП с заданной химической микроструктурой, причем количество жестких звеньев в блоке менялось от единицы до трех [158]. Рентгенографическое изучение образцов показало, что микрофазовое разделение проявляется при достижении определенной длины жесткого блока. Этот вывод согласуется с другими данными [159, 160], в которых также отмечена «критическая» длина жесткого блока, после которой начинает наблюдаться микрофазовое разделение. Изучение зависимости T_g от ММ ПОТМГ уретанового термоэластопласта на основе МДИ и БД показало [154], что с ростом ММ полиэфира температура распада доменной структуры сдвигается в область более высоких температур. Аналогичные данные получены и в работе

Рис. 2. Зависимость Z_A^{\min} от числа звеньев Z_B , образующих гибкий блок, и температуры окружающей среды; $\Delta H_A = -9,8$ кДж/моль; $v=12$ [157]



[161]. Увеличение длины жесткого блока при одинаковой величине ММ ПЭ приводило к росту T_g [162].

Сильная зависимость T_g УТЭП первого вида от химической микроструктуры макроцепей требует разработки количественных методов ее расчета. Нами [163] предложено использовать для этой цели теорию марковских цепей. Оказалось, что химическая микроструктура УТЭП как первого, так и второго вида полностью определяется с помощью несложных выражений величинами мольных долей звеньев разных типов. Выяснилось, что химическая микроструктура УТЭП первого вида при конверсии, близкой к единице, практически не зависит от относительной реакционной способности гидроксилсодержащих мономеров в реакции с диизоцианатом, а определяется их начальным мольным соотношением (рис. 3). Микроструктура УТЭП с аллофанатными или биуретовыми узлами ветвления и сетки в значительной степени зависит от константы скорости процесса ветвления K_p . При малой K_p получаемые УТЭП практически не содержат узлов сшивок и относятся к первому виду. В случае же K_p сопоставимой с константами скорости уретанообразования микроструктура ПУ относится к УТЭП второго вида.

Большое влияние на свойства УТЭП оказывает химическая природа диизоцианатов. Асимметричность расположения изоцианатных групп в 2,4-ТДИ приводит к аморфной структуре доменов, в то время как симметричный 2,6-ТДИ дает кристаллический жесткий блок [7]. Замечено, что УТЭП с самыми высокими значениями модуля упругости и прочностю на разрыв образуются из симметричных ароматических диизоцианатов (МДИ, 2,6-ТДИ и т. д.). Симметричность строения диизоцианатов влияет и на степень микрофазового разделения. Коберштейн [164] методами малоуглового рентгеновского рассеяния и малоуглового рассеяния поляризованного света установил, что образцы ПУ на основе 2,4-ТДИ имеют меньшее разделение фаз, чем образцы, полученные из МДИ. Однако сама фазовая граница более размыта в ПУ на основе МДИ.

Подобно метильному заместителю в ядре ароматического диизоцианата, метильная боковая группа в диоле также создает стерические препятствия для агрегации жестких сегментов в домены, что вызывает повышение T_g полимера [165]. В то же время введение в жесткие блоки полиуретанoureиленов полярного заместителя наряду с возрастанием температуры текучести вследствие разрушения микрообластей с жест-

кими блоками, приводит к аномальному понижению T_g из-за проявления сегментальной подвижности гибких олигоэфирных блоков [166].

За прошедшие 10—15 лет многие ранее установленные зависимости по влиянию молекулярной и химической структуры компонентов уретанообразования и условий доменообразования на различные свойства УТЭП практически не претерпели существенных изменений. Все они прекрасно изложены в монографии Керча [7] и в настоящем обзоре не рассматриваются.

Недавно появилась серия оригинальных работ [30, 31], посвященных выяснению влияния несовместимости некоторых компонентов уретанообразования между собой и жестких сегментов различной длины на структуру и морфологию сегментированных полиуретанов.

