

Снижение параметра  $\alpha$  в ряду АМА, по-видимому, связано со спецификой строения соответствующих макромолекул, а именно с переходом от линейного к гребнеобразному полимеру, сопровождающему закономерным ростом неполярного алкильного радикала. Можно полагать, что такой переход сопровождается повышением плотности (компактизацией) полимерного клубка. В пределе для глобулярных структур эффективный радиус клубка  $R \rightarrow \bar{R}_n^{1/3}$ , а следовательно  $\alpha \rightarrow 0$ . Не исключено, что наблюдаемое снижение параметра  $\alpha$  для высших АМА по сравнению с ММА может быть связано также и с концентрационным эффектом. Для высших АМА характеристические конверсии начала автоускорения сдвигаются в области больших концентраций полимера (30–40%), где теряется индивидуальность каждой цепи и свойства раствора перестают зависеть от ММ отдельных цепей. Последнее предположение подтверждается снижением  $\alpha$  при переходе от  $q_m$  к  $q_{1g}$  для каждой мономерной системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Masaru Y., Junichi Y., Yoshiaki O. Makromolek. Chem.*, 1977, B. 178, № 2, S. 443.
2. *Kurata M., Tsunashima Y., Iwama M., Kamada K. Polymer Handbook*/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Intersci., 1975, v. IV, p. 11.
3. *Schulz G. V., Harborth G. Makromolek. Chem.*, 1947, B. 1, S. 106.
4. *Dionisio J., Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F., Abuin E., Lissi E. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, № 7, p. 1891.
5. *Turner D. T. Macromolecules*, 1977, v. 10, № 2, p. 221.
6. *Tulig T. I., Tirrell M. Macromolecules*, 1982, v. 15, № 2, p. 459.
7. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 304.
8. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2635.
9. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
10. Dreval V. E., Korolev B. A., Lachinov M. B., Zubov V. P., Vinogradov G. V., Kabanov V. A. In: Proc. of IX Internat. Rheol. Congress, Mexico, 1984, v. 4, p. 577.
11. Graessley W. W. *Advances Polymer Sci.*, 1974, v. 16, p. 164.
12. Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Касаикин В. А., Симонян Р. А., Шипулина Н. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 506.
13. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 613.
14. Zubov V. P., Boronina O. V., Kasaikin V. A., Lachinov M. B., Kabanov V. A. J. Macromolec. Sci. A, 1984, 21, № 6/7, p. 655.
15. Porter R. S., Johnson I. E. *Chem. Rev.*, 1966, v. 66, № 1, p. 1.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
7.III.1985

УДК 541.64:539.199:543.51

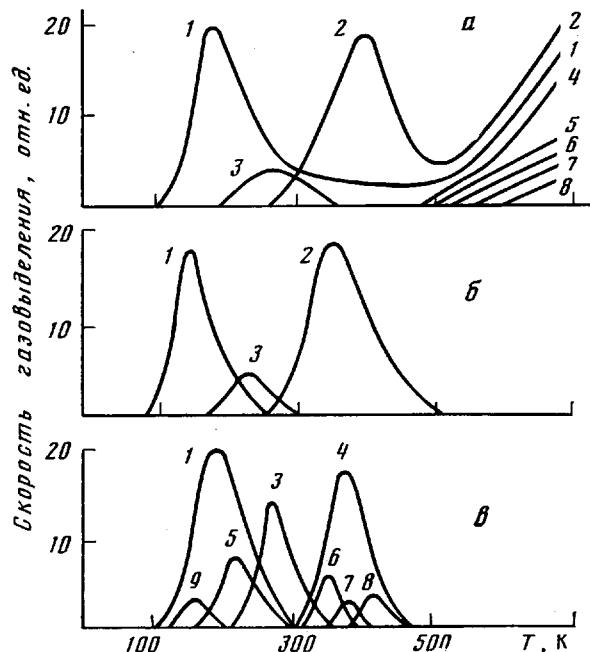
#### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ АКТОВ РАЗРУШЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф.,  
Юдин В. С.

