

бактериальными для кристаллов CH_3COOH ($2\theta \approx 13,4^\circ$; $20,7^\circ$; $26,4^\circ$), что тоже свидетельствует о взаимодействии CH_3COOH с оксидом азота (IV) в жидком состоянии, проявляющемся при кристаллизации раствора.

Таким образом, с помощью рентгенофазового анализа впервые получены убедительные доказательства образования ассоциатов оксида азота (IV) с «донорными» растворителями и отсутствие таковых при использовании «инертных» растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы неорганических соединений / Под ред. Джолли У.— М., 1966, т. I, с. 156.
2. Ермоленко И. Н., Буглов Е. Д., Люблингер И. П., Довгалев С. И. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения.— Минск, 1978.
3. Turbak A. F., Hammer R. B., Davis R. E., Hergert H. L.— Chem. Technol., 1980, v. 10, N 1, p. 51.
4. Соколас А., Бобровский А. П., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.— ЖПХ, 1982, т. 55, № 10, с. 2364.
5. Addison C. C.— Angew. Chem., 1960, Bd. 72, N 6, s. 193.
6. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза.— М., 1970, т. I, с. 16.

Поступила в редакцию
21.12.83.

НИИ ФХП

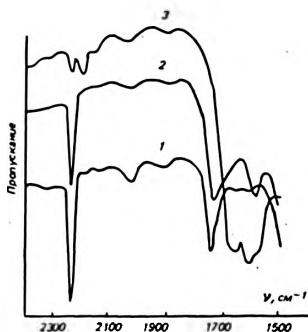
УДК 678.742.2.01:541.64

Л. П. КРУТЬ, Л. Ю. БРАЖНИКОВА,
Ю. И. МАТУСЕВИЧ, А. М. НИКИФОРОВ

МЕЖКОМПОНЕНТНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Возможность практического использования терлостойких полимерных материалов на основе привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с акрилонитрилом (АН) [1—3] при температурах, превышающих температуру плавления исходного немодифицированного ПЭ, определяется глубиной протекания процессов термической и термоокислительной деградации в макромолекулах ПЭ и полиакрилонитрила (ПАН), входящих в их состав. Исследованию этих процессов посвящены работы [4—9]. Недавно для привитых сополимеров синтетического этилен-пропиленового каучука (СКЭП) с АН обнаружен специфический вид деградации, протекающей при термообработке их в диметилформамиде (ДМФ) и заключающейся в отрыве цепей привитого полимера от цепей полимера матрицы без уменьшения их степени полимеризации [10]. Этот вид деградации в противоположность обычному, протекающему в макромолекулах основного или привитого полимеров и приводящему к уменьшению их степени полимеризации при сохранении химической связи между компонентами сополимера, мы называем межкомпонентной деградацией. Представлялось интересным выяснить, реализуется ли межкомпонентная деградация в такой подробно изученной и имеющей большое практическое значение системе, какой являются привитые сополимеры ПЭ с АН, и не протекает ли она в условиях их предполагаемой эксплуатации, т. е. в воздушной среде при $\sim 150^\circ\text{C}$, когда деструктивные процессы, сопровождающиеся газовой выделением, еще не развиваются [9].

Объектом исследования были радиационно-привитые пленки ПЭ с АН, синтез которых описан ранее [5]. С целью удаления непривитых ПАН и ПЭ образцы отмывали в аппарате Сокслета ДМФ, а затем толуолом. Продолжительность отмывки каждым растворителем 10 час. Содержание привитого ПАН в исследуемых образцах (ΔP) составляло 9,3; 88,2 и 208,4 % от массы ПЭ. Термообработку пленок проводили в течение 3 суток при 150°C как в воздушной среде, так и в среде ДМФ (в последнем случае образцы помещали в запаиваемые ампулы, заполненные ДМФ и продукты аргоном). Продукты термических превращений анализировали методом ИК спектроскопии. ИК спектры записывали на спектрофотометре UR-20.