Интересная мысль высказана авторами работы [167]. По их мнению, основанному на рентгенографических и термомеханических исследова-

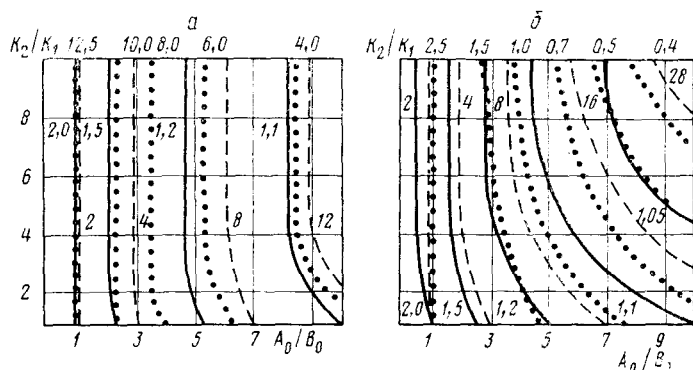


Рис. 3. Зависимость химической микроструктуры макромолекул УТЭП первого вида $(A_m B_n)_c$ от степени конверсии реакционной системы (a — $\alpha = 0,98$; b — $\alpha = 0,90$); начального мольного соотношения диола (A_0) и полиэфира (B_0); соотношения констант скоростей взаимодействия диола (K_2) и полиэфира (K_1) с диизоцианатом; m — пунктир; n — сплошная линия; c — точки

ниях, на определенной стадии процесса уретанообразования может наступить «кинетическое запределивание процессов структурообразования». Степень совершенства доменной структуры зависит от температуры ее формирования. Было показано, что упорядочение доменной структуры аморфной полиэфируретаномочевины может продолжиться при прогреве ее при температурах выше температуры отверждения. Аналогичные результаты были получены при отжиге или ограниченном набухании сегментированных полиэфируретаномочевин в ряде низкомолекулярных растворителей, приводящем к дальнейшему совершенствованию микрогетерогенной структуры [168], которое обусловлено, как считают авторы, ориентационным упорядочением жестких блоков.

Оригинальное исследование по влиянию кинетических факторов на процесс формирования доменной структуры выполнено в [169]. Путем выдержки при 190°C ПУ на основе ПОТМГ, МДИ и БД получали образец микрофазового разделения. Затем следовал отжиг при 120, 90, 80, 60 и 22°C . С увеличением времени отжига температура стеклования возникающей доменной структуры снижалась линейно во времени в полулогарифмических координатах до постоянного значения и в тем большей степени, чем ниже была температура отжига. Автор полагает, что при низких температурах происходит относительно быстрое выделение из эластичной фазы коротких и длинных последовательностей жестких сегментов, а при высоких температурах отжига только длинных последовательностей.

Выше уже было отмечено существенное влияние стадийности получения СПУ на их показатели. Двустадийный синтез УТЭП из ПОТМГ, МДИ и этилендиамина в растворе с отличающимся порядком введения

реагентов приводит к образованию резко различающихся морфологических структур [170]. УТЭП с кристаллическими доменами размерами 50—80 Å был получен добавлением этилендиамина к форполимеру ПОТМГ и МДИ. Если же вначале вводился этилендиамин, а затем к продукту его взаимодействия с МДИ добавлялся ПОТМГ, то образующиеся сегментированные ПУ имели аморфные домены размером до 1000—2000 Å. Степень разделения фаз была выше в случае постепенного добавления ПОТМГ к МДИ, чем наоборот [171].

Двустадийный способ получения УТЭП на основе политетраметилэтиленгликольадипината (ПТМГА), МДИ и БД, как показывают исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния [172], приводит к большей интенсивности рассеивания и ширине переходной зоны у образца, нежели при его получении одностадийным методом. При замене ПТМГА на ПОТМГ различия в интенсивности рассеивания в зависимости от способа получения существенно меньше. Обнаруженные закономерности объясняются большей степенью взаимодействия гибких и жестких сегментов в случае сложного ПЭ и расширением распределения длин жестких сегментов при двустадийном способе получения УТЭП.

В [173] авторы полагают, что УТЭП на основе ПОТМГ, МДИ и БД, полученный в несколько стадий, содержит жесткие блоки, преимущественно состоящие из одного жесткого диолуретанового звена. В сегментированных ПУ, синтезированных в одну стадию, число звеньев, образующих жесткий блок, больше, чем 1, что и обуславливает наблюдаемые различия при деформировании.

