

ния (1) $T_c = 232^\circ$. Уравнение (1) аналогично тому, что было получено в работе [2].

На рис. 3 приведены термомеханические кривые образцов ПМАК с разным содержанием ДЭГ. Зависимость T_c от содержания пластификатора прямолинейна (рис. 4). Методом наименьших квадратов получено уравнение зависимости T_c ПМАК от содержания ДЭГ:

$$T_x = -4,25x + 228, \quad (2)$$

где T_x — температура стеклования пластифицированного образца ПМАК при x вес. % ДЭГ. Экстраполяцией к нулевому содержанию ДЭГ для ПМАК $T_c = 228^\circ$.

Таким образом, двумя независимыми косвенными методами была определена T_c ПМАК. В обоих случаях она оказалась практически одинаковой — 232° в случае экстраполяции T_c сополимеров к 100% ПМАК и 228° при экстраполяции T_c пластифицированных образцов ПМАК к нулевому содержанию пластификатора. По-видимому, в случае сополимеров MMA и МАК зависимость T_c от содержания МАК, действительно, линейна для любого соотношения мономеров.

Выводы

1. Двумя независимыми косвенными методами определена T_c полиприметакриловой кислоты. Оба метода дали практически одно и то же значение $T_c = 230^\circ$.

2. Показано, что для сополимеров MMA и МАК зависимость T_c от состава линейная для любого соотношения мономеров. Рассчитано уравнение этой зависимости.

Поступила в редакцию
15 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Odajima, E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., 55, 181, 1961.
2. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладнов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., А9, 483, 1967.
3. В. З. Погорелко, Диссертация, 1968.
4. Б. М. Калинушкин, А. В. Рябов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 58.
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чайн, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
6. K. Illers, Ber. Bunsen Gesellschaft Phys. Chem., 70, 353, 1966.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

УДК 547-318

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЦИКЛЕ НА ПОЛИМЕРИЗУЕМОСТЬ С-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ϵ -КАПРОЛАКТАМА И ζ -ЭНАНТОЛАКТАМА

*А. К. Бонецкая, Т. В. Солова, О. Б. Саламатина,
С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина,
Я. Л. Гольдфарб*

В работах [1, 2] нами сообщались данные о влиянии на полимеризуемость ϵ -капролактама (КЛ) и ζ -энантолактама (ЭЛ) введенных в их молекулу алкильных заместителей *. Было показано, что по сравнению с незамещенными лактамами скорость реакции полимеризации замещенных лактамов резко уменьшается и тем значительнее, чем ближе к гетеро-

* Заместителями являлись: для КЛ — метильная группа в 5 или 7 положениях, этильная и пропильная группы в 3 или 7 положениях; для ЭЛ — этильная или пропильная группы в 8 положении.

связи расположен заместитель. Равновесие реакции цикл \rightleftharpoons звено существенно смещается в сторону цикла для 5-метил-КЛ и менее заметно для остальных изученных лактамов. Величина теплового эффекта реакции полимеризации значительно понижается для 5-метил-КЛ и практически не изменяется для остальных лактамов. Однако в изученных нами лактамах, кроме 5-метил-КЛ, заместитель находился рядом с гетеросвязью.

В настоящей статье сообщаются экспериментальные факты, установленные при изучении кинетики и теплового эффекта реакции полимеризации, а также равновесия мономер \rightleftharpoons полимер для лактамов с заместителями, отделенными от гетеросвязи.

