

Рис. 3. Зависимость деформации теплового расширения при различных давлениях (1—3) и давления (4) от температуры при постоянном объеме; $p=2500$ (1), 1250 (2) и $1 \text{ кг}/\text{см}^2$ (3)

иное, как $(\partial S/\partial V)_T$, т. е. изменение энтропии, приходящейся на единицу изменения объема при изотермическом сжатии. Зависимость $(\partial S/\partial V)_T$ при 84° испытывает излом, соответствующий T_c . До T_c численное значение $(\partial S/\partial V)_T=8,9 \text{ кГ}/\text{см}^2\cdot\text{град}$ и выше температуры стеклования $19 \text{ кГ}/\text{см}^2\cdot\text{град}$.

Ленинградский технологический
институт холодильной промышленности

Поступила в редакцию
8 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935, стр. 153.
2. Ю. С. Геншафт, Л. Д. Лившиц, Ю. Н. Рябинин, Прикладная механика и техн. физика, 1962, № 5, 107.
3. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., 32, 132, 1958.
4. О. Е. Ольховик, Л. В. Сергеев, Высокомолек. соед., Б12, 60, 1970.
5. I. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.
6. С. Б. Айнбандер, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 253.
7. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1972, 374.
8. К. А. Пугилов, Термодинамика, «Наука», 1971.

УДК 541(64+24) : 543.422.4

ИДЕНТИФИКАЦИЯ УЗЛОВ ВЕТВЛЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИКАПРОАМИДА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. Н. Михеев, Ю. В. Глазковский, Л. А. Михеева

Сравнение ИК-дифференциальных спектров в области $1500-1880 \text{ см}^{-1}$ поликапропамида, полученного анионной полимеризацией, со спектрами модельных соединений доказывает присутствие в макромолекулах малонамидных звеньев в качестве узлов ветвлений.

Разветвленность макромолекул поликапропамида, полученного анионной полимеризацией, постулируется уже давно [1]. Косвенными доказательствами этому являются данные фракционирования [2] и измерения индекса расплава [3]. В работе [4] разветвленность цепей установлена сравнением данных определения концевых групп и молекулярного веса полимера. О наличии реакции передачи цепи на полимер во время полимеризации капролактама, приводящей к образованию разветвленных макромолекул, сообщалось в работах [5, 6].

В данной работе для обнаружения узлов ветвлений и возможной их идентификации применен метод дифференциальной ИК-спектроскопии. С этой целью регистрировали спектры образцов поликапропамида (I), полученного анионной полимеризацией капролактама, в сравнении с поликапропамидом (II), полученным гидролитической полимеризацией.

На рисунке (спектр 1) приведен типичный дифференциальный спектр поликарбоната I, на котором четко видны полосы поглощения 1560 см^{-1} , подобные известным [7] полосам поглощения амидной группы поликарбоната («амидная полоса I» 1640 см^{-1} , «амидная полоса II» 1550 см^{-1}), но сдвинутые в высокочастотную область спектра.

Исходя из структур узлов ветвлений, предложенных в работе [5], спектр 1 сравнивали со спектрами модельных веществ, в качестве которых использовали N,N' -2-три- n -бутилмалонамид (III), N -ацетилмочевину и поликарбонат II, обработанный изоцианатом. При этом было обнаружено очень близкое сходство спектра 1 со спектром 2 модели III. Механическое смещение модели III с поликарбонатом II не приводило к изменению характера спектра модели (спектр 3). На основании полученных данных наличие выделенных в спектре 1 полос можно объяснить, таким образом, присутствием в макромолекулах поликарбоната I структур $-\text{NHCOCH}_2\text{CONH}-$. Возрастание интенсивности обнаруженных полос поглощения в спектре

поликарбоната I с выходом полимера на стадии полимеризации (спектры 4 и 4') согласуется с увеличением количества узлов ветвлений в ходе полимеризации в соответствии с работой [5]. В то же время полученные данные не показали присутствия в полимере I звеньев ацилмочевины $-\text{CH}_2\text{NHCONCOCH}_2-$, что, воз-