На физико-механические свойства УТЭП сильно влияют ММ и ММР полиэфиров [70]. Сегментированные ПУ получали взаимодействием полиэтиленбутиленгликольадипината и БД с МДИ. Для исследования были выбраны два олигоэфира с $\overline{M}_n = 1200$ и 3000, причем на каждую среднечисленную массу имелся набор олигоэфиров со степенью полидисперсности от 1,8 до 3,2. Условная прочность при разрыве σ_r для ПУ-3000 оказалась выше, а относительное удлинение ниже, чем для ПУ-1200. В серии образцов ПУ-1200 σ_r уменьшалась с ростом полидисперсности от 49,3 до 33,5 МПа. В отличие от ПУ-1200 σ_r для ПУ-3000 оставалась практически постоянной при изменении полидисперсности от 1,94 до 2,99. На основании расчетов деформационных испытаний полученных УТЭП по модели, предложенной в [174], сделан вывод об уменьшении эффективного числа доменов с ростом полидисперсности олигоэфира, что объясняется несовместимостью жесткого сегмента с низкомолекулярной частью сложного полиэфира, доля которого больше в образцах с большей дисперсностью. С увеличением дисперсности граничный слой становится более размытым. Обнаружено, что фазовое разделение происходит лучше в образцах ПУ-3000 и улучшается при снижении полидисперсности ПЭ. Очевидно, это является причиной того, что остаточное удлинение и гистерезисные потери в 2—3 раза меньше для ПУ-3000 по сравнению с ПУ-1200.

* * *

Настоящий обзор показывает, что в большинстве случаев путем целенаправленного управления химическими, физическими и технологическими факторами можно получить сетчатые полиуретаны с требуемым комплексом свойств. Наибольшие достижения в области управления свойствами сетчатых полиуретанов достигнуты в термоэластопластах, что при относительной легкости их получения и способности к многократной переработке делает этот тип полиуретанов наиболее перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eur. Plast. News. 1979. V. 6. № 8. P. 10.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
3. Ophir Z. H., Wilkes G. L. // Multiphase Polym. Symp. 175th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington, 1979. P. 53.

