

онной смеси. Рабочая концентрация ВТ составляла 4 моль/л, BuNO – 10^{-3} – 10^{-4} моль/л, инициатора – 10^{-2} – 10^{-3} моль/л.

Образцы натриевой соли 1,2,4-триазола с BuNO готовили в боксе в атмосфере сухого аргона.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1307. Расчет спектров проводили по модифицированной программе ЭПР-3 [5] на ЭВМ с выходом на графопостроитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Берлин Ал. Ал., Разводовский Е. Ф., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2205.
2. Forschult S., Lagercrantz C., Torsell K. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, № 2, p. 522.
3. Riesz P., Rosenthal I. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, № 12, p. 1474.
4. Babin V. N., Gumennyuk V. V., Solodovnikov S. P., Belousov Yu. A. Z. Naturforsch. b, 1981, B, 36, S. 400.
5. Кругляк Ю. А., Дядюша Г. Г., Куприевич В. А., Подольская Л. М., Каган Г. И. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Киев: Наук. думка, 1969, с. 276.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1983

УДК 541.64:547(29+58)

КИНЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*трет*-БУТИЛАКРИЛАТА В КОМПОЗИЦИЯХ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Черкезян В. О., Артамонова С. Д., Хромова Т. Н.,
Литвинов И. А., Литманович А. Д.

Ранее авторы [1] изучали термическую деструкцию поли-*трет*-бутилакрилата (ПБА), в ходе которой в боковых группах отщепляется изобутилен, а основная цепь не затрагивается. Было обнаружено, что реакция протекает с ускорением, которое авторы [1] связывали с влиянием образовавшихся соседних по макромолекулярной цепи карбоксильных групп. Однако исходя из представлений о внутримолекулярном характере ускорения им не удалось описать кинетику деструкции ПБА.

Мы предположили, что существенный вклад в ускорение реакции вносит межмолекулярное взаимодействие. Для доказательства этого предположения изучали кинетику деструкции ПБА в композиции с полиакриловой кислотой (ПАК) при 453 К, т. е. с той кислотой, звенья которой образуются в ходе деструкции. Оказалось, что с увеличением содержания ПАК в композиции начальная скорость деструкции ПБА значительно возрастает [2].

Это однозначно доказывает возможность ускорения деструкции ПБА в результате межмолекулярного взаимодействия *трет*-бутилакрилатных групп с карбоксильными группами образующихся в ходе реакции звеньев акриловой кислоты. С другой стороны, такой результат позволяет предположить, что на кинетику реакции можно воздействовать подходящими добавками при осуществлении деструкции ПБА в композициях.

Эти добавки могут как замедлять деструкцию [3], так и ускорять ее.

Исходный ПБА получали радикальной полимеризацией мономера [1]; $M_n = 380\ 000$. Композиции ПБА с добавками кислот готовили из 2%-ного раствора компонентов в общем растворителе – *трет*-бутиловом спирте (или смеси его с водой в соотношении 10 : 1,4) с последующим быстрым замораживанием раствора и отгонкой растворителя в вакууме из замороженного состояния. За кинетикой реакции следили по выделению

продуктов реакции — изобутилена и воды. Исследование кинетики проводили в изотермическом режиме при 453 К методом газовой хроматографии.

В качестве добавок использовали ПАК ($M_w=10^6$) и бицикло-(4,2,0)-1(6)-октен-3,4-дикарбоновую кислоту (БЦК); т. пл. = 480 К.

Для композиций ПБА — БЦК размеры кристаллических областей определяли методом рассеяния рентгеновых лучей на дифрактометре ДРОН-2,0 на фильтрованном никелем излучении меди $Cu K\alpha$, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$.

В работе [4] Грант и Грасси изучали влияние низкомолекулярных карбоновых кислот на термическую деструкцию поли-*трет*-бутилметакрилата. Для бензойной и нафтоной кислот ощущимых эффектов не наблюдали, однако 3,5-динитробензойная кислота заметно повышала скорость отщепления изобутилена. Отметим, что в работе [4] авторы не исследовали это ускоряющее влияние в зависимости от концентрации кислоты. При этом на наблюдаемый кинетический эффект оказывало влияние то, что при температурах реакции 454—473 К эта кислота возгоняется.