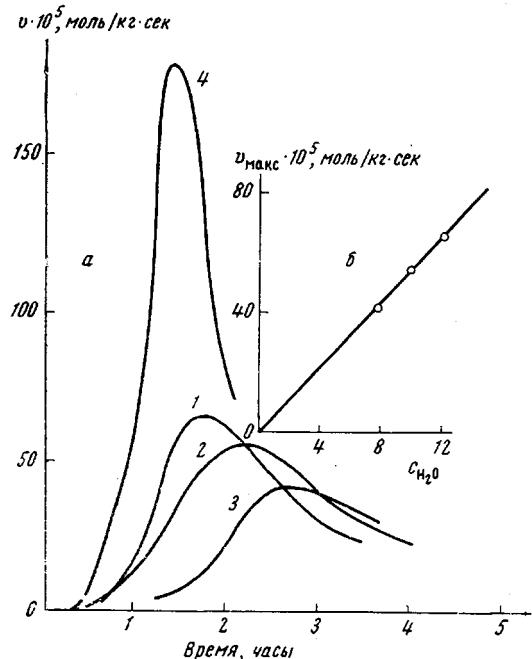


Рис. 1. а — Кинетические кривые реакции полимеризации 7-этил-ЭЛ в координатах скорости реакции — время при 240° в присутствии воды в количестве (мол. %): 1 — 12,0; 2 — 10,0; 3 — 7,9; 4 — 12,0 (для незамещенного 5 — энантолактама); б — зависимость максимальной скорости реакции от концентрации воды (мол. %)

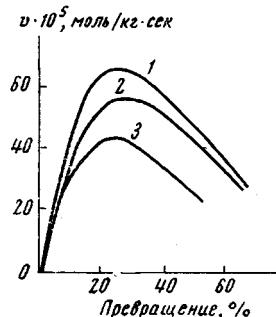


Рис. 2. Кинетические кривые реакции полимеризации 7-этил-ЭЛ в координатах скорости реакции — процент превращения (обозначения см. на рис. 1)

CH_2 -группой, т. е. для 4-этил-КЛ (т. пл. 61,7°), 4-этил-ЭЛ (т. пл. 61,9°) и 7-этил-ЭЛ (т. пл. 59,4°).

Скорость реакции полимеризации измеряли по количеству выделяемого во времени тепла с помощью двойного калориметра с компенсационным методом измерения [3]. Для 7-этил-ЭЛ измерения проводили в зависимости от концентрации воды и фосфорной кислоты.

Для сравнения кинетики реакции полимеризации лактамов с заместителями, равнодальными от гетеросвязи, для 7-этил-ЭЛ и 4-этил-ЭЛ, скорость реакции полимеризации измеряли в присутствии одинакового количества воды.

Чтобы иметь возможность сопоставлять результаты настоящей работы с ранее полученными данными и проследить за изменением кинетики реакции полимеризации лактамов с заместителями в разных положениях, для 4-этил-КЛ и 7-этил-ЭЛ скорость реакции измеряли в условиях, одинаковых с условиями полимеризации 3-этил-КЛ [2] и 8-этил-ЭЛ [1] соответственно.

Полученные кинетические данные для реакции полимеризации 7-этил-ЭЛ в зависимости от концентрации воды приведены на рис. 1—4. Все кинетические кривые являются средними из нескольких параллельных опытов. Как и в случае незамещенных лактамов, максимальная скорость реакции (рис. 1, б) прямо пропорциональна концентрации воды и наблюдается, независимо от концентрации воды, при 25% превращения мономера в полимер (рис. 2). Продолжительность индукционного периода реакции, оцененная проведением касательных в точках перегиба S-образ-

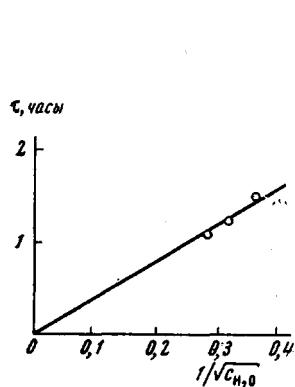


Рис. 3. Продолжительность индукционного периода (τ) от концентрации воды (мол.-%)

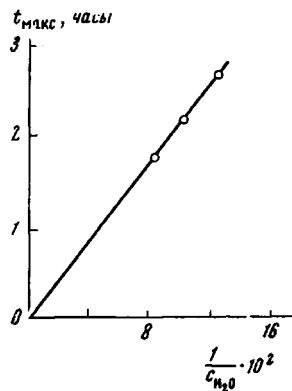


Рис. 4. Время достижения максимальной скорости от концентрации воды (C_{H_2O} , мол.-%)

ных кривых, обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации воды (рис. 3). Время достижения максимальной скорости обратно пропорционально концентрации воды (рис. 4).

Таким образом, из рис. 1—4 следует, что наблюдаемые закономерности для реакции полимеризации 7-этил-ЭЛ в присутствии воды остаются такими же, что и в случае полимеризации незамещенных лактамов.

