

к повышению степени кристалличности полимера до 20—22% (опыты 13—14, табл. 1). Дальнейшее повышение содержания ацетилацетона приводит к некоторому снижению стереорегулярности. Это явление недостаточно ясно и нуждается в дальнейшем изучении.

При одинаковом составе катализитического комплекса кристалличность полимеров выше в случае использования катализатора, полученного при 80° (опыты 2, 10, табл. 1). Повышение температуры полимеризации и концентрации мономера увеличивает долю побочных процессов (обрывов, передачи цепи, циклизации), что проявляется в нарушении регулярности полимера (табл. 2). Наиболее существенно на уменьшение стереорегулярности полимера влияет введение в полимер малых количеств другого мономера [11] (табл. 3), необходимого в дальнейшем для проведения процесса серной вулканизации. Добавление 2 мол. % АГЭ достаточно, чтобы снизить степень кристалличности с 20 до 5%. В некоторых случаях при этом удается полностью подавить кристаллизацию.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
19 VIII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. I. Vandenberg, A. E. Robinson, пат. США 3135705, 1964.
2. О. П. Галанов, В. М. Красильникова, Каучук и резина, 1970, № 7, 8.
3. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
4. T. Crompton, Analyst, 91, 374, 1966.
5. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, В. А. Петрова, Л. М. Иванова, Авт. свид. 425641, Бюлл. изобретений, 1974, № 16.
6. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem. 44/46, 24, 1961; A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961; A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 86, 169, 1962.
7. E. Stanly, M. Litt, J. Polymer Sci., 43, 453, 1960.
8. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 655, 1965.
9. S. Kambara, H. Hatano, K. Sakaguchi, J. Polymer Sci., 51, 57, 1961.
10. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Полов, Ю. В. Киссин, С. М. Межицковский, Э. В. Кристальный, Ж. общ. химии, 39, 1969, 788.
11. W. Cooper, G. A. Pope, G. Vanghan, Europ. Polymer. J., 4, 207, 1968.

УДК 541.64:542.952.7

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И ЕГО СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАЦИЙ

*P. Марупов, И. Я. Калонтаров, Я. Асроров,  
А. М. Мавлянов, Ф. Ф. Ниязи*

С целью повышения устойчивости к фото- и термоокислительной деструкции поликапроамида (ПКА) в его состав вводили CN-группы методом привитой сополимеризации согласно [1]. С целью повышения теплостойкости полимера в условиях, указанных нами ранее [2], полученные цианосодержащие волокна обрабатывали Na<sub>2</sub>S.

Цель настоящей работы — исследование строения и устойчивости к термоокислительной деструкции указанных модификаций ПКА методами ИК-, масс-спектрометрии и комплексной термографии.

Из представленных на рис. 1 данных следует, что ИК-спектры исходного ПКА и привитого сополимера ПКА — ПАН практически совпадают, что свидетельствует о том, что привитая сополимеризация происходит в основном (в отличие от реакции цианэтилирования [3]) вследствие взаимодействия радикалов ПАН с концевыми COOH-группами ПКА, не затрагивая аминогрупп, с образованием продукта:  $-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{COO}-[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5]_n$ .

Однако не исключено, что привитая сополимеризация протекает и за счет взаимодействия АН со свободными радикалами у С-атомов ПКА,

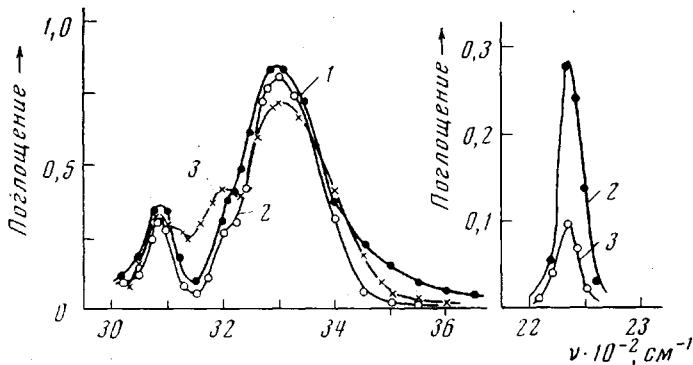


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПКА (1); привитого сополимера ПКА — ПАН с содержанием 19,1 вес.% ПАН (2) и того же образца после обработки  $\text{Na}_2\text{S}$  (3)

образующимися в ходе химических реакций, возможность которых показана в работе [4]. Полоса поглощения при  $2235 \text{ см}^{-1}$  в спектре привитого сополимера ПКА — ПАН связана с поглощением CN-групп.

