ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 9

УДК 541(64+24):539.2:546.28

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ИСХОДНОГО ОЛИГОГЛИКОЛЯ И НАПОЛНЕНИЯ АЭРОСИЛОМ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА И НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Липатова Т. Э., Бабич В. Ф., Шейнина Л. С., Венгеровская Ш. Г., Коржук Н. И.

В ряду полиуретанов, полученных на основе полиоксипропиленгликолей различной молекулярной массы, толуилен 2,4-диизоцианата и триметилолпропана, а также наполненных различными количествами аэросила, изучены вязкоупругие свойства и рассмотрены в сопоставлении с надмолекулярной структурой. Установлено, что увеличение как молекулярной массы исходного олигогликоля, так и количества наполнителя приводит к формированию более мелкоглобулярной и однородной структуры, что закономерно изменяет вязкоупругие характеристики рассмотренных полимеров. При интерпретации найденных зависимостей использованы представления о разной жесткости межглобулярной фазы и глобулярных образований, что позволяет рассматривать последние как наполнитель.

Ранее было установлено существенное влияние поверхности наполнителей на кинетические параметры процесса образования полиуретанов (ПУ) [1, 2], на их надмолекулярную организацию [3, 4], на концентрацию химических узлов полимерной сетки, образующейся в присутствии твердой поверхности [5]. Все это может и должно приводить к изменению вязкоупругих свойств сетчатых связующих подобного типа.

С точки зрения регулирования вязкоупругих свойств композиционных материалов представляло интерес провести исследования с использованием высокодисперсного наполнителя при вариации средней длины сегмента между узлами сшивки в полимерной сетке. В связи с этим и предпринято изучение вязкоупругих свойств и надмолекулярной структуры наполненных аэросилом сетчатых ПУ, отличающихся молекулярной массой гликолевого компонента.

Для исследования взяты образцы ПУ на основе аддуктов полиоксипропиленгликолей (ППГ) с M=500, 1000, 1500, 2000 и толуилен-2,4-диизоцианата, сшитых триметилолпропаном. Методика исследования вязкоупругих свойств подробно описана ранее [6]. Определение частотной и температурной зависимостей комплексного модуля сдвига G^* и тангенса угла механических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ проводили в режиме деформирования по гармоническому закону в симметрическом цикле. Амплитуда деформации 0,5–0,7%, диапазон частот 0,004–0,4 *Гц*, интервал температур −40 – +40°. Результаты первичного эксперимента обработаны по методу ВЛФ с привлечением концепции свободного объема [7]. Расчет свободного объема при температуре стеклования T_c проведен по формуле $f_c=1/2{,}3\,C_1^c$.

Величину C_1^c определяли по экспериментальным значениям фактора сдвига a_T с учетом уравнения

$$a_T = -\frac{C_1^c(T-T_c)}{C_2^c+T-T_c},$$

где C_1^c и C_2^c – коэффициенты Вильямса – Ланделла – Ферри, соответствующие температуре стеклования T_c. Они определяются из эмпирических констант C_1^0 и C_2^0 по

уравнениям

$$C_1^c = C_1^0 C_2^0/(C_2^0 + T_c - T_0); \quad C_2^c = C_2^0 + T_c - T_0$$

Для определения констант C_1^0 и C_2^0 строили зависимость значений $(T-T_0)/\ln a_T$ от $T-T_0$ (T_0 – температура сравнения) и находили угловой коэффициент S и отрезок i, отсекаемый на оси ординат: $C_1^0 = -1/S$ и $C_2^0 = i/S$. Энергию активации деформационного процесса определяли по формуле $U_0 = Rd \ln a_T/d(1/T)$. Расчет U_0 по приведенной выше формуле, строго говоря, условен, так как U_0 является функцией температуры. Однако, поскольку для всех исследованных образцов величину U_0 определяли вблизи T_c, она может служить относительной характеристикой процесса.

Помимо вязкоупругих характеристик исследовали надмолекулярную структуру этих же полимеров с помощью электронного микроскопа УЭВМ-100 методом углеродных реплик поверхности сколов образцов. Статистическую обработку микрофотографий проводили построением соответствующих кривых распределения глобулярных образований по размерам [8].

