

числены по этой модели с использованием X -операции по Тобольскому. Получено удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными. Т. Минесита, Т. Ватанабе и С. Оно (Япония) исследовали течение растворов поливинилпиролидона различных концентраций через капилляры. Было найдено, что вязкость довольно сильно зависит от диаметра капилляра. Уменьшение вязкости при увеличении диаметра капилляра было объяснено существованием жидкого слоя толщиной порядка 10^{-4} — 10^{-3} см на стенах капилляра, вследствие стерических затруднений теплового движения молекул полимера, вызванных давлением. Т. Араи, И. Сузуки и Н. Акино исследовали распределение давлений вдоль оси мундштука для получения труб на шнековой экструзионной машине. Эти измерения позволяют внести некоторую ясность в физический смысл поправочных коэффициентов для установившегося потока вязкоупругой жидкости в кольцевом капилляре. Кроме того, эти данные дают возможность более детально рассмотреть причины эффекта Баруса.

Из приведенных выше кратких аннотаций докладов, зачитанных на Восьмой секции Симпозиума трудно сделать какое-либо обобщение, так как тематика их чрезвычайно разнообразна. В какой-то мере сам этот факт свидетельствует о большом интересе к изучению физических и физико-химических свойств полимеров и полимерных систем. Важно отметить, что для изучения свойств полимеров привлекаются не только новые методы, но, главное — новые сочетания методов. В этом отношении особенно интересно сочетание механических и структурных методов, которое, как уже упоминалось, довольно широко было использовано рядом докладчиков.

Заслуживает внимания тот факт, что значительная доля всех докладов симпозиума приходится на японских авторов. Это связано не только с местом проведения симпозиума, но и с широким развитием работ в области полимеров в Японии. Все доклады были сделаны на высоком научном уровне и активно обсуждались участниками симпозиума.

И. Я. Поддубный, Н. А. Словохотова, Б. П. Штаркман

УДК 678.664

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

Среди большого числа известных в настоящее время полимеров и полимерных материалов полиуретаны занимают особое место как по разнообразию их практического использования в народном хозяйстве, так и по ряду специфических свойств. Этим объясняется большой интерес к вопросам химии, физико-химии и технологии полиуретанов как за рубежом, так и в нашей стране.

Широкому обсуждению состояния проблемы полиуретанов, анализу выполненных работ и определению перспектив дальнейших исследований было посвящено научно-техническое совещание по химии и физико-химии полиуретанов, состоявшееся в г. Киеве с 10 до 13 октября 1966 г. Совещание было создано Отделением химии и химической технологии АН УССР и Институтом химии высокомолекулярных соединений АН УССР. В совещании приняли участие свыше 200 научных и инженерно-технических работников — представителей всех основных научных учреждений, разрабатывающих давнюю проблему. На совещании было заслушано свыше 50 научных докладов и сообщений.

Основными направлениями работы совещания были: синтез полиуретанов для их использования в качестве пленкообразующих материалов и каучуков; исследование в области механизма и кинетики реакций образования полиуретанов; исследование физико-химических процессов, происходящих в полиуретанах при кристаллизации, стекловании, деструкции и пр.

Вопросам пленкообразующих материалов на основе полиуретанов было посвящено сообщение А. А. Благонравовой (ГИПИ-4), Н. П. Сметанкиной, С. И. Омельченко и др. (ИХХС АН УССР). Особый интерес, по нашему мнению, представляют данные о получении полиуретановых покрытий на основе гликоксисиланов, сообщенные В. П. Кузнецовой (ИХХС АН УССР). Путем переэтерификации этилтриэтоксисилана, диэтилдиэтоксисилана с рядом гликолов были получены соответствующие гидроксилсодержащие силаны и на их основе с применением полизиозианатов буруетовой структуры были получены пленкообразующие полиуретаны. Для развития проблемы получения покрытий большой интерес представляли данные о синтезе скрытых диизоцианатов, приведенные в сообщении Я. И. Шмидта, Б. М. Бабкина и сотр. (ГИАП).

Известно, что олигомерные соединения являются основой для получения полиуретановых каучуков. Химии новых олигомеров для синтеза полиуретанов был посвящен ряд сообщений (Л. А. Бакало и Т. Э. Липатова — ИХХС АН УССР, Р. А. Шляхтер — ВНИИСК и др.). Здесь особый интерес, как нам кажется, пред-

ставляют работы по разработке одностадийного метода синтеза карбоцепных олигомеров с концевыми гидроксильными группами. Получение таких олигомеров на основе диеновых углеводородов и их сополимеров с виниловыми мономерами при радикальной полимеризации под действием перекиси водорода было изложено в сообщении В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирина и сотр. (ИХВС АН УССР).