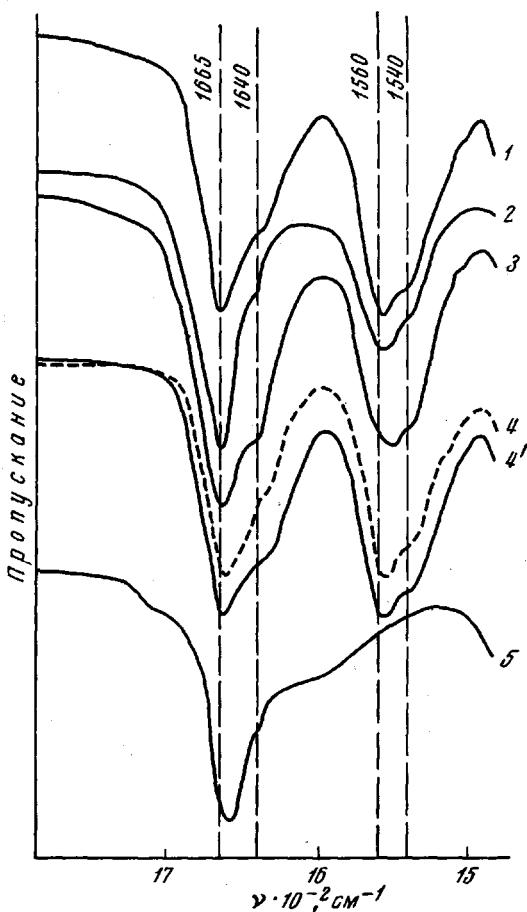
можно связано с потерей их в результате гидролиза неустойчивой имидной группы при подготовке образцов полимера.

Можно предположить, что полоса 1665 см^{-1} содержит наложение полосы поглощения связи $\text{C}=\text{N}$ кетимина $\sim\text{CONH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_5$, образующегося из 1,11-диаминоундеканона-6, который должен, согласно [5, 8], присутствовать в полимере I на концах цепей. Однако это не означает, что спектр 1 обусловлен присутствием указанного кетимина, так как в полученном нами спектре 1,11-диаминоундеканона-6, который в свободном состоянии находится в форме внутримолекулярного кетимина [8], имеется интенсивная полоса поглощения $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ и полностью отсутствует поглощение в области $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ (спектр 5).

В качестве центров разветвлений макромолекул полимера I в литературе предлагаются [9] также β -кетокислотные $-\text{NHCOCH}_2-$ и ураильные звенья.

Выполненные нами ИК-спектроскопические исследования не позволили получить данные, подтверждающие этот вывод, поскольку в спектре 1 отсутствовали полосы поглощения в области $1670-1800 \text{ см}^{-1}$, в том числе и для полимера I, полученного высокотемпературной полимеризацией.

Спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с призмой NaCl , щелевой программой 4, скоростью $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Образцы полимеров исследовали в виде пленок толщиной $10-25 \mu\text{m}$, приготовленных из растворов предварительно переосажденных полимеров в концентрированной муравьиной кислоте, а модельные соединения — в виде таблеток с KBr ($1-2 \text{ mg}$ вещества на 300 mg KBr). Для записи спектров 4 и 4' применяли пленки образцов полимера I одинаковой толщины и спектрофотометрировали по отношению к одной и той же пленке поли-



ИК-спектры поликарбоната и модельных соединений:

1 — поликарбонат I по отношению к поликарбонату II; 2 — N,N' -2-три- n -бутилмалонамид; 3 — механическая смесь N,N' -2-три- n -бутилмалонамида и поликарбоната II (соотношение 3 : 2, таблетка с KBr); 4 — поликарбонат I с выходом 63% и 88% (4') по отношению к поликарбонату II; 5 — внутримолекулярный кетимин 1,11-диаминоундеканона-6 (слой между пластилинами из KBr)

мера II. Образцы полимеров I получали полимеризацией капролактама при 170° в присутствии натрийкапролактама и N-ацетилкапролактама, концентрации которых были равны 0,3 мол.%. В качестве поликаараамида, полученного гидролитической полимеризацией, использовали образцы промышленного производства.