Для изучения влияния поверхности наполнителя на свойства и структуру ПУ исследуемые объекты наполняли аэросилом на стадии приготовления аддукта. Наполнитель подвергали вакуумной осушке (10^{-2} *тор*, 80°) в смеси с полиэфиром при непрерывном перемешивании, затем в термостатируемом реакторе, снабженном магнитной мешалкой, к наполненному гликолю добавляли толуилен-2,4-диизоцианат (OH:NCO=1:2). В приготовленный отвакуумированный макродиизоцианат в том же реакторе вводили сшивающий агент (триметилолпропан) при соотношении NCO:OH= =1. После тщательного перемешивания смесью заполняли нагретые тефлоновые формы. Отверждение проводили в воздушном термостате при 80°. Продолжительность отверждения в зависимости от взятой системы составляла от 14 час. до нескольких суток. Учитывая, что интенсивность влияния наполнителя может зависеть от свойств и структуры самого связующего, кроме концентрации наполнителя варьировали и длину сегмента полимерной сетки, меняя ММ исходного полиэфира. В качестве наполнителя использовали аэросил с удельной поверхностью 175 $м^2/г$. Содержание наполнителя меняли в пределах от 0 до 8 вес.%.

На первом этапе исследования представлялось целесообразным изучить вязкоупругие свойства и надмолекулярную структуру ненаполненных ПУ, отличающихся ММ гликолевого компонента. Проведенный эксперимент показал, что кривые температурных зависимостей действительной части G' комплексного модуля сдвига G^* по мере увеличения ММ гликолевого компонента сдвигаются в область более низких температур, сохраняя при этом практически одинаковый вид. Температура максимальных механических потерь $T_м$ в этих объектах уменьшается с увеличением длины гликолевого сегмента полимерной сетки (рис. 1,

Таблица 1

Сопоставление энергии активации U_0 деформационного процесса с долей свободного объема f_c для ненаполненных ПУ

ПУ на основе ППГ с ММ	U_0, *ккал/моль*	$f_c \cdot 10^2$	ПУ на основе ППГ с ММ	U_0, *ккал/моль*	$f_c \cdot 10^2$
500	10,0	2,3	1500	8,3	2,2
1000	15,0	1,0	2000	11,5	1,5

кривая *1*). Учитывая, что удлинение гликолевого сегмента приводит к уменьшению концентрации уретановых групп и вследствие этого к уменьшению концентрации соответствующих водородных связей, возрастание сегментальной подвижности в области $T_м$ естественно связывать с термическим разрывом физических узлов полимерной сетки, образуемых этими связями.

Приняв такое отождествление максимума потерь в качестве рабочей гипотезы, далее представлялось интересным сопоставить энергию активации U_0 деформационного процесса изучаемых объектов с долей свободного объема f_c при температуре стеклования. Результаты такого сопоставления приведены в табл. 1, из которой видно, что U_0 и f_c в исследуемых объектах немонотонно изменяются с увеличением ММ гликолевого компонента. При этом значения U_0 возрастают в том случае, ког-

да ММ гликоля соизмерима с ММ диизоцианата либо вдвое больше ее. С учетом сказанного, а также того, что U_0 и f_c связаны антибатной зависимостью, приведенные в табл. 1 данные могут служить аргументом в пользу гипотезы о том, что деформационный процесс в этой области температур в значительной степени связан с характером упаковки сегментов и преодолением сил неспецифического (типа вандерваальсового) межсегментального взаимодействия между гликолевыми и изоцианатными сегментами, так как специфическое взаимодействие, судя по рис. 1 (кривая *1*), должно меняться монотонно.

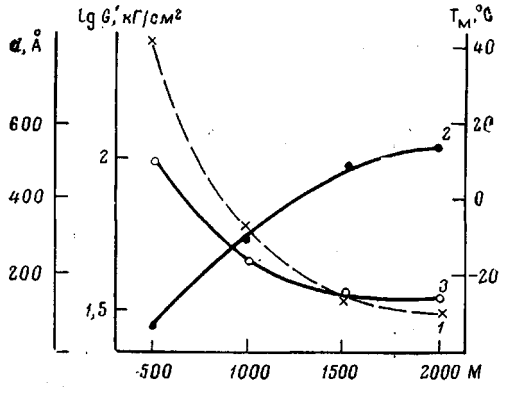

Рис. 1. Влияние ММ гликолевого компонента на температуру максимальных механических потерь (*1*), значения модуля сдвига при $T_м$ (*2*) и диаметр глобулярных образований (*3*)

