

## Экспериментальная часть

ТМК сжатия сняты на воздухе на приборе для термомеханических испытаний [5] в условиях постоянной удельной нагрузки на образец, равной  $0,08 \text{ кГ/см}^2$ . В качестве образцов использовали таблетки полимеров диаметром 8 мм и толщиной 2—2,5 мм, приготовленные холодным прессованием на ручном прессе под давлением  $4500 \text{ кГ/см}^2$ . Скорость подъема температуры опыта составляла  $100 \text{ град/час}$ .

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-10 для образцов полимеров, таблетированных с КВг.

## Выводы

Термомеханическое исследование полимеров на основе антрацена, нафталина и их смесей с бензолом, полученных окислительной дегидрополиконденсацией в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ , показало, что размягчение образцов сопровождается процессами химического структурирования, приводящими в итоге к образованию нерастворимых неплавких продуктов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovacis, A. Kygakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467; P. Kovacis, W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
3. N. Bi low, L. J. Miller, J. Macromolec. Sci., A1, 183, 1967.
4. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, 154, 627, 1964; В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

УДК 541.64:678.745

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБАМИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С АППРЕТАМИ АГМ-9 и ЭС

А. И. Кривоносов, М. С. Акутина, М. Л. Кербер,  
С. Н. Никонова, Л. И. Голубенкова, Г. Н. Шебеко

В целях использования высоких прочностных свойств стеклянного волокна его следует соединять со связующим таким образом, чтобы происходила наиболее полная передача нагрузок на стекловолокно. Большинство связующих, за исключением эпоксидных, не обладают химическим средством к стеклу. Поэтому в качестве соединительного мостика используют аппретирующие материалы, которые способствуют повышению адгезии связующего к стекловолокну.

Механизм действия аппретирующих веществ до сих пор еще не ясен. Ряд исследователей считают, что аппреты способствуют улучшению свойств стеклопластиков в результате физических процессов, происходящих на границе стекловолокно — связующее (создание гидрофобной пленки, препятствующей проникновению влаги, изменение смачиваемости [1], адсорб-

ция [2], трение [3] и т. д.). Однако все эти явления, несомненно, имеющие место на границе стекло — связующее, не исчерпывают роли аппретов. Например, при создании одной и той же степени гидрофобности поверхности стекла двумя аппретирующими составами лучшие результаты были получены в случае использования аппрета с функциональными группами, которые могут реагировать со связующим [4].

Другие исследователи полагают, что аппреты повышают адгезию, а следовательно, и прочность стеклопластиков в результате образования химической связи стекло — аппрет — связующее [4, 5].

Непосредственному выяснению характера взаимодействия полиэфирных и эпоксидных олигомеров с кремнийорганическими аппретами посвящена работа [5]. В этой работе было показано, что адгезионная прочность достигает максимальной величины при условии образования химической связи между стекловолокном и связующим с помощью аппретирующих веществ.

Задачей данной работы было изучение процессов взаимодействия аппрета ЭС (эпоксипропоксипропилтриэтоксисилан) и АГМ-9 ( $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан) с карбамидными олигомерами методом ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразный карбамидный олигомер, полученный сушкой связующего на основе унифицированной карбамидной смолы (УКС) в вакуумном шкафу при  $40^\circ$ , аппреты ЭС и АГМ-9.

Выбор этих аппретов обвязан тем, что в молекулах присутствуют амино- и эпоксигруппы, которые, как известно [6, 7], могут вступать во взаимодействие с метилольными и амидными группами карбамидного олигомера.

Характеристика олигомера УКС. Содержание метилольных групп — 22%; время отверждения с 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $110^\circ$  — 35 сек.; pH водной вытяжки — 8,8.

Характеристика аппрета ЭС. Т. кип. при 0,3 мм —  $96^\circ$ ; удельный вес — 1,058  $\text{г}/\text{см}^3$ ; показатель преломления — 1,4281.

Характеристика аппрета АГМ-9. Т. кип. при 29 мм — 119—122; удельный вес — 0,940  $\text{г}/\text{см}^3$ ; показатель преломления — 1,4195.

Нами использовалась методика снятия ИК-спектров в иммерсионных средах. С этой целью применялись кристаллы бромистого калия, специально предназначенного для ИК-спектроскопии. Кристаллы бромистого калия измельчали в агатовой ступке, а затем в вибромельнице в течение 20 мин.

Для проведения эксперимента аппреты АГМ-9 и ЭС гидролизовали при  $25^\circ$  в течение 30 мин.; продукты гидролиза сушили в вакуумном шкафу при  $80^\circ$ . Аналогичным температурным воздействиям подвергаются материалы при аппретировании стекловолокна. Продукты гидролиза измельчали в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния и тщательно перемешивали с карбамидным олигомером на вибромельнице в течение 20 мин. Исследуемую смесь с измельченным КВг перемешивали на вибромельнице и прессовали таблетки при удельном давлении  $10000 \text{ кг}/\text{см}^2$  с откачкой воздуха до  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10 в области от 700 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Соотношение карбамидного олигомера и аппрета — 10 : 1.

