

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 1

УДК 678.66:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча,
Л. В. Мозжухина*

В работе [1] на примере наполненного кристаллизующегося олигомера (олигоэтиленгликольадипината) было показано, что основные закономерности взаимодействия полимер — твердая фаза, установленные ранее для аморфных полимеров [2], применимы и в случае кристаллизующихся полимеров. Результаты, полученные в [1], свидетельствуют о том, что при умеренных концентрациях наполнителя в системе относительное содержание кристаллической и аморфной фаз изменяется незначительно, однако при этом значительно изменяется структура аморфной фазы, что связано с появлением «граничных» областей полимера вблизи поверхности наполнителя. Можно предположить, что выводы, сделанные в работе [1], будут справедливы и для наполненных линейных полиуретанов, свойства которых определяются олигоэфирными блоками главной цепи [3—5]. Следует отметить, что удобными объектами для проверки этого предположения являются линейные полиуретаны на основе сложных полиэфиров, способные к кристаллизации лишь во времени [3] и которые поэтому можно приготавливать как в аморфном, так и в закристаллизованном состоянии. Исследование термодинамических и кинетических свойств таких систем в присутствии границы раздела и составляет цель данной работы.

Объекты, методика и результаты исследования

Объектами исследования являлись образцы линейного полиуретана на основе олигоэтиленгликольадипината с мол. весом 2000 и 2,4-толуилендизоцианата, наполненные сажей ТМ-70 с удельной поверхностью 70—75 м²/г и аэросилом с удельной

Таблица 1

Зависимость параметров плавления закристаллизованных образцов полиуретанов от содержания наполнителей

Содержание наполнителя, вес. ч. на 100 вес. ч. полимера	Исходные образцы			Образцы после трехдневной кристаллизации	
	C _p , кал/г·град	теплота плавления, кал/г *	т. пл., °C	теплота плавления, кал/г *	т. пл., °C
Сажа					
0	0,352	7,47	41	2,93	38
1	0,294	6,49	41	5,91	39
5	0,305	5,35	40	—	—
10	0,330	5,21	39	—	—
20	0,342	5,12	39	3,51	36
Аэросил					
1	0,306	6,38	39	4,75	39
5	0,322	4,86	40	—	—
10	0,348	5,35	40	—	—
20	0,356	4,9	39	2,50	37

* В расчете на 1 г полимера.

поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание наполнителей составляло 1, 5, 10 и 20 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Наполнители вводили в полимер путем смешения на вальцах в течение 10–20 мин. при 20–25°. Методика калориметрических исследований была аналогична применявшейся ранее [1, 4]. Вес образцов составлял 0,3–0,35 г, скорость нагрева не превышала 1 град/мин.

На рис. 1, а и б соответственно представлены кривые теплоемкости закристаллизованных (исходных) и аморфных (закаленных) образцов наполненных полиуретанов.

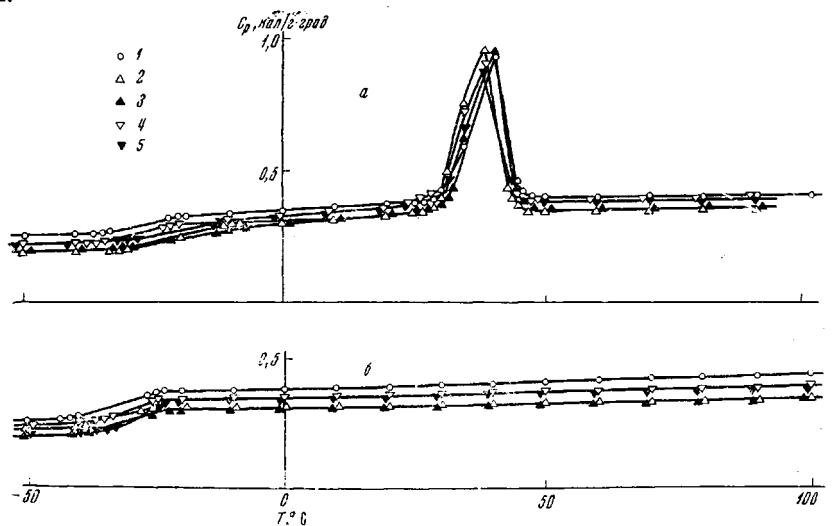


Рис. 1. Теплоемкость закристаллизованного (а) и закаленного (б) образцов ненаполненного полиуретана