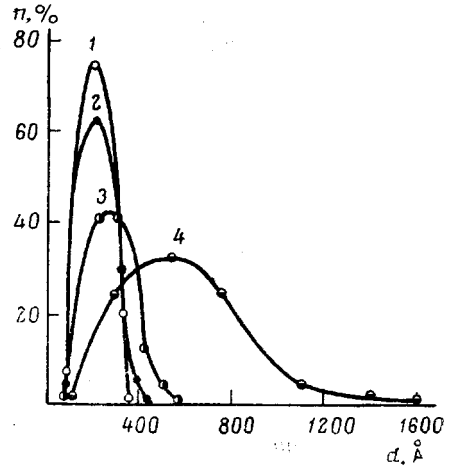

Рис. 2. Кривые распределения глобулярных образований по размерам в ПУ на основе ППГ с M=1500 (*1*); 2000 (*2*), 1000 (*3*) и 500 (*4*)

Поскольку вязкоупругие свойства могут зависеть не только от строения молекул и характера их взаимодействия, но и от надмолекулярной организации полимера, представлялось интересным сопоставить обнаруженные закономерности с видом и размером надмолекулярных образований в изучаемых объектах.

Как и в других сетчатых аморфных ПУ, изученных нами ранее [9], исследуемые здесь объекты имеют глобулярную структуру. При этом средний диаметр надмолекулярных образований и распределение их по размерам существенно зависит от ММ гликолевого компонента. Это хорошо видно из рис. 2: с увеличением ММ гликоля размер надмолекулярных образований уменьшается и надмолекулярная структура становится более однородной (увеличение высоты и уменьшение ширины кривой распределения). При сопоставлении наиболее характерных размеров надмолекулярных образований (рис. 1, кривая *3*) и величин модулей сдвига (рис. 1, кривая *2*) с ММ гликоля видно, что G' при $T=T_м$ монотонно возрастает, а диаметр глобулярных образований уменьшается с ростом длины цепи исходного гликолевого компонента. Сравнение величин модулей сдвига проведено при $T_м$. Это дает основание полагать, что величина модуля сдвига существенно зависит от размера надмолекулярных образований и увеличивается с уменьшением размера последних. Нагляднее это представлено на рис. 3, где предпринята попытка обнаружить корреляцию между диаметром надмолекулярных образований d и величиной G'. Судя по рис. 3, такая корреляция существует и может быть объяснена тем, что глобулярные образования служат своеобразным жестким наполнителем для более низкомодульной межглобулярной полимерной фазы. Косвенным основанием для такого предположения

могут служить данные, полученные ранее на примере наполненного полиуретанакрилата [10], где было показано, что уменьшение размеров частиц жесткого наполнителя даже при неизменной их концентрации приводит к заметному увеличению модуля упругости наполненного материала.

Таким образом, уменьшение диаметра надмолекулярных образований должно приводить к повышению G'. Корреляция между зависимостями d и $T_м$ от ММ при отсутствии корреляции между d и U_0, d и f_c свидетельствует о том, что размер надмолекулярных образований в значительной степени является функцией тех же аргументов и предопределяется теми же причинами, от которых зависит молекулярная подвижность (если считать $T_м$ мерой молекулярной подвижности). Энергия же

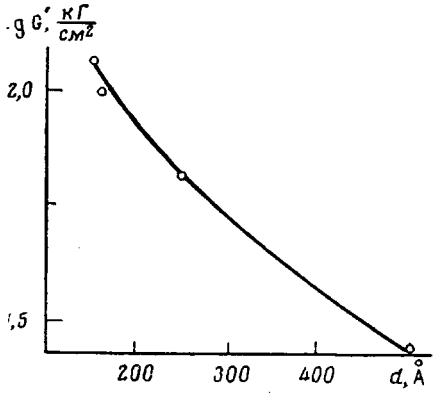

Рис. 3. Корреляционная зависимость между размером глобулярных образований d в ПУ и модулем сдвига G' при $T_м$

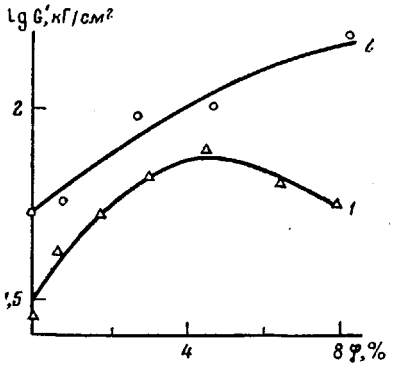

Рис. 4. Влияние концентрации φ аэросила на модуль сдвига G' для ПУ на основе ППГ-500 (*1*) и ППГ-1000 (*2*)

активации деформационного процесса в переходной области температур и плотность упаковки сегментов (судя по f_c) обусловлены величиной неспецифического межмолекулярного (межсегментального) взаимодействия.

