

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

№ 12

1969

УДК 678.01:53:678.664

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СЕТОК
И УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ

*В. И. Павлов, Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова,
С. А. Зубко, Г. П. Святченко*

Одной из характерных особенностей полиуретановых эластомеров является наличие сильной физической структурированности, оказывающей большое влияние на механические свойства полимера [1]. При этом в разных полиуретановых системах вклад физического взаимодействия в эффективную густоту сетки весьма различен. Известно [2], что в полиуретановых эластомерах на основе сложных полиэфиров межмолекулярные силы играют большую роль, чем в эластомерах на основе простых полиэфиров. Так, в работе [3] исследованы полиуретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров и показано, что вклад физического взаимодействия в равновесную упругость составляет более 80 %. По-видимому, представляет не меньший интерес исследование механического поведения полиуретановых сеток на основе простых полиэфиров, в которых роль физического взаимодействия между цепями должна быть гораздо меньшей. С другой стороны, известно [12], что структура и свойства полиуретанов тесно связаны с кинетическими особенностями реакции синтеза. Поэтому задачей, которая была поставлена в настоящей работе, явилось исследование релаксационных свойств сетчатых полиуретанов на основе простых полиэфиров с целью связать их как с химической природой и молекулярным весом полиэфира, так и с особенностями реакции синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны сплошные полиуретаны (ПУ) на основе простых олигоэфиров различной химической природы, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и trimetilolпропана (ТМП).

Процесс получения образцов проводили в две стадии: синтез макродиизоцианата (МДИ) и образование трехмерной сетки в результате взаимодействия МДИ с ТМП. Для синтеза МДИ использованы полиоксипропиленгликоль (ППГ) с молекулярными весами 500, 1000, 1500, 2000 и 3000, а также полиокситетраметиленгликоль (ПТГФ) с молекулярными весами 650, 960, 1450, 1930, 3000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианат, взятые в соотношении 1 : 2. Синтез осуществляли по методике [4]. Сшивание полиуретана происходило в результате взаимодействия МДИ и ТМП при мольном соотношении NCO : OH = 1.

Образцы сплошных ПУ получали в виде пленок толщиной 0,4 мм. Для этого реакционную смесь МДИ — ТМП загружали в пространство между плоскими полуформами, покрытыми тонкой фольгой, смазанной силиконовой жидкостью. Отверждение проводили в термостате при температуре $80 \pm 0,5^\circ$ в течение 6 час.

Исследование релаксационных свойств сплошных ПУ проводили путем измерения релаксации напряжения пленочных образцов при постоянной деформации одноосного растяжения и комнатной температуре. Для этой цели экспериментально снимали релаксационные кривые, по которым рассчитывали параметры релаксационного поведения по уравнению Кольрауша [5]:

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} + \sigma_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^k} = \varepsilon E_{\infty} + \varepsilon E_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^k}, \quad (1)$$

где σ_∞ (или E_∞) — равновесная часть напряжения (модуля упругости); σ_0 (или E_0) — релаксирующая часть напряжения (модуля упругости); ε — относительная деформация образца; k — константа материала. Расчет проводили по методике, описанной в [6, 7]. Продолжительность релаксационных испытаний составляла 30 мин. Деформация образцов в виде полосок с рабочей длиной 10 мм и шириной 2 мм составляла 15% и задавалась в течение 3 сек.

Исследования проводили на релаксометре с жестким динамометром, обеспечивающим постоянство реформации в течение опыта, и автоматической регистрацией измеряемых величин.

