

ния антрацена определяли по изменению интенсивности флуоресценции, регистрируемой на спектрофлуориметре «Fica-56». Фотоокисление антрацена проводили при облучении исследуемого образца непосредственно в кюветном отделении прибора на воздухе осветителем ОИ-18А с использованием фильтра УФС-6. Предварительно регистрировали изменение концентрации антрацена после световой обработки деаэрированных образцов. Расход антрацена в этом случае не превышал 5% от исходной концентрации. Были проведены контрольные эксперименты, в которых исследовалось влияние деаэрирования образцов на реакционную способность антрацена. Замедления фотоокисления не обнаружено.

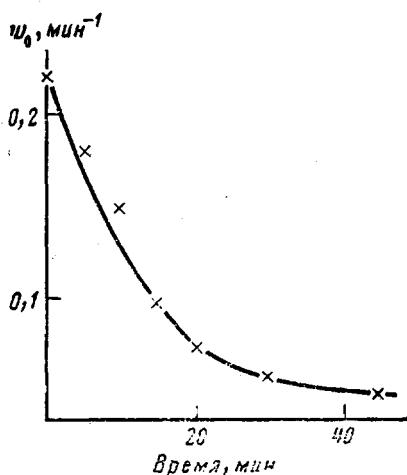


Рис. 2. Зависимость начальной скорости фотоокисления антрацена от времени светового воздействия на деаэрированные образцы при 70°

Таким образом, устранив один из компонентов бимолекулярной фотокимической реакции, мы выделили чистое воздействие света на реакционную способность примесного антрацена в сетчатой полимерной матрице. Полученное уменьшение реакционной способности позволяет говорить о возможности световой стабилизации примесных молекул в твердых полимерных матрицах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. Х., Гурман В. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 138.
2. Tadamasu Shida. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 991.
3. Eisenbach C. D. Makromolek. Chem., 1979, v. 180, № 2, p. 565.
4. Савинов Е. Н., Анисимов В. М., Карпухин С. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 164.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1982

УДК 541.64:66.092

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ *трет*-БУТИЛАКРИЛАТА В КОМПОЗИЦИИ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К.,
Литманович А. А., Хромова Т. Н.

Деструкция поли-*трет*-бутилакрилата (ПБА) с отщеплением изобутилена и образованием в цепи звеньев акриловой кислоты в интервале 434–495 К протекает с сильным ускорением [1]. Как показано в работе [2], основной вклад в ускорение вносит межмолекулярное взаимодействие

эфирных групп с образующимися в ходе реакции карбоксильными группами. Недавно [3] было обнаружено значительное замедление деструкции ПБА при ее осуществлении в композиции ПБА – полиэтиленимин (ПЭИ). Такой эффект предполагает интенсивное взаимодействие между компонентами композиции. В настоящей работе феноменологию процесса исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопии.

ПБА ($\bar{M}_n=3,8 \cdot 10^5$, данные ГПХ) получали, как описано ранее [1, 4]. Композиции ПБА с ПЭИ ($\bar{M}_n=10,7 \cdot 10^3$) состава 1:1 (в осново-молях) готовили отгонкой растворителя (трет-бутилола или бензола) в вакууме из замороженного состояния, общая концентрация полимеров в исходном растворе 2%. Деструкцию проводили при 453 К в стеклянной установке в атмосфере аргона, степень конверсии контролировали по давлению выделившегося изобутилена.

Температуры стеклования T_c определяли методом ДСК на приборе DSC-2 «Perkin – Elmer» по общепринятой методике. Навески образцов 8–12 мг, скорости сканирования 20 и 40° мин.

Образцы композиции с разной степенью конверсии по ПБА готовили для ИК-спектроскопии в виде таблеток с КBr (композиции измельчали при 195 К в атмосфере азота), а образцы ПБА и ПЭИ – в виде пленок на пластине KRS-5 путем испарения растворителя при комнатной температуре. Спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре «Specord 75-IR» в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹.

По данным ДСК, оба полимера аморфны и характеризуются лишь одним переходом – стеклованием; T_c – равны 325 (ПБА) и 235 К (ПЭИ). Исходная композиция имеет две T_c , соответствующие T_c компонентов, что свидетельствует о ее двухфазности.