Развитие новых областей техники предъявляет повышенные требования к стабильности таких характеристик полимерных соединений, как прочность, термостойкость, хемостойкость. Сегодня этим требованиям лучше всего удовлетворяют полимеры, изготовленные на основе ароматических полиамидов (АПА) [1]. Условия получения и эксплуатации таких полимерных материалов вызывают необходимость учета роли деструкционных процессов, приводящих обычно к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Процессы деструкции АПА изучены еще недостаточ-

но. Особенность этого касается разрушения жесткоцепных полиамидов под действием механических сил. Поэтому знание элементарных механизмов деструкции данного класса высокомолекулярных соединений имеет как научную, так и практическую ценность.

Исследование процесса механодеструкции полимеров в конечном счете сводится к выяснению характера молекулярного разрушения. При его изучении узловым является вопрос о том, какие химические связи под воздействием механических сил разрываются первыми, какие при этом образуются радикалы и какую роль они играют в дальнейшем развитии процесса разрушения. Для решения указанной задачи, а также для определения химических реакций, протекающих при механическом разрушении АПА, был применен метод масс-спектрометрии [2].



Зависимость скорости газоизделия от температуры при разогреве колбы с пленкой ПАБИ, подвергнутой предварительному вибропомолу при 77 К (а) и накопительной петли при температуре вибропомола пленки 330 (б) и 373 К (в). 1 – CO<sub>2</sub>; 2 – H<sub>2</sub>O; 3 – NH<sub>3</sub>; 4 – CO; 5 – HCN; 6 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 7 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>; 8 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN; 9 – H<sub>2</sub>NCOOH

Известно, что при механическом разрушении твердых тел регистрируются низкомолекулярные летучие соединения [2]. Их образование обусловлено десорбией низкомолекулярных примесей, содержащихся в исходных образцах, а также процессами распада образующихся макрорадикалов. В процессе механодеструкции полимера, в результате превращения запасенной упругой энергии, при разрыве макромолекул образуются электронно- и колебательно-возбужденные макрорадикалы. Из-за малого времени их жизни и особенностей протекания химических реакций в твердом теле мономолекулярные реакции распада возбужденных макрорадикалов более вероятны, чем бимолекулярные реакции их взаимодействия с окружающими макромолекулами [3].

Таким образом, механическое разрушение полимеров способно приводить к образованию низкомолекулярных летучих продуктов, на основании качественного и количественного анализа которых можно определять «место» разрыва макромолекулы и исследовать протекающие при этом первичные механохимические процессы.

Механодеструкцию АПА проводили путем вибропомола и разрыва полимерных образцов в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  Па, создаваемом безмасляными средствами откачки. Состав и кинетику выхода летучих продуктов определяли с помощью времязпринименного масс-спектрометра. Схема экспериментальной установки описана в работах [2, 4].

Разрыв полимеров производили в непосредственной близости от ионного источника масс-спектрометра аналогично методике [4]. Образцы в виде волокон и пленок закрепляли в зажимах и устанавливали в кассету разрывного устройства, расположенного в вакуумной камере. Специальный нагревательный элемент позволял производить предварительное нагревание образцов в вакууме до температуры 700 К с целью удаления из них низкомолекулярных примесей. Термопара, установленная внутри одного из образцов, служила для контроля температуры прогревания.

Вибропомол полимеров производили в шаровой вибромельнице, соединенной трубкой с камерой масс-спектрометра. Использовали колбу из нержавеющей стали со стальными шарами. Амплитуда механического вибратора составляла 11 мм при частоте 24 Гц. Образцы в виде пленки толщиной 0,6 мкм наносили на стенки колбы. После нанесения полимер подвергали предварительному вакуумированию при 550 К. Дробление полимеров осуществляли при различных температурах в диапазоне от 77 до 373 К. Продолжительность вибропомола составляла 100 с. Трубка, соединяющая колбу с камерой, имела охлаждаемую петлю для накопления продуктов на ее стенках. При последующем разогреве петли происходила поочередная термодесорбция продуктов, значительно упрощавшая их анализ. В ходе эксперимента измеряли температуру колбы и петли. Охлаждение колбы и петли до 77 К производили жидким азотом.

