

Заметим, что процессы, инициируемые системой с дипиридилом (способ Б), не могут быть отнесены ни к обычному анионному, ни к координационно-анионному типу, предложенному японскими исследователями для алкилдиридильных производных железа и кобальта [4, 15]. Это следует из совпадения микроструктуры ПММА, полученного в описанных условиях и при радикальной полимеризации, а также из нечувствительности микроструктуры к природе растворителя (табл. 3).

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Itoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **49**, 43, 1961.
2. H. Abe, K. Imai, M. Matsumoto, J. Polymer Sci., **B3**, 1053, 1965.
3. A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ikeda, Makromolek. Chem., **136**, 297, 1970.
4. A. Yamamoto, T. Yamamoto, Y. Kubo, A. Miyashita, S. Ikeda, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971.
5. В. Мазурек, Н. А. Широков, А. В. Меркурьев, XVI научная конференция ИВС АН СССР, Ленинград, 1970.
6. N. Aschikagi, Rev. Elektr. Commun. Lab., **12**, 570, 1964.
7. T. Moeller, Inorganic. Synthesis, v. 4, N. Y., 1953, 117.
8. Б. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. В. Криворучко, Высокомолек. соед., **2**, 1045, 1960.
9. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, Докл. АН СССР, **186**, 857, 1969.
10. Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., **A12**, 467, 1970.
11. R. Tishai, T. Saito, Y. Uchida, A. Misone, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1575, 1965.
12. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, J. Organomet. Chem., **22**, 713, 1970.
13. Г. И. Будanova, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., **A12**, 1062, 1970.
14. В. В. Мазурек, Б. Ким, А. М. Коршун, Н. А. Широков, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971.
15. A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ikeda, Polymer J., **1**, 171, 1970.

УДК 541.64 : 539.55

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРОУРЕТАНОВ

*О. И. Начинкин, А. И. Агеев, И. Г. Рубан*

В последние годы все большее промышленное развитие получают полиуретаны, в частности линейные полиэфироуретаны (ПЭУ), представляющие собой класс веществ, свойства которых можно варьировать в широких пределах [1].

Хотя и созданы сотни технически приемлемых полиуретановых соединений, физико-химия полиуретанов, в частности концентрированных растворов полиуретанов, очень мало исследована по сравнению с другими типами полимеров.

Что касается реологических исследований концентрированных растворов линейных ПЭУ, то они начаты сравнительно недавно и главным образом в связи с проблемами конденсационного структурообразования [2].

В данной работе изучено реологическое поведение растворов полиуретанов в диметилформамиде (ДМФА) в интервале концентраций 7–25% и в температурной области 0–50° и сделана попытка связать теплоты активации вязкого течения  $\Delta H_v$  растворов с их концентрацией и скоростью сдвига.

### Экспериментальная часть

ДМФА марки ч. обезвоживали гидридом кальция и перегоняли под вакуумом; т. кип. 153°,  $n_D^{20}$  1,4295;  $d_4^{20}$  0,949.

ПЭУ японской марки Е-6 на основе полиэтиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизопианата; удлинитель цепи — бутандиол; характеристическая вязкость полимера в ДМФА — 1,04.

Растворы ПЭУ готовили путем разбавления исходного 25%-ного реакционного сиропа обезвоженным ДМФА.

Концентрацию растворов определяли по весу пленки, полностью освобожденной от ДМФА в процессе вакуум-сушки.

Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре марки «Реотест» и на ротационном приборе Шведова.

### Обсуждение результатов

Анализ реологической кривой 15%-ного раствора ПЭУ в ДМФА (рис. 1) позволяет выделить на ней, по крайней мере, два участка: *AB* — область структурирования и *BC* — область разрушения структуры. Такой аномальный ход кривой вязкости при небольших скоростях сдвига (антитиксотропный эффект — ветвь *AB*), по-видимому, связан с ориентацией