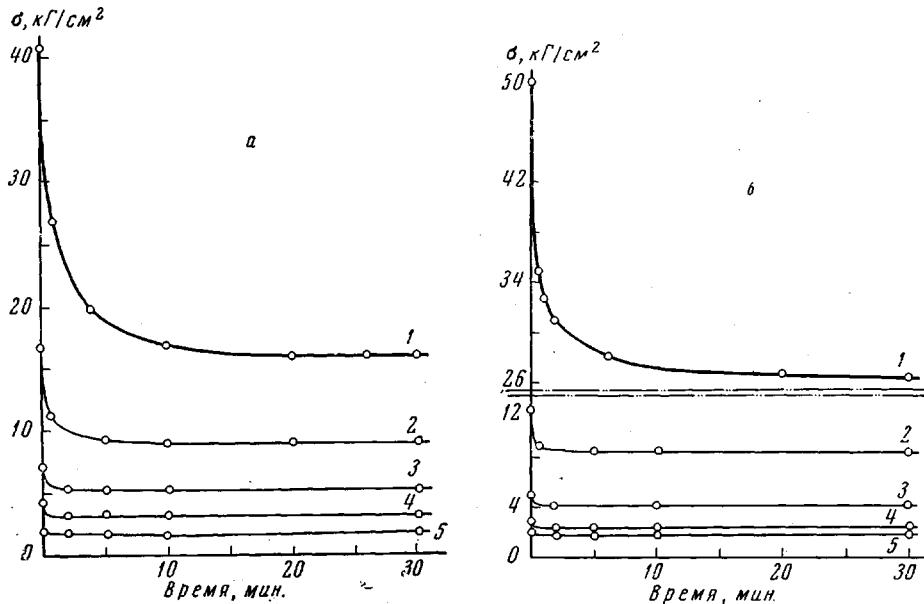


Рис. 1. Экспериментальные кривые релаксации напряжения ПУ на основе:
а — ПТГФ с молекулярным весом: 1 — 650; 2 — 960; 3 — 1450; 4 — 1930; 5 — 3000; б — ППГ с молекулярным весом: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000; 5 — 3000

Как известно [8], равновесный модуль упругости при растяжении для эластомеров является мерой пространственной структурированности полимера и выражается соотношением:

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c} = 3(v_e/V)RT, \quad (2)$$

где M_c — молекулярный вес сегмента (части молекулы, лежащей между узлами сетки); (v_e/V) — количество сшивок в единице объема (эффективная плотность сшивки); ρ — плотность полимера; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Экспериментальные значения $M_{c,\varepsilon}$ и $(v_e/V)_\varepsilon$ определяли из соотношения (2) по расчетным значениям равновесного модуля упругости E_∞ , полученного из релаксационных испытаний.

Теоретические значения $M_{c,T}$ и $(v_e/V)_T$ рассчитывали, исходя из соотношения компонентов, взятых для синтеза ПУ, по уравнению

$$(v_e/V)_T = \rho/M_{c,T} = \frac{3}{2} c_T, \quad (3)$$

где c_T — количество молей ТМП в единице объема.

Методика кинетических исследований описана в [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а, б приведены экспериментальные кривые релаксации напряжения при постоянной деформации для двух серий образцов спицовых ПУ с различной густотой сетки на основе ПТГФ и ППГ. Из этих кривых по методике [6, 7] рассчитаны параметры релаксационного уравнения Кольрауша. По найденным значениям этих параметров получены текущие (рас-

ченные) значения напряжения в различные моменты времени. Они нанесены на этих графиках точками. Как видно, расчетные значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными кривыми, что свидетельствует о применимости уравнения Кольрауша для описания релаксации напряжения в исследованных нами ПУ. Положение и характер релаксационных кривых показывает, что длина олигоэфирного блока в исследованных полимерных сетках оказывает

значительное влияние на параметры релаксационных свойств. Рассмотрим последние более детально.

На рис. 2 представлены зависимости равновесного модуля упругости E_∞ от молекулярного веса олигоэфира (M_{03}) для ПУ на основе ПТГФ и ППГ. Из этого рисунка видно, что изменение молекулярного веса олигоэфирного блока оказывает существенное влияние на равновесный модуль упругости, что связано в первую очередь с изменением густоты молекулярной сетки, зависящей от длины олигоэфирного звена. Увеличение молекулярного веса олигоэфирного блока (уменьшение густоты сетки) от 500 до 3000 приводит к постепенному уменьшению равновесной упругости молекулярной сетки в 10—15 раз. Следует отметить, что обе кривые очень близки друг к другу, т. е. равновесный модуль упругости E_∞ практически не зависит от химической природы эфирной компоненты исследованных ПУ. Этот результат вполне согласуется с выводами кинетической теории высокозластичности, согласно которой упругость молекул сетки зависит только от густоты

