

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Crissman, J. A. Saueg, A. E. Woodward, J. Polymer. Sci., A2, 5075, 1964.
2. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 438.
3. И. И. Перепечко, В. А. Гречишкян, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Ва-силенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A12, 438, 1970.

УДК 678.664:620.17

О ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТРАНСТВЕННО-СПИТОГО ПОЛИУРЕТАНА ОТ ЕГО НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы проводили исследование структурно-механических свойств пространственно-спицых полиуретановых эластомеров, получаемых на основе полидиэтиленгликольадипината, глицерина и толуилендиизоцианата (ТДИ). Было установлено, что если физико-механические свойства полиуретановых эластомеров не зависят от температуры и давления, при которых осуществлялась реакция олигомерного полизэфира с толуилендиизо-



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок структуры полиуретана ($\times 3000$)

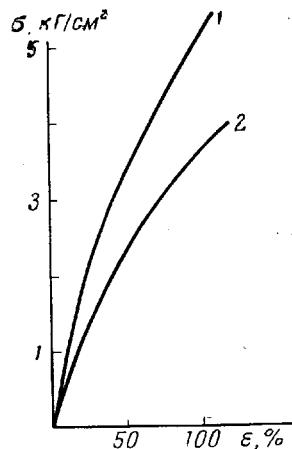


Рис. 2. Кривые растяжения для образца, содержащего ленточные структурные образования (1) и бесструктурного образца (2)

цианатом и глицерином, то получение полиуретановых каучуков из раствора (полизэфир + толуилендиизоцианат + глицерин + растворитель) приводило к образованию продуктов с существенно отличными физико-механическими свойствами.

Причиной этого являются различия в надмолекулярной структуре полимеров, получаемых без растворителя и в среде последнего. Растворитель (диоксан) разрушает ленточные надмолекулярные структуры исходного полизэфира, в результате чего в растворе формируется бесструктурный эластомер. Образование в нем в процессе синтеза сетки пространственных связей препятствует возникновению ленточных образований после удаления растворителя из полимера. В полиуретане, получаемом

путем непосредственного смешения полиэфира, ТДИ и глицерина, найдены стабильные ленточные надмолекулярные образования (рис. 1).

Физико-механические свойства образцов, представленные кривыми растяжения на рис. 2, показывают, что эластомер, в котором отсутствуют ленточные надмолекулярные образования, более эластичен, равновесный модуль упругости его равен 6,6 против 7,6 для образца, содержащего ленточные надмолекулярные структуры. Оба сравниваемые образца аморфны, о чем свидетельствуют результаты рентгенографического анализа, и близки по концентрации поперечных связей (M_c первого — 16 100, второго — 17 000).

Полученные данные свидетельствуют также о том, что образование сетки пространственных связей в исследуемых каучуках протекает как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях.

Н. Н. Кирюхин, А. М. Огрель, А. П. Хардин

Поступило в редакцию
9 X 1970

УДК 66.095.26

**РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЭМУЛЬГАТОРА НИЖЕ КРИТИЧЕСКОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ**

Глубокоуважаемый редактор!

Нами установлена возможность осуществления со значительными скоростями эмульсионной полимеризации ряда виниловых мономеров, инициированной ионизирующим излучением в присутствии эмульгаторов при концентрации существенно ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [1]. Изучали полимеризацию винилхлорида, акрилонитрила, метилметакрилата, винилиденхлорида и винилацетата, инициированную γ -излучением кобальта-60. Для сравнения проводили опыты с использованием вещественных инициаторов и ультрафиолетового облучения. Результаты этих исследований приведены в таблице. Из приведенных в таблице данных следует, что γ -инициированная эмульсионная полимеризация имеет место в присутствии ионогенных эмульгаторов при концентрациях значительно ниже ККМ. Эмульсионная полимеризация, инициированная вещественными инициаторами или ультрафиолетовым излучением, либо не имеет места, либо идет с незначительными скоростями. Полученные нами результаты не могут быть объяснены образованием дополнительных количеств поверхностно-активных веществ под действием ионизирующего излучения. Даже если считать, что каждый образовавшийся под действием радиации радикал привел к образованию молекулы поверхностно-активного вещества (что весьма маловероятно), то количество образовавшегося поверхностно-активного вещества будет порядка $1-2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что меньше концентрации эмульгатора, применявшегося в наших опытах и более чем на порядок ниже ККМ. При рассмотрении данных по химически-инициированной полимеризации винилацетата следует учитывать образование значительного количества поверхностно-активных олигомеров во время длительного индукционного периода.