Кинетические кривые реакции полимеризации 7-этил-ЭЛ в зависимости от концентрации фосфорной кислоты в присутствии 10 мол.-% воды

приведены на рис. 5. Для сравнения на этом же рисунке приведена кинетическая кривая полимеризации 7-этил-ЭЛ при добавлении только 10 мол.-% воды. Как видно из рис. 5, добавление в реакционную смесь фосфорной кислоты значительно увеличивает максимальную скорость реакции и уменьшает время ее достижения. Глубина превращения мономера в полимер в момент достижения максимальной скорости равна 15 %, вместо 25 % в случае полимеризации только с водой.

Следовательно, как и в случае незамещенных лактамов, прибавление кроме воды фосфорной кислоты существенно влияет на кинетику процесса.

Кинетические кривые реакции полимеризации 4-этил-ЭЛ и 7-этил-ЭЛ, т. е. лактамов с равноудаленными от гетеросвязи заместителями, представлены на рис. 6, а. Как видно, скорость реакции полимеризации этих лактамов практически одинакова.

На рис. 6, б, в приведены кинетические кривые реакции полимеризации для лактамов с заместителями: для КЛ в 3 и 4 и для ЭЛ в 7 и 8 положениях. Как видно из рисунка, скорость реакции полимеризации лактамов с заместителями, отделенными от гетеросвязи одной CH_2 -группой, вдвое больше, чем скорость полимеризации лактамов с заместителями у гетеросвязи.

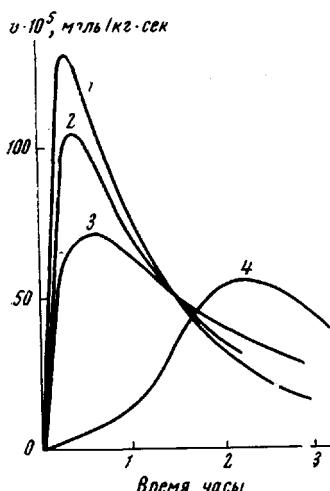


Рис. 5. Кинетические кривые реакции полимеризации 7-этил-ЭЛ в координатах скорость реакции — время при 240° в присутствии 9,8 мол.-% воды и фосфорной кислоты (мол.-%): 1 — 0,92; 2 — 0,65; 3 — 0,59; 4 — 0 (кривая 2 на рис. 1)

На рис. 6, б, в приведены кинетические кривые реакции полимеризации для лактамов с заместителями: для КЛ в 3 и 4 и для ЭЛ в 7 и 8 положениях. Как видно из рисунка, скорость реакции полимеризации лактамов с заместителями, отделенными от гетеросвязи одной CH_2 -группой, вдвое больше, чем скорость полимеризации лактамов с заместителями у гетеросвязи.

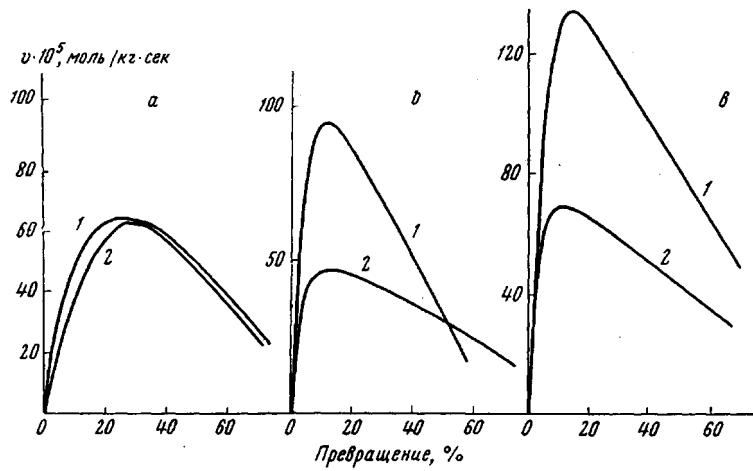


Рис. 6. Кинетические кривые реакции полимеризации при 240° в координатах скорость реакции — процент превращения для 4-этил-ЭЛ (кривая 2) и 7-этил-ЭЛ (кривая 1) при 240° в присутствии 12 мол.% воды (α); 3-этил-КЛ (кривая 2) и 4-этил-КЛ (кривая 1) в присутствии 13,0 мол.% воды и 3,0 мол.% фосфорной кислоты (β) и 7-этил-ЭЛ (кривая 1) и 8-этил-ЭЛ (кривая 2) в присутствии 11,0 мол.% воды и 0,90 мол.% фосфорной кислоты (γ)

В таблице приведены величины тепловых эффектов для реакции полимеризации изученных лактамов. Эти величины получены графическим интегрированием кинетических кривых и могут содержать погрешность до 0,2—0,3 ккал/моль.