ИК спектры пленок ПЭ с привитым ПАН ($\Delta P = 9,3\%$):

1 — до термообработки, 2, 3 — после термообработки в течение 3 суток при 150°C на воздухе (2) и в ДМФ (3)

шишение ДМФ в красно-коричневый цвет, а затем образование частиц такого же цвета, набухших в ДМФ. Анализ, проведенный методом ИК спектроскопии, показал, что эти частицы представляют собой продукты термической обработки ПАН. Масса привитых пленок при прогреве в ДМФ уменьшается тем в большей степени, чем выше ΔP (см. таблицу). Пленки после термообработки также имеют красно-коричневый цвет, однако он менее интенсивен, чем у пленок с тем же ΔP после термообработки на воздухе. В ИК спектрах привитых пленок после термообработки в ДМФ (см. рисунок, таблицу) полоса 2245 см^{-1} почти исчезает, и наряду с полосой 1610 см^{-1} появляется полоса 2190 см^{-1} , которую можно отнести к двойной азот-углеродной связи [11]. Совокупность полученных результатов означает, что при термообработке привитых пленок в ДМФ протекает межкомпонентная деструкция, и цепи ПАН, оторванные от цепей ПЭ, переходят в ДМФ, где в дальнейшем претерпевают термические превращения. Однако в раствор переходит не весь ПАН, что следует из сохранения полосы 2245 см^{-1} в ИК спектрах пленок после термообработки. Частично ПАН остается в пленках и в виде продуктов термических превращений. Остатки ПАН и продуктов его термических превращений обеспечивают нерастворимость материала в толуоле.

Изменения массы образцов и относительной оптической плотности полосы 2245 см^{-1} при термообработке привитых пленок

Δ, P %	До термообработки		После термообработки в течение 3 суток при 150°C			
			на воздухе		в ДМФ	
	масса, %	D_{2245}/D_{1610}	масса, %	D_{2245}/D_{1610}	масса, %	D_{2245}/D_{1610}
9,3	100	1,5	100	1,3	100	0,02
88,2	100	9,0	100	8,9	80,1	0,13
208,4	100	19,4	100	16,7	73,1	0,73

Таким образом, явление межкомпонентной деструкции, обнаруженное впервые в работе [10], имеет достаточно общий характер. В частности, оно реализуется и в системе ПЭ — привитый ПАН, несмотря на то, что в данном случае основная и привитая цепи связаны более прочной

углерод-углеродной связью. В отсутствие ДМФ межкомпонентная термодеструкция в системе ПЭ — привитый ПАН не реализуется. При термоокислительном старении на воздухе материал сохраняет структуру привитого сополимера. Возможность протекания межкомпонентной деструкции следует иметь в виду при экстракции гомополимера АН из привитых пленок ПЭ с АН, которая обычно проводится диметилформамидом. Температуру при экстракции следует подбирать такой, чтобы не происходило образование цепей сопряжения в привитых макромолекулах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jendrychowska — Bonamour A. M. — J. Chim. Phys., 1963, v. 60, N 9, p. 1038.
2. Власов А. В., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. — В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых структур и материалов. Рига, 1967, с. 545.
3. Курilenko А. И., Круль Л. П. — Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 2, с. 401.
4. Круль Л. П. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1981, № 1, с. 23.
5. Круль Л. П., Герт Е. В. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 11, с. 2514.
6. Поликарпов А. П., Круль Л. П., Осипенко И. Ф., Комаров В. С. — Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 2, с. 380.
7. Круль Л. П., Матусевич П. А. — Высокомолек. соед., Б, 1981, т. 23, № 9, с. 704.
8. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Прокопчук Н. Р., Шункевич Л. И. — В кн.: Термический анализ. (Тез. VIII Всесоюзной конференции). М. — Куйбышев, 1982, с. 142.
9. Круль Л. П., Матусевич Ю. И. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1983, № 2, с. 75.
10. Алиев А. Д., Гейдериш М. А., Давыдов Б. Э., Хорошилова В. В., Мавренкова Г. В. — Высокомолек. соед., А, 1981, т. 23, № 4, с. 730.
11. Дехант И., Дани Р., Киммер В., Штольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — М., 1976.