При деструкции чистого ПБА T_c практически линейно растет с увеличением конверсии: T_c полимера равны 355 и 409 К при конверсиях 31 и 100% соответственно. При деструкции ПБА в композиции две T_c наблюдались лишь до конверсии 28%, при этом T_c фазы ПЭИ повышается незначительно (245 и 250 К при конверсиях 20 и 28%), а T_c фазы ПБА увеличивается в соответствии с его химическим превращением (345 и 353 К при конверсиях 20 и 28%). При конверсиях 48% и выше полимер имеет одну T_c , заметно более высокую, чем чистый ПБА при тех же конверсиях (408 и 420 К при конверсиях 48 и 67%). При конверсии 100% стеклование не обнаруживается. Такое поведение характерно для сильно сшитых систем (при глубоких конверсиях ПБА композиции становятся нерастворимыми).

На рис. 1 приведены ИК-спектры в области 1500–1900 см⁻¹. В спектре исходной композиции имеются полосы при 1730 см⁻¹ (валентные колебания C=O в сложноэфирной группе ПБА), при 1640 и 1560 см⁻¹ (деформационные колебания N–H в ПЭИ) [5]. В ходе деструкции уменьшается оптическая плотность полос при 1730 и 1560 см⁻¹ и растет поглощение в области 1630–1670 см⁻¹. Такие изменения соответствуют образованию амидных связей между деструктирующим ПБА и ПЭИ. Действительно, область 1630–1670 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям C=O в третичных и вторичных амидах (полоса Амид-I) [5]; увеличение оптической плотности этой полосы, естественно, должно сопровождаться уменьшением поглощения при 1730 и 1560 см⁻¹, обусловленным превращением сложноэфирных групп в карбоксильные и расходованием карбоксильных (валентные колебания C=O около 1715 см⁻¹) и аминогрупп на образование амидов. Заметим, что в спектрах отсутствуют полосы при 1580 и 1410 см⁻¹, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям групп COO⁻. Между тем в предварительно сформированных поликомплексах ПЭИ с полиакриловой кислотой амидные связи при 447–518 К образуются только в результате превращения групп, уже соединенных солевой связью –COO⁻ +HN⁺ [6, 7], и при близкой к нашим условиям температуре 456 К лишь 24% солевых связей способны превращаться в амидные. Очевидно, в композиции недиссоциированные COOH-группы непосредственно участвуют в формировании амидных связей, либо солевые

связи быстро и количественно превращаются в амидные. Эта особенность может быть обусловлена менее упорядоченной и менее жесткой структурой композиции по сравнению с поликомплексом.

При отгонке растворителя из замороженного раствора подходящей концентрации можно добиться хорошего смешения полимерных компонентов [8, 9]. В нашем случае несовместимые ПБА и ПЭИ образуют, очевидно, высокодисперсионную систему с достаточно развитой межфазной по-

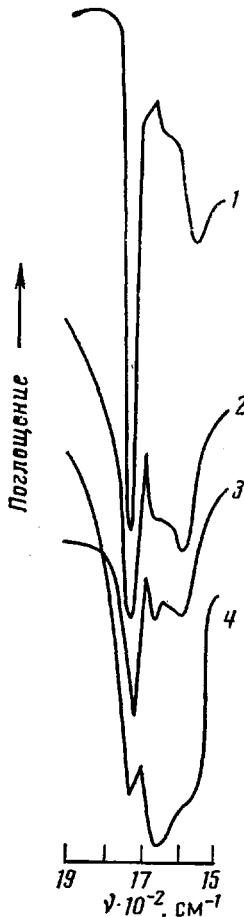


Рис. 1

Рис. 1. ИК спектры композиции ПБА – ПЭИ. Степени конверсии ПБА: 0 (1), 28 (2), 48 (3) и 100% (4)

Рис. 2. Кинетика деструкции ПБА при 453 К: 1 – ПБА, 3 – ПБА – ПЭИ; 2 – расчет с учетом эффекта разбавления. A_0 и A – исходная и текущая концентрация эфирных групп, мол. доли