Взаимодействие привитого сополимера с  $\text{Na}_2\text{S}$  приводит к существенному изменению спектра в области  $3000$ — $3600 \text{ см}^{-1}$  — появлению новых полос при  $3120$ ,  $3200 \text{ см}^{-1}$ , смещению максимума полосы ПКА при  $3300 \text{ см}^{-1}$  до  $3320 \text{ см}^{-1}$  и уменьшению ее интенсивности. Уменьшается также интенсивность полосы при  $2235 \text{ см}^{-1}$  (CN) (рис. 1). Эти спектральные изменения следует отнести за счет образования тиоамидных групп в ходе химических реакций и в дальнейшем циклизации с образованием связи  $\text{C}=\text{N}-$ ,  $\text{C}-\text{S}$  [5].

На рис. 2, *a*, *δ* приведены масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при первом нагреве (до  $\sim 140^\circ$ ) с целью очищения исследуемых образцов привитого ПКА. Эти продукты соответствуют низкомолекулярным фрагментам, находящимся в свободном состоянии в образце полимера. В случае исходного привитого ПКА (рис. 2, *a*) при первом нагреве в основном наблюдается появление интенсивных пиков с значениями  $m/e = 17$ ,  $18$ ,  $27$ ,  $28$ ,  $29$ ,  $30$ ,  $39$ ,  $41$ ,  $44$ ,  $55$ ,  $56$ ,  $60$  и менее интенсивных пиков с значениями  $m/e = 84$ ,  $85$ ,  $104$ ,  $117$ . Выделение продукта с  $m/e = 113$  и его осколочных ионов с  $m/e = 30$ ,  $55$ ,  $56$ ,  $84$ ,  $85$  свидетельствует о выделении  $\epsilon$ -капролактама [6].

В масс-спектре продуктов, выделяющихся при первом нагреве образца, обработанного  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис. 2, *δ*), наблюдаются интенсивные пики с  $m/e = 16$ ,  $17$ ,  $18$ ,  $32$ ,  $33$ ,  $34$ ,  $44$ ,  $48$ ,  $64$  и  $76$ , относящиеся к серосодержащим фрагментам, например, летучий продукт с  $m/e = 32$  (S),  $33$  (SH),  $34$  ( $\text{SH}_2$ ),  $48$  ( $\text{SNH}_2$ ) и т. д.

На рис. 2, *b*, *ε*, *ж* приведены масс-спектры летучих продуктов процесса термодеструкции исследованных образцов. На ранних стадиях процесса термодеструкции ( $\sim 265^\circ$ ) исходного привитого ПКА наблюдается ряд интенсивных пиков с  $m/e = 16$ ,  $17$ ,  $26$ ,  $27$ ,  $28$ ,  $39$ ,  $41$ ,  $52$ ,  $66$ ,  $67$ ,  $68$  и т. д. (рис. 2, *b*).

