

**ПРИРОДА ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ РЕЛАКСАЦИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО  
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Бартенев Г. М., Ботуров К., Журавлев Л. Т.*

По данным релаксационной спектроскопии (РС) [1–4], выше температуры стеклования эластомеры характеризуются группой  $\lambda$ -процессов релаксации (медленные физические релаксации) и двумя химическими процессами релаксации  $\delta_s$  и  $\delta_c$ . Первый из них связан с распадом серных поперечных связей вулканизационной сетки, а второй — с распадом связей С—С. В неспитом эластомере  $\delta_s$ -процесс отсутствует. Например, по данным работ [3, 4], на релаксационном спектре бутадиен-метилстирольного эластомера наблюдали два процесса химической релаксации ( $\delta_s$  и  $\delta_c$ ) с энергиями активации, соответственно равными  $U_s=126$  кДж/моль и  $U_c=143$  кДж/моль (таблица). Для тройного этиленпропиленового эла-

Энергия активации  $U$  химических процессов релаксации эластомера СКМС-30

Процессы распада химических связей полимера	Значения $U$ , кДж/моль		
	РС (спитый образец)	МТА (неспитый образец)	МТА (спитый образец)
$\delta_c$	143	130 *	140 *
	—	140 **	—
$\delta_{c1}$	—	270 *	270 *
	—	280 **	280 **
$\delta_s$	126	—	—

\* Неокисленный образец.

\*\* Окисленный образец.

стомера СКЭПТ-50 [2] также наблюдали процессы  $\delta_s$  и  $\delta_c$  с энергиями активации 126 и 152 кДж/моль соответственно. Для двойного этиленпропиленового эластомера СКЭП-50, спитого перекисной вулканизацией,  $\delta_s$ -процесс не наблюдается. Из-за большого времени релаксации  $\delta_{c1}$ -процесс химической релаксации на непрерывном спектре не наблюдается [2–4].

Существование слабых и прочных связей С—С в полимерах обнаружено методами термической деструкции полимеров. По данным Мадорского [5], наблюдаются два и иногда три механизма деструкции связей С—С, которые идут одновременно, но с резко различными скоростями. Каждый из трех процессов характеризуется различной скоростью и энергией активации. Механизм первого процесса (стадия I) объясняется наличием в цепях полимера слабых химических связей, обусловленных различными причинами, рассмотренными в работах [5, 6]. К ним относятся влияние примесей и кислорода (окисленные связи С—С), гидроперекисных групп в цепях, а также влияние межмолекулярных перегруппировок, облегчающих разрыв связи, химические реакции различного типа и влияние нерегулярных боковых привесков, снижающих прочность связей. В результате действий этих факторов происходит накопление продуктов распада как в ненапряженных [5], так и в напряженных полимерах [6], наблюдаемое методами ЭПР (свободные радикалы), ИК-спектроскопии (концевые группы) и масс-спектрометрии (молекулярные фрагменты).

Цель данной работы — сопоставить данные РС с результатами исследования химических процессов релаксации в спитом и неспитом бутадиен-

метилстирольном эластомере методом масс-спектрометрического термического анализа (МТА) [7].

Исследовали промышленный бутадиен-метилстирольный эластомер марки СКМС-30 АРКМ-15. Спиритый полимер содержал 1 вес. ч. серы, 1,5 вес. ч. альтакса, 0,3 вес. ч. дифенилгуанидина, 5 вес. ч. оксида цинка, 2 вес. ч. стеариновой кислоты на 100 вес. ч. эластомера. Поперечное сшивание проводили в оптимуме при 148° в течение 90 мин. Масс-спектрометрический пиролизический метод [7] применяли с использованием масс-спектрометра высокого разрешения МАТ 311А с мини-ЭВМ фирмы «Вариан» (ФРГ — США) и приставки для термоанализа с программированным нагреванием (разработка ИФХ АН СССР) [8–10]. Метод при наличии указанного автоматизированного аппаратного комплекса позволяет получать масс-термограммы, т. е. термические кривые, соответствующие изменению в процессе пиролиза образца либо суммы интенсивностей всех масс-линий, либо интенсивностей индивидуальных масс-линий в зависимости от времени для температуры; получать масс-спектры низкого или высокого разрешения в любой точке термограммы; изучать температурное разделение летучих компонентов; выполнять качественный и количественный анализ выделяющихся при термодеструкции газообразных веществ; определять кинетические параметры реакций термического разложения (порядок реакции, энергию активации процесса [8–10] и др.).