При интерпретации результатов этого этапа следует учесть, что образование надмолекулярных структур происходит в процессе сшивания при 80°, когда межмолекулярные взаимодействия [11] в значительной мере компенсируются тепловым движением, и существенное значение приобретает, по-видимому, масса молекул. Размеры же и концентрация глобулярных образований, а также межмолекулярные взаимодействия в межглобулярной фазе, структура которой зафиксирована при температуре сшивания, предопределяют вязкоупругие характеристики отвержденного полимера.

Результаты первого этапа исследований позволили уяснить, что при увеличении ММ гликолевого компонента в сетчатом ПУ происходит уменьшение среднего размера глобулярных образований, повышается структурная однородность полимера на надмолекулярном уровне, снижается температура стеклования (судя по уменьшению $T_м$), сложным образом изменяется энергия активации деформационного процесса и доля свободного объема. При этом модуль сдвига, соответствующий температуре максимальных механических потерь, возрастает.

На втором этапе исследования основное внимание было уделено выяснению влияния наполнителя на те же характеристики вязкоупругих свойств и структуры полимера для случаев, когда образование полимерной сетки и формирование надмолекулярных структур происходит в присутствии аэросила. Подробно были изучены температурные и частот-

ные зависимости G^* и $tg\delta$ ПУ на основе ППГ-500 и ППГ-1000 при вариации степени наполнения φ. На рис. 4 приведены концентрационные зависимости G', из которых непосредственно видно, что даже небольшое повышение количества аэросила заметно увеличивает действительную часть модуля сдвига. Согласно же теоретическим уравнениям из различных работ [12—14], выведенным для случая, когда поверхность наполнителя не оказывает специфического влияния на свойства связующего, зависимость $G'=f(\varphi)$ в области малых φ должна быть слабой, и сколько-нибудь заметное увеличение G' будет наблюдаться лишь при $\varphi>10\%$. Несоответствие теоретических прогнозов приведенным экспериментальным данным может быть обусловлено, в частности, тем, что в теоретических формулах совершенно не учитывается влияние поверхности наполнителя на формирование надмолекулярной структуры, концентрацию узлов полимерной сетки и прочие эффекты физико-химического влияния

Таблица 2

Данные набухания образцов ПУ в толуоле при 30°

ПУ на основе ППГ с ММ	Степень наполнения, вес.%	$M^*_{сэ}$	V_{r_0}/V_r^{**}	ПУ на основе ППГ с ММ	Степень наполнения, вес.%	$M^*_{сэ}$	V_{r_0}/V_r^{**}
500	0	170	–	1000	1	760	0,98
1000	0	750	1,00	1000	3	770	0,94
1500	0	1790	–	1000	5	790	0,89
2000	0	5000	–				

* $M_{сэ}$ — экспериментально найденная молекулярная масса отрезка цепи между узлами сшивки.

** V_{r_0} и V_r — объемные доли полимера в набухшем геле в ненаполненном и наполненном образцах соответственно.

поверхности на свойства граничного слоя полимера-связующего. Поскольку возможность такого влияния в нашем случае не исключена, для более однозначной интерпретации полученных результатов были проведены некоторые дополнительные исследования.