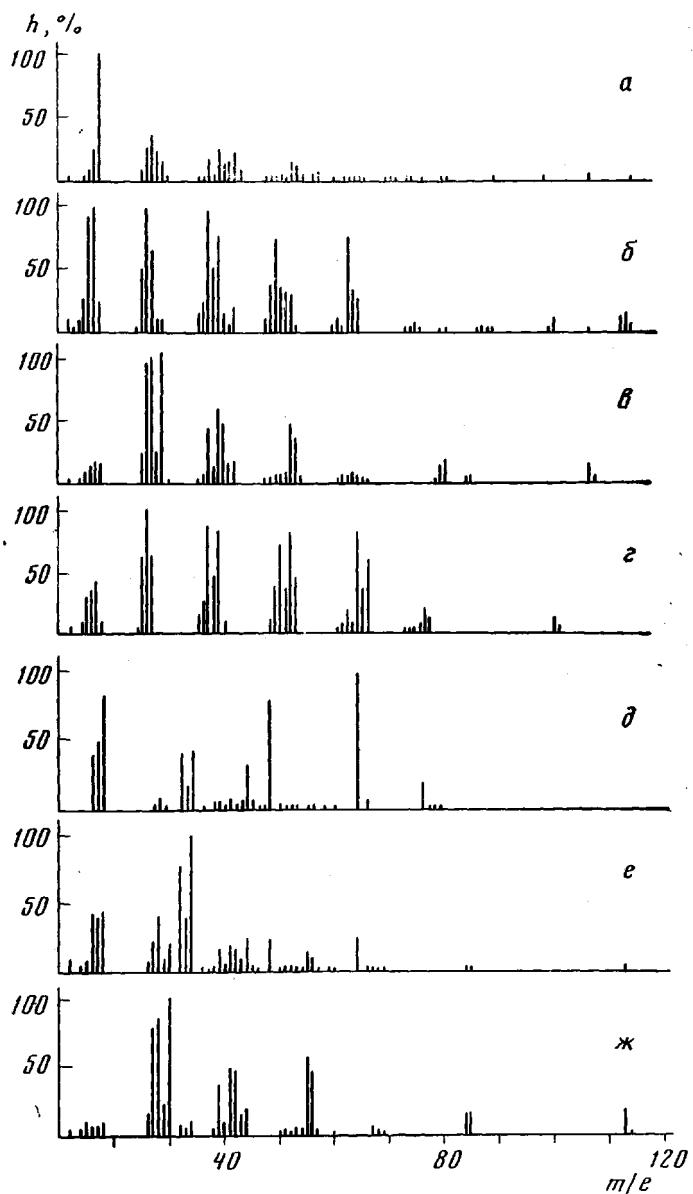


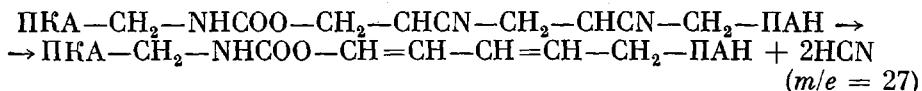
Рис. 2. Масс-спектры летучих продуктов процесса термодеструкции привитого сополимера ПКА — ПАН (а — ё), то же после обработки  $\text{Na}_2\text{S}$  (ð — ж) и исходного ПАН (ё) при  $135^\circ$  (а, Ѱ),  $265^\circ$  (б, ё, є),  $345^\circ$  (ё) и  $360^\circ$  (ж)

Из сравнения масс-спектров привитого сополимера ПКА—ПАН и чистого ПАН (рис. 2) видно, что при разложении привитого сополимера ( $265^\circ$ ) в основном выделяются летучие продукты, соответствующие распаду боковых привитых цепей ПАН.

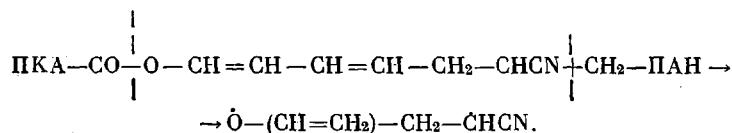
Представляет особый интерес значительное увеличение интенсивности пика с  $m/e = 66$  в масс-спектре привитого сополимера ПКА по сравнению с ПАН. В работе [7] появление этого пика было связано с распадом тех участков макромолекул, где образовались ковалентные связи ПКА и АН. В данном случае летучий продукт, соответствующий значению  $m/e = 66$ , по-видимому, образуется вследствие распада ПАН-цепей, привитых к макромолекулам ПКА, если прививка ПАН к ПКА идет через концевые

COOH-группы, т. е. —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—NH—COO—CH<sub>2</sub>—CHCN—CH<sub>2</sub>—CHCN—CH<sub>2</sub>~.

При нагревании привитого сополимера ПКА — ПАН на ранних стадиях разложения наблюдается интенсивный выход продукта с *m/e* = 27 (HCN), а также одновременное выделение продукта с *m/e* = 66, что, очевидно, связано с протеканием реакции разложения



Затем при распаде подобного участка цепи с сопряженными связями образуется летучий продукт —CH=CH—CH=CH—CH<sub>2</sub>, соответствующий значению *m/e* = 66. Этот осколок, замыкаясь, может превращаться в циклопентадиен, либо, насыщаясь одним атомом водорода, может образовать летучий продукт с *m/e* = 67, который имеется в масс-спектре привитого ПАН. Кроме того, можно заметить, что в масс-спектре появляются новые пики с *m/e* = 119, 120, 121, отсутствующие в масс-спектрах как ПАН, так и ПКА. Образование этих продуктов разложения, по-видимому, связано с распадом узловых мест прививки ПАН к макромолекулам ПКА, образовавшимся после выделения продукта с *m/e* = 27 (HCN), т. е.



Этот продукт может переходить вследствие внутримолекулярной передачи цепи в соединение с *m/e* = 120. В дальнейших стадиях разложения привитого сополимера в масс-спектре (рис. 2, в) заметно повышается интенсивность пиков с *m/e* = 28, 30, 55, 56, 84, 85 и 113, соответствующих распаду макромолекулы ПКА [6].

