

ЛИТЕРАТУРА

1. Wichterle O., Sebenda J. Die Polymerization von ε-Caprolactam mit Alkalicarbonaten 1. Über die schnelle Polymerization von ε-Caprolactam mit Natriumcarbonat.— Collect. Czechosl. Chem. Communs, 1956, v. 24, № 2, p. 312.
2. Sebenda J., Kralicék J. Effect of imides on the alkaline polymerization of caprolactam.— Collect. Czechosl. Chem. Communs, 1958, v. 23, № 9, p. 766.
3. Griel W., Schaaf S. Zur anionischen ε-Caprolactam-Polymerization Versuche über die Viskositätsstabilisierung.— Makromolek. Chem., 1959, B. 32, № 2, S. 170.
4. Champetier G., Sekiguchi H. Mécanisme Réactionnel de la Polymérisation Anionique des Lactames.— J. Polymer Sci., 1960, v. 48, p. 309.
5. Sebenda J. Lactam polymerization.— J. Macromolec. Sci. Chem., 1972, v. A6, p. 1145.
6. Sekiguchi H. Etude cinétique de la polymerization catalytique de 1'α-pyrrolidone (II).— Bull. Soc. chim. France, 1960, № 10, p. 1831.
7. Wittmer P., Gerrens G. Über anionische Schnellpolymerization von ε-Caprolactam.— Makromolek. Chem., 1965, B. 89, S. 27.
8. Bar-Zakay S., Levy M., Vofsi D. Studies on anionic polymerization of lactams. II. Effect of cocatalysts on the polymerization of pyrrolidone.— J. Polymer. Sci., 1966, A1, v. 4, № 9, p. 2241.
9. Sittler E., Sebenda J. Alkaline Polymerization of 6-Caprolactam. XXXII. The kinetics of polymerization activated by N,N,N,N-Tetraacetylhexamethylenediamine.— Collect. Czechosl. Chem. Communs., 1968, v. 33, № 1, p. 270.
10. Rigo A., Fabbri G., Talamini G. Kinetic study of anionic polymerization of 6-Caprolactam by differential calorimetry.— J. Polymer Sci., 1975, v. B13, № 5, p. 469.
11. Greenley R., Staufer I., Kurz J. The kinetic Equation for the initiated, anionic polymerization of ε-caprolactam.— Macromolecules, 1969, v. 2, № 8, p. 561.
12. Малкин А. Я., Иванова С. Л., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С., Корчагина М. А. Неизотермическая кинетика полимеризации лактамов.— In: Sbornik prednášek Polyamidy-78, Chlum, ČSSR, 1978, с. 66.
13. Bar-Zakay S., Levy M., Vofsi D. On the mechanism of anionic polymerization of lactams.— J. Polymer Sci., 1965, v. B3, № 7, p. 601.
14. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 22.
15. Benson R., Cairns T. Chemical reactions of caprolactam.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 6, p. 2115.
16. Вайсбергер А., Проксауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 436.
17. Martin D., Weise A., Niclas H. The solvent dimethylsulfoxide.— Angew. Chem., 1967, v. 6, № 4, p. 318.
18. Prill E. A., Elvain S. M. A study of the cyclization of a series of ω,ω'-dicarbethoxydialkylmethylamines through the acetoacetig ester condensation.— J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, № 1, p. 1241.
19. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Курашев В. В., Волкова Т. В., Котельников В. А., Шлейфман Р. Б. Кинетические особенности процесса анионной активированной полимеризации ε-капролактама в неизотермических условиях.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, стр. 1960.
20. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 81.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.V.1980

УДК 541(64+127) : 539.3

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНА

Большакова С. И., Соколовский А. А., Кузьминский А. С.

Проблема, связанная с влиянием механических напряжений и деформации на термическое окисление полимеров, в настоящее время находится в центре внимания ряда исследователей [1–8].

Воздействие механических напряжений на развивающиеся в полимерах при окислении химические реакции имеет двойственный характер, поскольку механические напряжения, ускоряя деструктивные процессы, инициируют окисление, а препятствуя достижению макромолекулами полимеров равновесных конформаций, затрудняют протекание химических реакций, требующих структурной перестройки макромолекул.

Возникающие в вулканизатах каучуков при переработке внутренние напряжения, имеющие энтропийную природу и связанные с отклонением

сегментов макромолекул от статистически наиболее вероятных, могут оказывать влияние на кинетику процесса окисления.

Цель исследования — изучение влияния релаксации матрицы, необходимой для достижения вулканизатом каучука равновесных конформаций, на кинетику термического окисления.