Изучена набухаемость наполненных образцов для оценки дефектности полимерной сетки. В отличие от [5], где показано, что для ПУ на основе полиокситетраметиленгликоля введение аэросила, графита, MoO_2 приводит к повышению объемного набухания, у наших образцов, как видно из табл. 2, оно несколько понижается с увеличением концентрации наполнителя. С точки зрения модели Крауса [15] уменьшение набухания связано с отсутствием отслаивания полимера от поверхности наполнителя, вследствие чего при набухании нарушается афинность деформирования сетки растворителем. Предположение об образовании химической связи наполнителя с компонентами реакционной смеси в нашем случае не подтверждается кинетикой получения наполненных аэросилом ПУ [16]. Более того, обработка результатов по набуханию с учетом объемной доли ненабухающего наполнителя [17] свидетельствует о том, что формирование полимера в присутствии аэросила не приводит к изменению плотности сшивки полимерной сетки исследуемых ПУ (табл. 2). Изложенное выше позволяет предположить, что наблюдающееся уменьшение объемного набухания связано с существованием физического взаимодействия между силанольными группами поверхности аэросила и способными образовывать водородные связи группами полимера, что и вызывает ограничение набухания.

Таким образом, причину более сильного изменения G' с ростом φ, чем предсказывается формулами, следует искать во влиянии наполните-

ля на характеристики надмолекулярной структуры полимерной фазы и в изменении условий деформирования полимера при введении наполнителя. Исследование надмолекулярной структуры наполненных образцов показало, что в присутствии наполнителя глобулярный характер надмолекулярных образований сохраняется, но размер их уменьшается. Распределение глобулярных образований по размерам в наполненных образцах приведено на рис. 5, из которого видно, что повышение концентрации наполнителя приводит к уменьшению ширины кривых распределения по размерам и смещает максимум кривой в область их меньших значений. Опираясь на результаты первого этапа исследований, можно интерпретировать электронно-микроскопические данные о влиянии поверхно-

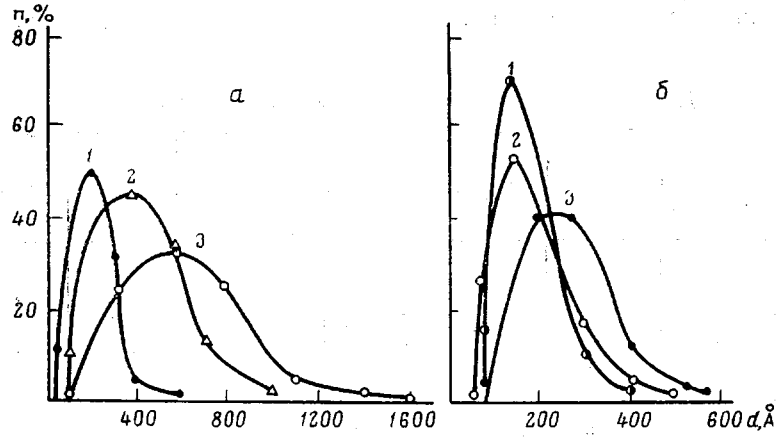

Рис. 5. Кривые распределения глобулярных образований по размерам при различной концентрации аэросила в ПУ на основе ППГ-500 (*а*) и ППГ-1000 (*б*):

а: *1* — 7,9, *2* — 1,9 вес.% аэросила, *3* — без наполнителя; *б*: *1* — 7,5, *2* — 3,2 вес.% аэросила, *3* — без наполнителя

сти наполнителя на изменение размеров глобулярных образований в полимере как следствие ограничения молекулярной подвижности полимера поверхностью наполнителя. Кроме того, поверхность аэросила может дать дополнительные центры структурообразования, что, по-видимому, также будет способствовать повышению концентрации частиц глобулярной фазы и, следовательно, уменьшению размеров глобулярных образований.

С повышением φ происходит более интенсивный рост G', чем это предсказывается теоретическими формулами, что может быть связано и с уменьшением размеров глобулообразных структур и с увеличением количества второй, более жесткой фазы — аэросила. Интересно отметить, что для ПУ на основе ППГ-1000 кривая зависимости $G'=f(\varphi)$ легла выше, чем для ПУ на основе ППГ-500. С точки зрения влияния размера глобулярных образований на величину модуля сдвига это хорошо согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 5), поскольку для образцов ПУ на основе ППГ-1000 характерны более мелкие надмолекулярные образования и более однородная структура, что, видимо, и обусловило более высокие значения G'. Результаты исследования как наполненных, так и ненаполненных ПУ дают основание полагать, что надмолекулярные образования типа глобулярных выполняют роль наполнителя, обладая большей жесткостью, чем межглобулярные слои. Это значит, что деформация образцов происходит в основном за счет деформации межглобулярных слоев и характеристики, вычисленные из эксперимен-