Объектом исследования служили волокна и пленки ароматических полиамидов [5] – полиамидбензимидазола (ПАБИ), поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА), поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и полибензамида (ПБА), полученных низкотемпературной поликонденсацией. Их средневязкостные молекулярные массы соответственно равны  $8 \cdot 10^4$ ;  $1 \cdot 10^4$ ;  $1,2 \cdot 10^4$ ;  $5 \cdot 10^4$ .

Непосредственно в процессе дробления ПАБИ при 77 К (температура петли комнатная) выделяется только CO, так как в отличие от остальных летучих продуктов окись углерода практически не вымораживается при 77 К. С прекращением дробления выход CO прекращается. При последующем разогреве колбы до комнатной температуры выделяются CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. При температуре  $> 530$  К начинают выделяться цианистый водород и бензолсодержащие летучие продукты (рисунок, *a*). Однако температура начала выделения этих продуктов для полимера, обработанного в вибромельнице, почти на 200° ниже, чем при термодеструкции исходного образца [6].

Вибропомол ПАБИ при температурах не выше 300 К приводит к образованию CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O (рисунок, *b*), а повышение температуры вибропомола ПАБИ до 373 К – к выделению более тяжелых бензолсодержащих молекул и цианистого водорода (рисунок, *c*).

Сопоставляя кинетику выхода бензолсодержащих продуктов и HCN при разогреве петли (рисунок, *c*) и колбы (рисунок, *a*), можно заметить, что выделение летучих продуктов из колбы определяется не десорбией со стенок, а протеканием деструкционных процессов в полимерном образце, подвергнутом предварительной механической обработке. Учитывая, что температура начала этих процессов соответствует температуре стеклования ПАБИ [7], а состав выделяющихся летучих продуктов аналогичен составу продуктов термодеструкции, естественно предположить, что наблюдаемые эффекты обусловлены распадом макрорадикалов, образованных при дроблении и остающихся стабильными в жесткоцепной матрице до температуры размягчения (520–550 К). Подтверждением этого предположения может служить факт сохранения вплоть до высоких температур сигнала ЭПР в близком по условиям эксперименте [8, 9]. Таким образом, опыты по вибропомолу ПАБИ позволили установить значительное снижение (по сравнению с исходным) термостабильности механически модифицированного полимера.

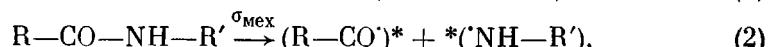
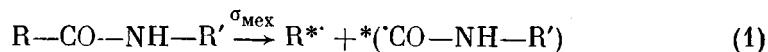
Учитывая большую степень вероятности протекания вторичных химических реакций в вибромельнице и возможности каталитического влияния стенок колбы и шаров на деструкционные процессы в полимере, интерпретация первичных актов разрушения макромолекул в этом случае затруднительна. Поэтому в настоящей работе использован еще один вид механического разрушения полимеров – разрыв образцов при одноосном растяжении. В этом варианте опыта условия для протекания вторичных реакций сведены к минимуму.

Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся в момент разрыва (300 К)  
предварительно прогретых ароматических полиамидных волокон

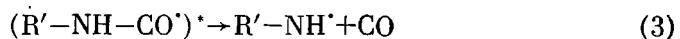
m/e	Предполагаемая формула иона	Относительная интенсивность пиков, %					
		ПФТА	ПБА	ПМФИА	ПАБИ		
					прогревание до 500 К	прогревание до 650 К	без прогревания
12	C	2	1	2	3	4	-
16	O, NH <sub>2</sub>	18	6	8	15	18	5
17	OH, NH <sub>3</sub>	10	25	12	27	16	20
18	H <sub>2</sub> O	38	100	25	100	30	100
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CN	4	-	3	3	15	-
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , HCN	20	5	12	14	22	1
28	CO	100	30	100	40	100	18
29	HCO	15	10	25	8	17	2
30	H <sub>2</sub> CO	1	-	18	7	2	-
36	HCl	-	-	-	10	-	10
39	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	5	-	4	12	3	-
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	10	-	6	17	12	-
43	NHCO	20	10	9	20	18	8
44	CO <sub>2</sub>	50	23	26	70	45	20
48	SO	3	-	-	-	-	-
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> CHCO	4	-	3	4	-	-
60	HNCOOH	3	-	3	3	-	3
61	H <sub>2</sub> NCOOH	Следы	-	Следы	Следы	-	Следы
64	SO <sub>2</sub>	3	-	-	-	-	-
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4	-	-	3	-	-