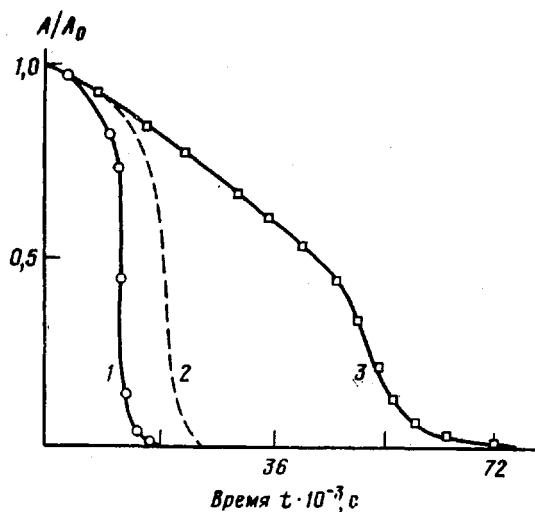


Рис. 2

верхностью, обеспечивающей взаимодействие между компонентами. С возникновением в ходе деструкции карбоксильных групп взаимодействие усиливается и приводит к гомогенизации системы: исходная микрогетерофазная композиция, как следует из данных ДСК, приобретает относительно однородную сплошную структуру (аналогично взаимодействие введенных в несовместимые полимеры малых количеств химически комплементарных звеньев способствует совмещению полимерных компонентов в растворе [10]). Гомогенизация системы понижает вероятность межмолекулярного взаимодействия эфирных и карбоксильных групп (эффект разбавления), а образование межцепенных амидных связей увеличивает жесткость системы и необратимо «выводит из игры» прореагировавшие карбоксильные группы. Оба фактора подавляют ускорение деструкции.

На рис. 2 приведены кинетические кривые деструкции ПБА в чистом виде и в композиции [3]. Рассчитанная предложенным в работе [11] ме-

тодом, по данным работы [2], штриховая кривая на этом рисунке характеризует максимально возможную величину эффекта разбавления (оценка заведомо завышена, так как при расчете пренебрегали гетерофазностью исходной композиции). Как видно, основной вклад в уменьшение ускорения деструкции вносит образование межцепных амидных связей.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного влияния межцепных взаимодействий на химическое поведение полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaeffgen J. R., Sarason I. M. J. Polymer Sci, 1962, v. 58, № 166, p. 1049.
2. Черкезян В. О., Литманович А. Д. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 5363-81.— Опубл. в Библиографическом указателе деп. рук. ВИНИТИ, 1982, № 3 (125), с. 48.
3. Литманович А. Д., Черкезян В. О., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 645.
4. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Хромова Т. Н., Кошевник А. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 237.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 45.
6. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 2637.
7. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Беззубов А. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 784.
8. Jachowicz J., Morawetz H. Macromolecules, 1982, v. 15, № 3, p. 828.
9. Schultz A. R., Young A. L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 663.
10. Lecourtier J., Lafuma F., Quivoron C. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 3, p. 241.
11. Litmanovich A. D. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 3, p. 269.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
25.XI.1982

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Кашаев Р. С., Прокопьев В. Н., Дебердеев Р. Я.,
Валеев И. И., Стоянов О. В., Шмакова О. П.**

Одним из важных направлений модификации полиолефинов является их структурирование путем введения перекисей. Этим достигается существенное улучшение таких характеристик материала, как адгезионная прочность, тепло- и светостойкость, сопротивление к растрескиванию. Эффективным методом изучения кинетики структурирования полимеров является импульсный метод ЯМР. Имеется ограниченное число работ, посвященных изучению спшивания полиолефинов данным методом [1, 2]. В то же время импульсный метод ЯМР позволяет получить сведения о молекулярной подвижности отдельных фрагментов макромолекул и о степени упорядоченности фаз.

Объектами исследования служили образцы, сформированные при 180° из порошкового ПЭ высокого давления марки П16803-070 (ТУ 605-1866-78) с диффузионно введенной в порошок перекисью дикумила (ПДК). Использовали перекристаллизованную ПДК с т. пл. 32,2 и т. разл. 110–120°. Содержание гель-фракции определяли экстракцией образцов кипящим ксилом в аппарате Сокслета в течение 72 ч.

Измерения времен спин-спиновой релаксации T_2 производили на импульсном когерентном релаксометре ЯМР. Короткие времена T_2 определяли по спаду сигнала