Содержание наполнителей: 1 — 0, 2 — 1 вес. ч. аэросила, 3 — 5 вес. ч. сажи, 4 — 10 вес. ч. аэросила, 5 — 20 вес. ч. сажи

Кривые теплоемкости всех исследованных нами закристаллизованных образцов (рис. 1, а) состоят из линейных участков в интервале от -50° до температур, соответствующих началу стеклования, и участков равномерного возрастания теплоемкости в интервале стеклования и последующего линейного изменения теплоемкости примерно до 20° , после чего теплоемкость плавно возрастает, переходя в пик плавления. После окончания плавления при температуре около 47 – 49° в области расплава вновь наблюдается линейная зависимость теплоемкости от температуры. Некоторые данные, полученные из кривых теплоемкости при нагревании и плавлении закристаллизованных образцов, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, при повышении содержания обоих наполнителей теплота плавления исходных образцов

Таблица 2

Влияние наполнителей на стеклование наполненных образцов линейных полиуретанов

Содержание наполнителя, вес. ч. на 100 вес. ч. полимера	Исходные образцы			Закаленные образцы		
	интервал стеклования		ΔC_p , кал/г·град *	интервал стеклования		ΔC_p , кал/г·град *
	начало	конец		начало	конец	
Сажа						
0	-35	-20	0,076	-43	-25	0,112
1	-32	-15	0,072	-40	-25	0,099
5	-37	-18	0,070	-40	-27	0,096
10	-36	-20	0,067	-35	-25	0,086
20	-30	-12	0,065	-33	-24	0,084
Аэросил						
1	-32	-10	0,071	-40	-26	0,098
5	-30	-12	0,068	-40	-28	0,090
10	-36	-22	0,064	-35	-25	0,083
20	-36	-24	0,063	-36	-27	0,081

* В расчете на 1 г полимера.

(в расчете на 1 г полимера) закономерно понижается, что согласуется с результатами предыдущей работы [1]. При этом абсолютное значение теплоемкости в расчете на 1 г полимера с повышением содержания наполнителей возрастает, однако остается меньшим теплоемкости ненаполненного полимера. Это же явление наблюдается и при исследовании закаленных образцов (рис. 1, б). Как видно на рис. 1, б, кривые теплоемкости закаленных образцов состоят из линейных участков до и после интервала стеклования, что свидетельствует об отсутствии кристаллизации в процессе эксперимента. Наблюдается тенденция к сдвигу интервала стеклования в сторону более высоких температур при повышении содержания наполнителей (рис. 1, б, табл. 2), а также к некоторому сужению температурного интервала стеклования закаленных образцов.

Обсуждение результатов

В настоящее время известно большое количество работ, посвященных проблеме изучения влияния наличия твердой поверхности на свойства кристаллизующихся полимеров [6—10], однако в большинстве этих работ исследуется главным образом влияние твердых частиц на кинетику структурообразования и морфологию полимеров, в то время как вопрос об изменении термодинамических свойств кристаллизующихся полимеров при введении в них дисперсных наполнителей остается неизученным. В предыдущей работе [1] при термодинамическом анализе механизма взаимодействия кристаллизующегося олигомера с наполнителями нами были использованы параметры, чувствительные как к относительному содержанию кристаллических и аморфных областей в системе (степень кристалличности), так и к структуре аморфных областей (абсолютное значение теплоемкости закристаллизованных образцов). Распространяя этот подход для случая линейных кристаллизующихся полиуретанов, оценим влияние наполнителей на степень кристалличности исследованных нами закристаллизованных образцов.

