

ствительно обеспечивает более высокое содержание *цис*-1,4-звеньев в индуцированном ПБ по сравнению с контрольным полимером, полученным в тех же условиях, но без затравки.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что важную роль в стереоспецифичности иодсодержащих катализаторов циглеровского типа играет присутствие в системе α -доноров. Повышение их концентрации благоприятствует образованию *цис*-1,4-звеньев в полимере. В качестве α -доноров могут выступать ароматические растворители, мономер, а также ненасыщенный полимер. Постоянство структуры ПБ при увеличении конверсии связано с их комбинированным действием, т. е. уменьшение концентрации такого α -донора, как бутадиен, компенсируется увеличением концентрации другого α -донора — ненасыщенного ПБ.

Очистку и сушку растворителей и мономера, определение структуры ПБ и характеристической вязкости растворов полимеров проводили так же, как и в предыдущей работе [4]. «Затравочный» ПБ получали в гексане в присутствии бутиллития, концентрация которого составляла 22 моль/м³. Полимер дважды переосаждали из гексана в метанол, затем длительное время сушили в вакууме. Полимеризацию в присутствии затравки проводили ампульным методом в гексане. Весовая доля затравки в растворе равнялась доле бутадиена и составляла 0,1. Полимеризацию вели 3 сут, затем ампулу вскрывали, добавляли метанол, отгоняли летучие под вакуумом и определяли степень конверсии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терганова М. В., Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 473.
2. Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Дроздова Г. Б., Праведников А. Н. В кн.: Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1976, т. 6, с. 106; РЖХим, 1976, 23 С 182.
3. Лузина Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976.
4. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Соболева Т. В., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 387.
5. Маковецкий К. Л., Редькина Л. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 6, с. 1380.
6. Бреслер Л. С., Гречановский В. А., Мужай А., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1165.
7. Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Терганова М. В., Василенко И. А., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 1, с. 150.
8. Boudevska H. Makromolek. Chem., 1971, B, 143, S. 11.

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

Поступила в редакцию
20.X.1982

УДК 541.64:547.46

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАЛЕИНИМИДОВ С ПОЛИАМИДАМИ

Волченок Л. М., Даюра Е. А., Лейкин А. Д.

Ранее показано, что введение *бис*-малеинимидов в резины обеспечивает высокую адгезию последних к полиамидным кордным нитям при вулканизации резинокордных образцов под давлением при 130—170° [1]. В этой связи можно предположить, что полифункциональные молекулы *бис*-малеинимида химически спивают эластомер с полиамидом. Однако, если реак-

ции эластомеров с имидами ненасыщенных дикарбоновых кислот широко известны [2], то характер взаимодействия последних с твердой поверхностью полiamидов не изучен.

Прочные связи образуются даже в тех случаях, когда применяются *бис*-малеинимиды, которые не плавятся в указанном диапазоне температур (например, *m*-фенилен-*бис*-малеинимид (т. пл. 204°)), а также заметно не растворяются в среде ненасыщенного эластомера (рис. 1).

По-видимому, в данных условиях *m*-фенилен-*бис*-малеинимид (**МФБМ**), находящийся в твердой фазе и распределенный в среде каучука, дифундирует к поверхности полiamida, образуя хемосорбционные связи.

В настоящей работе изучено взаимодействие моно- и *бис*-малеинимидов с поликарбонатом (**ПКА**) в инертной углеводородной среде, моделирующей каучук, при 140°.



Рис. 1. МФБМ, диспергированный в среде каучука СКИ-3: *a* – при комнатной температуре, *б* – после прогревания при 140° в течение 60 мин

Для исследования использовали образцы поликарбонатной пленки ПК-4 толщиной ~85 мкм ($M_n \approx (17-18) \cdot 10^3$) [3] и размером 50×40 мм. МФБМ переосаждали этанолом из ДМСО, т. пл. 204°.

N-фенилмалеинимид (**ФМИ**) перекристаллизовали из гексана; т. пл. 90°.

В качестве реакционной среды использовали гексадекан квалификации х.ч. Растворимость в 100 мл гексадекана при 140°: МФБМ <0,01 г, ФМИ ~6 г.

Обработку пленок проводили при 140° в течение 60 мин при перемешивании 100 мл 5%-ной суспензии МФБМ или 5%-ного раствора ФМИ. После окончания реакции образцы промывали холодным ацетоном, затем кипятили в 200 мл ацетона в течение 15 мин (растворимость в ацетоне при 25° МФБМ ~2,5, ФМИ ~57,0 г/100 мл, а при кипении МФБМ ~4,0 г/100 мл, ФМИ – неограниченная), вновь промывали ацетоном и сушили в вакууме без нагревания. Кипячение пленки в ацетоне и сушку повторяли еще дважды, снимая после каждой обработки ИК-спектр.

Поскольку предполагалось хемосорбционное взаимодействие малеинимидов с поверхностью пленки, для исследования образцов использовали метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (**МНПВО**). Спектры МНПВО снимали на приборе UR-20 в области 1800–700 см⁻¹ (приставка с призмой из KRS-5 18-кратного отражения, угол падения на границу призма – полимер 45°). Для обеспечения хорошего контакта пленку выдерживали в прижатом состоянии с призмой в течение нескольких часов.

ИК-спектр МФБМ получали на приборе UR-20 в таблетке с КВг.

ИК-спектры МНПВО для каждой пленки после обработки в кипящем ацетоне в течение 15, 30 и 45 мин оказались идентичными.

Это свидетельствует о практически полном вымывании не связанных химически с ПКА малеинимидов из пленки.

