

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Ф. Бурлуцкий, И. Х. Белякова, С. Г. Желтакова, Авт. свид. 172489, 1962; Бюлл. изобретений 1965, № 13, 70.
2. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А9, 1952, 1967.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, А. А. Северов, И. Х. Назмутдинова, С. Г. Желтакова, В. Ф. Бурлуцкий, Б. А. Киселев, В. В. Яременко, Высокомолек. соед., А10, 1085, 1968.
4. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А10, 2304, 1968.
5. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
6. R. Albert, Chem. Ber., 26, 3077, 1893; B. Oddo, F. Tognacchini, Gazz. chim. Ital., 52, 361, 1923.
7. Ю. Е. Дороженка, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, З. Чапка, Высокомолек. соед., 8, 1787, 1966.
8. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, Пласт. массы, 1966, № 3, 57.

УДК 678.664

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ БЛОК-ПОЛИУРЕТАНОВ

*Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Анухтина,  
Э. Ф. Губанов, М. Ш. Язгаров, Б. Я. Тейтельбаум*

В связи с возрастающим практическим применением полиуретанов все большее значение приобретают вопросы исследования зависимости свойств этих материалов от условий их синтеза. Работы в этом направлении связаны не только с получением чисто практических результатов, но и создают предпосылки для установления теоретических принципов подхода к проблеме синтеза полиуретанов с заданными свойствами.

В настоящей работе изучено влияние способа синтеза (одно- и двухстадийного) на свойства термоэластопластичных блок-полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров, охарактеризованных ранее [1].

В качестве сложноэфирной составляющей был взят полиэтиленсебацинатдиол (ПЭСД) с  $\bar{M}_n = 2580$ . Вторым исходным компонентом, реагирующем с ПЭС при двухстадийном способе синтеза, являлся предварительно получаемый продукт взаимодействия политетрагидроурануретана с концевыми NCO-группами (ПТГФУ)\* с бутандиолом-1,4 (БД); реакцию проводили с таким расчетом, чтобы часть изоцианатных групп оставалась несвязанной. Этот компонент при двухстадийном синтезе обозначен ПТГФУ-БД. В случае одностадийного способа получения блок-полиуретанов ПТГФУ и БД вводили одновременно с ПЭС в сферу реакции каждый в отдельности, при сохранении тех же количественных соотношений между всеми компонентами, что и при двухстадийном процессе. Исследование проводили на двух парах образцов блок-сополимеров (образцы а и б), различающихся молекулярным весом использованного для их синтеза исходного ПТГФУ ( $\bar{M}_n$  1020 и 1370 соответственно) и, следовательно, концентрацией уретановых групп на единицу длины цепи.

Поскольку рассматриваемые полиуретаны являются кристаллизующимися соединениями, для изучения их свойств был применен комплекс специальных физических и механических методов. Термомеханические кривые (ТМК) снимали на автоматической регистрирующей установке [2] с постоянной (6,4  $\text{кГ/см}^2$ ) нагрузкой. Паряду с определением температур переходов указанным выше методом применялся также метод определения температур плавления на нагревательном столике микроскопа МИП-8. Для испытаний использовали образцы, закристаллизованные в условиях длительного хранения при комнатной температуре, а также аморфизованные прогреванием выше температуры плавления и закаленные затем быстрым охлаждением ниже температуры стеклования. Кристаллизация в последнем случае могла происходить лишь в процессе записи термомеханической кривой.

На рис. 1 приведены типичные термомеханические кривые кристаллического и аморфизованного образцов блок-сополимера. На термомехани-

\* ПТГФУ — продукт реакции политетрагидроурандиолов с толуилен-2,4-диизоцианатом.

ческой кривой аморфизованного образца (кривая 1) кроме характерных точек перехода в высокоэластическое и вязкотекучее состояние ( $T_c$  и  $T_t$ ) можно отметить также температуру, при которой сополимер теряет способность к проявлению текучести вследствие кристаллизации в ходе опыта (этую точку мы обозначили как температуру кристаллизации  $T_{kp}$ ), а также характерную уже для кристаллического полимера температуру плавления ( $T_{nn}$ ).