Обычно для расчета степени кристалличности полимеров необходимо знать либо значение плотности образцов с нулевой и 100%-ной кристалличностью, либо величину энталпии плавления полностью кристаллического образца [11], или же константу из уравнения Куна — Марка — Хаувиника для вязкости разбавленного раствора данного полимера в θ-растворителях [12] и т. д. Поскольку в нашем случае эти величины неизвестны, то для расчета степени кристалличности наших образцов мы воспользуемся простым методом, предложенным недавно в работах [13, 14]. Согласно этому методу, степень кристалличности X определяется по формуле

$$X = 1 - \Delta C / \Delta C_a, \quad (1)$$

где ΔC и ΔC_a — значение приращения теплоемкости при стекловании для исследуемого образца и образца с нулевой кристалличностью соответственно.

В нашем случае для ΔC и ΔC_a мы используем соответствующие значения для закристаллизованных и закаленных образцов (табл. 2). Подставляя в уравнение (1) значение $\Delta C = 0,076$ и $\Delta C_a = 0,112 \text{ кал/г·град}$ для ненаполненного образца, получаем $X = 0,32$. Исходя из полученного значения степени кристалличности $X = 0,32$ для образца, теплота плавления которого равна $\Delta H_{пл}^* = 7,47 \text{ кал/г}$ (табл. 1), можно определить теплоту плавления образца данного полиуретана со 100%-ной кристалличностью $\Delta H_{пл}$ по формуле

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{пл}^* / X \quad (2)$$

Таким образом, энталпия плавления полностью кристаллического образца линейного полиуретана на основе олигоэтиленгликольадипината 2000 и 2,4-толуилендизоцианата равна $\Delta H_{пл} = 23,3 \text{ кал/г} = 4,07 \text{ ккал/моль}$.

Энтропия плавления этого полиуретана равна $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл} = 4070/314 = 12,95$ (кал/моль·град) = 1,27 кал/град·связь (здесь температура плавления ненаполненного образца $T_{пл} = 41^\circ\text{C} = 314^\circ\text{K}$). Уместно сравнить полученное значение энтропии плавления полиуретана с величиной энтропии плавления исходного олигоэфира. Как было показано в [1], энталпия плавления кристаллов олигоэтиленгликольадипината с молекулярным весом 2000 равна $\Delta H_{пл} = 30$ кал/г = 5,1 ккал/моль. Исходя из

того, что температура плавления отожженного образца этого олигомера равна 53° [1], значение энтропии плавления равно $\Delta S_{пл} = 5100/326 = 15,6$ (кал/моль·град) = 1,56 кал/град·связь, что очень хорошо согласуется со значениями энтропий плавления для некоторых сложных полиэфиров близкой химической природы, известными из литературы [15]. Если в грубом приближении предположить, что энтропия жидкого состояния (расплава) данного полиуретана и исходного олигоэфира одинаковы, то сравнение энтропий плавления этих полимеров показывает, что в кристаллическом состоянии полиуретан должен обладать большей энтропией, чем олигоэфир. Этот вывод подтверждает предположение, сделанное ранее [4], и является термодинамическим доказательством того факта, что звенья 2,4-толуилендиизоцианата являются дефектами кристаллической решетки полиуретанов [16, 17].