Обработка привитого сополимера Na<sub>2</sub>S (рис. 2, е) приводит к резкому уменьшению интенсивностей пиков с *m/e* = 16, 17, 50, 51, 52, 53, 54, 66, 67, 68 и исчезновению пиков с *m/e* = 105, 106, 119, 120, 121. Вместе с тем появляются новые пики с *m/e* = 32 (S), 33 (SH), 34(SH<sub>2</sub>), 48(SNH<sub>2</sub>), 64(S<sub>2</sub>). Уменьшение интенсивностей ряда пиков связано с взаимодействием Na<sub>2</sub>S с CN-группами боковых привитых макромолекул ПАН с их последующей циклизацией, что согласуется с данными работ [5, 8]. Этот факт подтверждает предположение о природе возникновения летучих продуктов с *m/e* 66, 67, 120, 121 и т. д., образование которых связано с распадом привитых к макромолекулам ПКА цепей ПАН.

В последующих стадиях разложения привитого сополимера, обработанного Na<sub>2</sub>S (рис. 2, ж), как и в случае исходного привитого сополимера (рис. 2, в), в масс-спектре возрастает интенсивность пиков с *m/e* = 27, 28, 30, 55, 56, 84, 85 и 113, соответствующих выделению ε-капролактама и его осколочных ионов.

Термоокислительную деструкцию рассмотренных выше образцов исследовали на дериватографе, а также методом изотермического нагревания и по сорбции кислорода при 150°.

Измерение ТГА, ДТА и ДТГ осуществляли на дериватографе системы Паулик при следующих параметрах: плавка — 70–80 мг, чувствительность — 100 мг, скорость нагревания 3–5 град/мин. В качестве стандарта использовали нагретую до 1000° Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изотермические измерения проводили на термовесах с точностью 10<sup>-4</sup> г. Кинетику поглощения кислорода при нагревании образца исследовали на специальной установке, снабженной ртутным манометром для измерения давления паров кислорода.

Обращает на себя внимание тот факт, что у сополимера с небольшим содержанием доли ПАН практически отсутствует экзотермический эффект циклизации, столь характерной для чистого ПАН (рис. 3, кривые 2, 3).

Однако модифицированный  $\text{Na}_2\text{S}$  сополимер имеет четко выраженный экзотермический эффект циклизации с максимумом при  $330^\circ$  (кривая 4). Следует отметить, что с увеличением доли ПАН в сополимере тепловые эффекты циклизации наблюдаются уже при  $260^\circ$ . Это свидетельствует об ускорении внутримолекулярной циклизации остатков АН тиоамидными группами.

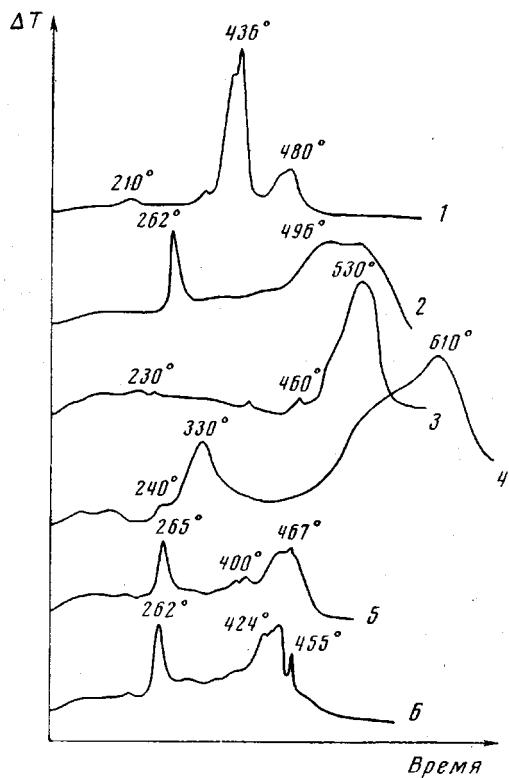


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ДТА исходных образцов ПКА (1), ПАН (2); привитого сополимера ПКА — ПАН содержащего 9,8 (3, 4) и 19,1 вес.% ПАН (5, 6) до (3, 5) и после обработки  $\text{Na}_2\text{S}$  (4, 6)

Рис. 4. Термогравиметрические кривые изотермического нагревания (а) и поглощения кислорода при  $150^\circ$  (б) исходного ПАН (1); ПКА (2); привитого сополимера ПКА — ПАН, содержащего 9,5 вес.% ПАН до (3) и после обработки  $\text{Na}_2\text{S}$  (4)