В таблице приведены масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся в момент разрыва волокон ПФТА, ПБА, ПАБИ и ПМФИА при комнатной температуре. Предварительно волокна вакуумировали при 500 К в течение 3 ч. Анализ масс-спектров позволил сделать вывод о том, что основными летучими продуктами являются вода (H<sub>2</sub>O, m/e=17, 18), окись углерода (CO, m/e=28, 16, 12), двуокись углерода (CO<sub>2</sub>, m/e=44, 28, 16) и аммиак (NH<sub>3</sub>, m/e=17, 16, 15). Кроме того, в значительно меньшей степени выделяются цианистый водород (HCN, m/e=27), формальдегид (H<sub>2</sub>CO, m/e=29, 30), а также предположительно изоциановая (HNCO, m/e=43) и карбоаминовая (H<sub>3</sub>NCO<sub>2</sub>, m/e=60, 61) кислоты.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что для всех исследованных полимеров имеет место сходство масс-спектров по наиболее интенсивным пикам. В свою очередь это дает возможность заключить, что процесс разрушения макромолекул полiamидов идет по одним и тем же химическим связям в цепи. Как следует из опытов по разрыву и вибропомолу АПА, одним из главных летучих продуктов механодеструкции этих полимеров является окись углерода. В качестве вероятных путей образования CO могут рассматриваться следующие реакции, в которых начальным актом является разрыв химических связей амидной группы CO-Ph или HN-CO



где σ<sub>мех</sub> — механическое напряжение, индекс \* означает возбужденное состояние образованных радикалов, а R и R' — части макромолекул АПА. Возбужденный макрорадикал, содержащий концевую CO-группу, претерпевает дальнейший распад с ее отщеплением



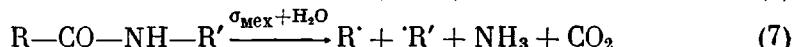
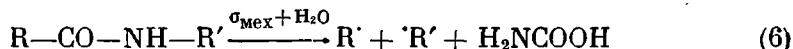
Макрорадикалы, образующиеся в реакциях (3) и (4), оказываются слабовоизбужденными, поскольку значительная часть энергии колебательного возбуждения первичных радикалов (реакции (1) и (2)) расходуется на отрыв CO-группы.

Наличие в летучих продуктах следов весьма неустойчивой в обычных условиях изоциановой кислоты указывает на возможность протекания реакции распада возбужденного макрорадикала



Из реакций (1)–(5) следует, что разрушение макромолекулы АПА, приводящее к выбросу CO и CONH, происходит по гомолитическому механизму. Наличие в масс-спектрах летучих продуктов пика  $m/e=43$ , соответствующего изоциановой кислоте, указывает на большую вероятность протекания реакций (1), (3) и (5) с первичным разрывом связи Ph-CO, чем реакций (2) и (4) с первичным разрывом связи CO-NH.

Как видно из масс-спектров (таблица), при механодеструкции АПА наблюдается выделение помимо CO сравнительно больших количеств  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $NH_3$ . С учетом коэффициентов эффективности ионизации [10] можно считать, что содержание молекул  $CO_2$  и  $NH_3$  в составе летучих продуктов практически одинаково. Для объяснения причин образования  $CO_2$  и  $NH_3$  следует допустить возможность механического разрушения макромолекул АПА по гидролитическому механизму. Так как адсорбированные полимером молекулы воды связаны прочными водородными связями с амидной группировкой [11], то наличие  $H_2O$  может оказывать сильное влияние на характер разрушения исходной макромолекулы и распад возбужденных макрорадикалов. Таким образом, образование двуокиси углерода, амиака и карбоаминовой кислоты можно объяснить протеканием следующих реакций:



Учитывая, что карбоаминовая кислота является весьма неустойчивым соединением, образование  $CO_2$  и  $NH_3$  возможно в результате ее разложения, т. е. реакция (7) по существу является продолжением реакции (6).