На рис. 2 показана зависимость степени кристалличности исследованных объектов, рассчитанная по уравнениям (1) и (2) (соответственно X_1 и X_2) от объемного содержания наполнителей. Как видно из рисунка, с повышением содержания наполнителей наблюдается закономерное уменьшение количества кристаллической полимерной фазы в системе, причем значения степени кристалличности, рассчитанные по формулам (1) и (2), удовлетворительно согласуются друг с другом. С другой стороны, с повышением содержания наполнителей происходит монотонное понижение величины скачка теплоемкости при стекловании как для закристаллизованных, так и для закаленных наполненных образцов (табл. 2). Как известно, переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние является кооперативным процессом, и поэтому величина скачка теплоемкости при стекловании, очевидно, зависит от числа молекул или их сегментов, принимающих участие в этом переходе. Так как стеклование может происходить только в аморфных областях «полукристаллических» полимеров [18], то, следовательно, понижение величины скачка теплоемкости при стекловании однозначно свидетельствует об исключении некоторой части макромолекул в аморфных областях из участия в процессе стеклования. Этот результат, свидетельствующий об изменении структуры аморфной фазы наполненных полиуретанов по сравнению с ненаполненными, естественно объясняется появлением в системе граничных областей полимера вблизи поверхности наполнителя, подвижность макромолекул в которых в значительной степени подавлена [1, 2]. Представляет интерес оценить долю полимера, находящегося в граничных областях. Если, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, предположить, что макромолекулы, находящиеся в граничном слое вблизи поверхности наполнителя, не участвуют в стекловании, то долю этих «исключенных» макромолекул можно определить по формуле (1), в которую в качестве ΔC_a подставляем значение $\Delta C_a = 0,112$ кал/г·град для закаленного ненаполненного образца, а в качестве ΔC используются соответствующие значения для закаленных наполненных образцов (табл. 2).

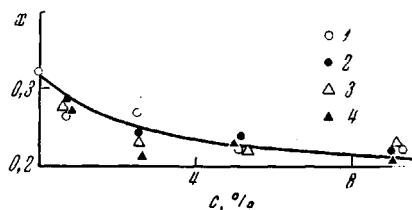


Рис. 2. Зависимость от объемного содержания аэросила ($c, \%$) (1 и 3) и сажи (2 и 4) степени кристалличности наполненных полиуретанов, рассчитанной по формулам (1) (3, 4) и (2) (1, 2)

сталическом состоянии полиуретан должен обладать большей энтропией, чем олигоэфир. Этот вывод подтверждает предположение, сделанное ранее [4], и является термодинамическим доказательством того факта, что звенья 2,4-толуилендиизоцианата являются дефектами кристаллической решетки полиуретанов [16, 17].

На рис. 2 показана зависимость степени кристалличности исследованных объектов, рассчитанная по уравнениям (1) и (2) (соответственно X_1 и X_2) от объемного содержания наполнителей. Как видно из рисунка, с повышением содержания наполнителей наблюдается закономерное уменьшение количества кристаллической полимерной фазы в системе, причем значения степени кристалличности, рассчитанные по формулам (1) и (2), удовлетворительно согласуются друг с другом. С другой стороны, с повышением содержания наполнителей происходит монотонное понижение величины скачка теплоемкости при стекловании как для закристаллизованных, так и для закаленных наполненных образцов (табл. 2). Как известно, переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние является кооперативным процессом, и поэтому величина скачка теплоемкости при стекловании, очевидно, зависит от числа молекул или их сегментов, принимающих участие в этом переходе. Так как стеклование может происходить только в аморфных областях «полукристаллических» полимеров [18], то, следовательно, понижение величины скачка теплоемкости при стекловании однозначно свидетельствует об исключении некоторой части макромолекул в аморфных областях из участия в процессе стеклования. Этот результат, свидетельствующий об изменении структуры аморфной фазы наполненных полиуретанов по сравнению с ненаполненными, естественно объясняется появлением в системе граничных областей полимера вблизи поверхности наполнителя, подвижность макромолекул в которых в значительной степени подавлена [1, 2]. Представляет интерес оценить долю полимера, находящегося в граничных областях. Если, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, предположить, что макромолекулы, находящиеся в граничном слое вблизи поверхности наполнителя, не участвуют в стекловании, то долю этих «исключенных» макромолекул можно определить по формуле (1), в которую в качестве ΔC_a подставляем значение $\Delta C_a = 0,112$ кал/г·град для закаленного ненаполненного образца, а в качестве ΔC используются соответствующие значения для закаленных наполненных образцов (табл. 2).