Масс-спектрометр МАТ 311А с мини-ЭВМ предназначен для исследования газов и паров неорганических и органических соединений и их смесей. Режим работы масс-спектрометра: ускоряющее напряжение 3 кВ; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры и корпуса ионного источника 150°. Программно-нагревательное устройство ПРТ-1000 (экспериментальный завод научного приборостроения АН СССР) обеспечивало линейный режим нагревания образца до 1000° с набором скоростей в интервале от 0,63 до 40 град/мин. Трубчатая печь размещалась на подъемном столике вблизи ионного источника масс-спектрометра. Кварцевый пиролизер с исследуемым образцом вводили в печь и вакуумно плотно присоединяли к шлюзовой системе, что позволяло подавать выделяющиеся из исследуемого образца газообразные продукты непосредственно в ионный источник масс-спектрометра. Для контроля температуры образца использовали прокалброванную по точкам плавления чистых металлов хромель-алюминиевую термопару с непрерывной записью температуры на ленте электронного потенциометра КСП-4. Электронный блок сканирования (разработка ИФХ АН СССР) позволял фиксировать метки времени на температурной кривой (на ленте КСП-4), соответствующие моменту регистрации отдельного масс-спектра и, следовательно, устанавливать точное соответствие каждого масс-спектра с мгновенной температурой образца. Исследуемый образец предварительно перед экспериментом откачивали при комнатной температуре до  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст. Методом МТА при заданной скорости 10 град/мин измеряли интенсивность масс-линий газообразных фрагментов термодеструкции эластомера. На суммарных масс-термограммах наблюдаются максимумы, соответствующие различным стадиям термодеструкции.<sup>1</sup>

Для бутадиен-метилстирольного эластомера СКМС-30 как исходного, так и сшитого наблюдаются два максимума, указывающие на две стадии процесса пиролиза (рисунок). В предположении, что распад исследуемого полимера происходит по реакциям первого порядка, рассчитаны энергии активации (в кДж/моль) по известной формуле Киссинджера [7, 11]

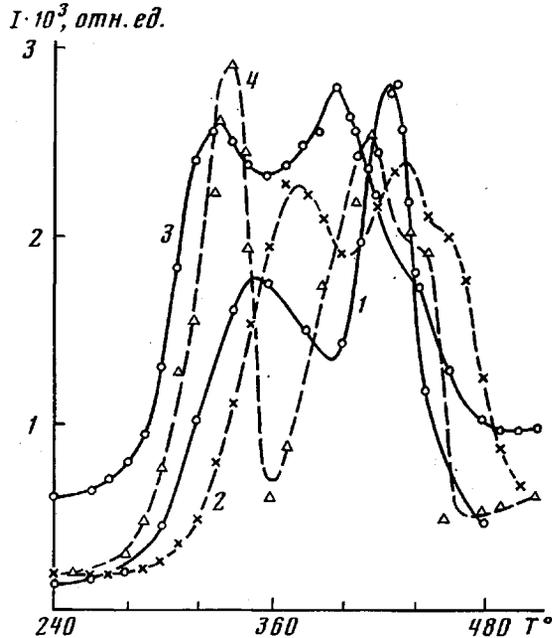
$$U = 12,43 \frac{T_m \cdot T_{0,5}}{T_m - T_{0,5}},$$

где  $T_m$  — температура максимумов на дифференциальной кривой,  $T_{0,5}$  — температура, соответствующая половине интенсивности под максимумом кривой. Энергии активации процессов деструкции исходного СКМС-30, соответствующие обоим максимумам, приведены в таблице. Первый максимум соответствует деструкции слабых С—С-связей и ему отвечает энергия активации 130–140 кДж/моль. Второй максимум соответствует деструкции прочных С—С-связей с энергией активации 270–280 кДж/моль. Энергия активации, соответствующая первому максимуму, практически совпадает с энергией активации для  $\delta$ -процесса релаксации, по данным

<sup>1</sup> В настоящем кратком сообщении не приводятся данные по расшифровке газообразных продуктов разложения эластомера.

РС. Были проведены также опыты с окислением эластомера на воздухе при 200° в течение 6 ч. Результаты приведены на рисунке.