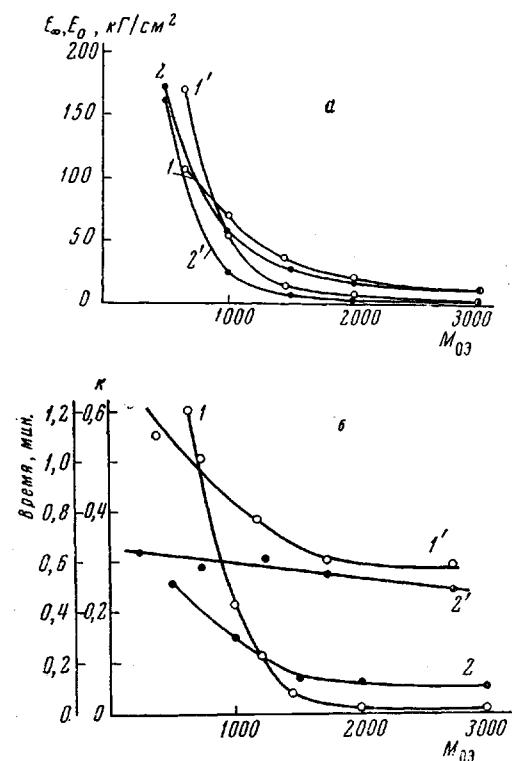


Рис. 2. Зависимость равновесного модуля упругости E_∞ (1, 2) и релаксирующей части модуля упругости E_0 (1', 2') (а), времени релаксации τ (1, 2) и параметра k уравнения Кольрауша (1', 2') (б) от молекулярного веса олигоэфира M_{03} для ПУ на основе: 1,1' — ПТГФ; 2,2' — ППГ

График на рис. 2 показывает, что для обоих ПУ наиболее резкое снижение равновесного модуля E_∞ наблюдается при увеличении молекулярного веса олигоэфирного блока от 500 до 1500. Дальнейшее увеличение M_{03} от 2000 до 3000 незначительно уменьшает E_∞ . Из этого следует, что при значении $M_{03} = 2000$ и выше равновесная упругость практически не зависит от размера олигоэфирной составляющей молекулярной сетки ПУ.

Так же, как и равновесный модуль, кинетические параметры уравнения Кольрауша (релаксирующая часть модуля упругости E_0 , время релаксации τ и параметр k) существенно зависят от M_{03} (рис. 2). Однако в отличие от E_∞ , который оказался нечувствительным к изменению химической природы олигоэфирной составляющей, эти параметры обнаруживают зависимость от последней.

Так, релаксирующая часть модуля упругости E_0 (рис. 2, а) резко уменьшается при увеличении M_{03} для обоих исследованных ПУ. В области значений M_{03} от 1500 до 3000 эта зависимость выражена слабо. Однако значения E_0 для ПУ на основе ПТГФ значительно выше соответствующих значе-

ний для ПУ на основе ППГ, особенно в области значений $M_{\text{оз}}$ от 500 до 1000. Эта разница постепенно уменьшается с увеличением $M_{\text{оз}}$.

Хотя модуль упругости для полимеров и не является константой материала (он зависит от скорости или продолжительности деформации), тем не менее он является важной характеристикой полимера, имеющей большой физический смысл. Так, равновесный модуль упругости является ме-

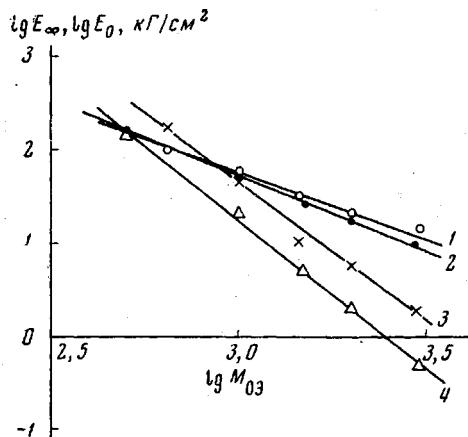


Рис. 3. Зависимость логарифма равновесной E_{∞} (1, 2) и релаксирующей E_0 (3, 4) части модуля упругости от логарифма молекулярного веса олигоэфира для ПУ на основе: 1, 3 — ПТГФ; 2, 4 — ППГ

