

в этих экспериментах мы получали плохую воспроизводимость, и максимальный выход не превышал 5%.

Для осуществления фотополимеризации по двухфотонному механизму следует, очевидно, применять инициаторы, распадающиеся на радикалы при облучении светом с длиной волны  $\sim 350$  мкм. Желательно также использовать лазер в режиме «гигантских» импульсов, так как вероятность двухфотонного поглощения сильно возрастает с увеличением плотности (мощности) излучения. Нами была предпринята попытка провести полимеризацию метилметакрилата в присутствии 1% перекиси третичного бутила излучением рубинового лазера мощностью несколько мегаватт. Так как вакуумированные ампулы с мономером разрушались при облучении образцов (очевидно, из-за неоднородности плавленного стекла), мы использовали плоскопараллельные кюветы от спектрофотометра СФ-4, из которых воздух (кислород) не мог быть удален. Облучение образца десятью «гигантскими» импульсами мощностью 3 Мет не привело к сколько-нибудь заметной конверсии. Отрицательный результат этих опытов может быть, очевидно, объяснен недостаточной мощностью излучения и наличием кислорода, ингибирующего реакцию полимеризации.

#### Характеристики использованных в работе материалов

Метилметакрилат: т. кип. 100°,  $n_D^{20}$  1,4132,  $d^{20}$  0,935.  
Акриламид: т. пл. 84°.

#### Выводы

1. Сенсибилизированная красителями фотополимеризация под действием лазерного излучения в принципе осуществима и механизм ее, очевидно, не отличается от аналогичного в некогерентном свете.

2. Для осуществления фотополимеризации по двухфотонному механизму, имеющей известный теоретический интерес, требуются дополнительные исследования.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
9 III 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Week, 96, 113, 1965.
2. Chem. Engng, 72, 83, 1965.
3. C. S. Hsia Chen, J. Polymer Sci., A3, 1107, 1965; A3, 1807, 1965.
4. A. Shepp, S. Chaberek, R. Mac Neil, J. Phys. Chem., 66, 2583, 1962; S. Chaberek, R. J. Allen, A. Shepp, J. Phys. Chem., 69, 2842, 1965.
5. A. Vatanae, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1562, 1961.
6. Г. А. Корсуновский, Ж. физ. химии, 32, 1926, 1958.
7. M. Calvin, F. M. Huenneke, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4024, 1949.

---

## РЕГУЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ

*М. С. Акутин, В. А. Карагин, Л. И. Рейтбурд*

За последнее время отмечалось [1, 2], что регулирование надмолекулярной структуры возможно не только изменением температурных условий плавления и кристаллизации, но и введением искусственных зародышей кристаллизации. В качестве зародышей могут служить вещества, химически не взаимодействующие с полимером и обладающие температурой плавления выше температуры плавления полимера (индиго, антрацен, силициловая кислота и т. д.) [2]. Введение искусственных зародышей кри-

стализации в высокомолекулярные кристаллизующиеся полимеры уменьшает размеры сферолитовых образований, что приводит к возрастанию прочности и деформируемости последних [3].

Но до сих пор неизвестны пути регулирования структур и соответственно механических свойств продуктов, полученных путем отверждения реакционноспособных олигомеров.

