

ные нами АДК и ДК сополимеризуются с АН гораздо лучше и практически не отличаются друг от друга по константам сополимеризации. Такое поведение объясняется тем, что в ДК и АДК как кислотные, так и ангидридричная группы расположены на значительном расстоянии от участвующей в сополимеризации двойной связи и поэтому они практически не влияют на ее реакционноспособность.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Соколову за представление меченого препарата, помочь в проведении радиометрических измерений и обсуждение полученных результатов.

### Выводы

1. Исследована сополимеризация акрилонитрила с бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислотой и ее ангидридом в гомогенной (в диметилформамиде и концентрированном водном растворе роданистого натрия) и гетерогенной (в бензоле, воде и в массе) средах.

2. Определены относительные активности исследуемых мономеров при сополимеризации в указанных средах.

3. Показано, что константы сополимеризации (в пределах ошибки опыта) не зависят от того в гомогенной или гетерогенной среде идет полимеризация. Исключение составляет только сополимеризация в воде, что объясняется избирательной сорбцией при гетерогенной сополимеризации в среде с высоким поверхностным напряжением.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию  
21 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Iwakura, N. Nakabayashi, M. H. Lee, Makromolek Chem., 78, 157, 1964.
2. J. M. Judge, C. C. Price, J. Polymer Sci., 41, 435, 1959.
3. O. Diels, K. Alder, Liebig's Ann. Chem., 460, 111, 1928.
4. F. Mayo, F. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
5. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
6. M. Fieneman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
7. H. Hermann, I. Ulbricht, Faserforsch und Textiltechn., 16, 387, 1965.

УДК 678.55 + 678.664 : 678.01 : 53

## О СВЯЗИ МЕЖДУ СПОСОБНОСТЬЮ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРОВ И УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Н. М. Ершова,  
А. И. Марей, Н. П. Апухтина*

В настоящей работе предпринята попытка установить взаимосвязь между способностью к кристаллизации олигомерных полиэфиров и уретановых эластомеров, полученных на их основе.

Знание такой связи предоставляет широкие возможности для синтеза полимеров с заданным комплексом свойств путем рационального выбора наиболее пригодных для данной цели исходных продуктов.

В качестве объектов исследования были взяты сополимеры тетрагидрофурана и оксиiproилена с постоянным содержанием последней с мол. весом  $\sim 1700$ , а также пространственно спицые полиуретаны, полученные в результате взаимодействия этих сополимеров с диизоцианатом в присутствии низкомолекулярных диола и триола.

С целью решения поставленной задачи были использованы образцы сополимеров с различной способностью к кристаллизации, обусловленной характером распределения исходных компонентов по цепи в зависимости от метода синтеза (порядка и способа введения сомономеров и катализатора).

Изучение кинетики изотермической кристаллизации, проведенное дилатометрическим методом [1]\* при нескольких температурах, показало, что исследуемые сополимеры, различаясь скоростью кристаллизации, характеризуются вместе с тем примерно одинаковой глубиной кристаллизации, составляющей около 3% по изменению объема. С помощью поляризационного микроскопа в этих соединениях можно наблюдать отчетливую сферолитную структуру, характерную для большинства кристаллизующихся полимеров.

На рис. 1 приведены изотермические кривые изменения относительного объема во времени одного из исследованных образцов, которые дают представление о характере процесса кристаллизации этих соединений. В частности найдено, что с понижением температуры опыта от 0 до  $-25^{\circ}$  скорость кристаллизации возрастает почти на порядок.

Следует отметить, что описанные опыты, хотя и дают достаточно полные сведения о кристаллизации, однако вследствие большой продолжительности и трудоемкости оказываются не всегда удобными в практическом отношении, особенно в случае необходимости быстрой оценки кристаллизуемости материала.

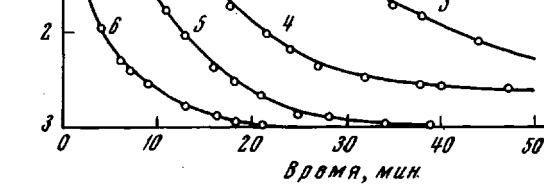


Рис. 1. Изотермические кривые кристаллизации сополимера 1 при температурах опыта:

1 — 0; 2 —  $-7$ , 3 —  $-11$ , 4 —  $-15$ ; 5 —  $-18$ , 6 —  $-25^{\circ}$

В связи с этим нами была использована видоизмененная методика, по которой охлаждение дилатометров с помещенными в них образцами сополимеров от комнатной температуры до  $-30^{\circ}$  проводилось ступенчатым образом — через  $5^{\circ}$ , при определенном времени выдержки образца в каждой точке температурного интервала.