Как видно из таблицы, тепловой эффект реакции полимеризации изученных замещенных лактамов практически равен тепловому эффекту реакции полимеризации соответствующих незамещенных лактамов.

В таблице приведены также данные для равновесного содержания мономера при полимеризации лактамов. Как видно, введение заместителя в молекулу лактама, как было отмечено и ранее [1, 2], понижает процент превращения мономера в полимер, и смещение равновесия в сторону цикла тем заметнее, чем дальше от гетеросвязи находится заместитель.

Изменение энталпии и равновесное превращение мономера в полимер при полимеризации лактамов

Мономер	Тепловой эффект, ккал/моль	Равновесное превращение мономера в полимер, %
4-Этил-КЛ	-3,5	65
4-Этил-ЭЛ	-5,2	97
7-Этил-ЭЛ	-5,1	94

Выводы

1. Изучена кинетика реакции полимеризации 7-этил- ζ -энантолактама в зависимости от концентрации воды и фосфорной кислоты.

2. Показано, что кинетические закономерности реакции полимеризации в присутствии воды (максимальная скорость, продолжительность индукционного периода, время достижения максимальной скорости и степень превращения мономера в полимер в зависимости от концентрации воды) остаются теми же, что и в случае полимеризации незамещенных лактамов.

3. Показано, что добавление в реакционную смесь фосфорной кислоты оказывает на кинетику такое же влияние, как и в случае полимеризации незамещенных лактамов (т. е. значительно увеличивает максимальную скорость и уменьшает время ее достижения и глубину превращения мономера в полимер в момент достижения максимальной скорости).

4. Показано, что лактамы с равноудаленными от гетеросвязи заместителями полимеризуются практически с одинаковой скоростью, а лактамы с заместителями, отделенными от гетеросвязи одной CH_2 -группой, полимеризуются вдвое быстрее, чем лактамы с заместителями у гетеросвязи.

5. Тепловые эффекты реакции полимеризации 4-этил-КЛ, 4-этил-ЭЛ и 7-этил-ЭЛ практически равны тепловому эффекту реакции полимеризации соответствующих незамещенных лактамов.

6. Равновесие мономер \rightleftharpoons полимер для изученных лактамов сдвинуто в сторону мономера.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 XI 1968

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., 7, 485, 1965.
2. О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., Б10, 10, 1968.
3. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 34, 1794, 1965.

УДК 678.01:53:678.763

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИХЛОРОПРЕНА В СВЯЗИ С ИХ МОРФОЛОГИЕЙ

Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина

Выяснение влияния типа надмолекулярных структур полимеров на их механические свойства, в том числе на прочность, является одним из основных вопросов механики полимеров [1].

В частности, известно, что при наличии сферолитов увеличение их размеров в том же полимере ведет к уменьшению прочности [2—6, 7]. В указанных работах, однако, не учитывалось влияние степени кристалличности образцов на их прочностные характеристики. Между тем такого влияния следовало ожидать. Известно, что с увеличением средней степени кристалличности прочность растет и что разрушение развивается не только по границам сферолитов, трещины могут прорастать и через сферолиты [3, 5]. Поэтому помимо влияния размеров сферолитов на прочностные характеристики полимера должно влиять и изменение степени их кристалличности.

Исследование прочностных характеристик эластомеров осложняется тем, что их структура изменяется в процессе деформации и прочность, определяемая стандартным методом, не отражает свойств резин в эксплуатационных условиях при малых деформациях. Одной из характеристик, позволяющих оценить прочностные свойства эластомера при различных деформациях, является скорость развития трещин. Методически целесообразно ускорить разрушение с помощью озонированного воздуха, учитывая, что коррозионное разрушение является одним из видов статической уст-