гальных данных, следует отнести в значительной степени к свойствам межглобулярной фазы, поскольку деформация происходит за счет слабых мест. Некоторое изменение $T_м$ при увеличении φ (рис. 6) может быть следствием изменения свойств среды или условий ее деформации. Под изменением условий деформирования прежде всего имеется в виду то, что из-за увеличения количества наполнителя возрастает относительная деформация полимера в межглобулярном пространстве и скорость его деформирования при неизменной общей деформации образца. Повышение же скорости деформирования увеличивает $T_м$. Вместе с тем при достаточно больших деформациях, как известно, наблюдается явление нелинейности в механическом поведении полимера. Возможно, что нисходящие участки кривых на рис. 4 и 6 связаны с проявлением этой нелинейности вследствие заметного увеличения деформации полимера.

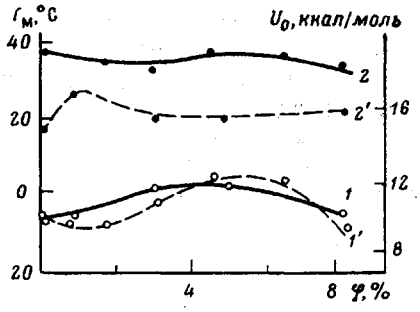

Рис. 6

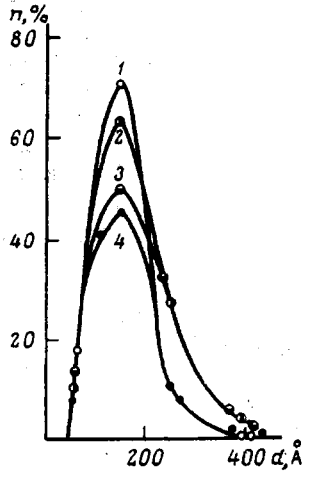

Рис. 7

Рис. 6. Влияние концентрации аэросила на $T_м$ (*1*, *2*) и U_0 (*1'*, *2'*) для ПУ на основе ППГ-1000 (*1*, *1'*) и ППГ-500 (*2* и *2'*)

Рис. 7. Кривые распределения по размерам надмолекулярных образований в ПУ, полученных в присутствии 8 вес.% аэросила на основе ППГ с M=1000 (*1*), 2000 (*2*), 1500 (*3*) и 500 (*4*)

находящегося в межглобулярном пространстве при возрастании концентрации наполнителя и уменьшении размера надмолекулярных образований. Особенно хорошо это заметно (рис. 4) для модуля сдвига ПУ на основе ППГ-500, у которого влияние наполнителя на средний размер надмолекулярных структур проявляется очень четко (рис. 5, *а*).

При интерпретации концентрационных зависимостей U_0 следует учитывать, что эта характеристика зависит от длины сегментов полимерной сетки и от того, какая составляющая спектра времен релаксаций характеризует деформационный процесс. Поскольку по данным набухания длина сегмента при введении наполнителя не изменяется, возрастание U_0 с увеличением φ следует отнести за счет изменения условий деформирования полимера в межглобулярных слоях. Действительно, при увеличении амплитуды их деформирования и соответственно напряжений в деформационный процесс вовлекаются составляющие, связанные со скольжением сегментов относительно друг друга. Эти составляющие спектра высокоэластической деформации характеризуются большей энергией и при возрастании их вклада общая часть энергии активации деформационного процесса увеличивается. Однако, судя по тому, что для ПУ на основе ППГ-1000 этот эффект не наблюдается, наличие слишком

большого количества мелких надмолекулярных образований приводит к такому повышению концентрации межглобулярной фазы, когда U_0 начинает снижаться до первоначальных значений. Помимо указанных причин немонотонного изменения физико-механических характеристик следует отметить еще одну — образование конгломератов частиц аэросила при увеличении φ (данные электронно-микроскопического исследования допускают такое объяснение), приводящее к фактическому уменьшению количества частиц наполнителя.

Результаты анализа вязкоупругих свойств наполненных ПУ хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии. Кривые распределения глобулярных образований по размерам, полученные при максимальном наполнении аэросилом (8 вес.%), для ППГ всех четырех ММ имеют почти одинаковый вид (рис. 7), причем, если для низких ММ влияние наполнителя на размеры глобулярных образований существенно, то в случае ППГ-1500 и 2000 присутствие аэросила практически не оказывает влияния на размер глобул. Это видно из сопоставления всех приведенных кривых распределения. В исследованном диапазоне ММ гликолевого компонента эффект влияния аэросила на размер глобулярных образований убывает по мере роста ММ исходного ППГ.