Сопоставление данных РС и МТА приводит к выводу, что в карбоцепных полимерах протекают два процесса распада химических связей С—С. Первый процесс деструкции  $\delta_c$  связан с распадом слабых связей С—С и соответствует  $\delta_c$ -процессу химической релаксации, наблюдаемому на непрерывных спектрах времен релаксации. Второй процесс деструкции  $\delta_{c1}$



Масс-термограммы исходных (1, 3) и окисленных на воздухе в течение 6 ч при 200° (2, 4) образцов несшитого (1, 2) и сшитого (3, 4) бутадиен-метилстирольного эластомера СКМС-30

прочных связей С—С характеризуется очень большим временем релаксации и на непрерывных спектрах времен релаксации не наблюдается (но обнаруживается методом МТА). Процесс химической релаксации ( $\delta_s$ -процесс), связанный с распадом серных поперечных связей в сшитом эластомере, наблюдается методами релаксационной спектроскопии, но не разрешается на масс-термограммах из-за малой концентрации связей S—S в исследуемом эластомере. Таким образом, в сшитом эластомере наблюдаются три химических процесса релаксации  $\delta_s$ ,  $\delta_c$ ,  $\delta_{c1}$ . Из них методом механической релаксационной спектроскопии (релаксация напряжения) наблюдаются  $\delta_s$  и  $\delta_c$ -процессы, а методом пиролитической масс-спектрометрии —  $\delta_c$  и  $\delta_{c1}$ -процессы. Процесс  $\delta_{c1}$  связан с распадом прочных связей С—С, входящих в фрагменты полимерных цепей, образованных после распада слабых связей С—С. Этот процесс химической релаксации механическими методами не обнаруживается, так как после распада слабых химических связей полимер перестает существовать.

Обоими методами наблюдается отчетливо  $\delta_c$ -процесс с одной и той же энергией активации. Окисление полимера приводит к увеличению числа слабых связей и относительного роста пика релаксации  $\delta_c$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
2. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревакин Б. И.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 567.
3. *Бартенев Г. М., Богуров К., Лялина Н. М., Ревакин Б. И.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 309.
4. *Bartenev G. M., Rewjakin B. I., Lialina N. M., Boturov K.* Plaste und Kautschuk, 1982, В. 29, № 11, S. 647.
5. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
6. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
7. *Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
8. *Гай А. П., Глазунов М. П., Журавлев Л. Т., Никитин Л. Н.* В кн.: Тез. докл. I Всес. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. Ташкент: Ташкентский политехн. ин-т, 1980, ч. 2, с. 67.
9. *Гай А. П., Герасимова Г. А., Губин В. В., Журавлев Л. Т., Киселев С. А., Никитин Л. Н., Соколова Н. П.* В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. по автоматизации анализа химического состава вещества. М.: Наука, 1980, с. 59.
10. *Баранов В. И., Гай А. П., Герасимова Г. А., Глазунов М. П., Губин В. В., Журавлев Л. Т.* В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. по масс-спектрометрии. Л.: Наука, 1981, с. 99.
11. *Kissinger H. E.* Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 11, p. 1702.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21.III.1983

УДК 541(64+127):547.47

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВАТОРА НА КИНЕТИКУ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ПИРРОЛИДОНА

*Васильев Н. И., Холоденко Б. В., Андрианова Г. П.*

Полибутанамид, получаемый анионной активированной полимеризацией  $\alpha$ -пирролидона, является весьма перспективным полимером для производства материалов, обладающих повышенными гигиеническими свойствами: волокон, пленок, тканей, искусственных кож и т. д. Исследование кинетики полимеризации  $\alpha$ -пирролидона, сокатализируемой активаторами с различными активными функциональными группами, представляет большой интерес с точки зрения выяснения механизма процесса вследствие того, что структура активатора оказывает существенное влияние на ход полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование кинетики полимеризации  $\alpha$ -пирролидона с различными активаторами прямого действия.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом в изотермических условиях при 30° в компенсационном режиме на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1. Эквивалентная постоянная времени не более 20 с. Выделяющееся тепло регистрировали после разбивания ампулы со смесью мономера и активатора в ампуле с мономером и катализатором после их предварительного термостатирования в атмосфере аргона. Пересчет выделяющегося тепла на степень конверсии проводили по калибровочным кривым.

Катализатором полимеризации служила натриевая соль  $\alpha$ -пирролидона. В качестве активаторов использовали  $\epsilon$ -капролактон, N-ацетилпирролидон, N-ацетилкапролактон, кремний- и оловопроизводные  $\alpha$ -пирролидона. N-Ацетилированные лактамы получали путем ацетилирования соответствующих лактамов уксусным ангидридом.

Использование  $\epsilon$ -капролактон, N-ацетилпирролидон и N-ацетилкапролактон имели температуры кипения соответственно 98–99°/2 мм рт. ст., 99°/4 мм рт. ст. и 104°/3 мм рт. ст. и  $n_D^{20}$  соответственно 1,4611, 1,4820 и 1,4890.