4. Назарова И. И., Ольхов Ю. А., Назаров В. Е., Батулин С. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17 А. № 1. С. 78.
5. Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С.//II Всесоюз. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Алма-Ата, 1979. Черноголовка, 1979. С. 46.
6. Slowikowska I., Danilewska I.//J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1975. № 53. P. 187.
7. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979. 224 с.
8. Sasaki N., Yokoyama T., Tanaka T.//J. Polym. Sci. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1765.
9. Кулаков В. С., Мисюк К. Г., Фальковский М. Г., Лагутин М. А.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1975. Вып. 16. С. 51.
10. Schlosser E.//Plaste und Kautsch. 1985. B. 32. № 1. S. 20.
11. Becker R., Neumann G.//Ibid. 1973. B. 20. № 11. S. 809.
12. Rutkowska M., Tekely P.//Polym. Bull. 1982. V. 7. № 9—10. P. 481.
13. Козлова Т. В., Летунковский М. П., Жарков В. В.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25 А. № 9. С. 1929.
14. Дорожкин В. П., Давлетбаева И. М.//Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Черноголовка, 1985. С. 71.
15. Давлетбаева И. М., Дорожкин В. П., Глебов А. Н. и др. А. с. СССР 1071627//Б. И. 1984. № 5. С. 17.
16. Кирпичников П. А., Давлетбаева И. М., Дорожкин В. П., Парфенов В. В.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 6. С. 1430.
17. Волкова О. В., Домкин В. С., Страхов В. В., Ольховиков О. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24 Б. № 3. С. 226.
18. Аверко-Антонович Ю. О., Аверко-Антонович Л. А., Бакирова И. Н. и др.//XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Баку, 1981. М., 1981. С. 206.
19. Липатова Т. Э., Зубко С. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. № 7. С. 1555.
20. Нестеров А. Е., Липатова Т. Э., Зубко С. А., Липатов Ю. С.//Там же. 1971. Т. 13 Б. № 5. С. 346.
21. Нестеров А. Е., Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Липатов Ю. С.//Там же. 1970. Т. 12 Н. № 2. С. 150.
22. Иванов А. И., Ольхов Ю. А., Батулин С. М., Энтелис С. Г.//Там же. 1969. Т. 11 Б. № 9. С. 659.
23. Липатова Т. Э., Иващенко В. К.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1970. Вып. 6. С. 73.
24. Румянцев Л. Ю., Головкин Л. И., Коверник Г. П.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 205.
25. Виленский М. С., Спаскова Н. П., Лисневская Л. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14 А. № 8. С. 1685.
26. Hager S. L., MacRury T. B., Gerkin R. M., Critchfield F. E.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1980. V. 21. № 2. P. 253.
27. Huang Y. J., Hsu T. J., Lee L. J.//Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1247.
28. Menges G., Schwesing H.//Kautsch. und Gummi Kunstst. 1979. B. 32. № 9. S. 643.
29. Ольхов Ю. А., Батулин С. М., Энтелис С. Г.//Высокомолекул. соедин. 1976. Т. 18 А. № 1. С. 150.
30. Xu M., Macknight W. S., Chen C. H., Yimas E. L.//Polymer. 1983. V. 24. № 10. P. 1327.
31. Chen C. H., Briber R. M., Tomas E. L. et al.//Polymer. 1983. V. 24. № 10. P. 1333.
32. Липатова Т. Э.//Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15А. № 2. С. 327.
33. Кочетов Д. П.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 106.
34. Dorozhkin V. P.//Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 918.
35. Kirpichnikov P. A., Dorozhkin V. P., Zenitova L. A., Averk-Antonovich Y. O.//Polymer Mater Sci. Eng. 1983. V. 49. P. 269.
36. Dorozhkin V. P., Kimelblat V. I.//J. Polym. Sci. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2863.
37. Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батулин С. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. № 12. С. 2780.
38. Ольхов Ю. А., Батулин С. М., Энтелис С. Г.//Там же. 1973. Т. 15А. № 9. С. 2058.
39. Батулин С. М., Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Энтелис С. Г.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1973. Вып. 12. С. 58.
40. Stepto R. F. T.//Faraday Discuss Chem. Soc. 1974. № 57. P. 69.
41. Hopkins W., Peters R. H., Stepto R. F. T.//Polymer. 1974. V. 15. P. 315.
42. Stanford J. L., Stepto R. F. T.//Brit. Polym. J. 1977. V. 9. № 2. P. 124.
43. Hunt N. G., Stepto R. F. T., Still R. H.//XXVI Int. Symp. Macromol. Mainz. 1979. Prepr. Short Commun. V. 1. Mainz. P. 697.
44. Stanford J. L., Stepto R. F. T.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 2. P. 165.
45. Dusek K.//Rubber Chem. and Technol. 1982. V. 55. № 1. P. 1.
46. Stanford J. L., Stepto R. F. T., Still R. H.//Int. Rubber Conf. Kyoto. 1985. P. 359.
47. Matejka L., Dusek K.//Polym. Bull. 1980. V. 3. № 8—9. P. 489.
48. Ольхов Ю. А., Лодыгина В. П.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 60.
49. Горбушина Г. А., Ольхов Ю. А., Батулин С. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 11. С. 2419.