В табл. 1 приведены некоторые значения температур переходов, определенные по термомеханическим и оптико-микроскопическим данным, для блок-сополимеров, полученных одно- и двухстадийным способами.

Сравнивая температуры переходов, определенные по ТМК аморфизованных образцов, можно отметить, что у блок-сополимеров, полученных двухстадийным способом, уже интервал между температурами стеклования и кристаллизации, а также выше температуры текучести и плавления. Эти факты свидетельствуют о том, что при двухстадийном способе синтеза кристаллическая структура блок-сополимеров оказывается, по-видимому, более совершенной, как результат большей упорядоченности в расположении звеньев молекулярной цепи. Последнее непосредственно вытекает из самого харак-

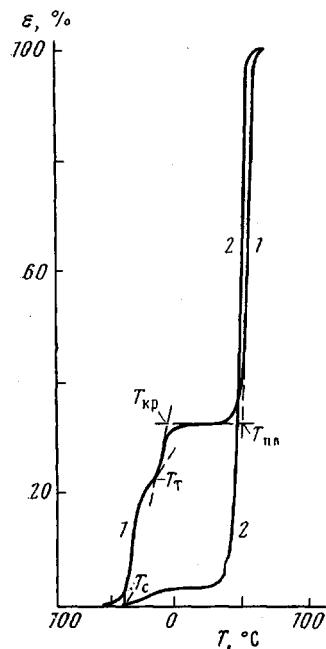


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые термопластичного аморфизированного (1) и кристаллического (2) блок-полиуретана (образец 2а)

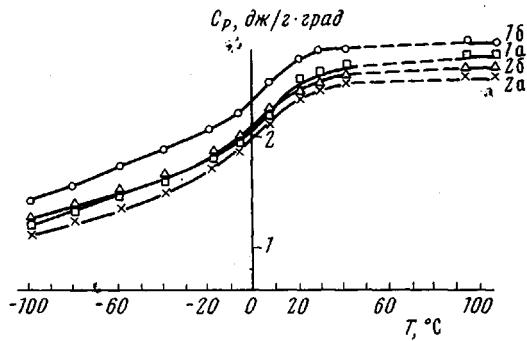


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости блок-полиуретанов, полученных одностадийным (1а, 1б) и двухстадийным (2а, 2б) способами

тера синтеза. Так, при проведении процесса в две стадии ПЭС-блок, присоединяясь к уже готовым фрагментам ПТГФУ-БД занимает в цепи строго определенное положение. В случае же одностадийного синтеза, когда в сфере реакции наряду с ПЭС-блоком присутствуют конкурирующие с ним молекулы БД, его расположение по цепи должно быть менее регулярным. Следовательно, в первом случае создаются лучшие возможности для более правильной совместной укладки отрезков цепи макромолекул в кристаллические образования.

К такому же выводу приводит сопоставление интервалов плавления блок-сополимеров, полученных одно- и двухстадийным способами. Как известно, термомеханический метод фиксирует температуру начальной стадии плавления, в то время как оптико-микроскопический метод дает температуру, близкую к завершению этого процесса. Согласно приведенным в табл. 1 данным, образцы, синтезированные в две стадии, характеризуются более узким интервалом плавления, что указывает на большую степень совершенства их кристаллитов.

Исследование в широких температурных пределах теплоемкости блок-сополимеров показывает, что у образцов, полученных двухстадийным способом, ее величина существенно ниже, чем у образцов, полученных в одну стадию (рис. 2) \*. Разница в положении пар кривых а и б обусловлена различным содержанием в соответствующих образцах уретановых групп. Поскольку теплоемкость отражает общую подвижность звеньев полимерной цепи, величина ее, как правило, находится в обратной зависимости от степени регулярности структуры полимера. На основании сопоставления кривых 1 и 2 можно сделать заключение о большей регулярности структуры полиуретанов, полученных двухстадийным способом.