Проведем приближенный расчет для систем, содержащих по 5 вес. ч. обоих наполнителей. Для системы полиуретан — 5 вес. ч. сажи $\Delta C = 0,096 \text{ кал/г·град}$. Подставляя это значение в формулу (1), получаем, что доля полимера, находящегося в граничном слое y , равна 0,14. Для оценки толщины граничного слоя $\Delta\Gamma$ воспользуемся формулой (1)

$$\left(\frac{\Gamma + \Delta\Gamma}{\Gamma} \right)^2 - 1 = y \cdot \frac{C}{1 - C}, \quad (3)$$

в которой Γ — радиус частицы наполнителя, C — объемное содержание полимера в системе. Для системы, содержащей 5 вес. ч. сажи, $C = 0,975$. Подставляя это значение в формулу (3), получаем $\Delta\Gamma/\Gamma = 0,86$. Принимая, что средний размер частичек сажи равен около 400 Å, толщина граничного слоя для данной системы равна около 170 Å. Для системы, содержащей 5 вес. ч. аэросила, $\Delta C = 0,090 \text{ кал/г·град}$. Таким образом, $y = 0,20$. Используя значение $C = 0,975$, получаем по формуле (3) $\Delta\Gamma/\Gamma = 1,04$. Поскольку частички аэросила имеют средний диаметр около 250 Å, то, следовательно, для системы полиуретан — 5 вес. ч. аэросила толщина граничного слоя составляет 130 Å. Полученные значения толщины граничного слоя для наполненных полиуретанов удовлетворительно коррелируют с значением 100 Å, рассчитанным ранее для исходного олигоэфира, содержащего 5 вес. ч. аэросила [1].

Таким образом, термодинамический анализ влияния твердой поверхности на свойства линейных полиуретанов в кристаллическом и аморфном состоянии показал, что введение наполнителей приводит к уменьшению степени кристалличности (содержания кристаллических областей), а также к изменению структуры аморфной фазы полиуретанов, что связано с переходом некоторой части макромолекул в граничный слой вблизи твердой поверхности [1]. При этом, как видно из табл. 1, абсолютное значение теплоемкости полимерной фазы в наполненных системах ниже, чем в незаполненных полиуретанах. Как было показано в работе [1], это можно интерпретировать как следствие понижения химического потенциала макромолекул в граничных областях по сравнению с химическим потенциалом в объеме. Наблюдаемая тенденция к возрастанию абсолютного значения теплоемкости полимера при увеличении содержания наполнителя в системе (табл. 1) может быть объяснена, по-видимому, уменьшением глубины закристаллизованности наполненных систем (уменьшением степени кристалличности) в результате повышения общей вязкости, затрудняющей кристаллизацию [1].

Из сказанного выше следует, что существующие в аморфных областях (в том числе и в расплавленном состоянии) граничные участки макромолекул с пониженным значением химического потенциала должны характеризоваться более упорядоченным расположением макромолекул друг относительно друга, чем в остальном аморфном объеме полимера. Таким образом, можно ожидать улучшения термодинамических и кинетических условий кристаллизации наполненных систем при малых содержаниях наполнителей благодаря эффекту зародышеобразования. Для подтверждения этого предположения нами была исследована зависимость скорости кристаллизации наполненных полиуретанов во времени от содержания наполнителя и природы его поверхности.

Исследовались образцы, выдерживавшиеся в идентичных условиях при комнатной температуре в течение трех суток после предварительного нагрева до 100°. Мерой скорости кристаллизации служила величина теплового эффекта при плавлении закристаллизованных образцов, которая пропорциональна количеству образующейся кристаллической фазы. Результаты этого исследования представлены в двух последних колонках табл. 1. Как видно из табл. 1, введение 1 вес. ч. обоих наполнителей действительно приводит к повышению скорости кристаллизации, так как тепловые эффекты