1,11-Диаминоундеканон-6 в виде кетимина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5-\text{C}=\text{N}-\text{(CH}_2)_5$ синтезировали согласно [10]. Он имел т. кип. 98–98,5°/1,5 тор. N,N'-2-Три-*n*-бутилмалонамид получали путем аминолиза диметилового эфира 2-*n*-бутилмалоновой кислоты *n*-бутиламином; т. пл. 62–62,5°.

Найдено, %: С 66,43; Н 11,10; N 9,84. Вычислено, %: С 66,62; Н 11,18; N 10,35.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
18 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Vichterle, J. Šebenda, J. Kralíček, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.
2. G. Stea, G. B. Gechele, Europ. Polymer J., 1, 213, 1965.
3. E. H. Mottus, R. M. Hedrick, J. M. Buttler, Polymer Preprints, 9, 380, 1968.
4. C. V. Goebel, P. Čefelin, J. Šebenda, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1411, 1972.
5. B. N. Михеев, Высокомолек. соед., А15, 1630, 1973.
6. B. N. Михеев, Л. В. Тетерюкова, О. Ю. Нестерова, Высокомолек. соед., Б15, 405, 1973.
7. Дж. Хаслами, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Химия», 1971, стр. 118, 361.
8. G. Nawrath, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 335.
9. P. Čefelin, J. Stehlíček, J. Šebenda, J. Polymer Sci., C42, 79, 1973.
10. G. Nawrath, Angew. Chemie, 72, 1002, 1960.

УДК 541.64 : 543(422.4+544)

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

C. Карапенев, Г. Костов, Р. Милина, М. Михайлов

Предложены методы количественного определения мономерного состава стирол-акрилонитрильных сополимеров, привитых на бутадиеновом и бутадиен-стирольном каучуках, при помощи ИК-спектроскопии и пиролизной газовой хроматографии.

Методы количественного определения состава тройных сополимеров с использованием ИК-спектроскопии и пиролизной газовой хроматографии (ПГХ) разработаны недостаточно. В литературе не приводятся данные о полном количественном определении состава тройных сополимеров и их фракций.

В работе [1] исследован сополимер стирола с акрилонитрилом (СА) в ближней ИК-области. Звенья стирола идентифицированы по полосе поглощения в области 1,68 $\mu\text{м}$. В работе [2] проводили количественный анализ привитого к каучуку СА. По существу, они определяли соотношение акрилонитрила (АН) к стиролу с помощью калибровочной кривой, показывающей отношение между оптическими плотностями D полос при 2244 см^{-1} (валентное колебание нитрильных групп) и при 1603 см^{-1} (колебание бензольного кольца) как функция состава СА. В работе [3] определяли количество стирольных звеньев в сополимере АН с дивинилами по полосе поглощения при 700 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связи С–Н в ароматическом кольце. Применили градуировочные кривые оптическая плотность – концентрация соответствующего компонента.

СА исследовали и методом пиролизной газовой хроматографии. В работах [4–6] даны условия разделения пиролизных продуктов этих сополимеров. Алексеева и Биткин [7] исследовали продукты пиролиза сополимера дивинила и стирола с помощью газовой хроматографии. В работе [8] приведены методы количественного определения блок-сополимеров при использовании механических смесей гомополимеров. Однако для анализа статистических сополимеров необходимы эталонные образцы, так как пиролиз такого типа сополимеров протекает отлично от пиролиза механических смесей гомополимеров того же состава [8–10].

В большинстве случаев методом ИК-спектроскопии спектры сополимеров нельзя отличить от механических смесей полимеров с тем же количественным соотношением мономерных звеньев [11]. Это позволяет моделировать сополимерные композиции механическими смесями гомополимеров.