Наибольшее внимание на совещании было привлечено к обсуждению вопросов, связанных с механизмом и кинетикой реакций синтеза полиуретанов и реакционной способности групп, участвующих в реакции. В сообщении А. К. Житинкиной и М. В. Шоштаевой (ВНИИСС) была детально исследована кинетика реакций изоцианатов с фтор- и хлорсодержащими спиртами и фенолами с применением в качестве катализаторов третичных аминов, оловоорганических соединений и др. Обширный материал, приведенный в сообщении, позволил высказать ряд соображений о механизме реакций в присутствии различных катализаторов. В докладе И. А. Прониной, А. А. Благонравовой, Ю. Л. Спирина и А. Р. Гантмахер (ГИПИ-4. Институт им. Карпова) был детально исследован механизм каталитического действия соединений кобальта в реакции образования уретанов и показано, что в ходе синтеза имеет место возрастание скорости реакции с глубиной процесса, обусловленное изменением каталитической активности комплексов кобальта с лигандами. В сообщениях Т. Э. Липатовой, Ю. Н. Низельского и Г. С. Шаповал (ИХВС АН УССР) были доложены результаты исследования механизма реакций образования уретана из фенилизоцианата и метанола. Было показано, что в катализе принимают участие органические лиганда диацетилацетоната меди и бериллия. В ацетилацетонате меди основной вклад в механизм катализа вносится октаэдрическим комплексом катализатора с изоцианатом и спиртом. Полиграфическим методом было также установлено образование комплексов меди с толуилендиизоцианатом в отсутствии их с диэтиленгликолем, хотя в присутствии последнего скорость взаимодействия меди с диизоцианатом увеличивается.

Данные о связи реакционной способности гидроксильных групп со свойствами уретановых эластомеров были сообщены Б. Е. Мюллером и Н. В. Пановой (ВНИИКС). Количественное рассмотрение влияния заместителей на реакционную способность фенилизоцианата в реакциях с гидразидами карбоновых кислот при помощи уравнения Хамметта было дано А. П. Грековым и В. В. Шевченко (ИХВС АН УССР). Обращает на себя внимание тенденция связывать реакционную способность компонентов и их структуру не только с механизмом реакции, но и со свойствами когнечных продуктов реакции (В. А. Жабенко, В. А. Морозов и др.).

Большая группа докладов была посвящена вопросам физико-химии полиуретанов, прежде всего вопросам кристаллизации в полиэфируретановых эластомерах (Н. П. Апухтина — ВНИИСК, Б. Я. Тейтельбаум — ИОФХ АН СССР), в линейных полиуретанах и олигомерах (Ю. Ю. Керча, Ю. П. Годовский, Ю. С. Липатов — ИХВС АН УССР). Дискуссию вызвало обсуждение вопроса о природе физических связей в полиуретановых эластомерах и о их вкладе в структуру сетки, который был поднят в докладах Н. П. Апухтиной и Б. Е. Мюллера (ВНИИСК), Л. М. Сергеевой и Ю. С. Липатова (ИХВС АН УССР). В результате обсуждения участники дискуссии единодушно пришли к заключению, что роль водородных связей в общем балансе межмолекулярных взаимодействий в полиуретанах сильно переоценивается и что вклад других физических взаимодействий (дипольных, дисперсионных) может быть очень велик.

На совещании были также заслушаны сообщения о термической и фотоокислительной деструкции полиуретанов (Л. В. Невский и О. Г. Тараканов — ВНИИСС, А. А. Кацан — ИХВС АН УССР). Ряд сообщений был посвящен вопросам технологии получения полиуретанов. Совещание сочло необходимым усилить теоретические работы в области химии и физико-химии изоцианатов и олигомеров, механизма и кинетики реакций образования полиуретанов, теории строения и свойств полиуретанов, объясняющей их специфические свойства, и исследования механизма деструкции и стабилизации полиуретанов. Совещание сочло целесообразным регулярно проводить обсуждения, в том числе по более узким вопросам химии полиуретанов — кинетике и механизму реакций, физико-химии олигомеров и полиуретанов, химии изоцианатов. Решено созвать следующее совещание в 1968 г.

Ю. С. Липатов