Для исследования использовали *цис*-полиизопрен (натуральный каучук марки «светлый креп»), вулканизованный дикумилперекисью (1,2 вес.%).

Для ускорения релаксации внутренних напряжений вулканизат подвергали термомеханической обработке, для чего выдерживали длительное время в вакууме при температуре 130–150° и периодическом удлинении (50%). Как было показано в работе [9], обработка такого рода приводит к уничтожению перенапряженных участков в вулканизате.

Кинетика окисления вулканизата *цис*-полиизопрена изучена с помощью метода микрокалориметрии. Методика исследования описана в работе [6].

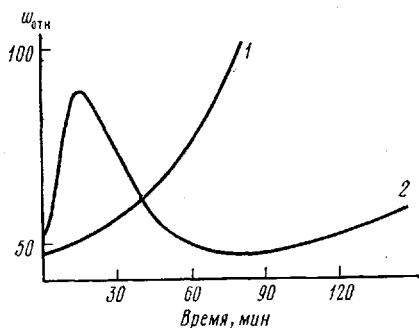


Рис. 1. Кинетика изменения скорости тепловыделения при окислении вулканизата *цис*-полиизопрена исходного (1) и после термомеханического воздействия (2), при 140°

ному изменению кинетики окисления. В этом случае на начальном этапе окисления наблюдается экстремальное увеличение скорости, а автокаталитическое ускорение процесса начинается только после прекращения реакций, приводящих к ускорению окисления в начале процесса, и имеет заметно меньшую скорость (рис. 1).

Для выяснения зависимости химических изменений, происходящих при окислении вулканизата, от скорости релаксации матрицы проводили анализ газообразных продуктов термического распада вулканизатов, использовав для этого масс-спектрометр ИПДО-1, снабженный специальной стеклянной приставкой, позволяющей проводить испытания образца в условиях высокого вакуума, и устройством, автоматически регулирующим температуру нагревания образца. Метод позволяет путем анализа газообразных продуктов термического распада окисленного каучука судить о химических изменениях, происходящих в каучуке при окислении [10, 11].

В продуктах термического распада исходных и термомеханически обработанных для снятия внутренних напряжений вулканизатов до окисления заметной разницы не наблюдается. Эти образцы еще до термического окисления содержали кислородные группы, при термораспаде которых в ячейке масс-спектрометра выделяются характеристические ионизованные продукты с массовыми числами (*m/e*) 28, 31, 44, 59, 119, причем последние два продукта выделяются в относительно малых количествах. По данным радиоактивного анализа, такие образцы содержат ~1 вес.% кислорода.

В то же время характер продуктов, выделяющихся при термодеструкции окисленных (при 140° в течение 30 мин) вулканизатов, зависит от процесса термомеханического воздействия, проводимого для ускорения релаксации матрицы (рис. 2). В окисленном исходном вулканизате наблюдается увеличение относительной концентрации продуктов с *m/e* 31 и 45, а концентрация продуктов с *m/e* 59 и 119 остается неизменной. Предварительное термомеханическое воздействие приводит к изменению отно-

сительной концентрации выделяющихся летучих продуктов: значительно увеличивается относительная концентрация продуктов с m/e 28,59 и 119, а относительная концентрация продуктов с m/e 31 и 45, напротив, уменьшается.

Как известно, процесс окисления *цикло*-полиизопрена может осуществляться по схемам, приводящим к образованию как линейных, так и циклических гидроперекисей. В последнем случае алкилперекисный радикал присоединяется внутримолекулярно к двойной связи соседнего изомерио-

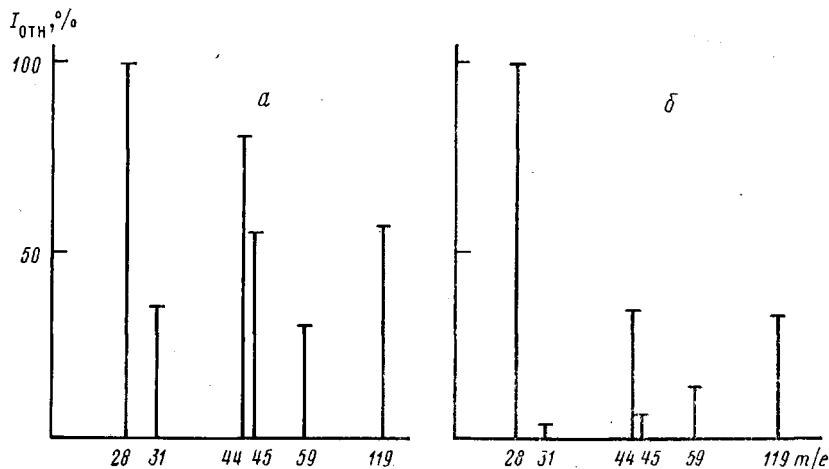
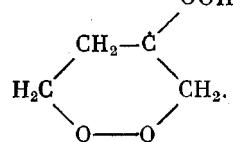


