

Полициклотримеризацию можно прерывать на стадии образования плавких и растворимых олигомеров, дальнейшая переработка которых в изделия осуществляется обычными методами.

На конечной стадии поликлиротимеризации образуются частосетчатые неплавкие и нерастворимые полимеры — полимеламины, обладающие повышенной термостойкостью. Температуры начала деформации полимеламинов под нагрузкой близки к температурам начала их разложения, лежащим в области 400–450°.

Совместной поликонкремеризацией ароматических моно- и бис-(цианамидов) можно в широких пределах варьировать степень спшивки полимеламинов вплоть до образования плавких и растворимых полимеров.

*В. В. Коршак, Д. Ф. Кутепов, В. А. Панкратов,
Н. П. Анциферова, С. В. Виноградова*

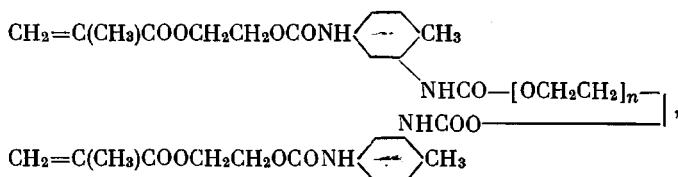
Поступило в редакцию
26 VII 1973

УДК 541(64+24):539.407

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ИСХОДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ХАРАКТЕР НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучение морфологии трехмерных полимеров, полученных отверждением полимеризационноспособных олигомеров различного молекулярного веса, представляет значительный интерес, так как позволяет проследить зависимость надмолекулярной структуры этих полимеров от величины межузловых цепей. Особенность строения таких полимеров заключается в том, что они представляют собой спицевые привитые сополимеры, главные цепи которых связаны в каждом звене олигомерными блоками, размер которых определяется молекулярным весом исходного олигомера.

Объектами исследования служили сетчатые полимеры, полученные полимеризацией олигоксизилен-бис-(метакрилоксизилентолуилендиуретанов) различного молекулярного веса общей формулы



где $n=1, 34, 136$ [1].

Полимеры представляют собой стеклообразный, резиноподобный или кристаллический материалы в зависимости от размера олигомерного блока. Свойства этих полимеров приведены в таблице.

С увеличением молекулярного веса олигомера возрастает вязкость, межмолекулярные взаимодействия и упорядоченность систем [2, 3], что должно отражаться на характере надмолекулярной структуры образующихся сетчатых полимеров. И действительно, морфология изученных полимеров существенно различается в зависимости от величины межузловых цепей. Электронно-микроскопические снимки углеродно-платиновых реплик образцов полимеров, подвергнутых обработке активированным кислородом [4], приведены на рисунке. Трехмерный полимер, полученный из низкомолекулярного олигомера ($\bar{M}_n=670$), имеет глобулярную структуру (размер глобул $\sim 250 \text{ \AA}$), характерную для высокоспиртовых полимеров типа

К статье И. Г. Матвеевой и др.



Электронно-микроскопические снимки углеродно-платиновых реплик трехмерных полимеров олигооксиэтилен - бис-(метакрилоксиэтилентодиуретанов) с $\bar{M}_n=670$ (α), 2250 (β) и 6920 (γ) ($\times 25\,000$)

К статье К. А. Андрианова, к стр. 208

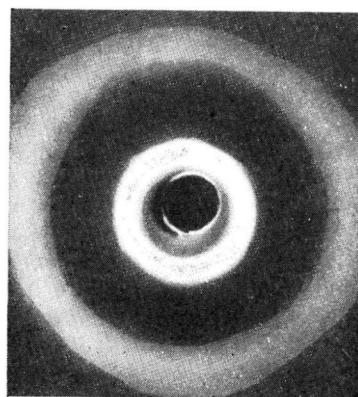


Рис. 1. Рентгенограмма полифенил-
силsesквиоксана

Некоторые характеристики сетчатых полимеров олигооксиэтилен-бис-(метакрилоксиэтилентолуилендиуретанов)

<i>M</i> исходных олигомеров	Глубина полимеризации, %	<i>T_C</i> , °С	Степень кристалличности, %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Модуль упругости, кГ/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %
670	85	116—118	Аморфный	800	25 000	4
2250	98,5	—30	5—10	16	75	22
6920	98	63 *	50	135	3500	100

* Температура плавления.

отверженных эпоксидных смол, полизифирокрилатов и др. [5, 6] (рисунок, а). У сетчатого полимера с величиной олигомерного блока, соответствующей *M_n*=2250, обнаружена пластинчатая структура с толщиной пластин 250—300 Å (рисунок, б). На микрофотографии реплики полимера на основе олигомера с молекулярным весом 6920 видны споновидные, фибрillярные структуры, напоминающие радиальные сферолиты, возникающие при кристаллизации низкомолекулярных полимеров [7] (рисунок, в).

*Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин,
П. И. Зубов, З. Г. Земскова*

Поступило в редакцию
27 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Матвеева, З. Г. Земскова, Ю. М. Сивергин, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, ВИНИТИ, Деп. 5106—72, 1972.
2. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Ианкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A10, 2635, 1968.
4. М. Р. Киселев, Э. И. Эвко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 1966, № 2, 201.
5. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., A14, 825, 1972.
6. Л. А. Сухарева, Диссертация, 1970.
7. F. P. Price, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 57, 395, 1962.