О характере взаимодействия аппретов АГМ-9 и ЭС с карбамидным связующим судили по изменению ИК-спектров смесей, прогретых при  $40$ ,  $80$ ,  $120$  и  $140^\circ$  в течение 1 часа, а также путем сравнения ИК-спектров исходных веществ и продуктов, образовавшихся при нагревании карбамидного олигомера с аппретами.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения продуктов гидролиза аппретов АГМ-9 и ЭС, а также спектры этих же продуктов, прогретых при  $140^\circ$  в течение 1 часа. В ИК-спектрах продукта АГМ-9 (рис. 1, a) наблюдается ряд характеристических полос поглощения. Сильное поглощение в области  $1000$ — $1160 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1020 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи  $\equiv \text{Si}—\text{O}—\text{Si} \equiv$ . Полосы поглощения в области  $1570$ — $1660 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1650 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $—\text{NH}_2$ -группы [8]. Широкая полоса поглощения

в области  $3500-3300 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний аминогруппы и гидроксильных групп.

После прогревания при  $140^\circ$  в спектре АГМ-9 наблюдается незначительное уменьшение интенсивности полосы поглощения в области  $3300-3500 \text{ см}^{-1}$ , что может быть связано с протеканием реакции поликонденсации гидроксильных групп [9]. Интенсивность полосы в области  $1020 \text{ см}^{-1}$  несколько возрастает, по-видимому, за счет структурирования аппрета и образования связей  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  [9]. Интенсивность полосы поглощения при  $1650 \text{ см}^{-1}$  не изменяется.

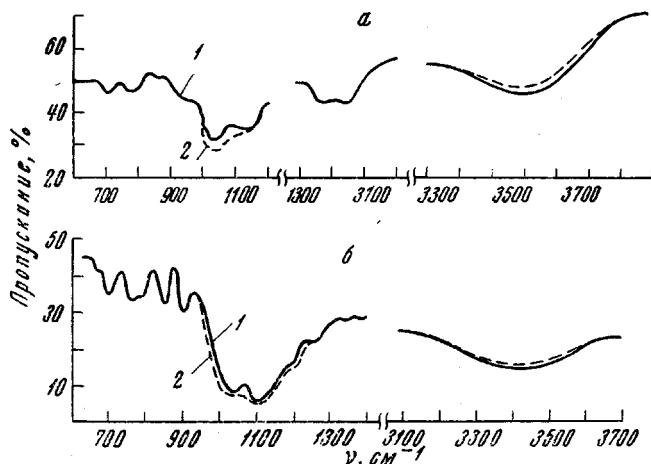


Рис. 1. ИК-спектры продуктов гидролиза аппрета АГМ-9 (а) и ЭС (б) в исходном состоянии (1) и после прогревания при  $140^\circ$  (2)

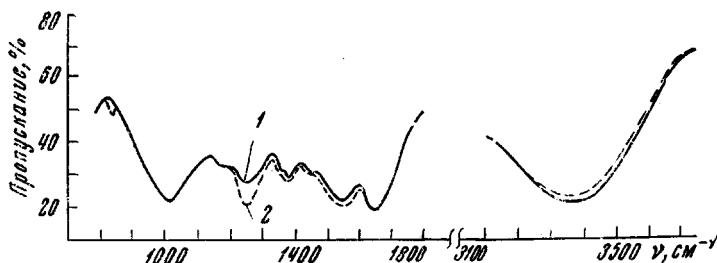


Рис. 2. ИК-спектры карбамидного олигомера в исходном состоянии (1) и после прогревания при  $140^\circ$  (2)

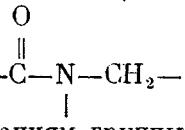
В ИК-спектрах продукта ЭС (рис. 1, б) наблюдаются следующие характеристические полосы: сильная полоса поглощения при  $910 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям эпоксигруппы [7]; сильное поглощение в области  $1000-1160 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  [9]. Полоса поглощения в области  $3200-3500 \text{ см}^{-1}$  характерна для связи  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$  [10].

После прогревания при  $140^\circ$  в спектре аппрета ЭС в областях  $3200-3500$  и  $1020 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются превращения, аналогичные тем, которые проходят с аппретом АГМ-9 при нагревании его до этой же температуры. Никаких изменений не происходит с полосой поглощения при  $910 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 2 представлены ИК-спектры поглощения карбамидного связующего в исходном состоянии и после прогревания при  $140^\circ$  в течение 1 часа.

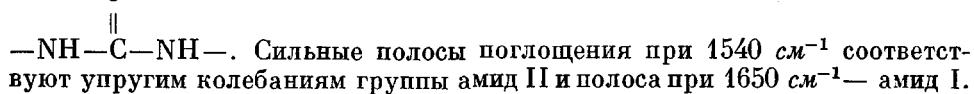
Интерпретация спектров карбамидных полимеров проводилась на основании работы Есимы [11].