50. Комратова В. В., Назарова И. И., Григорьева В. А. и др.//Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Алма-Ата, 1979. Черноголовка, 1979. С. 62.
51. Григорьева В. А., Комратова В. В., Кузаев А. И., Батурич С. М.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 214.
52. Еремеева Т. В., Давыдова Е. В., Карякина М. И., Липатов Ю. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. № 12. С. 2701.
53. Кадурин Т. И., Омельченко С. И.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1976. Вып. 16. С. 31.
54. Суханов П. П., Минкин В. С., Кимельблат В. И. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 7. С. 1370.
55. Летуновский М. П., Крючков Ф. А., Зеленев Ю. В. и др.//Там же. 1985. Т. 27А. № 11. С. 2397.
56. Шейнина Л. С., Липатова Т. Э.//Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев, 1977. С. 62.
57. Шейнина Л. С., Липатова Т. Э., Владимиров Т. И., Венгеровская М. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. № 3. С. 559.
58. Липатов Ю. С., Чеснокова Н. А., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В.//Там же. 1978. Т. 20А. № 2. С. 355.
59. Керча Ю. Ю.//Тез. докл. V Респ. конф. по высокомолекулярным соединениям. Донецк, 1984. Киев, 1984. С. 32.
60. Дорожкин В. П., Кимельблат В. И., Аверко-Антонович Ю. О.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. № 9. С. 2024.
61. Давыдова Е. В., Еремеева Т. В., Карякина М. И., Липатов Ю. С.//Там же. 1976. Т. 18А. № 9. С. 1951.
62. Еремеева Т. В., Давыдова Е. В., Карякина М. И.//Докл. АН УССР. 1976. Сер. Б. № 2. С. 152.
63. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Куличихин С. Г., Кочнина В. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 9. С. 1948.
64. Allen G., Egerton P. L., Walsh D. J.//Polymer. 1976. V. 17. № 1. P. 65.
65. Dusek K., Ilavsky M.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 2. P. 167.
66. Stepto R. F. T.//IX Europ. Conf. Macromol. Phys. Jablonna. 1979. Warszawa, Paps, P. 55.
67. Dziarna W., Janacek J.//J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1975. № 53. P. 313.
68. Sung P.-H., Mark J. E.//Ibid. 1981. V. 19. № 3. P. 507.
69. Fasina A. B.//Rubber Chem. and Technol. 1977. V. 50. № 4. P. 780.
70. Lunardon G., Sumida Y., Vogl O.//Angew. Macromol. Chem. 1980. V. 89. P. 1.
71. Walsh D. J., Higgins J. S., Hall H. H.//Polymer. 1979. V. 20. № 8. P. 951.
72. Yokoyama T.//Advance in Urethane Sci. and Technol. 1979. V. 6. P. 30.
73. Липатов Ю. С., Горичко В. В., Сергеева Л. М.//Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1977. Вып. 21. С. 79.
74. Dzierza W. J.//J. Polym. Sci. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 693.
75. Липатова Т. Э.//Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черноголовка, 1977. Т. 1. С. 230.
76. Бресткин Ю. В., Андрианов Л. С., Белоновская Г. П. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. № 12. С. 2682.
77. Lipatova T. E., Shilov V. V., Minenko N. M.//Angew. Makromol. Chem. 1981. V. 100. P. 99.
78. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Сергеева Л. М.//Докл. АН УССР. 1982. Сер. Б. № 3. С. 31.
79. Патлажан С. А., Качина Г. И., Ольхов Ю. А.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 84.
80. Navranek A., Nedbal J., Bercik S., Ilavsky M.//Polym. Bull. 1980. V. 3. № 8—9. P. 497.
81. Ilavsky M., Dusek K.//Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2139.
82. Ilavsky M., Hrouz J., Dusek K.//J. Macromol. Sci. 1981. B19. № 2. P. 227.
83. Шилов В. В., Богданович В. А., Липатов Ю. С.//Процессы студнеобраз. в полимерных системах. Ч. 2. Саратов, 1985. С. 60.
84. Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Батурич С. М., Энтелис С. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. № 12. С. 2662.
85. Батурич С. М., Манелис Г. Б., Мелентьев А. Г. и др.//Там же. 1976. Т. 18А. № 11. С. 2461.
86. Ольхов Ю. А., Батурич С. М., Энтелис С. Г.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1973. Вып. 12. С. 61.
87. Ирмак В. И.//Дис. ... докт. хим. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1977.
88. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1973. Вып. 12. С. 69.
89. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. № 3. С. 224.
90. Entelis S. G., Evreinov V. V., Romanov A. K., Sarynina L. T.//J. Prak. Chem. 1971. B. 313. № 3. S. 484.
91. Евреинов В. В., Ткач Ю. Г., Энтелис С. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15А. № 4. С. 936.
92. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н.//Там же. 1974. Т. 16А. № 7. С. 1551.
93. Озол-Калин Б. Г., Гравитис Я. А.//Там же. 1982. Т. 24Б. № 5. С. 329.
94. Райт П., Камминг А.//Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973. 304 с.

95. Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Апухтина Н. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1971. Т. 13Б. № 2. С. 129.
96. Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Безрук Л. И.//Там же. 1971. Т. 13А. № 8. С. 1701.
97. Abouzahr S., Wilkes G. L.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1980. V. 21. № 2. Р. 193.
98. Dusek K., Havsky M., Nesterov A., Matejka L. IUPAC Symp. Macromol. Chem. Tashkent, 1978.
99. Черкасова Л. А., Сидорович Е. А., Апухтина Н. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. № 4. С. 735.
100. Нестеров А. Е., Липатова Т. Э., Зубко С. А., Липатов Ю. С.//Там же. 1971. Т. 13Б. № 5. С. 346.
101. Дорожкин В. П., Александрова Т. В.//Там же. 1977. Т. 19А. № 4. С. 853.
102. Дорожкин В. П., Кимельблат В. И., Кирпичников П. А.//Там же. 1981. Т. 23А. № 11. С. 2525.
103. Карп М. Г., Дорожкин В. П., Вольфсон С. И., Кирпичников П. А.//Там же. 1981. Т. 23А. № 3. С. 712.
104. Ольхов Ю. А., Батурич С. М., Энтелис С. Г.//Там же. 1979. Т. 21А. № 4. С. 861.
105. Липатова Т. Э., Нестеров А. Е., Иващенко В. К., Липатов Ю. С.//Там же. 1970. Т. 12А. № 5. С. 1039.
106. Павлов В. И., Липатова Т. Э., Зубко С. А. и др.//Там же. 1971. Т. 13А. № 3. С. 682.
107. Липатова Т. Э., Бабич В. Ф., Шейнина Л. С., Венгеровская М. Г.//Там же. 1978. Т. 20А. № 9. С. 2051.
108. Sivergin J. M., Kirejeva S. M., Gracev A. V.//Plast. und Kautsch. 1984. В 31. № 9. S. 321.
109. Foks J., Janik H.//XII Eur. Conf. Macromol. Phys. Leipzig, 1981. Oberlungwitz, 1981. Р. 285.
110. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурич С. М., Смирнов Л. П.//Синтез полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1981. С. 90.
111. Зенитова Л. А., Апухтина Н. П., Кирпичников П. А., Мозжухина Л. В.//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1977. № 20. С. 51.
112. Kimball M. E., Fielding-Russell G. S.//Polymer. 1977. V. 18. Р. 777.
113. Rutkowska M., Balces A.//J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 11. Р. 2531.
114. Froix M. F., Pochan J. M.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1974. V. 14. № 6. Р. 1040.
115. Coleman M. M., Lee K. H., Skrovanek D. J., Painter P. C.//Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. Р. 2149.
116. Nagawa H., Kurita K., Wada E.//Macromol. Chem. 1984. V. 185. № 10. Р. 2233.
117. Cooper S. L., Tobolsky A. V.//J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. № 12. Р. 1837.
118. Clough S. B., Shneidet N. S.//J. Macromol. Sci. 1968. V. 2. В. № 4. Р. 553.
119. Bonart R.//Ibid. 1968. V. 2. В. № 1. Р. 115.
120. Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S.//Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. Р. 111.
121. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С.//Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
122. Wilkes C. E., Yusek C. E.//Macromol. Sci. 1973. V. B7. № 1. Р. 157.
123. Chen-Tsai C. H. V., Thomas E. L., Macknight W. J., Schneider N. S.//Polymer. 1986. V. 27. № 5. Р. 659.
124. Koutsky J. A., Nein N. V., Cooper S. L.//J. Polym. Sci. 1978. V. 138. № 5. Р. 2489.
125. Lagasse R. R.//J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 9. Р. 2489.
126. Коригодский А. Р., Бабичингер Т. М., Генин Я. В.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 107.
127. Chau K. W., Geil P. H.//Polymer. 1985. V. 26. № 4. Р. 490.
128. Hwang K. S., Wu G., Lin S. B., Cooper S. L.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 7. Р. 1677.
129. Chen-Tsai C. H. V., Thomas E. L., Macknight W. J.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 2. Р. 64.
130. Chan K. W., Geil P. H.//Polym. Commun. 1983. V. 24. № 2. Р. 50.
131. Лантуй С. В., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 10. С. 2177.
132. Desper C. R., Schneider N. S.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 1. Р. 180.
133. Ватулев В. Н., Гайдук Р. Л., Керча Ю. Ю. и др.//Композиц. полимер. материалы. Киев: Наук. думка, 1983. Вып. 16. С. 55.
134. Chee K. K., Farris R. J.//J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 8. Р. 2529.
135. Шелковникова Л. А., Керча Ю. Ю., Росовицкий В. Ф. и др.//Композиц. полимер. материалы. Киев: Наук. думка, 1986. № 29. С. 7.
136. Козлова Т. В., Летуневский М. П., Жарков В. В.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 9. С. 1929.
137. Nishimura H., Kojima H., Yarita T., Noshiro M.//Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 9. Р. 585.
138. Лыкин А. С., Тункель И. М., Дашевский Л. Я.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 318.
139. Bonart R., Morbitger L.//Kolloid. Z. und Z. Polym. 1970. В. 241. № 1. S. 909.
140. Гайдук Р. Л., Лантуй С. В., Керча Ю. Ю.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 2. С. 154.
141. Camberlin Y., Pascault J.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 10. Р. 1835.