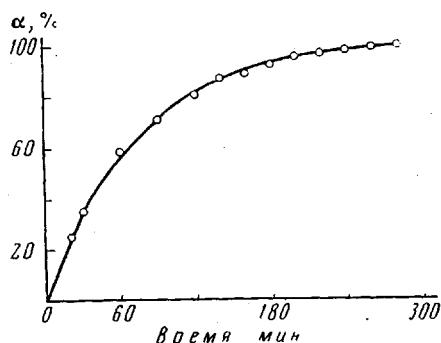


Рис. 4. Кинетическая кривая процесса образования полиуретановой сетки на основе ППГ молекулярного веса 2000 при температуре сшивания 80°

рой пространственной структурированности полимера. По значениям релаксирующей части модуля упругости можно судить о скорости протекания релаксационных процессов, внутренней вязкости и т. д. В связи с этим нами сделана попытка получить аналитические выражения для зависимости этих параметров от молекулярного веса олигоэфирного звена. Для этого соответствующие зависимости E_{∞} и E_0 от $M_{\text{оз}}$ (рис. 2) были перестроены в координатах $\lg E_{\infty}$ ($\lg E_0$) — $\lg M_{\text{оз}}$. Оказалось, что эти зависимости имеют линейный характер (рис. 3):

$$\lg E_{\infty} = A - B \lg M_{\text{оз}}; \quad (4)$$

$$\lg E_0 = A_1 - B_1 \lg M_{\text{оз}} \quad (5)$$

Определенные из графика на рис. 3 константы уравнений (4) и (5) оказались равными: $A = 6,03$; $B = 1,42$; $A_1 = 10,44$ и $B_1 = 2,93$ (для ПУ на основе ПТГФ); $A = 6,62$; $B = 1,63$; $A_1 = 10,7$ и $B_1 = 3,15$ (для ПУ на основе ППГ).

Молекулярный вес олигоэфира $M_{\text{оз}}$ оказывает влияние и на время релаксации τ , являющееся характеристикой скорости релаксационных процессов (рис. 2, б). С его увеличением время релаксации для обоих ПУ резко снижается в области значений $M_{\text{оз}} = 500—1500$, приближаясь к равновесному значению при дальнейшем увеличении $M_{\text{оз}}$. При значении $M_{\text{оз}}$, близком к 1200, время релаксации, а следовательно, и скорость релаксационных процессов оказываются одинаковыми. Ниже этого значения $M_{\text{оз}}$ время релаксации τ имеет большее значение для ПУ на основе ПТГФ, а выше его — для ПУ на основе ППГ. По-видимому, при молекулярном весе олигоэфира > 1200 становится возможной упорядоченность участков макромолекул между узлами для полиуретановых сеток на основе ПТГФ вследствие более регулярного химического строения последнего.

На рис. 2, б представлена зависимость параметра k уравнения Кольрауша от $M_{\text{оз}}$. Как видно, этот параметр обнаруживает более резкую зависимость от $M_{\text{оз}}$ для ПУ на основе ПТГФ, монотонно снижаясь от 0,55 до 0,29

при увеличении $M_{0\theta}$ от 650 до 3000, в то время как для ПУ на основе ППГ параметр k слабо зависит от $M_{0\theta}$. Его значения уменьшаются линейно от 0,32 до 0,24 при увеличении $M_{0\theta}$ от 500 до 3000.

Исходя из соотношения (2) по полученным из экспериментальных данных значениям равновесного модуля E_∞ и плотности ρ^* нами был рассчитан молекулярный вес сегмента $M_{c,\theta}$ и эффективная плотность спшивки $(v_e/V)_\theta$, значения которых для всех исследованных ПУ приведены в табл. 1. Для сравнения в ней представлены также теоретические значе-

Таблица 1

Экспериментальные $M_{c,\theta}$ и теоретические $M_{c,T}$ значения среднего молекулярного веса сегмента и эффективной плотности спшивки $(v_e/V)_\theta$ и $(v_e/V)_T$ исследованных ПУ

Полиуретан на основе	$M_{0\theta}$	$M_{c,\theta}$	$(v_e/V)_\theta \cdot 10^4$, моль/см ³	$M_{c,T}$	$(v_e/V)_T \cdot 10^4$, моль/см ³	$\frac{(v_e/V)_\theta}{(v_e/V)_T}$
ПТГФ	650	774	14,30	1195	9,28	1,54
	960	1320	8,05	1505	7,07	1,14
	1450	2120	4,79	1995	5,10	0,94
	1930	3465	2,86	2475	4,01	0,71
	3000	6070	1,61	3545	2,77	0,58
ППГ	500	508	23,0	1045	11,20	2,05
	1000	1453	7,5	1545	7,07	1,06
	1500	2690	3,8	2045	5,02	0,80
	2000	4470	2,22	2545	3,92	0,57
	3000	6085	1,6	3545	2,78	0,58

ния $M_{c,T}$ и $(v_e/V)_T$, определенные по уравнению (3), исходя из стехиометрических соотношений исходных продуктов, взятых для синтеза ПУ.