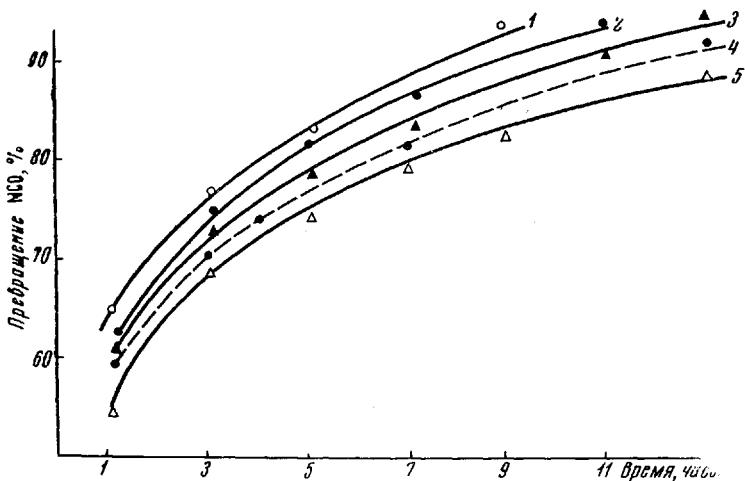


Рис. 1. Зависимость скорости отверждения от количества гидрида титана (вес. %):  
1 — 0,5; 2 — 0,25; 3 — 1; 4 — исходный образец; 5 — 1,5

В качестве объекта для таких исследований и для установления общих закономерностей нами были взяты полизифиретаны, полученные на основе низкомолекулярных сополимеров тетрагидрофурана и окиси пропилена.

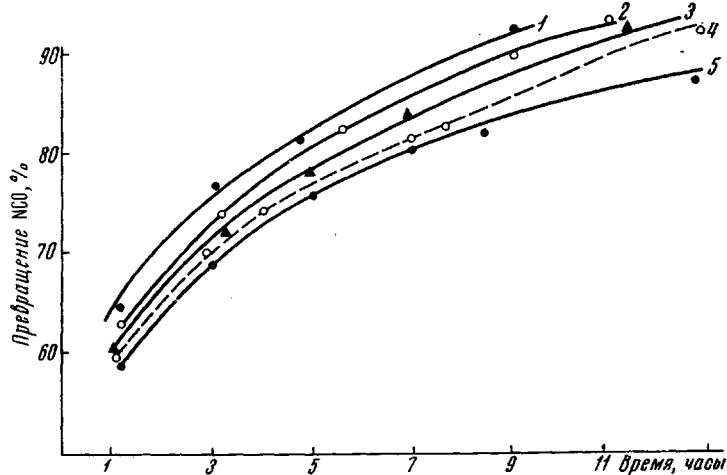


Рис. 2. Зависимость скорости отверждения от вида структурообразователя  
Структурообразователи (0,5 вес. %): 1 — гидрид титана; 2 — канальная сажа; 3 — двуокись титана; 4 — без структурообразователя; 5 — нитрид бора

Представляло интерес выяснить, как влияет введение искусственных структурообразователей на скорость отверждения вышеуказанных олигомеров, на характер надмолекулярной структуры и механические свойства полученных эластомеров.