На рис. 2 (кривая 1) приведен ИК-спектр полiamидной пленки, промытой гексадеканом. Отсутствие в спектре полос поглощения в области 870 и 890 см⁻¹ свидетельствует о вымывании из пленки мономера (*ε*-капролактама), присутствующего в исходном поликарбонате [4]. Полосы поглощения в области 1740 и 1720 см⁻¹ можно отнести к концевой карбоксильной группе, в разной мере участвующей в образовании водородной связи [3].

После обработки пленки суспензией МФБМ в ИК-спектре появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 1725 и плечом в

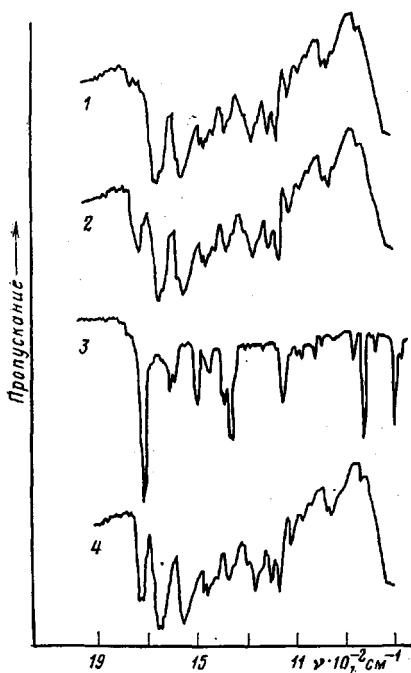


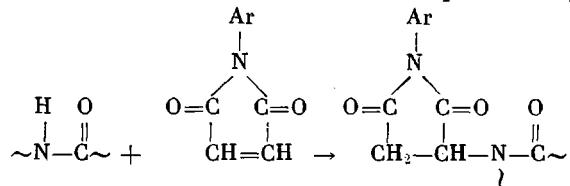
Рис. 2. ИК-спектры исходных веществ и продуктов взаимодействия малеинимидов с поликаапролактом (140°, 60 мин): 1 — ПКА-пленка, промытая гексадеканом (МНПВО), 2 — ПКА-пленка, обработанная супензией МФБМ в гексадекане (МНПВО); 3 — МФБМ (таблетка с KBr); 4 — ПКА-пленка, обработанная раствором ФМИ в гексадекане (МНПВО)

Для рассматриваемого процесса часть молекул бис-малеинимида, вероятно, прореагирует только по одной имидной группе. При этом свободные имидные циклы могут прививаться к поверхностному слою полiamида, что не дает возможности установить, по какому из двух путей преимущественно протекает взаимодействие.

Для выяснения механизма реакции была проведена обработка ПКА-пленки раствором мономалеинимида ФМИ. Спектр пленки, обработанной ФМИ, представлен на рис. 2 (кривая 4). Полосы с максимумами поглощения при 1725 и 1710 см^{-1} свидетельствуют о сохранении имидного цикла при взаимодействии мономалеинимида с полиамидом. Расщепление полосы 1725 см^{-1} , по-видимому, связано с возникающей асимметрией сукцинимидного цикла.

Большая, чем в случае реакции с МФБМ, интенсивность полос поглощения при 1725 и 1710 см^{-1} , очевидно, обусловлена увеличением скорости реакции мономалеинимида с полиамидом вследствие гомогенности реакционной среды.

Схема реакции, вероятно, соответствует описанной в литературе для взаимодействия малеинимидов с аминами в нейтральной среде [7]



Следовательно, малеинимиды способны химически прививаться к твердой поверхности полиамида.

области 1710 см^{-1} , перекрывающая полосы карбоксильных групп и относящаяся к карбонильной группе в пятичленном имидном цикле [5] (рис. 2, кривая 2). Аналогичная полоса присутствует в спектре МФБМ (кривая 3). Следовательно, малеинимид химически связался с полиамидом. Значительно большая интенсивность полосы 1725 см^{-1} по сравнению с полосами, относящимися к концевым группам, свидетельствует о том, что бис-малеинимид присоединяется к молекуле полиамида не только по концевым аминогруппам, но и к амидным группам цепи.

Известно, что в зависимости от характера реакционной среды аминогруппа может присоединяться к малеинимиду как по двойной связи, так и с раскрытием имидного цикла. В последнем случае образуется амид с открытой цепью, характерные полосы поглощения в ИК-спектре которого будут сливаться с аналогичными полосами полиамида [5, 6].

Авторы выражают благодарность В. А. Храновскому за помощь в снятии спектров МНПВО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский Д. Б., Волченок Л. М., Бородушкина Х. Н., Дзюра Е. А. Каучук и резина, 1979, № 6, с. 18.
2. Tawney P. O., Snyder R. H., Bryan C. E., Conger R. P., Dovell F. S., Kelly R. L. J. Organ. Chem., 1960, v. 25, p. 56.
3. Берштейн В. А., Погодина Т. Е., Егорова Л. М., Никитин В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 579.
4. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971, с. 120.
5. Шереметева Т. В., Ромашкова К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1474.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, с. 317.
7. Шереметева Т. В., Шарифов Г. С., Зазыкина Е. Ф., Калинина Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 5, с. 1136.

Научно-исследовательский институт
крупногабаритных шин

Поступила в редакцию
25.X.1982

УДК 541.64:542.952

К ВОПРОСУ О ИОННЫХ ТРОЙНИКАХ В ПРОЦЕССЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *dl*-ЛАКТИДА

Барская И. Г. Людвиг Е. Б.

Катионная полимеризация *dl*-лактида в присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnCl_2 на основном участке кинетической кривой описывается эмпирическим выражением $-dM/dt = k_{\text{аф}} [1]$. Кинетический анализ процесса показал, что нулевой порядок реакции по инициатору хорошо согласуется с представлением о наличии в системе ионной ассоциации тройникового типа