Как видно из этой таблицы для обоих ПУ с малым $M_{0\theta}$ (500—1000) экспериментальные значения $M_{c,\theta}$ и $(v_e/V)_\theta$ оказались соответственно меньшими и большими, чем их теоретические значения, а для ПУ с большим $M_{0\theta}$ (2000—3000) — наоборот.

Такая зависимость, по-видимому, может быть связана либо с изменением характера дефектности химической сетки (например, с переходом от захлестывания цепей в полиуретане на основе низкомолекулярного олигоэфира (ПУНО), действие которых аналогично действию химических связей, к большему количеству неспаренных участков и концов цепей в случае полиуретана на основе высокомолекулярного олигоэфира (ПУВО), которые ничего не вносят в упругость молекулярной сетки), либо с особенностями надмолекулярного строения этих ПУ. Как будет показано ниже, обнаруженная аномалия удовлетворительно объясняется именно с позиций надмолекулярных структур исследованных ПУ. Это приводит к необходимости рассмотрения их механического поведения в тесной связи с условиями их синтеза и кинетикой процесса спшивания.

Рассматривая полученный результат с этой точки зрения, можно constатировать, что поведение исследованных ПУ с большой длиной олигоэфирного блока связано с незавершенностью формирования химической сетки. Очевидно, в этом случае условия и кинетические особенности процесса спшивания таковы, что невозможна реализация полного отверждения МДИ в соответствии со стехиометрией исходных продуктов, взятых для синтеза ПУ по уравнению (3). Поэтому дефектность сетки для этих ПУ характери-

* Плотность ПУ измерена методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре.

зуется меньшим числом спивок в единице объема, чем это следует из теоретических соображений, и большим числом свободных концов цепей.

Для выяснения причин обнаруженной аномалии проведено калориметрическое изучение кинетики процесса спшивания исследованных ПУ, которое показало, что скорость спшивания МДИ уменьшается с увеличением $M_{\text{оз}}$. Однако даже в случае высокомолекулярных олигоэфиров продолжительность отверждения (время до выхода кипетической кривой на насыщение) не превышает 6 час., что хорошо иллюстрирует рис. 4, где представлен график зависимости параметра завершенности процесса спшивания по тепловому эффекту реакции (а) от времени при образовании ПУ на основе ППГ с $M_{\text{оз}} = 2000$. Отсюда следует, что выбранное нами время для отверждения ПУ вполне достаточно и не является причиной незавершенности формирования сетки.

В работе [9] показано, что процесс формирования полиуретановой сетки после точки гелеобразования удовлетворительно описывается уравнением Аврами [10]. Интересно отметить, что величина удельной скорости образования голь-фракции k_0 , определенная из этого уравнения, обнаруживает корреляцию с величиной равновесного модуля упругости. Как видно из табл. 2, для обоих типов ПУ большим значениям k_0 соответствуют и большие значения равновесного модуля упругости E_{∞} . Из этих данных можно заключить, что между параметрами релаксационных свойств и ха-

Таблица 2

Связь между кинетическим параметром процесса спшивания (k_0) и равновесным модулем упругости (E_{∞})

Полиуретан на основе	$M_{\text{оз}}$	$k_0 \cdot 10^3$, мин^{-1}	E_{∞} , $\text{кг}/\text{см}^2$
ПТГФ	960	7,98	71
	1930	5,40	20
ППГ	500	13,60	168
	2000	5,79	16

глобулярным строением. В качестве примера на рис. 5 представлена микрофотография образца ПУ на основе ППГ с молекулярным весом 500, полученная на электронном микроскопе УЭМВ-100 при помощи метода кислородного травления в газовом разделе [11] *. Подобные глобулярные струк-



Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография структуры ПУ на основе ППГ с молекулярным весом 500

рактеристиками кинетики процесса спшивания ПУ имеется определенная связь. Поэтому постановка исследований, посвященных изучению этой связи, имеет большое значение для выяснения особенностей строения полиуретановых эластомеров и объяснения аномалий их механического поведения.