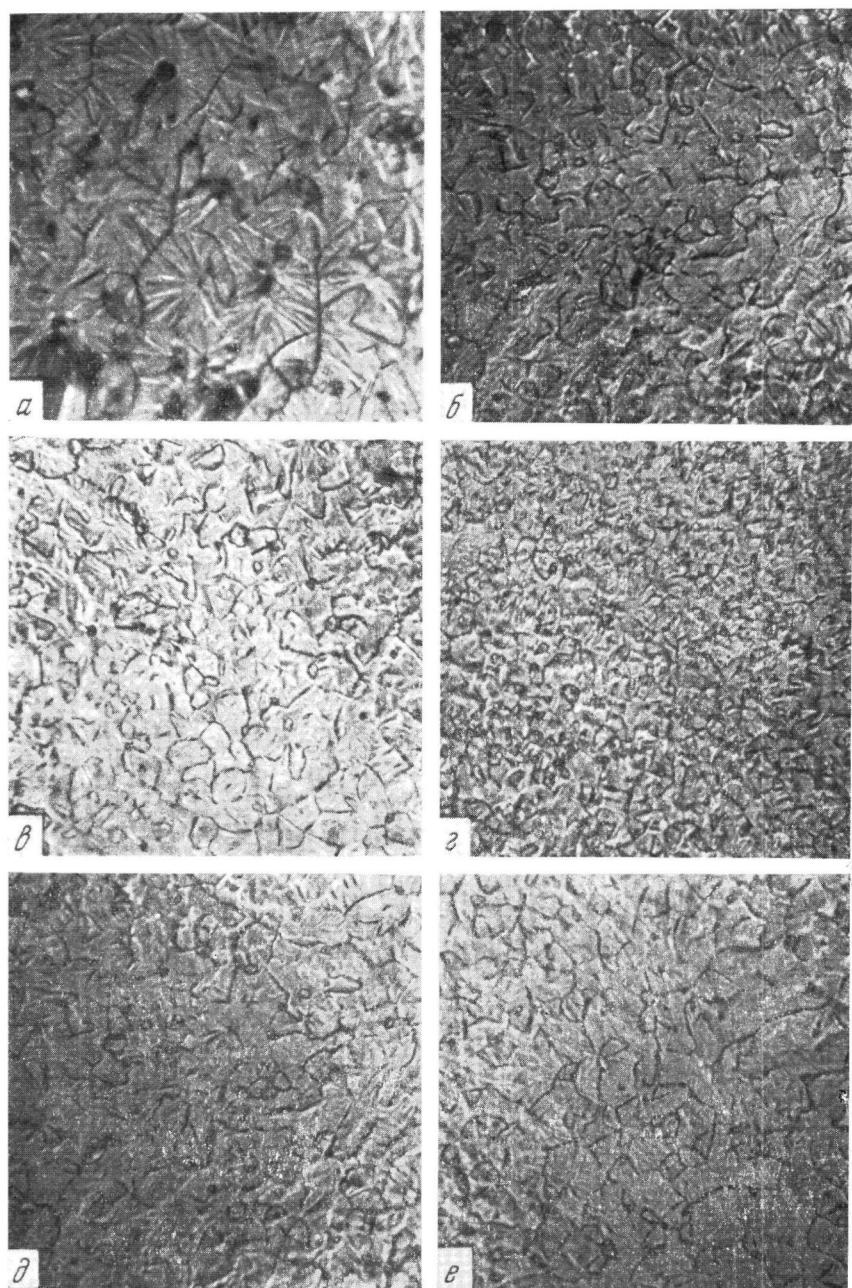


Рис. 3. Микрофотографии образцов полизифуретана:

*a* — исходный образец; *b* — с канальной сажей 0,5 вес.% (*b*), 1,0 вес.% (*e*), 1,5 вес.% (*c*); *d* — с 1,0 вес.% гидрида титана; *e* — с 1,0 вес.% двуокиси титана

В связи с этим было проведено исследование скорости реакции 2,4-толуилендиизоцианата с низкомолекулярным продуктом (мол. вес. 2000) сополимеризации тетрагидрофурана и окиси пропилена (сополимеризацию проводили на природном алюмосиликатном катализаторе).

Скорость реакции изучали в масце при 80° по исчезновению изоцианата в процессе протекания реакции. Структурообразователи (канальную сажу, гидрид титана, нитрид бора, двуокись титана) вводили при смешивании.