В результате исследования вязкоупругих свойств и морфологии ряда ПУ, отличающихся ММ исходного гликоля и концентрацией аэросила, показано, что при увеличении длины гликолевого сегмента полимерной сетки комплексный модуль сдвига, температура максимальных потерь и доля свободного объема уменьшаются, а энергия активации деформационного процесса изменяется сложным образом, при этом средний размер глобулярных образований монотонно уменьшается и структура характеризуется большей однородностью. Установлено, что повышение концентрации аэросила способствует образованию более однородной и мелкоглобулярной структуры ПУ и закономерно изменяет величины комплексного модуля сдвига, энергии деформационного процесса, температуры максимальных механических потерь и доли свободного объема. Все эти характеристики достигают максимальных значений в области 4—5 вес.% аэросила. При этом отмечено, что эффект влияния поверхности аэросила уменьшается при увеличении ММ исходного олигогликоля. Полученные результаты объяснены влиянием поверхности наполнителя на молекулярную подвижность, оказывающую заметное воздействие на процесс образования надмолекулярной структуры полимера в процессе его отверждения.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. Э. Липатова,* Сб. Композиционные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 28.
2. *Т. Э. Липатова, Л. С. Шейнина,* Высокомолек. соед., *Б18,* 44, 1976.
3. *А. Н. Куксин, Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатова, Л. И. Безрук,* Высокомолек. соед., *А12,* 2332, 1970.
4. *А. Г. Махмуров, Л. Ф. Чуйкова, Т. К. Шапошникова, А. Г. Синайский, Н. Н. Павлов,* Высокомолек. соед., *А15,* 1644, 1973.
5. *Л. М. Сергеева, Т. Т. Савченко, Ю. С. Липатов, Л. А. Копцева,* Каучук и резина, 1969, № 6, 17.
6. *Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий, В. Ф. Бабич,* Сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 106.
7. *Дж. Ферри,* Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 261.
8. *Р. Шторм,* Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества, «Мир», 1970, стр. 368.
9. *Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук,* Высокомолек. соед., *А13,* 1701, 1971.
10. *Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Н. И. Коржук,* Высокомолек. соед., *А16,* 1629, 1974.
11. *T. Tanaka, T. Iokoyama, G. Iamaguchi,* J. Polymer Sci., *6, A-1,* 2137, 1968.
12. *A. M. Buecbe,* J. Polymer Sci., *25,* 139, 1957.
13. *В. Э. Згаевский, С. Я. Френкель, Ю. В. Зеленев, А. Л. Черняк,* Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 147.

14. *K. D. Ziegel, H. K. Frensdorff, A. W. Fogiel,* J. Appl. Polymer Sci., *13*, 867, 1969.
15. *G. Kraus,* J. Appl. Polymer Sci., *7*, 861, 1963.
16. *Л. С. Шейнина, Т. Э. Липатова, Ш. Г. Венгеровская,* Сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 62.
17. *A. Dannusis, W. Ashe, K. Frish,* J. Appl. Polymer Sci., *9*, 2965, 1965.

EFFECT OF THE INITIAL OLIGOGLYCOL MOLECULAR MASS AND FILLING WITH POWDERED SILICA ON VISCO-ELASTIC PROPERTIES AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF CROSSLINKED POLYURETHANES

Lipatova T. E., Babich V. F., Sheynina L. S., Vengerovskaya Sh. G., Korzhuk N. I.

Summary

In a series of polyurethanes obtained on the basis of polyoxypropylene glycols of different molecular mass, toluylene-2,4-diisocyanate and trimethylolpropane, as well as those filled with different quantities of powdered silica (aerosil), the visco-elastic properties have been studied and considered in comparison with a supermolecular structure. It has been found that the increase in both the molecular mass of an initial oligoglycol and the content of a filler results in the formation of a smaller globular and uniform structure that in a regular way changes the visco-elastic properties of the polymers considered. For interpretating the relationships obtained the concepts concerning different rigidity of interglobular phase and globular formations have been used that allows to consider the latters as a filler.