Для изучения структуры на надмолекулярном уровне проведено электронномикроскопическое исследование наших объектов, которое показало, что они обладают

* Электронно-микроскопические фотографии предоставлены Л. И. Безруком, за что авторы выражают ему благодарность.

туры наблюдались и на других полиуретановых эластичных системах сетчатого строения [12]. Необходимо отметить, что ранее глобулярные структуры были обнаружены также в спицом эластичном полиалюмодиметиллоксане [13], в спицом полиакрилатах [14], фенолформальдегидных и других полимерах пространственного строения [15–17]. Из этих данных следует, что глобулярная структура полимерных сеток является довольно распространенной для многих пространственных аморфных полимеров как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях.

Установленное нами отклонение экспериментальных значений плотности спшивки (v_e / V)₀ и среднего молекулярного веса сегмента $M_{c,0}$ от их теоретических значений (табл. 1) можно удовлетворительно объяснить с позиций глобулярного строения исследованных полиуретановых сеток. Действительно, в случае получения ПУНО образуются глобулы меньших размеров, чем в случае ПУВО, что подтверждают и электронномикроскопические наблюдения. Вполне понятно, что в случае малых глобул имеется большая вероятность, что NCO-группы, участвующие в реакции спшивания, расположены на их поверхности или вблизи нее, чем в случае крупноглобулярной структуры. В последней расположение реакционноспособных NCO-групп более вероятно внутри объема глобул, чем на их поверхности вследствие их больших размеров, что приводит к образованию дефектной сетки с большим количеством непрореагировавших функциональных групп, а следовательно, с большим числом свободных концов цепей сетки. Таким образом, можно считать, что неполное отверждение и незавершенность формирования химической сетки в ПУВО является следствием их глобулярного строения.

И, наконец, еще об одном факторе, который необходимо принимать во внимание при рассмотрении особенностей строения исследованных нами сеток и их связи с механическим поведением. Речь идет о положении в сетке, уретановых групп, которые являются главной причиной сильного физического взаимодействия. Очевидно, уретановые группы, расположенные в химических узлах сетки (что имеет место в исследованных ПУ), будут иметь меньшую свободу для образования водородных связей, так как их подвижность и активность будет подавлена более сильными химическими связями. Однако степень участия этих групп в образовании физических связей должна изменяться при переходе от ПУНО к ПУВО. Действительно, как упоминалось выше, в случае применения для синтеза низкомолекулярного олигоЭфира образуется мелкоглобулярная структура, которая имеет более развитую поверхность раздела. Это должно приводить к более сильному физическому взаимодействию между глобулами при максимально возможной (для данного размера глобул) густоте химической сетки, приближающейся к теоретической. При этом несмотря на то, что уретановые группы «закреплены» в химических узлах сетки, их возможности в образовании водородных связей в определенной степени возрастают благодаря большему количеству соседних мелких глобул. Это, по-видимому, и приводит к большим экспериментальным значениям равновесных модулей упругости, эффективной плотности спшивки и меньшим значениям среднего молекулярного веса сегмента, чем соответствующие теоретические значения этих характеристик для ПУНО.

При синтезе ПУВО образуется химическая сетка с более крупными глобулами, обладающая гораздо меньшей поверхностью раздела. В связи с этим, во-первых, по вышеизложенным причинам происходит неполное отверждение ПУ и образование более дефектной химической сетки с меньшим количеством химических связей в единице объема; во-вторых, величина физического взаимодействия также минимальна из-за меньшего количества физических контактов между более крупными глобулами и меньших возможностей в образовании водородных связей «закрепленными» в химических узлах уретановыми группами. Таким образом, в этом случае вклад и химического, и физического взаимодействия в равновесную упру-

гость минимален, чем и объясняются полученные нами значительно более низкие экспериментальные значения равновесного модуля упругости, эффективной плотности сшивки и более высокие значения среднего молекулярного веса сегмента по сравнению с теоретическими.