плавления этих наполненных систем выше, чем ненаполненного полимера. Такое поведение можно объяснить тем, что небольшие количества наполнителей способствуют зародышеобразованию при кристаллизации. При повышении содержания наполнителей происходит некоторое уменьшение скорости образования кристаллической фазы, что видно из сравнения теплот плавления образцов, содержащих 20 вес. ч. и 1 вес. ч. каждого наполнителя. Очевидно, это объясняется тем, что все большая доля полимера переходит в граничные области, в результате чего происходит как общее повышение вязкости системы, затрудняющее кристаллизацию, так и возникновение более мелких кристаллических образований и ухудшение их совершенства. Исходя из теории изотермической кристаллизации полимеров [9], согласно которой максимальная температура плавления кристаллов определяется степенью их совершенства, можно предположить, что доминирующим фактором при кристаллизации в высоконаполненных системах является возрастание дефектности кристаллов, поскольку, как видно из табл. 1, температура плавления систем, содержащих по 20 вес. ч. наполнителей, ниже, чем у систем с 1 вес. ч. наполнителя. По-видимому, этим также объясняется закономерное понижение степени кристалличности при увеличении содержания наполнителей в исходных образцах (рис. 2), в которых кристаллизация протекала в течение нескольких месяцев. Кроме того, следует также отметить, что скорость кристаллизации во времени систем, содержащих аэросил, ниже, чем у систем, содержащих равные количества сажи (табл. 1). Можно высказать предположение, что это объясняется как увеличением доли граничных областей в системах, содержащих аэросил, благодаря большей величине поверхности твердой фазы, так и большим сродством полиуретана к полярной поверхности аэросила. Различие в характере взаимодействия полимера с наполнителями должно также влиять и на температуру стеклования наполненных систем, однако, как видно из рис. 1, б и табл. 2, температуры стеклования систем, содержащих одинаковые количества наполнителей, практически совпадают. Наблюдаемое некоторое повышение температуры стеклования с увеличением содержания наполнителей, как хорошо известно [2], объясняется увеличением доли полимера, находящегося в граничном слое и обладающего пониженной подвижностью.

В заключение рассмотрим вопрос о механизме взаимодействия полимеров с наполнителями. Различные группы исследователей выдвигают выводы в пользу как химического [20, 21], так и физического [22, 23] механизмов взаимодействия. Представляет интерес проанализировать полученные нами результаты с точки зрения выяснения характера взаимодействия с твердой фазой макромолекул полиуретанов, поскольку исследованные нами объекты были получены путем смешения на вальцах, в результате чего могут образовываться полимерные макрорадикалы [24], способные вступать в химическое взаимодействие с поверхностью наполнителей. При анализе экспериментальных данных мы будем исходить из положения, что химическое взаимодействие полимера с наполнителем является необратимым процессом, а физическое — обратимым (типа адсорбции).

Важным критерием природы взаимодействия полимеров с наполнителями является знак температурного коэффициента процесса адсорбции макромолекул на поверхность [26]. Совершенно очевидно, что в случае обратимого (физического) характера взаимодействия количество полимера в граничных слоях будет уменьшаться при повышении температуры, в то время как при химическом взаимодействии должно наблюдаться обратное явление. Нами было исследовано влияние температуры предварительного нагрева на кинетику кристаллизации и стеклование системы, содержащей 20 вес. ч. аэросила. Результаты представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, предварительный нагрев образца до 200° приводит

к значительному увеличению количества кристаллической фазы в системе после трехдневной кристаллизации (теплота плавления образца 8,65 кал/г) по сравнению с образцом, предварительно нагретым до 100° (теплота плавления 2,50 кал/г). Кроме того, для образца, закаленного после нагрева до 200°, температурное положение и ширина интервала стеклования практически не изменились.

Аналогичные данные были получены также для образца, содержащего 10 вес. ч. сажи. Эти результаты, таким образом, можно объяснить



Рис. 3. Теплопроводность закристаллизованного образца полиуретана, содержащего 20 вес. ч. аэросила, предварительно нагретого до 200° (1) и до 100° (2)

тем, что при повышении температуры от 100 до 200° происходит уменьшение количества полимера, находящегося в граничном слое, в результате возрастания подвижности макромолекул и их десорбции с поверхности наполнителя в объем. В то же время, поскольку величина скачка теплопроводности при стекловании закаленного образца при этом остается меньшей соответствующего значения для ненаполненного полимера (соответственно 0,098 и 0,122 кал/г·град), то, следовательно, уменьшение толщины граничного слоя может происходить только за счет десорбции той части макромолекул, которая находится на периферии этого слоя. Следовательно, при использованных нами условиях эксперимента основная масса полимера, находящегося в граничном слое, является необратимо связанный с поверхностью наполнителя.

