

ны данные о максимальных скоростях, степенях превращения мономера при достижении максимальных скоростей и теплового эффекта полимеризации этих лактамов в одинаковых условиях при 230° в присутствии 12,5 моль.% воды *.

Как видно из таблицы, с увеличением цикла лактама (от 7- до 9-членного) уменьшаются максимальная скорость реакции и степень превращения мономера в максимуме. Величина теплового эффекта возрастает.

Выводы

1. Приведен опытный материал по изучению кинетики и измерению теплового эффекта реакции полимеризации 9-членного каприллактама при 230° в присутствии воды и воды и фосфорной кислоты и в зависимости от температуры.

2. Для лауринлактама исследовать кинетику реакции полимеризации из-за малой скорости ее и крайне малого теплового эффекта не удалось. Способность к полимеризации этого лактама обусловлена в основном изменением энтропии.

3. Реакция полимеризации каприллактама и лауринлактама в описанных условиях проходит практически полностью.

4. Проведено сравнение кинетических данных и теплового эффекта реакции полимеризации для 7-, 8- и 9-членных лактамов. Показано, что максимальная скорость реакции и степень превращения в максимуме скорости изменяются следующим образом: ϵ -капролактам $>$ ζ -энантолактам $>$ η -каприллактам.

Тепловой эффект реакции полимеризации изменяется в обратной последовательности.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, А. К. Бонецкая, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 4, 1770, 1962.
2. K. Dachs, E. Schwartz, Angew. Chem., 15, 540, 1962.
3. N. Ogata, J. Polymer Sci., A1, 3151, 1962.
4. R. C. P. Cubbon, Polymer, 4, 545, 1963.
5. Т. И. Шейн, Л. Н. Власова, Высокомолек. соед., 5, 1468, 1963.
6. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1794, 1965.
7. А. А. Стрельцова, М. П. Лазарева, М. Н. Портнова, Нефтехимия, 6, 468, 1966.

* Для ЛЛ измерить скорость полимеризации в этих условиях оказалось невозможным.

УДК 66.095.26:678.55

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТРИОКСАНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

И. Я. Слоним, Я. Г. Урман

При твердофазной полимеризации триоксана выход сильно зависит от условий приготовления образца. Есть указания на то, что даже таблетирование на холodu под небольшим давлением сильно уменьшает выход [1, 2].

Мы предположили, что на выход полиоксиметилена при радиационной пост-полимеризации триоксана (ТО) влияет образование дефектов в кристаллической решетке при приготовлении образца и последующих манипуляциях с ним. ТО при комнатной температуре очень легко деформируется. Теория кинетики твердофазной полимеризации [3] показывает, что

образование дефектов уменьшает выход полимера, так как рост цепи прекращается при попадании в дефект решетки.

Метод ЯМР позволяет проследить и за ходом полимеризации [4] и за образованием дефектов при деформации мономера. В дефектах кристаллов молекулы обладают повышенной подвижностью и дают очень узкую компоненту линии ЯМР [5].

Для экспериментальной проверки сделанных предположений об образовании дефектов при деформации и о влиянии этих дефектов на твердофазную полимеризацию мы продавливали образцы ТО при комнатной температуре через отверстие диаметром 1 мм в прессформе. Исходный образец

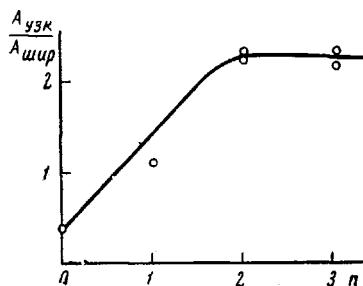


Рис. 1

Рис. 1. Изменение интенсивности узкой компоненты линии ЯМР ТО при продавливании через отверстие

$A_{\text{узк}}/A_{\text{шир}}$ — отношение амплитуд узкой и широкой компонент сигнала; n — число продавливаний. Спектры снимали при 55°

Рис. 2. Кинетика полимеризации ТО в датчике ЯМР спектрометра при 55°. A — величина амплитуды линии ЯМР незаполимеризованного ТО в % от начальной:

1 — образец облучен дозой 0,45 Мрад и не подвергался деформации; 2 — облучен и таблетирован; 3 — продавлен через отверстие и облучен; 4 — облучен, а затем продавлен через отверстие

ТО давал небольшую узкую линию в спектре ЯМР, снятом при 55° [6]. Эта линия отвечает низкомолекулярным примесям и дефектам решетки. После продавливания отношение амплитуды узкой компоненты к амплитуде широкой компоненты линии $A_{\text{узк}}/A_{\text{шир}}$ резко возрастает, следовательно, число дефектов увеличивается (рис. 1). Вторичное продавливание еще увеличивает отношение $A_{\text{узк}}/A_{\text{шир}}$; третье продавливание уже не повышает концентрации дефектов решетки.