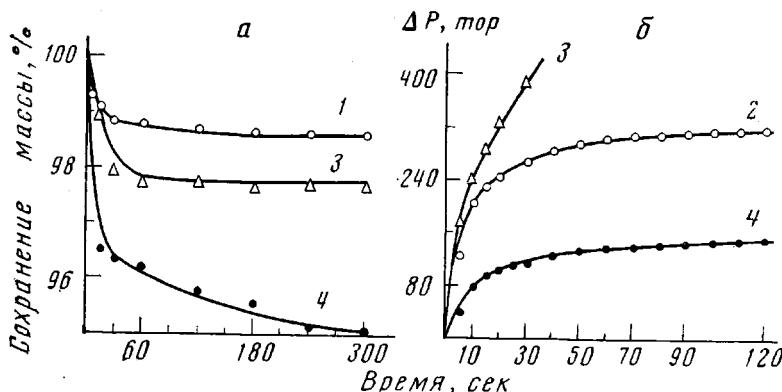


Рис. 4

Из данных изотермической гравиметрии при  $150^\circ$  (рис. 4, а) видно, что наибольшая потеря веса наблюдается у сополимера, модифицированного  $\text{Na}_2\text{S}$ . Такой эффект является следствием значительной внутримолекулярной циклизации.

Известно [9], что соединения, содержащие SH-группы, являются хорошими ингибиторами термоокислительных процессов и обладают способ-

ностью разрушать перекиси. Этим можно объяснить эффект наименьшего поглощения кислорода у модифицированного при 150° сополимера (рис. 4, б) в сравнении с его немодифицированным аналогом.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР  
Институт химии АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
9 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Юркевич, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 6, 15.
2. К. М. Махкамов, И. Я. Калонтаров, Э. Н. Репина, Авт. свид. 392191, 1967; Бюлл. изобретений, 1973, № 32, стр. 72.
3. R. Marupov, I. Ya. Kalontarov, A. Usmanov, L. V. Gritchenko, J. Molecular Structure, A19, 319, 1973.
4. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
5. Р. Марупов, Т. М. Муинов, А. Усманов, И. Я. Калонтаров, Ж. прикл. спектроскопии, 17, 458, 1972.
6. Т. М. Муинов, А. М. Мавлянов, Р. Марупов, Высокомолек. соед., A12, 1724, 1970.
7. Я. Асрорев, А. М. Мавлянов, Р. Марупов, Т. М. Муинов, И. Я. Калонтаров, ВНИТИ, Деп. № 2344-75.
8. С. Э. Шалаби, Г. А. Габриелян, Н. Ф. Коннова, А. А. Конкин, М. А. Чубарова, З. С. Смуткина, В. И. Касаточкин, Высокомолек. соед., A16, 1904, 1974.
9. New antioxydant resins from coalite, Inform. chim., 1974, dec. Suppl., 37.

---

УДК 541.64:543.422.4

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА К АЛЮМИНИЮ

Н. З. Евтиюков, А. Д. Яковлев, А. Л. Гольденберг,  
В. М. Золотарев

Большой теоретический и практический интерес к явлениям, связанным с адгезией полимеров, требует разработки и использования новых методов для изучения процессов, протекающих на границе полимер — подложка. В этом отношении заслуживает внимание метод многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), позволяющий изучать явления, связанные с адгезией в поверхностных слоях полимера.

Физико-химические процессы, протекающие на границе раздела ПЭ — подложка и ответственные за природу адгезии, исследованы рядом авторов [1—3]. Несмотря на это, механизм адгезии ПЭ к металлам остается окончательно не выясненным, а выводы различных исследователей о природе адгезионных связей весьма противоречивы.

Настоящая работа посвящена исследованию методом МНПВО физико-химических процессов, протекающих на границе ПЭ — алюминий и их влияния на адгезию ПЭ покрытий.

Для исследования использовали порошки ПЭ и с различными показателями текучести расплава (ПТР) и размером частиц 50—150 мкм. Формирование покрытий осуществляли при 200, 220 и 240° на предварительно обезжиренной алюминиевой фольге. ИК-спектры ПЭ получали на спектрофотометре «Хильгер Н-800» с призмами NaCl и CaF<sub>2</sub>. Спектры внутреннего отражения получали с помощью приставки МНПВО к спектрофотометру «Хильгер Н-800» [4]. Элемент МНПВО однократного прохождения: пластина из KRS-5 длиной 50 м.м., толщиной 2,5 м.м. с углом 45°; число отражений 20. Методом МНПВО исследовали поверхность ПЭ, находившуюся в контакте с алюминием.