Рис. 2. Масс-спектры окисленного вулканизата *цикло*-полиизопрена исходного (а) и после термомеханического воздействия (б)

го звена, образуя β -перекись-гидроперекисное соединение, описанное Боландом [12].

Можно предположить, что за образование продукта с m/e 119 ответствен фрагмент макромолекулы, содержащий перекись-гидроперекисное соединение, в результате чего деструкция макромолекул в ячейке масс-спектро-

метра приводит к образованию радикала типа



Фрагментация этого продукта может вызвать образование ионизированных осколков с m/e 28 и 59.

Образование перекись-гидроперекисных соединений подтверждают также данные, полученные при изучении продуктов, выделяющихся при деформации растяжения окисленных в указанных выше условиях образцов вулканизата (в виде полосок толщиной 300 мкм). Деформация образцов, проводимая непосредственно в ионизационной камере масс-спектрометра в вакууме в изотермических условиях (при 70°) приводит к преимущественному выделению продукта с m/e 119 (рис. 3). Причиной этого является способность перекись-гидроперекисного фрагмента полимерной цепи непосредственно воспринимать напряжение, сопровождающее деформацию, что и увеличивает вероятность деструкции цепи в месте присоединения этого структурного элемента.

Наличие в молекуле гетероатома (в данном случае кислорода) создает предпосылку расщепления углерод-углеродной связи, расположенной рядом с ним, что обусловлено участием свободной электронной пары гетероатома в стабилизации положительного иона. Увеличивается также относительная интенсивность продуктов с m/e 44 и 59, которые могут явиться продукта-

ми распада перекись-гидроперекисных групп. На концентрацию продуктов с m/e 31 и 45 деформация образцов в ячейке масс-спектрометра не влияет. Предварительная термомеханическая обработка, уменьшающая внутренние напряжения в вулканизате, не изменяет характера процесса выделения летучих продуктов, но увеличивает скорость выделения продукта с m/e 119 вследствие увеличения концентрации перекись-гидроперекисных соединений в таком вулканизате (рис. 3).

Таким образом, наблюдаемое влияние релаксации внутренних напряжений в вулканизатах *цис*-полиизопрена на кинетику окисления обусловлено увеличением вероятности протекания реакции образования цикличес-

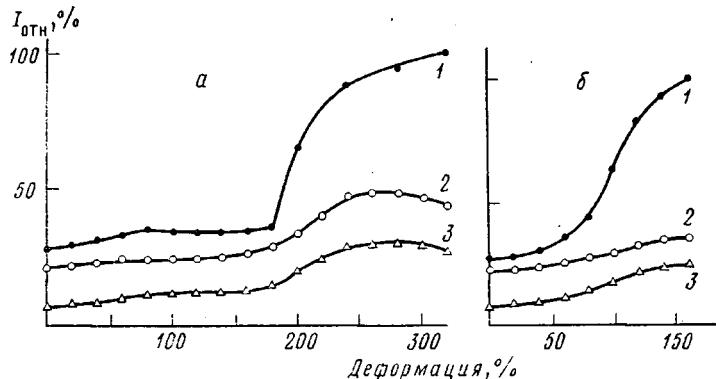


Рис. 3. Влияние деформации на относительную интенсивность выделения при термодеструкции летучих продуктов с m/e 119 (1), 44 (2) и 59 (3) в окисленном вулканизате *цис*-полиизопрена исходном (а) и после термомеханической обработки (б)

