

Таким образом, удалось показать, что восстановитель гидроперекиси влияет на характер развития реакции при окислении неравномерно ингибированного полимера, и осуществить оба режима развития реакции, предсказанных теорией [1], в монолитном образце ИПП.

Появление максимумов на кривых пространственного распределения концентрации ингибитора (рис. 1, а — в) объясняется диффузией активных частиц из зоны быстрого окисления в ингибированную часть образца, в результате чего в полимере вблизи границы с первоначально неингибированной зоной повышается концентрация полярных групп и соответственно растворимость полярного ФФ [4].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, З. И. Каганова, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 183, 379, 1968.
2. Н. К. Тюленева, Л. А. Ловачев, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2710.
3. Н. К. Тюленева, Л. А. Ловачев, Ю. А. Шляпников, Европ. Polymer J., 10, 37, 1974.
4. Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 15, 1338, 1974.
5. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 50.
6. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3, (58), 153, 1969.
7. G. Scott, P. A. Shearn, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1329, 1969.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
9. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 890, 1974.

УДК 541(64+24)

#### ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬ-ФРАКЦИИ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Н. А. Афанасьев, Е. И. Джитриева, В. А. Линде,  
А. И. Кузаев

Недавно расчетным путем было показано [1], что в процессе трехмерной полимеризации ММР линейных молекул, находящихся между узлами разветвлений и остающихся в золе, изменяется симметрично. При этом независимо от ширины ММР исходного олигомера распределение в золь-фракции и, следовательно, между узлами разветвления, стремится к наиболее вероятному с  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ . Нами проведена экспериментальная проверка высказанной гипотезы на примере трехмерной полимеризации

Изменение ММР полиэтиленимина в ходе  
трехмерной полимеризации

| [ДЭАК],<br>жоль/кг | Выход<br>геля, % | $\bar{M}_w$ | $\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
|--------------------|------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 0                  | 0                | 8 100       | 1980        | 4,10                  |
| 0,08               | 2,6              | 19 050      | 4800        | 3,96                  |
| 0,30               | 82,7             | 12 350      | 3200        | 3,80                  |
| 0,50               | 93,9             | 3 700       | 1040        | 3,56                  |
| 0,70               | 94,5             | 2 300       | 900         | 2,56                  |
| 1,00               | 94,2             | 1 900       | 840         | 2,26                  |

олигомерного полиэтиленимина с использованием диэтиленгликоловых эфиров адициновой кислоты (ДЭАК) в качестве сшивающего агента. Применение соединений с этирифицированными карбоксильными группами для сшивания полиэтилениминов [2] основано на реакции между аминной и карбоксильной группами [3] с выделением соответствующего эфирного остатка (в нашем случае диэтиленгликоля). Реакцию отверждения проводили при 65° в течение 15 суток. Глубину отверждения задавали концентрацией ДЭАК и определяли экстракцией золь-фракции горячей водой. ММР в золь-фракции определяли методом гель-проникающей хроматографии [4]. Как видно из представленных в таблице данных, значение  $M_w/M_n$  золь-фракции по мере гелеобразования падает до значения 2,3.

Отделение института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Евреинов, Ю. Г. Ткач, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 936, 1973.
2. П. А. Гембцицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Химия полиэтилениминов, «Наука», 1971, стр. 185.
3. У. Серексон, Т. Кемпбел, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 96.
4. А. И. Кузнецов, Н. А. Афанасьев, В. А. Линде. Гель-проникающая хроматография полиэтиленимина, Черноголовка, Отделение ИХФ АН СССР, 1974.

---

УДК 541.64:539.3

### ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ КАУЧУКОВ НА ПРОЧНОСТЬ ВУЛКАНИЗАТОВ

Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина,  
А. М. Буканов, А. Ф. Булгакова, М. П. Фармаковская

Известно, что изменение морфологии полимеров влияет на их прочностные свойства [1], в частности, меняется прочность эластомеров при малых деформациях, характерных для их поведения в эксплуатации [2, 3].

К упрочнению полимеров приводит их ориентация. В эластомерах заметная ориентация реализуется, однако, только при больших деформациях. Закрепление такой структуры с помощью кристаллизации [4] при последующем снятии растягивающих напряжений позволяет получить эластичный материал (полиуретан), обладающий повышенной прочностью при малых деформациях. Таким образом возможно упрочнить полимеры, находящиеся при эксплуатации в кристаллическом состоянии. Однако кристаллизующиеся полимеры в аморфном состоянии также, вероятно, возможно упрочнить, изменения их физическую структуру несколько другими способами. Можно ожидать, что введение быстро кристаллизующихся каучуков приведет к образованию жесткого каркаса в матрице незакристаллизованного в данных условиях каучука и к улучшению прочностных свойств вулканизатов, причем наибольший эффект, по-видимому, проявится в случае каучуков, близких по химическому составу. Очевидно, улучшению прочностных свойств должно способствовать и образование смешанных кристаллитов быстро и медленно кристаллизующихся эластомеров, близких по химической природе, что и наблюдается в подобных случаях [5]. В какой-то степени это предположение подтверждается данными по увеличению когезионной прочности сырых смесей СКИ-3