Результаты опытов по полимеризации таблетированных и подвергнутых деформации образцов оказались несколько неожиданными. Кинетические кривые представлены на рис. 2. На ординате рис. 2 отложено изменение амплитуды линии ЯМР триоксана в ходе пост-полимеризации после γ -облучения дозой 0,45 Мрад. Эта величина не точно пропорциональна выходу, но удобна для быстрой оценки [4]. Из рис. 2 видно, что скорость и выход при полимеризации больше всего у образца 1, не подвергавшегося деформации. Образец 2, который после облучения был таблетирован, полимеризуется несколько медленнее. Еще сильнее подавляется полимеризация, если ТО продавить, а затем облучить (кривая 3, рис. 2). Это подтверждает, что при большом числе дефектов полимеризация замедляется. Но если сначала облучить образец, а затем продавить его через отверстие, то он почти совсем теряет способность к полимеризации (кривая 4, рис. 2). Выход полимера, определенный гравиметрическим методом, равен для первого образца 32, второго — 31, третьего — 24, а для четвертого — лишь 1%.

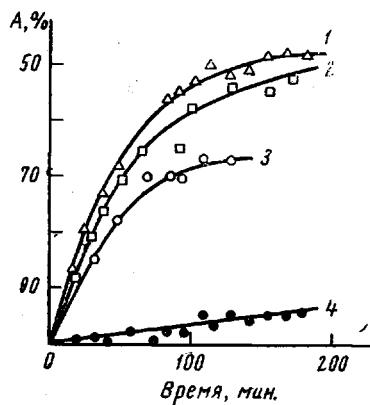


Рис. 2

Число дефектов в образце 3 (продавлен и облучен) и в образце 4 (облучен, а затем продавлен) одинаково, а скорость полимеризации в последнем случае во много раз меньше.

Очевидно, при деформации не только образуются дефекты, но и гибнут активные центры, ведущие полимеризацию. Это доказывается следующим опытом. ТО облучали, продавливали через отверстие, затем облучали той же дозой ($0,45 \text{ Mrad}$) второй раз. Число дефектов при вторичном γ -облучении не меняется, но активные центры образуются вновь. При нагревании до 55° такой ТО полимеризуется и дает тот же выход полимера, что и образец 3. Разрушение активных центров во время деформации может быть связано с увеличением подвижности в момент деформации, но этот вопрос еще требует дополнительного изучения.

Обнаруженный нами эффект объясняет плохую воспроизводимость результатов при твердофазной полимеризации ТО и может быть использован при изучении механизма полимеризации.

Выводы

1. С помощью метода ядерного магнитного резонанса широких линий изучено нарастание концентрации дефектов решетки и изменение способности к радиационной полимеризации при деформации кристалла триоксана.

2. Показано, что при деформации (продавливании через отверстие в прессформе) возрастает число дефектов, и при последующем облучении скорость пост-полимеризации уменьшается. При деформации предварительно облученного образца триоксана он практически полностью теряет способность к полимеризации.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
17 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Rao, D. S. Ballantine, J. Polymer Sci., A3, 2579, 1965.
2. А. А. Берлин, Г. М. Трофимова, Л. К. Пахомова, Э. В. Прут, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Прага, 1965, препринт 273.
3. А. А. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 160, 1104, 1965; 161, 373, 1965.
4. Я. Г. Урман, Э. В. Прут, И. Я. Слоним, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б9, 770, 1967.
5. K. Kulywicki, J. G. Powles, Proc. Phys. Soc., 83, 983, 1964.
6. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолаев, Ж. структ. химии, 6, 531, 1965.

УДК 66.095.26:678.664

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ДИАМИНОВ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ

А. Г. Гроздов, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников

Одним из наиболее распространенных методов синтеза полимочевины является сополимеризация диаминов с диизоцианатами. Однако механизм этой реакции до настоящего времени изучен недостаточно. В частности, нет единого мнения об элементарном акте реакции — взаимодействии групп аминной с изоцианатной. Предложено несколько различных схем этого процесса, но ни один из них не является достаточно достоверным, так как заключения о механизме реакции делались либо при полукачественных теоретических расчетах, либо на основании кинетических закономерностей.