В данной работе приводятся лишь некоторые наиболее характерные полосы поглощения карбамидного полимера. Сильная полоса поглощения



при  $1015 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям группы  $-\text{CH}_2-\text{N}-\underset{|}{\text{C}}-\underset{|}{\text{N}}-\text{CH}_2-$

Полоса поглощения при  $1260 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям группы



Сильные полосы поглощения при  $1540 \text{ см}^{-1}$  соответствуют упругим колебаниям группы амид II и полоса при  $1650 \text{ см}^{-1}$  — амид I.

Широкую полосу поглощения в области  $3300-3500 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям амино- и гидроксильных групп.

Как видно из рис. 2, интенсивность полосы поглощения в области  $3200-3500 \text{ см}^{-1}$  при нагревании карбамидного олигомера УКС изменяется незначительно. Увеличивается интенсивность полосы поглощения при  $1250 \text{ см}^{-1}$ , что связано с выделением формальдегида при структурировании карбамидного связующего. Аналогичные результаты получены авторами работы [11] при исследовании процессов структурирования карбамидных олигомеров методом ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

О реакции карбамидных связующих с продуктом ЭС судили по изменению интенсивности полосы поглощения при  $910 \text{ см}^{-1}$ , а с продуктом АГМ-9 — по изменению интенсивности полос поглощения в области  $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 3 представлены изменения интенсивностей полос поглощения при  $910 \text{ см}^{-1}$ , полученных при нагревании системы карбамидный олигомер — аппрет. Интенсивность этих полос поглощения не изменяется при

Рис. 3. Изменение интенсивности поглощения полосы  $910 \text{ см}^{-1}$  аппрета ЭС (a) и полосы  $3200-3400 \text{ см}^{-1}$  аппрета АГМ-9 (b) при нагревании: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 80, 4 — 120, 5 — 140°

нагревании до  $80^\circ$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности поглощения этих полос. Так, при  $120^\circ$  интенсивность данных полос поглощения значительно уменьшается, а при  $140^\circ$  полосы исчезают.

Происходящие изменения в ИК-спектрах обусловлены протеканием реакции эпоксигрупп аппретирующего продукта ЭС с карбамидным олигомером.

## Выводы

Данные спектроскопических исследований хорошо согласуются с нашими результатами термомеханического и гравиметрического анализа [12]. Косвенно они подтверждаются результатами определения адгезии карбамидных полимеров к аппретированному стеклянному волокну [13]. Наибольшее значение адгезионной прочности также было отмечено при температуре отверждения  $140^\circ$ .

Данные спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что наиболее полно химическое взаимодействие аппретирующих продуктов АГМ-9 и ЭС с карбамидным связующим происходит при 120—140°.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
7 VIII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Schargre, H. Schonhorn, Chem. Engng News, 41, 67, 1963.
2. P. W. Erikson, A. F. Volpe, E. R. Cooper, Proc. 19-th Anniversary Techn. Conf., SPJ Reinforced Plast. Div. Chicago, 1964, N. Y. Soc. Plast. Ind., Sec. I — B, 1964.
3. K. F. Schmidt, Glasstechn. Ber., 1, 1, 1964.
4. W. Wende, A. Moebes, Plaste und Kautschuk, 5, 932, 1962.
5. С. Н. Никонова, Диссертация, 1967.
6. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластмассы на их основе, изд-во «Наука», 1966.
7. Т. Н. Злобина, Диссертация, 1967.
8. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
9. В. С. Осипчик, Диссертация, 1967.
10. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
11. Есимий и др., Корё кагаку дзасси, 7, 1131, 1962.
12. М. С. Акутина, А. И. Кривоносов, Труды МХТИ им. Менделеева, 1968, № 57.
13. А. И. Кривоносов, М. С. Акутина, С. Н. Никонова, Л. И. Голубенкова и др., Механика полимеров, 1968, 1119.

---

УДК 541.64:678.(743 + 762)

#### ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПЕРХЛОРВИНИЛА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Т. Н. Плиев, А. Д. Чугай, Л. Е. Чечик*

Одним из эффективных методов модификации физико-механических свойств синтетических каучуков является метод совмещения их с другими высокомолекулярными соединениями, в частности, с различными смолами. При этом наибольший практический интерес представляют процессы, приводящие к образованию межмолекулярных связей в результате химического взаимодействия макромолекул различной природы.

Настоящая работа посвящена спектроскопическому изучению химического взаимодействия в системе бутадиеннитрильный каучук—перхлорвинил.

**Техника эксперимента.** Развальцовывают каучук с пластификатором (дибутилфталат, вводимый в количестве 25%) или без него при 60°; после 20 мин. пластикации в каучук вводят перхлорвинил (в соотношении 25—30 вес. ч. перхлорвинала на 100 вес. ч. каучука); полученную смесь развалицовывают в течение 20 мин. при 100°, после чего производят прессование образца при 150° (продолжительность прессования варьировалась в пределах 1—60 мин.). Далее образец растворяют в смеси ацетона и бензола и из полученного раствора получают тонкую пленку на полированной пластинке из NaCl медленным испарением растворителя. ИК-спектры всестороннее растянутых термообработанных прессован-