142. *Allegrezza A. E., Seymour R. W., Hg H. N., Cooper S. L.*//Polymer. 1974. V. 15. № 7. P. 433.
143. *Allegrezza A. E., Seymour R. W., Cooper S. L.*//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1974. V. 15. № 1. P. 76.
144. *Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S., Smith T.*//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 2. P. 692.
145. *Paik Sung C. S., Smith T. W., Sung N. H.*//Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 117.
146. *Harrell L. L.*//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1969. V. 10 № 2. P. 869.
147. *Жарков В. В.*//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1977. Вып. 21. С. 71.
148. *Cell K. J.*//J. Polym. Sci. 1973. V. C 42. P. 727.
149. *Апухтина Н. П., Мюллер Б. Е., Сидорович Е. А.*//Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. 10А. № 7. С. 1600.
150. *Sung P., Chang S., Schneider N.*//Macromolecules. 1975. V. 8. № 1. P. 68.
151. *Seefried C., Koleske J., Crichfield F.*//J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 12. P. 3185.
152. *Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Греков А. П., Шаповал Р. Л.*//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. № 5. С. 1187.
153. *Pohl G., Goering H., Gert B., Engelschalt S.*//Plast. und Kautsch. 1982. B. 29. № 12. S. 695.
154. *Vallance M. A., Castles S. L., Cooper S. L.*//Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1734.
155. *Speckhard T. A., Hwang K. S., Cooper S. L. et al.*//Ibid. 1985. V. 26. № 1. P. 70.
156. *Speckhard T. A., Gibson P. E., Cooper S. L. et al.*//Ibid. 1985. V. 26. № 1. P. 55.
157. *Дорожкин В. П., Кимельблат В. И.*//Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 5. С. 1027.
158. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Ворона В. В. и др.*//Докл. АН СССР. 1983. Т. 279. № 3. С. 634.
159. *Gricenko T. M., Lipatov Yu. S.*//Faserforsch und Textiltechn. 1977. B 28. № 11/12. S. 575.
160. *Липатов Ю. С., Гриценко Т. М., Фабуляк Ф. Г., Анохин В. В.*//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. № 8. С. 1707.
161. *Матюшев В. Ф., Шевчук А. В.*//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса, 1986. Черноголовка, 1986. С. 92.
162. *Шевчук А. В., Матюшев В. Ф., Липатов Ю. С.*//Пласт. массы. 1986. № 9. С. 22.
163. *Дорожкин В. П., Кирпичников П. А.*//Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 658.
164. *Koberstein J. T.*//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 11. P. 180.
165. *Черкасова Л. А., Сидорович Е. А., Апухтина Н. П., Марей А. И.*//Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1974. Вып. 13. С. 108.
166. *Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Крафчик С. С. и др.*//Докл. АН УССР. 1974. Сер. Б. № 8. С. 714.
167. *Тейтельбаум Б. Я., Магдалев Е. Т., Ягфарова Т. А. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 9. С. 1823.
168. *Летуновский М. П., Китухина Г. С., Жарков В. В., Крючков Ф. А.*//Тез. докл. I Всесоюз. конф. по смесям полимеров. Иваново, 1986. С. 88.
169. *Kwei T. K.*//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 8. P. 2891.
170. *Yang F., Feng F., Feng X.*//Polymer. Commun. 1982. № 4. P. 302.
171. *Tian N., Qi Z., Feng X.*//Ibid. 1985. № 1. P. 6.
172. *Abourhr S., Wilkes G. L.*//J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 9. P. 2695.
173. *Lin S. B., Hwang K. S., Tsay S. X., Cooper S. L.*//Colloid and Polym. Sci. 1985. V. 263. № 2. P. 128.
174. *Kazama Y., Sumida Y., Ogawa H., Okai S.*//Prepr. Int. Rubber Conf. Tokyo. 1975. P. 205.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова