

Однако предложенный здесь подход может оказаться плодотворным при рассмотрении сополимеризации мономеров и других классов (при соответствующей эксперименту схеме процесса).

Автор выражает глубокую благодарность академику Б. А. Долгоплоску за плодотворное обсуждение и ценные советы.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 18, 1146, 1977.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Высокомолек. соед., A20, 963, 1978.
3. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., A3, 2165, 1965.
4. Е. И. Тинякова, А. Д. Литманович, Р. В. Рабовская, Высокомолек. соед., A20, 2552, 1978.
5. V. A. Kormer, M. I. Lobach, Macromolecules, 10, 572, 1977.

УДК 541.64:547.565.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОХИНОНА С ПОЛИКАПРОАМИДОМ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

**Матусевич П. А., Круль Л. П., Коротков В. П.,
Татаринов Б. А., Звонок А. М.**

Диффузионная стабилизация полимеров, предусматривающая введение стабилизаторов в готовые изделия путем диффузии их из газовой или жидкой фазы, к настоящему времени уже вышла из области теоретических исследований и находит все более широкое практическое применение. Особенно следует отметить успехи в изучении процессов диффузионной стабилизации изделий из полiamидов [1]. Однако для большинства эффективных диффузионно-стабилизирующих систем химический аспект их ингибирующего действия не исследован.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия стабилизатора с полимером при диффузионной стабилизации поликаапронамида (ПКА) одной из наиболее эффективных диффузионно-стабилизирующих систем гидрохинон (ГХ) — глицерин — вода [2].

Опыты проводили с пленками ПКА толщиной 70–80 мкм. Стабилизацию пленок осуществляли обработкой их при 70±5° в течение 30 мин. диффузионно-стабилизирующей системой, содержащей 5 вес. ч. глицерина, 0,4–5,0 вес. ч. ГХ и 90,0–94,9 вес. ч. воды. Часть образцов дополнительно прогревали при 160° в течение 30 мин. Отмывку пленок от избытка стабилизатора проводили водой в аппарате Сокслета при 95°. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord UV-VIS.

В электронных спектрах поглощения стабилизованных пленок ПКА (рис. 1) наблюдается интенсивное поглощение в области волновых чисел 32 000 см⁻¹, а также максимумы поглощения при 29 100 и 20 000 см⁻¹, интенсивность которых увеличивается по мере возрастания концентрации ГХ в диффузионно-стабилизирующей системе (рис. 2). Дополнительная термообработка стабилизованных пленок ПКА приводит к возрастанию интенсивности полос поглощения с максимумом при 29 100 см⁻¹. Отмывка стабилизованных пленок сопровождается резким понижением интенсивности поглощения в области 32 000 см⁻¹ и некоторым возрастанием интенсивности полосы поглощения с максимумом при 29 100 см⁻¹.

Поскольку ПКА в исследованной области не поглощает УФ-излучения, то наблюдаемое поглощение можно отнести к стабилизатору ГХ или продукту его дальнейших превращений. Водный раствор ГХ имеет полосу поглощения с максимумом при 34 600 см⁻¹. В связи с этим наблюдаемое

в УФ-спектрах стабилизированных пленок поглощение в области $32\ 000\ cm^{-1}$ следует отнести к ГХ. Предложенное отнесение подтверждается и тем, что интенсивность поглощения в этой области уменьшается при отмыке пленок горячей водой, которая приводит к удалению избытка ГХ.

Полосы поглощения в спектрах стабилизированных пленок с максимумами при $29\ 100$ и $20\ 000\ cm^{-1}$ сохраняются после отмыки их водой. Следовательно, они относятся к продукту химического присоединения стабилизатора к ПКА. Непосредственное протекание химического взаимодействия ГХ с ПКА в данных условиях маловероятно. Однако известно, что под

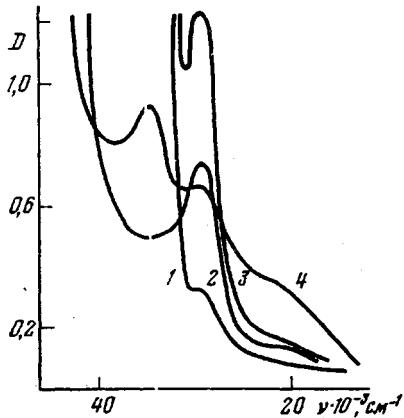


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры поглощения пленок ПКА:
1 — после обработки диффузионно-стабилизирующей смесью, содержащей 0,6 вес. ч. ГХ, 2 — то же после отмыки, 3 — после дополнительной термофиксации, 4 — спектр продукта реакции вторбутиламина и *n*-бензохинона

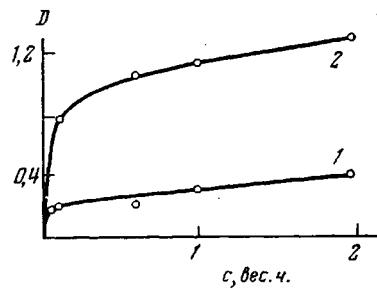
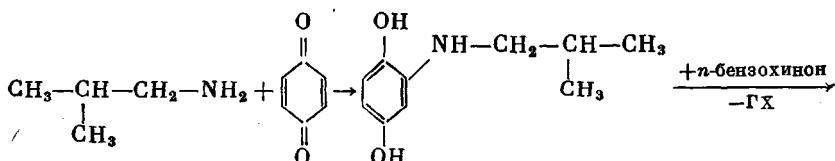


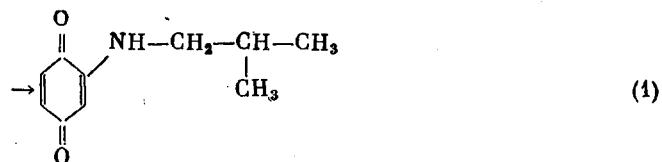
Рис. 2

Рис. 2. Зависимости оптической плотности пленок ПКА при $29\ 100\ cm^{-1}$ от концентрации ГХ в диффузионно-стабилизирующей смеси: 1 — после обработки, 2 — после дополнительной термофиксации

действием кислорода воздуха, особенно при нагревании, ГХ легко окисляется до *n*-бензохинона. Можно предположить, что взаимодействие образовавшегося при окислении ГХ *n*-бензохинона с ПКА протекает по типу циклофильного 1,4-присоединения концевых аминогрупп ПКА к ненасыщенной системе хинона. Предположение о том, что с *n*-бензохиноном взаимодействуют именно концевые группы ПКА, подтверждается характером зависимости оптической плотности обработанных пленок при $29\ 100\ cm^{-1}$ от концентрации стабилизатора в растворе (рис. 2), которая выражается кривой с насыщением.

Для выяснения химического строения продукта реакции ПКА со стабилизатором была проведена модельная реакция взаимодействия алифатического амина (вторбутиламина) с ГХ и его окисленной формой — *n*-бензохиноном. В условиях, при которых проводили диффузионную стабилизацию, вторбутиламин не реагирует с ГХ. Однако в этих условиях вторбутиламин реагирует с *n*-бензохиноном, что приводит к образованию алкиламинохинона [3]



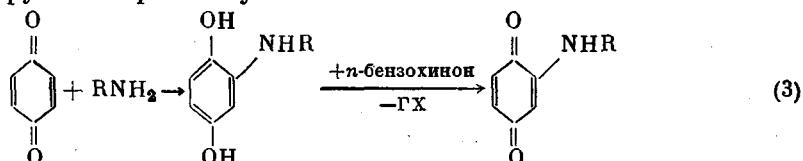


УФ-спектр полученного по реакции (1) соединения (рис. 1, кривая 4) имеет полосу поглощения с максимумами при $29\ 100$ и $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (полоса $34\ 200\ \text{cm}^{-1}$ принадлежит к исходному *n*-бензохинону). Совпадение положения максимумов полос поглощения алкиламинохиона и продукта химического взаимодействия ГХ с ПКА позволяет предположить, что оно осуществляется следующим образом:

под воздействием кислорода воздуха при нагревании ГХ окисляется до *n*-бензохиона



образовавшийся по реакции (2) *n*-бензохион присоединяется к концевой аминогруппе макромолекулы ПКА



При термообработке стабилизированных пленок ПКА окисление ГХ до *n*-бензохиона под воздействием кислорода воздуха протекает с большей скоростью, что обеспечивает более эффективное присоединение стабилизатора к ПКА.

Химическое присоединение стабилизатора к ПКА приводит к повышению эффективности его действия в первую очередь за счет более равномерного распределения в полимере. Кроме того, в результате присоединения к ПКА окисленной формы ГХ изменяется химическая природа стабилизатора: исходный ГХ превращается в аминоизводное хиона. Поскольку аминосоединения также являются эффективными ингибиторами цепных радикальных процессов деструкции, можно предполагать, что аминоизводное хиона, образовавшееся при химическом взаимодействии окисленной формы ГХ с ПКА, будет обладать более высокой по сравнению с ГХ ингибирующей активностью в процессе теплового старения полимера.

Таким образом, высокая ингибирующая активность диффузионно-стабилизирующей системы ГХ — глицерин — вода при тепловом старении ПКА обусловлена, с одной стороны, диффузионным характером процесса стабилизации, который обеспечивает введение стабилизатора в наиболее доступные и в силу этого наиболее уязвимые при термоокислении микрообласти полимера и, с другой стороны, химическим присоединением стабилизатора к ПКА, которое повышает как равномерность распределения его в полимере, так и ингибирующую активность за счет превращения в аминоизводное хиона.

Известно, что при термическом воздействии стабилизаторы фенольного, хиноидного и аминного типов при старении полимеров способны превращаться в полисопряженные системы [4]. Аналогичная реакция возможна также в процессе термического старения пленок ПКА после обработки их диффузионно-стабилизирующей системой, содержащей ГХ. Однако вопрос о путях и степени превращения первичного продукта присоединения ста-

билизатора к ПКА в полисопряженную систему требует дальнейшего изучения.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского гос. ун-та
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Machulis, Э. Э. Торнау, Диффузионная стабилизация полимеров. «Минтис», Вильнюс, 1974.
2. A. H. Machulis, B. P. Коротков, A. B. Квиклис, Авт. свид. 367121; Бюлл. изобретений, 1973, № 8.
3. H. Aizo. Bull. Chem. Soc. Japan., 43, 3928, 1970.
4. A. A. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 276, 1971.

УДК 541(24+64):539.3

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Будтов В. П., Гандельсман М. И., Тереньтьева Л. И.

Разрушение полимеров под действием внешней нагрузки имеет кинетическую природу [1] и представляет собой сложный многоступенчатый процесс накопления дефектов (повреждений) на уровне элементарных связей в макромолекуле, на субмикроскопическом и микроскопическом уровнях и, наконец, образование и рост магистральной трещины [2]. Необходимость прогнозировать свойства материалов выдвигает требования к выяснению влияния молекулярных и структурных параметров полимеров на процесс разрушения. Влияние молекулярной массы на долговечность частично кристаллических полимеров изучалось в работах [3, 4] (рис. 1). При этом получены противоположные зависимости: для одних образцов (ориентированных) с ростом напряжения σ зависимость τ от ММ ослабляется (прямые 1, 2), для других (неориентированных) — усиливается (прямые 3, 4). Отметим, что наблюдается сильная зависимость τ от ММ: показатель a в соотношении $\tau = KM^a$ может быть порядка 2—8*.

Эти факты могут получить следующее качественное объяснение. Процесс разрушения можно рассматривать как многоуровневый с переходом под действием напряжения несущих нагрузку элементов из одного состояния в другое, при этом часть элементов в том или ином состоянии могут быть разрушены. Простая двухуровневая модель рассмотрена в работе [5]. Здесь под состоянием элемента подразумевается определенная надмолекулярная и молекулярная структура материала, взаимосвязь элементов молекулярной и надмолекулярной структуры: наличие кристаллических и аморфных областей, концентрация напряженных проходных цепей во внутри- и межфибриллярных прослойках, взаимное расположение кристаллитов [6, 7].

Переход из одного состояния в другое происходит тогда, когда время наблюдения (в данном случае долговечность) становится соизмеримо со временем релаксации τ_i — временем перехода из одного состояния в другое. Обозначим долговечность материала с элементами i -го уровня через τ_i . Предположим, что τ_i , кроме обычных зависимостей от σ , T , несколько зависит также и от ММ. Тогда переход из одного состояния в другое для образцов с разной ММ будет происходить при различных внешних условиях, в нашем случае при разных σ .

* Для справки укажем, что для вязкости расплава (когда осуществляется движение одной макромолекулы относительно другой) показатель зависимости от ММ равен 3,4, т. е. может быть ниже, чем для τ , когда подобного смещения макромолекул друг относительно друга в общем не наблюдается.