Что касается связи химической природы олигоэфирного блока с характеристиками образующейся сетки и параметрами релаксационных свойств, то, как видно из рис. 2 и табл. 1, химическая природа олигоэфирного блока практически не влияет на равновесную упругость, а также на средний молекулярный вес сегмента и эффективную плотность сшивки. Однако химическая природа олигоэфирного блока оказывает заметное влияние на кинетику релаксационного процесса, что достаточно хорошо иллюстрируют графики на рис. 2.

Таким образом, исследование релаксационных свойств сетчатых ПУ на основе простых полиэфиров в связи с их молекулярной и надмолекулярной структурами и условиями их получения позволило установить ряд особенностей их строения и механического поведения. При увеличении длины олигоэфирного блока уменьшается как химическое, так и физическое взаимодействие, а следовательно, и равновесная упругость, что связано с глобуллярным строением исследованных полиуретановых сеток.

Полученные в данной работе результаты показывают, что химическая сетка исследованных ПУ отличается значительной структурной неоднородностью, оказывающей существенное влияние на механическое поведение полимерного тела.

В связи с этим имеет первостепенное значение пересмотр механического поведения таких систем на основе новых представлений об их глобуллярном строении.

Выводы

1. Изучено влияние длины олигоэфирного блока и его химической природы на характеристики релаксационных свойств спицовых полиуретанов на основе полиокситетраметилен- и полиоксипропиленгликоля.

2. Установлено, что молекулярный вес олигоэфирного блока оказывает существенное влияние на все релаксационные параметры уравнения Кольрауша.

3. Показано, что для исследованных полиуретанов зависимость равновесной и релаксирующей части модуля упругости (E) от молекулярного веса олигоэфирного блока ($M_{o\vartheta}$) описывается простым соотношением

$$\lg E = A - B \lg M_{o\vartheta},$$

где A и B — константы.

4. Химическая природа олигоэфирного блока не оказывает влияния на равновесную упругость исследованных сетчатых полиуретанов, но существенно влияет на релаксирующую часть модуля упругости, время релаксации и параметр k уравнения Кольрауша.

5. Высказано предположение, что положение уретановых групп относительно химических узлов сетки оказывает существенное влияние на вклад физического взаимодействия в упругость сетки.

6. Показано, что при переходе от полиуретанов на основе низкомолекулярных олигоэфиров к полиуретанам на основе высокомолекулярных олигоэфиров значительно снижается как химическое, так и физическое взаимодействие.

7. Полученные результаты объяснены с позиций глобуллярного строения полиуретановых сеток в сопоставлении с условиями их образования и кинетикой процесса сшивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Тезисы докладов Второго всесоюзного совещания по химии и физико-химии полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 9.
2. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968, стр. 334, 363.
3. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.
4. A. Nagasawa, H. Kitano, K. Fukui, Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., 25, 1, 1963.
5. F. Kohlrausch, Pogg. Ann., 119, 337, 1863; 127, 120, 207, 339, 1866; 158, 337, 1876.
6. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 314, 1964.
7. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1965, № 6, 15.
8. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
9. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Докл. АН СССР, 184, 877, 1969.
10. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
11. Л. И. Беэрук, Г. А. Горюховский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 1434, 1968.
12. Т. Э. Липатова, Тезисы докладов Второго всесоюзного совещания по химии и физико-химии полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 6.
13. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., 8, 1312, 1966.
14. В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. П. Чернева, Высокомолек. соед., A10, 846, 1968.
15. R. A. Spurr, E. H. Erath, H. Myers, D. C. Pease, Industr. and Engng Chem., 49, 1839, 1957.
16. E. H. Erath, R. A. Spurr, J. Polymer Sci., 35, 391, 1959.
17. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, изд-во МГУ, 1962.

EFFECTS OF SOME PARAMETERS OF POLYURETHANE NETWORKS AND CONDITIONS OF THEIR PREPARATION ON THE RELAXATION BEHAVIOR

*V. I. Pavlov, Yu. S. Lipatov, T. E. Lipatova
S. A. Zubko, G. P. Svyatnenko*

Summary

Effects of molecular weight and chemical nature of oligoether block on relaxational behavior of network polyurethanes based on polyoxipropylene- and polyoxitetramethylene-glycole have been qualitatively described. Chemical and physical interaction in the studied polyurethanes is noticeably decreased with higher length of the oligoether blocks. The results have been discussed in terms of globular structure of polyurethane network in correlation with conditions and kinetics of the crosslinking.