ского перекись-гидроперекисного соединения вместо гидроперекисей в результате достижения матрицей равновесных конформаций и обеспечения конфигурации фрагментов макромолекул, необходимой для протекания такой реакции. В свою очередь, образование циклических структур приводит к заторможенности внутримолекулярного вращения и ограничению конформационного набора макромолекул, что может явиться причиной наблюдавшегося снижения скорости окисления на стадии автокатализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. О влиянии внутренних напряжений на кинетику окисления ориентированного полипропилена. – Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
2. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. О влиянии конформации макромолекул на автускорение реакции окисления в ориентированном полипропилене. – Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2343.
3. Рапопорт Н. Я., Шляпников Ю. А. Об обратной связи структурно-механических и химических явлений, сопровождающих процесс окислительной деструкции ориентированного полипропилена. – Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 738.
4. Веттергер В. И., Новак И. И., Чмель А. Разрывы межкатомных связей на поверхности нагруженных полимеров. – Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 233.
5. Мелкумов А. Н., Пруткин В. П., Бронвицкий В. Е., Тавшунский Л. И. Влияние предварительного напряжения на старение полиэтилена в естественных условиях. – Механика полимеров, 1975, № 2, с. 353.
6. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Исследование кинетики окисления каучуков методом калориметрии. – Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1366.
7. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Влияние статических деформаций на окисление *цис*-1,4-полиизопрена. – Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 145.
8. Большакова С. И., Кузьминский А. С., Корниенко И. В. Влияние статических деформаций на кинетику окисления вулканизатов *цис*-полиизопрена, содержащих серные связи. – Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2604.
9. Хотимский М. Н., Соколовский А. А. О закономерностях деформирования и разрушения резин в широком диапазоне деформаций. – В сб.: Доклады международной конференции «Rubber-78» серия Б, № 22, Киев.

10. Соколовский А. А., Борисова Н. Н., Ангерт Л. Г. Термическая и термоокислительная деструкция этилен-пропиленовых каучуков. – Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1107.
11. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурина В. А., Кузьминский А. А. Масс-спектрометрическое исследование механически активированного распада окисленных структур в полибутадиенах. – Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 142.
12. Bolland J. L., Hughes H. J. Chem. Soc., 1949, p. 492.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
24.VI.1980

УДК 541.64:547.313

ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И СТРУКТУРА АМИДОКИСЛОТНОГО ЗВЕНА

*Кардаш И. Е., Лавров С. В., Богачев Ю. С.,
Янкелевич А. З., Праведников А. Н.*

Для ароматических полиамидокислот (ПАК) предполагают существование различных типов внутримолекулярных водородных связей [1] и конформеров, обусловленных поворотной изомерией карбоксильной группы [2, 3] или амидной связи. Представления о наличии конформеров, отличающихся реакционной способностью, используют для объяснения кинетической остановки процесса циклизации ПАК в полиимиды. В связи с тем, что в литературе практически отсутствуют данные о реальной структуре амидокислотного звена ПАК, нами было проведено исследование модельного соединения – N-фенилфталамидной кислоты (ФАК) методом ПМР.

ПМР-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Bruker» HX-90ER с рабочей частотой 90 МГц. Химические сдвиги измеряли относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего эталона. Точность определения химического сдвига составляла $\pm 0,02$ м. д., точность установки температуры $\pm 2^\circ$. Концентрация исследованных растворов составляла 4 мол. %. Растворителями служили ДМФ и ТГФ, которые предварительно осушали и перегоняли. Получение и очистку ФАК, бензанилида и бензойной кислоты проводили по методике работы [1].

ПМР-спектр ФАК в ДМФ при 303К характеризуется широким общим сигналом О–Н протонов с химическим сдвигом 12,36 м. д., что свидетельствует об обмене протонов ОН-групп кислоты с протонами присутствующей в системе воды. При охлаждении до 223К наблюдается сужение сигнала и сдвиг его в область слабых полей (таблица). В спектре ФАК в ТГФ сигнал ОН-протонов при комнатной температуре не обнаруживается из-за сильного уширения в результате обмена протонов; только при охлаждении до 203К сигнал обнаруживается в виде широкой линии с химическим сдвигом 120, 13 м. д.

Аналогичную картину наблюдали в случае бензойной кислоты в ДМФ: широкий сигнал OH-протонов при 302К в области 12,48 м. д. сужается и сдвигается при охлаждении до 13,88 м. д. (223К).

Таким образом, наблюдается существенное различие в химических сдвигах OH-протонов в растворе в ДМФ и ТГФ (~2 м. д.) (таблица). Следует отметить, что в отличие от раствора в ТГФ сигнал OH-протонов в ДМФ находится в области более слабого поля по сравнению с областью, характерной для самоассоциатов (димеров) кислот (11–13 м. д.) [4].

Сигнал N–H протонов ФАК в ДМФ и ТГФ характеризуется одиночной линией (таблица). Форма сигнала не меняется в пределах концентраций 0,5 – 4,0 мол. %. Химический сдвиг линейно меняется с температурой от 10,22 до 10,49 (ДМФ, 302–223К) и от 9,45 до 9,94 м. д. (ТГФ, 302–203К).