Эффекты преимущественного протекания реакций гидролитического разрушения макромолекул (6) в образцах, содержащих адсорбированную воду и реакций гомолитического разрушения (1)–(4) в обезвоженных образцах подтверждают результаты экспериментов по изучению относительных количеств  $CO_2$ ,  $NH_3$  и CO, образующихся при разрыве волокон. Разрыв непрогретого волокна приводит в основном к выделению больших количеств воды и относительно незначительных количеств продуктов деструкции макромолекул (таблица).

При разрыве этого же волокна, но прогретого в течение нескольких часов в вакуумной камере масс-спектрометра при 500 K, количество выделяющейся воды значительно уменьшается и основной вклад в состав образующихся летучих веществ вносят продукты деструкции макроцепей. Однако, несмотря на столь высокую температуру прогревания, сорбированная вода удаляется из полимера не полностью, и при разрыве образцов все еще выделяются значительные ее количества. Этот факт указывает на возможность протекания реакций гидролитического разрушения, о чем свидетельствует образование  $CO_2$  и  $NH_3$ .

При разрыве волокна ПАБИ, предварительно прогретого до 650 K (ближкой к температуре начала термодеструкции этого полимера [6]), соотношение выделяющихся летучих продуктов свидетельствует о том, что по мере обезвоживания полимера уменьшается механодеструкционный выход CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> и возрастает выход CO. Другими словами, протекание

механохимических реакций по гидролитическому механизму сменяется на гомолитический. Хорошее обезвоживание волокон исследованных полимеров возможно только при весьма высоких температурах порядка 650 К.

Таким образом, в настоящей работе методом масс-спектрометрии изучены начальные акты механодеструкции макромолекул АПА. Обнаружено образование в результате этих процессов летучих продуктов, на основе анализа которых предложены схемы механохимических реакций по гомолитическому и гидролитическому механизмам. Определено, что при гомолитическом характере разрушения наиболее вероятен первичный разрыв связи Ph—CO. Установлен факт значительного снижения термостабильности полимеров в результате их предварительной механической обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. В., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 253 с.
2. Поздняков О. Ф., Регель В. Р. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 165.
3. Бутягин П. Ю. Успехи химии, 1984, т. 53, № 11, с. 1769.
4. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В. Механика полимеров, 1975. № 1, с. 16.
5. Романова Т. А., Левитес Л. М., Шаблыкин М. В., Богданов М. И., Кудрявцев Г. П. Хим. волокна, 1980, № 2, с. 27.
6. Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф., Юдин В. С. Хим. волокна, 1985, № 4, с. 14.
7. Калашник А. Т. Препринты III Междунар. симпос. по хим. волокнам, Калинин, 1981, т. 5, с. 61.
8. Галь А. Э., Закревский В. А., Перепелкин К. Е. Высокомолек. соед. А. 1984, т. 26, № 11, с. 2326.
9. Беляков В. К., Кособуцкий В. А., Коган Г. И., Кузнецов Г. А., Соколов Л. В. Высокомолек. соед. А. 1972, т. 14, № 9, с. 657.
10. Cornu A., Massot R. Compilation of Mass-Spectral Data. L: Heydenand Son, 1966, 420 р.
11. Роуленд С. Вода в полимерах. М.: Мир, 1984, с. 412.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР,  
Ленинградский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
13.III.1985

УДК 541.(127+64):547.313

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННОГО ТИТАНМАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Становая С. С., Крейцер Т. В., Сигалова Г. С.,  
Иванчев С. С.

Одним из наиболее перспективных и экономически выгодных направлений получения линейного полиэтилена низкой плотности является сополимеризация этилена с  $\alpha$ -олефинами в режиме раствора [1–3].

Ранее при изучении кинетики сополимеризации этилена с гексеном-1 на хромокислом катализаторе в режиме раствора было показано, что введение гексена-1 в полимерную цепь по сравнению с пропиленом и  $\alpha$ -бутиленом улучшает стойкость к растрескиванию полученных полимеров [3]. Однако активность и термостабильность хромокислых катализаторов значительно ниже, чем нанесенных титанмагниевых катализаторов (ТМК).