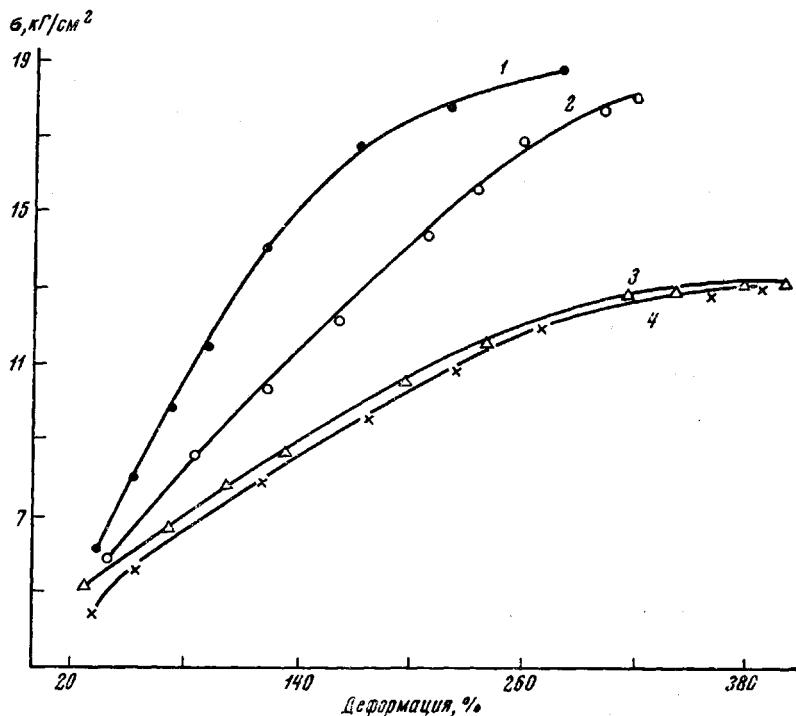


Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации для образцов исходного полиэфиуретана (3) и содержащего 0,5% (4), 1,0% (2) и 1,5% (1) канальной сажи

вании компонентов. Пленки толщиной 1 мм получали, заливая вакуумированную смесь компонентов в стационарную герметичную форму.

В ходе опытов при помощи микроскопа МИН-8 изучали надмолекулярную структуру образцов пленок, содержащих и не содержащих искусственные структурообразователи, и оценивали прочность и деформируемость таких образцов на динамометре типа Поляни (испытание проводили при комнатной температуре).

В результате исследования выяснено, что все примененные структурообразователи оказывают влияние на скорость отверждения полиэфиуретанов (скорость структурирования). Оптимальным количеством для всех видов структурообразователей, кроме нитрида бора, явилось 0,5 вес.% (рис. 1). Нитрид бора, введенный в отверждающуюся композицию в любом количестве, снижает скорость отверждения. Наиболее активным структурообразователем оказался гидрид титана (рис. 2), введение его в композицию в количестве 0,5 вес.% снижает время отверждения полиэфиуретана (время превращения NCO до ~91%) с 13 час. (для исходного образца) до 9 час.

Исходя из приведенных исследований, можно расположить структурообразователи по их активности в следующем порядке: гидрид титана > > канальная сажа > двуокись титана > нитрид бора. Микроскопиче-

ские исследования эластомеров показали, что искусственные структурообразователи оказывают влияние на размер надмолекулярных образований, т. е. способствуют образованию более мелкой структуры (рис. 3).

Поскольку во всех опытах введение искусственных структурообразователей изменяло надмолекулярную структуру полиэфиуретанов, то естественно было оценить прочность и деформируемость образцов полиэфиуретанов, содержащих и не содержащих искусственные структурообразователи.

На рис. 4 представлены кривые растяжения образцов полиэфиуретанов, содержащих и не содержащих искусственные структурообразователи.

Как видно из рис. 4, введение в полиэфиуретан 1—1,5% канальной сажи приводит к возрастанию прочности образцов. Аналогичные результаты были получены и для других структурообразователей.

### Выводы

1. Обнаружена возможность направленного регулирования надмолекулярной структуры и свойств отверженных олигомеров при помощи структурообразователей.

2. В присутствии структурообразователей образуются сферолиты меньших размеров и механическая прочность полимера возрастает. Одновременно обнаруживается эффект ускорения структурообразования (отверждения), что имеет большое практическое значение.

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
12 VIII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцева, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964; В. А. Каргин, Г. И. Соголова, Т. И. Шапошников, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. И. Курбатова, Докл. АН СССР, 162, 1092, 1965.
3. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, И. И. Фарберова, К. В. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.

УДК 678.76:678.01:53

### ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СИГНАЛА ЭПР ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПРИ ЕГО ОБРАБОТКЕ

*A. A. Берлин, Р. Н. Белова*

Как известно [1—3], характерной особенностью полимеров с системой сопряжения является наличие в них парамагнетизма, по-видимому, ион-радикальной природы. Показано, что по мере увеличения интенсивности сигнала ЭПР, которое можно вызвать термическим и радиационным воздействиями [2—6], усиливается активирующее влияние парамагнитных центров на полимер с системой сопряжения, проявляющееся в повышении реакционной способности последнего [7—10]. До настоящего вре-