Определенный интерес представляет сравнение физико-механических свойств блок-сополимеров, различающихся способом синтеза (табл. 2).

Таблица 1  
Свойства блок-полиуретанов, полученных одно-  
и двухстадийным способами \*

Температуры переходов, °C	Способ синтеза блок-полиуретанов			
	одностадийный (1а)	двуhestадийный (2а)	одностадийный (1б)	двуhestадийный (2б)
$T_c$	-35	-35	-45	-41
$T_t$	-12	-9	-20	-14
$T_{kp}$	2	-2	-2	0
$T_{pl}$ (TMK)	40	44	48	50
$T_{pl}$ по данным оптической микроскопии [ $T_{pl}$ (микр.)]	56	55	58	58
$T_{kp} - T_c$	37	33	43	41
$T_{pl}$ (микр.) - $T_{pl}$ (TMK)	16	11	10	5

\*  $T_c$ ,  $T_t$  и  $T_{kp}$  определяли для аморфизованных образцов.

Таблица 2  
Физико-механические свойства блок-полиуретанов,  
полученных одно- и двухстадийным способами

Физико-механические свойства	Способ синтеза блок-полиуретана			
	одно- ста- дий- ный (1а)	двуhestа- дийный (2а)	односта- дийный (1б)	двуhestа- дийный (2б)
Модуль при растяжении, $\kappa\Gamma/cm^2$ :				
100%-ном	35	29	41	26
300%-ном	44	36	48	35
Прочность на разрыв, $\kappa\Gamma/cm^2$	430	340	360	320
Относительное удлинение, %,	890	870	930	800
Эластичность по отскоку при 20°, %	39	29	42	36

Из данных табл. 2 следует, что образцы, полученные одностадийным способом, отличаются более высоким комплексом прочностных характеристик. По-видимому, большая величина прочности на разрыв и динамического модуля в данном случае объясняются большей легкостью пере-

\* Определение теплоемкости производили методом теплового моста [3].

стройки элементов кристаллической решетки полимера в процессе его деформации (растяжения), в результате чего возникают высокоориентированные участки цепи, обусловливающие эффект упрочнения. У сополимеров, полученных в две стадии и характеризующихся более регулярным расположением в цепи кристаллических участков, подобная перестройка и способность к ориентации в значительной степени затруднены. О большей жесткости структуры в последнем случае свидетельствуют также более низкие эластические свойства.

### Выводы

1. Изучены свойства термопластичных блок-полиуретанов, полученных одно- и двухстадийным способами.

2. Показано, что полимеры, синтезированные в две стадии, имеют более узкий температурный интервал плавления, а также более низкие значения теплоемкости в результате большей упорядоченности в расположении звеньев макромолекул, обусловливающей более совершенную кристаллическую структуру.

3. Полиуретаны, полученные одностадийным способом, отличаются более высокими прочностными характеристиками, что объяснено большей легкостью перестройки при деформации кристаллической решетки, приводящей к возникновению высокоориентированных участков цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука

им. С. В. Лебедева

Институт органической и физической  
химии имени А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию  
18 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., А13, № 3, 1971.
2. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
3. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1968.

УДК 541.64:678.745

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Т. Н. Казанская, Д. Е. Ильина, Г. П. Карпацева,  
Б. А. Кренцель*

В литературе известны сообщения о полимеризации некоторых полярных мономеров, в частности виниловых соединений [1, 2], альдегидов [3] и окисей алкиленов [2] под действием ацетилацетонатов переходных металлов. Однако число этих сообщений ограничено, а механизм реакций изучен пока недостаточно. Предполагается, что полимеризация виниловых мономеров идет радикально, а альдегидов — по анионно-координационному механизму.

Нами впервые установлено, что ацетилацетонаты некоторых переходных металлов инициируют полимеризацию также и алкиленсульфидов, проходящую с раскрытием трехчленного гетероцикла. В данной работе рассматриваются некоторые вопросы полимеризации пропиленсульфида под действием ацетилацетонатов переходных металлов и сравнительная активность в этой реакции серу- и кислородсодержащих гетероциклов.