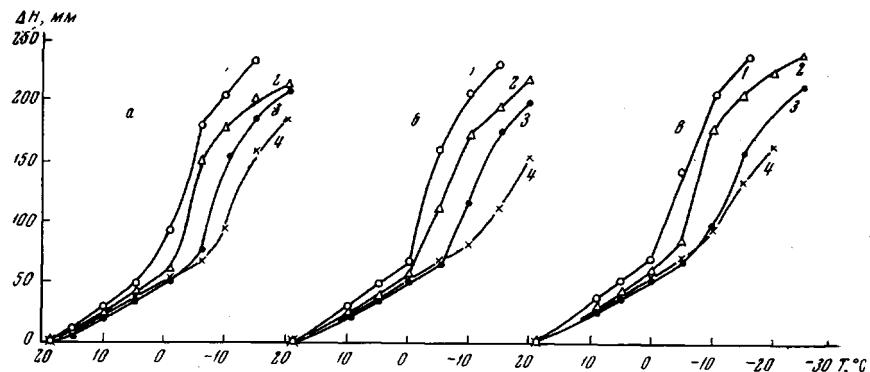


Рис. 2. Понижение уровня ртути в дилатометрах в зависимости от температуры при временах выдержки 15 мин. (а); 10 мин. (б) и 5 мин. (в). Сополимеры 8 (1); 6 (2); 4 (3), 1 (4)

\* В отличие от описанных, в цитируемой работе применялись дилатометры U-образной формы с расположенным вверх дном резервуаром с целью избежать проникновения испытуемого вещества в капилляр. В момент заполнения дилатометров ртутью образцы замораживали.

**Данные изучения кристаллизации исходных сополимеров и уретановых эластомеров  
на их основе и физико-механические свойства последних**

Характеристика	Образец, №									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Характеристика сополимеров</b>										
Содержание OH-групп, вес. % <i>T<sub>kp</sub>, °C</i>	2,07 -6,0	2,07 -3,5	2,09 -3,0	1,92 -2,0	1,93 -0,5	2,00 0,0	2,10 +3,5	2,13 +5,0	2,17 +6,5	2,20 +8,0
<b>Физико-механические свойства эластомеров</b>										
Модуль 300% удлинения, кГ/см <sup>2</sup>	5	8	7	8	7	3	4	9	12	11
Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	11	12	15	14	10	10	21	31	24	35
Относительное удлинение, %	560	430	500	400	420	495	540	450	420	410
Остаточное удлинение, %	6	2	2	4	4	4	4	4	4	4
Скорость кристаллизации, %/час.	Не кристаллизуется	0,018	0,021	0,130	0,210	0,362				
Полупериод кристаллизации, мин.						2250	1650	450	310	140
Глубина кристаллизации, %						1,0	1,2	1,1	1,6	1,2

На рис. 2, а приведен график температурной зависимости уровня ртути в капилляре дилатометра при выдержке образца в течение 15 мин. при каждом значении температуры. При меньших временах выдержки (рис. 2, б, в) характер кривых не меняется; они лишь несколько смещены по температурной шкале в сторону более низких температур (для данного случая этот сдвиг не превышает 2—3°).

Таким образом, описываемый метод может иметь значение, как один из способов быстрой сравнительной оценки скорости кристаллизации подобного рода полимеров.

В настоящей работе способность к кристаллизации изучаемых сополимеров характеризовалась температурой начала их кристаллизации ( $T_{kp}$ ), за которую условно была принята температура, отвечающая первому перегибу на дилатометрической кривой при 5-минутной выдержке образцов в процессе их охлаждения. Следует отметить, что соединениям с большей скоростью кристаллизации соответствуют более высокие значения  $T_{kp}$ .

В таблице приведены значения  $T_{kp}$  исследованного ряда исходных сополимеров, а также физико-механические свойства и параметры кристаллизации полученных на их основе уретановых эластомеров \*.

Обнаруживается тесная связь между  $T_{kp}$  исходных сополимеров и способностью к кристаллизации соответствующих полиуретанов.

Примечательно, что полиуретаны, полученные на сополимерах с  $T_{kp}$  ниже 0°, в условиях опыта не кристаллизуются, и наоборот, полиуретаны, полученные на сополимерах с  $T_{kp}$  в положительной области температур, обнаруживают склонность к кристаллизации, причем, тем большую, чем выше  $T_{kp}$  исходного сополимера. Однако в целом степень кристалличности этих полиуретанов невелика: глубина кристаллизации, как правило, не превышает 1,2%. Как и следовало ожидать, кристаллизующиеся эластомеры характеризуются более высокой прочностью на разрыв.

### Выводы

1. Установлено наличие взаимосвязи между кристаллизуемостью исходных полиэфиров и пространственно спицевых полиуретанов на их основе. Показано, что способность к кристаллизации уретановых эластомеров определяется в основном полиэфирным сегментом цепи.

2. Предложен метод быстрой сравнительной оценки скорости кристаллизации олигомерных линейных полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
23 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.
2. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., 7, 1121, 1965.

\* В данном случае изучение кристаллизации проводилось в изотермических условиях в течение длительного времени при температуре —10°, соответствующей максимальной скорости кристаллизации аналогичного типа эластомеров [2].