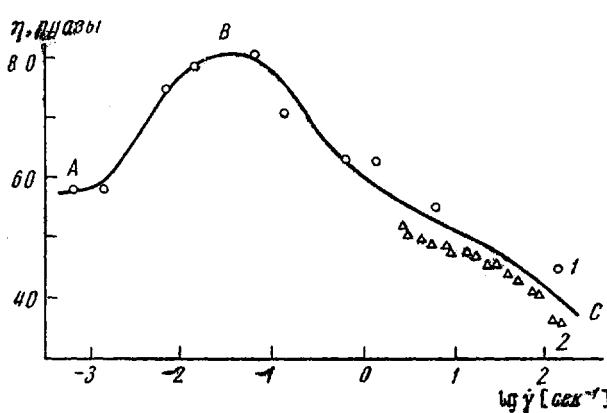


Рис. 1

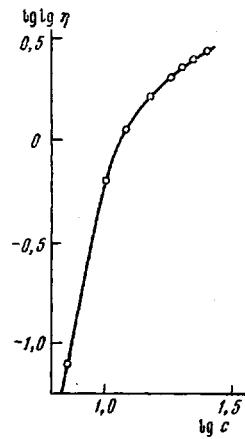


Рис. 2

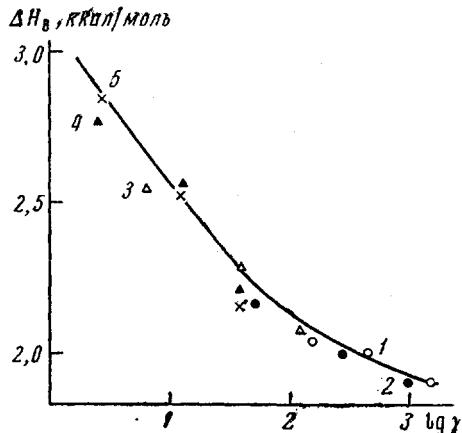


Рис. 3

Рис. 1. Реологическая кривая 15%-ного раствора ПЭУ в ДМФА при 20°, полученная на приборе Шведова (1) и «Реотест» (2)

Рис. 2. Зависимость  $\eta$  (шазы) растворов ПЭУ в ДМФА от концентрации  $c$  (вес. %) ( $\gamma = 40 \text{ сек}^{-1}; 20^\circ$ )

Рис. 3. Зависимость  $\Delta H_b$  растворов ПЭУ при  $c = 7$  (1), 10 (2), 15 (3), 18 (4) и 22% (5) от  $\gamma$  ( $\text{сек}^{-1}$ ) в температурном интервале 0—50°

макромолекул ПЭУ друг относительно друга под действием сдвигового градиентного поля. Начиная с какой-то скорости сдвига, происходит разрушение этой структуры (ветвь *BC*).

Такая аномалия реологического поведения концентрированных растворов ПЭУ в ДМФА достаточно хорошо коррелирует с особенностями реологических свойств олигомерных полиэфиров, применяющихся для синтеза ПЭУ, и их ацетоновых растворов [3].

Таким образом, особенности реологического поведения ПЭУ и их растворов, как и другие их свойства, в значительной степени определяются свойствами составляющих олигозифирных блоков.

Зависимость двойного логарифма вязкости растворов ПЭУ от логарифма концентрации при скорости сдвига  $40 \text{ сек}^{-1}$  (рис. 2) в интервале концентраций 25–15% носит линейный характер, при концентрациях же ниже 15% наблюдается излом, характеризующий, по-видимому, концентрационную границу значительного структурирования растворов ПЭУ.

По зависимостям вязкости растворов ПЭУ от температуры в интервале 0–50° были рассчитаны значения  $\Delta H_v$  для различных концентраций и скоростей сдвига  $\gamma$  (рис. 3) с использованием известного уравнения Френкеля — Эйринга.

Как видно из рисунка, экспериментальные точки зависимости  $\Delta H_v$  растворов ПЭУ в ДМФА от  $\gamma$  в интервале концентраций от 7 до 22% практически укладываются на одну кривую, т. е.  $\Delta H_v$  раствора ПЭУ при каждой данной  $\gamma$  почти не зависит от концентрации. Казалось бы, увеличение концентрации раствора ПЭУ, приводящее к усилению взаимодействия между макромолекулярными цепями, должно было бы привести к увеличению  $\Delta H_v$ , как и в случае растворов жесткоцепных полимеров. Однако собственная гибкость низкомолекулярных олигоэфирных блоков в полиефируетановых цепях столь высока, что на нее практически не оказывает влияния дополнительное усиление межмолекулярного взаимодействия вследствие увеличения концентраций раствора ПЭУ, и, таким образом, решающий вклад в реологические свойства системы ПЭУ — ДМФА оказывают свойства блоков — олигоэфиров. Что касается уменьшения  $\Delta H_v$  растворов ПЭУ с увеличением  $\gamma$  (рис. 3), то оно может быть объяснено разрушением полимерных структур в растворах в достаточно сильно сдвиговом поле.

Ленинградский филиал научно-исследовательского  
инstituta искусственного волокна

Поступила в редакцию  
15 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
2. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
3. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 216.

УДК 541(64+49) : 547(415+462)

### КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

*Е. Ф. Панарин, И. И. Светлова*

Малеиновый ангидрид (МА) является сильным акцептором электронов и подобно другим ангидридам образует с аминами донорно-акцепторные комплексы (комpleксы с переносом заряда) [1]. Отмечено также образование донорно-акцепторных комплексов с рядом винильных мономеров [2—7]. В большинстве случаев образующиеся комплексы имеют эквимольный состав, следствием чего является получение сополимеров состава 1 : 1. По мнению авторов работ [3, 7], комплекс может участвовать как в гомополимеризации, так и в сополимеризации с другими винильными мономерами как единственный компонент, а также инициировать полимеризацию другого винильного мономера. В связи с этим внимание исследователей привлечено к комплексам малеинового ангидрида главным образом из-за их роли в качестве промежуточных продуктов при сополимеризации. Однако отсутствуют сведения, касающиеся возможности образования донорно-акцепторных комплексов сополимерами МА.