

4. Установлено, что для смеси катионных и неионных эмульгаторов, в отличие от смеси анионных и неионных эмульгаторов, наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности, что, вероятно, связано с одинаковым зарядом гидрофильной части молекул эмульгаторов.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию  
24 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
2. Л. И. Седакова, И. А. Грицкова, Г. Д. Бережной, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б14**, 152, 1972.
3. M. J. Shick, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 681, 1966.

УДК 541.64:542.954:547.415.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЙАДИПИНАТА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Е. Г. Хрипков, С. А. Баранова, В. М. Харитонов,  
Г. И. Кудрявцев*

Обычно кинетику реакции поликонденсации в твердой фазе изучают методом ТГА [1—3]. Этот метод применим для изучения реакций поликонденсации в твердой фазе полiamидообразующих мономеров, которые содержат две функциональные группы ( $\text{NH}_2$ — и  $\text{COOH}$ ) в одной молекуле [1—5]. Исследование кинетики поликонденсации мономеров типа найлоновых солей, содержащих легко улетучивающиеся алифатические диамины, методом ТГА может приводить к существенным ошибкам. Процесс поликонденсации в твердой фазе протекает в гетерогенных условиях; поэтому значительное влияние на кинетику процесса оказывает диффузия молекул образующейся воды и скорость ее удаления из сферы реакции. Это также вносит определенные погрешности в ТГ метод исследования.

В настоящее время наряду с указанным методом применяют методы, позволяющие следить за протеканием реакции в твердом веществе без воздействия на реагирующую систему. Это достигается с помощью ИК-спектроскопии [6] и измерений двулучепреломления [7—9].

В данной работе кинетика процесса твердофазной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината исследована методом ИК-спектроскопии по изменению полос поглощения концевых функциональных групп.

Образцы реакционной смеси разной степени конверсии готовили путем поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината (соль АГ) в присутствии 1 вес. % катализатора ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и без него. Спектры реакционной смеси регистрировали на спектрофотометре UR-10 в области 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  (призмы  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$ ). Образцы готовили методом таблетирования [10] с бромистым калием (5 мг образца на 300 мг  $\text{KBr}$ ). Во избежание ошибок, связанных с колебаниями концентрации, делали по три параллельных измерения для каждого образца. Ошибка измерений не превышала 5 %.

Оптические плотности полос поглощения  $D = \lg(I_0 / I)$ , где  $I_0$  — интенсивность падающего на образец света,  $I$  — интенсивность прошедшего света, оценивали по методу базисной линии [10]. На рис. 1 приведены спектры соли АГ и реакционной смеси, полученной при поликонденсации соли АГ в присутствии 1 вес. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в течение 6 час. Исходя из литературных данных [11, 12], наиболее характерные полосы поглощения можно отнести к колебаниям определенных групп: 2500—2700  $\text{cm}^{-1}$  — валентные колебания  $\text{OH}$ -группы; 2210  $\text{cm}^{-1}$  — колебания  $\text{NH}_3^+$ -групп, 1650  $\text{cm}^{-1}$  — деформационные колебания  $\text{NH}_2^+$  + асимметричные деформационные колебания  $\text{NH}_3^+$  + валентные колебания  $\text{COO}^-$ -групп; 1580  $\text{cm}^{-1}$  — асимметричные валентные колебания  $\text{COO}^-$ -групп; 1530  $\text{cm}^{-1}$  — симметричные дефор-

мационные колебания  $\text{NH}_3^+$ -групп;  $1410 \text{ cm}^{-1}$  — симметричные валентные колебания  $\text{COO}^-$ -групп;  $1125 \text{ cm}^{-1}$  — маятниковые колебания  $\text{NH}_3^+$ -групп;  $780 \text{ cm}^{-1}$  — ножничные колебания  $\text{COO}^-$ -групп;  $650 \text{ cm}^{-1}$  — деформационные колебания  $\text{NH}_2$ -групп.

На основании отнесения полос поглощения соли АГ можно приписать следующую структуру:



После проведения реакции твердофазной поликонденсации в спектре (рис. 1, кривая 2) исчезают полосы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{COO}^-$ -группы и появляются полосы поглощения, типичные для амидной группы [11, 12]:  $1660 \text{ cm}^{-1}$  (амид I, валентные колебания CO-группы);  $1540 \text{ cm}^{-1}$

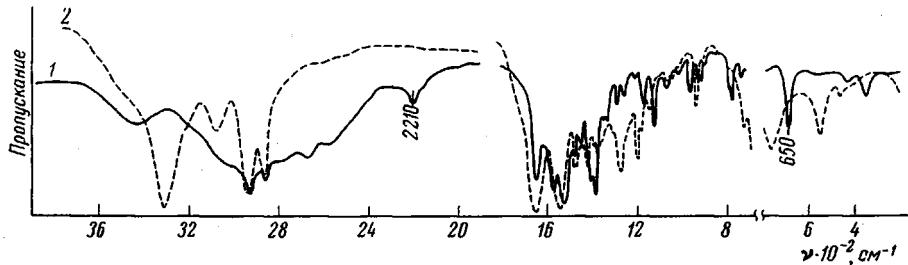


Рис. 1. ИК-спектры исходной реакционной массы (1) и полигексаметиленадипамида (2) после 6 час. реакции при  $185^\circ$

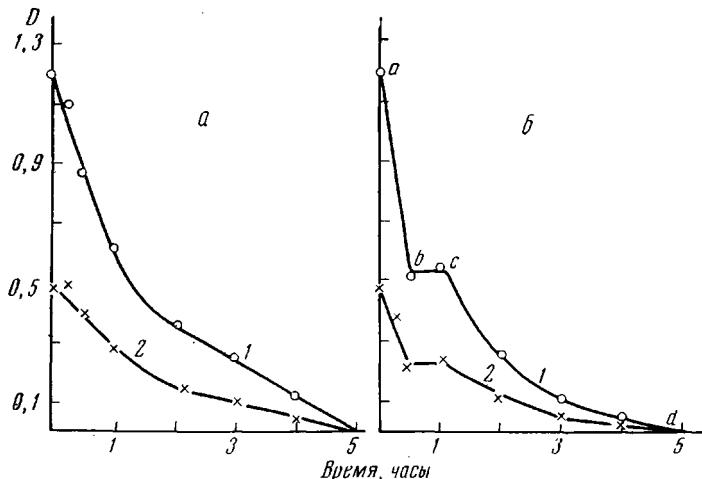


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полос поглощения реакционной массы от времени реакции без катализатора (а) и в присутствии 1 вес.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (б): 1 —  $650$ , 2 —  $2210 \text{ cm}^{-1}$

(амид II, валентные колебания CO-групп + деформационные колебания CN-группы);  $930 \text{ cm}^{-1}$  — колебания  $\text{CONH}$ -групп;  $3300 \text{ cm}^{-1}$  — валентные колебания NH-групп.

За кинетикой процесса поликонденсации следили по уменьшению оптической плотности полос поглощения соли АГ:  $2210$  и  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Эти полосы практически свободны от наложения полос образующегося полигексаметиленадипамида. Следование данных полос закону Бера [10] соблюдалось. Из рис. 2, б видно, что процесс поликонденсации в твердой фазе в присутствии 1 вес.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  проходит через несколько стадий. Первая часть кривой (участок *ab*), по-видимому, обусловлена образованием химических связей между реакционными группами, не входящими внутрь кристаллов соли АГ. Участок *bc* кривой, возможно, объясняется тем, что

к определенному моменту времени все реакционные группы, находящиеся в поверхностном слое кристаллов, прореагировали, и для дальнейшего продолжения реакции требуется перестройка кристаллической решетки мономера. Эта перестройка обусловливает своеобразный индукционный эффект. Участок кривой *cd* — поликонденсация по всей массе мономера.

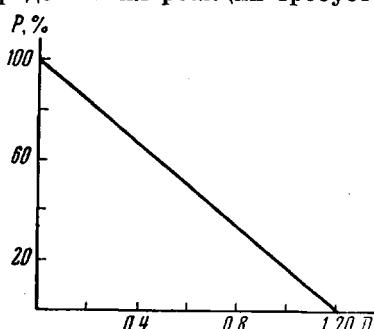


Рис. 3. Зависимость степени завершенности *P* реакции поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината от оптической плотности полосы  $650 \text{ см}^{-1}$

В начальный момент реакции скорость процесса поликонденсации соли АГ в присутствии 1 вес. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  более чем в два раза превышает скорость некатализируемой реакции. Исходя из линейной зависимости между оптической плотностью полосы  $650 \text{ см}^{-1}$  и степенью завершенности реакции из рис. 3, определяли константы скорости обоих процессов на участке *ab* (рис. 2). Они оказались равными  $81,5 \cdot 10^{-4}$  и  $29,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/моль} \cdot \text{мин}$  соответственно для катализируемой и некатализируемой реакций.

Константы скорости, определенные по методу ТГА, оказались равными  $46,6 \cdot 10^{-4}$  и  $21,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/моль} \cdot \text{мин}$  соответственно для катализируемой и некатализируемой реакций.

Различие констант скорости, рассчитанных по данным ИК-спектроскопии и по данным ТГА, по-видимому, связано с влиянием процесса диффузии и удаления воды из реакционной массы на кинетику процесса в последнем случае.

## Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследована кинетика процесса твердофазной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината при  $185^\circ$  в присутствии 1 вес. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и без катализатора.

2. Показано, что процесс твердофазной поликонденсации, катализируемой  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , проходит в три стадии. Рассчитаны константы скорости катализируемой и некатализируемой реакций поликонденсации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
24 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Болохина, Г. Н. Кудрявцев, Химич. волокна, 1959, № 5, 13.
2. J. Colonge, E. Fischer, Bull. Soc. chim. France, 1953, 412.
3. J. Colonge, P. Guivot, Compt. rend., 233, 1604, 1951.
4. А. Н. Корецкая, Г. Н. Кудрявцев, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 434, 1964.
5. А. В. Болохина, Г. Н. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 1, 1724, 1959.
6. S. Z. Jakabha zy, H. M o g a w e t z, N. M o g o s o f f, J. Polymer Sci., 4, 805, 1963.
7. C. S. H. Chen, D. G. Grada r, J. Polymer Sci., C4, 849, 1963.
8. C. S. H. Chen, D. G. Grada r, J. Polymer Sci., C4, 869, 1963.
9. G. C. Eastmond, J. Appl. Chem., 13, 221, 1963.
10. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, изд-во «Мир», 1964.

11. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64 : 542.952 : 539.3

## ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

*М. Ф. Бухина, Б. П. Карапашов*

Вопрос о влиянии напряжения на температуру плавления  $T_{пл}$  полимеров представляет большой теоретический интерес. Эластомеры с трехмерной сеткой, т. е. вулканизованные резины дают возможность измерить величину  $T_{пл}$  в зависимости от напряжения, которое было создано в образце перед началом процесса кристаллизации. Изучение зависимости  $T_{пл}$  от напряжения имеет и большое практическое значение для определения интервала работоспособности и режимов плавления кристаллизующихся резин, работающих в условиях деформации.

Экспериментальное определение зависимости  $T_{пл}$  от растягивающего напряжения было проведено для резин на основе натурального каучука (НК) Бартеневым и Вишницкой [1], а также Отом и Флори [2]. Они показали, что изменение  $T_{пл}$  можно записать уравнением, подобным уравнению Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{\partial \ln T_{пл}}{\partial F} = \frac{l_1 - l_2}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $F$  — растягивающая сила, приложенная к образцу,  $l_1$  и  $l_2$  — длина образца в кристаллическом и аморфном состоянии соответственно,  $\lambda$  — теплота плавления.

Обработка экспериментальных данных работ [1, 2] показывает, что при использовании в качестве обобщенной силы напряжения  $\sigma$ , отнесенного к истинному сечению образца, а в качестве обобщенной координаты — степени деформации  $\varepsilon$ , в первом приближении выполняется предложенное ранее [3] уравнение

$$T_{пл} = T_{пл}^0 \cdot e^{a\sigma}, \quad (2)$$

где  $T_{пл}^0$  — значение  $T_{пл}$  при  $\sigma = 0$ ,  $a$  — константа. Это приближение хорошо выполняется для достаточно больших  $\sigma$  (кривые 1 и 2, рис. 1).

Цель данной работы — исследование влияния напряжения сжатия и растяжения на  $T_{пл}$  в целях прямой экспериментальной проверки уравнения (2) и сопоставление полученных результатов с данными по кинетике кристаллизации.

В качестве объектов исследования были выбраны резины на основе дивинилового каучука регулярного строения СКД и метилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1, для которых известно, что напряжение сильно ускоряет процесс кристаллизации. Измерение температуры плавления проводили дилатометрическим методом [4] в стеклянных дилатометрах, заполненных спиртом [5]. Кинетику кристаллизации исследовали как методом восстановляемости (для сжатых образцов) [6], так и дилатометрически.

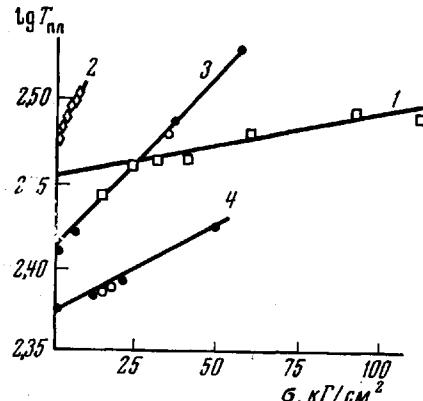


Рис. 1. Зависимость температуры плавления от напряжения для резин на основе НК:

1 — по данным [1]; 2 — по данным [2]; 3 — ненаполненная резина на основе СКД; 4 — наполненная аэросилом резина на основе СКТВ-1; кривые — расчет по уравнению (2). Точки — экспериментальные данные (○ — растяжение, ● — сжатие)

На кривой 3 вместо □ следует читать ○