Таким образом, результаты исследования влияния границы раздела фаз на свойства кристаллизующегося олигоэфира и линейного полиуретана на его основе показали, что свойства наполненных полимерных систем независимо от фазового или физического состояния полимера определяются количеством полимера, находящегося в граничном слое вблизи твердой поверхности, и изменением его свойств по сравнению со свойствами полимера в объеме.

Выводы

1. В интервале —50—100° исследована температурная зависимость теплопроводности полиуретана, содержащего мелкодисперсные наполнители (аэросил и сажу).

2. Установлено, что введение наполнителей приводит к некоторому уменьшению степени кристалличности наполненных полиуретанов и к значительному понижению абсолютного значения теплопроводности полимера, что объясняется появлением в аморфных областях полимера участков с пониженной подвижностью макромолекул, находящихся вблизи поверхности твердых частиц.

3. Показано, что скорость образования кристаллической фазы в системах, содержащих аэросил, ниже, чем в системах, содержащих сажу.

4. Подтверждено, что термодинамические и кинетические свойства наполненных полимерных систем определяются долями полимера, находя-

щегося в граничном слое вблизи частиц твердой фазы, и изменением его свойств по сравнению со свойствами полимера в объеме.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
9 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А11, 237, 1969.
2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
3. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, серия Б, 1969, № 3, 255.
4. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1969.
5. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., Б10, 900, 1968.
6. М. Глоце, J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцева, Докл. АН СССР, 157, 1406, 1964.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцева, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.
10. Т. О. Жаринова, Диссертация, 1968.
11. М. Dole, J. Polymer Sci., C18, 57, 1967.
12. В. П. Привалко. Высокомолек. соед., Б11, 325, 1968.
13. F. E. Kagasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., 69, 2657, 1965.
14. G. Gianotti, A. Capizzi, Europ. Polymer J., 4, 677, 1968.
15. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
16. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2189, 2193, 1964.
17. Б. В. Васильев, Диссертация, 1965.
18. A. J. Kovacs, Fortschr. Hochpolymer Forsch., 3, 394, 1964.
19. J. D. Hoffman, SPE Trans., 4, 315, 1964.
20. P. B. Stickney, R. D. Falb, Rubber Chem. and Technol., 37, 1299, 1964.
21. А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, К. С. Раковский, Докл. АН СССР, 181, 144, 1968.
22. Z. Rigbi, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 223, 127, 1968.
23. А. М. Расулов, М. Б. Грановский, В. Л. Майзель, Механика полимеров, 1967, № 1, 1.
24. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, изд-во «Химия», 1964.

A CALORIMETRIC INVESTIGATION OF FILLED LINEAR POLYURETHANES

V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov, Yu. Yu. Kercha, L. V. Mozzhina

Summary

The temperature dependence of the heat capacity of a polyurethane prepared from oligoethyleneglycoladipinate and 2,4-toluylenediisocyanate filled with finely divided aerosil and carbon black was studied by microcalorimetry. It was established that the influence of fillers increases the degree of crystallinity of filled polyurethanes and greatly lowers the heat capacity of the polymer. This happens because amorphous regions are formed in the polymer near the surface of solid particles. The macromolecules have less mobility in these regions. It was shown that the rate of formation of the crystalline region in systems containing aerosil is less than in systems containing carbon black. It was confirmed that the thermodynamic and kinetic properties of filled polymer systems are determined by the percent of polymer which is located in the border layer near the solid particles and by any change in the properties of the polymer in the border layer and is not determined by the properties of the polymer which is not in the border layer.