Рис. 1. Зависимость начальной скорости деструкции ПБА в композициях с БЦК от их состава при 453 К

Рис. 2. Зависимость начальной скорости деструкции ПБА в композициях с ПАК от их состава при 453 К

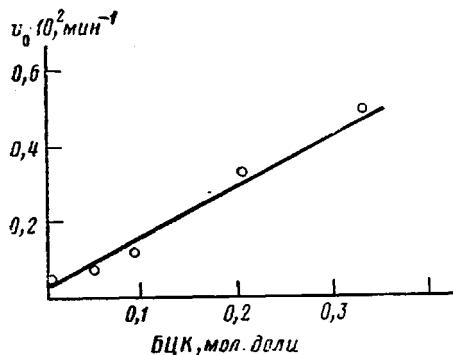


Рис. 1

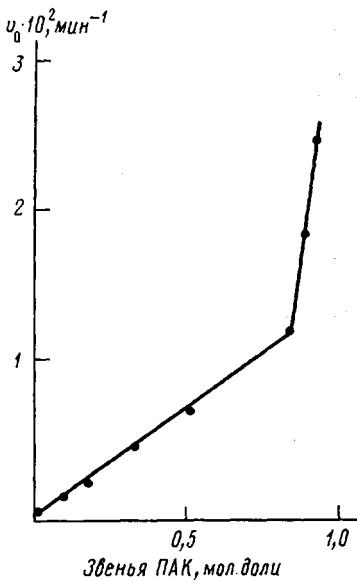


Рис. 2

Мы прежде всего изучали влияние нелетучих в условиях опытов (453 К) карбоновых кислот — низкомолекулярной БЦК и высокомолекулярной ПАК. Поскольку обе кислоты в ходе опыта подвергаются декарбоксилированию, интерпретируется только зависимость начальной скорости деструкции ПБА от состава композиций. Оказалось, что добавки этих кислот значительно увеличивают начальную скорость деструкции ПБА. Для композиций ПБА — БЦК с различным соотношением эфирных и карбоксильных групп оказалось возможным рентгенографически определить размеры микрообластей кристаллической БЦК в исходных (до деструкции) композициях. Было обнаружено, что величина этих областей составляет примерно 200 \AA ; она примерно одинакова для композиций ПБА — БЦК с различным соотношением компонентов от 10 : 1 до 1 : 1. Отсюда следует, что величина межфазной поверхности в композициях ПБА — БЦК прямо пропорциональна содержанию БЦК. Поскольку ускорение деструкции ПБА в начале опыта обусловлено взаимодействием эфирных и карбоксильных групп именно на поверхности раздела фаз, следует ожидать линейной зависимости начальной скорости реакции от доли БЦК в композиции.

Действительно, как видно из рис. 1, начальная скорость деструкции ПБА в композициях с БЦК практически линейно зависит от содержания БЦК.

На рис. 2 представлена зависимость начальной скорости деструкции ПБА в композиции с ПАК. Видно, что начальная скорость линейно растет с увеличением содержания ПАК вплоть до 0,83 мол. доли звеньев акриловой кислоты в композиции, а при дальнейшем обогащении композиции ПАК прирост скорости деструкции резко увеличивается, так что зависимость начальной скорости реакции от состава композиции описывается двумя прямыми, имеющими разный наклон.

Принимая во внимание результаты по деструкции ПБА в композиции с БЦК, можно предположить, что в системе ПБА – ПАК на линейных участках размеры частиц дисперсной фазы (гетерофазность композиции ПБА – ПАК следует из данных дифференциальной сканирующей калориметрии: обнаружены две температуры стеклования, соответствующие отдельным компонентам) не изменяются, а точка пересечения линейных участков, вероятно, отвечает обращению фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaeffgen J., Sarasohn I. 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 Библ. указателе ВИНИТИ «Деп. рукописи», 1982, № 3, с. 48.
3. Литманович А. Д., Черкезян В. О., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23,
№ 9, с. 645.
4. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 4, p. 445.

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

Поступила в редакцию
5.I.1984

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ И АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

*Кахраманов Н. Т., Аббасов А. М., Буният-заде А. А.,
Аббасов К. А.*

В данной работе, являющейся продолжением наших исследований по синтезу и взаимосвязи структуры и свойств привитых сополимеров [1–4], приведены результаты селективного влияния длины привитых цепей M_n^n и среднестатистической частоты их распределения на адгезионные характеристики бикомпонентных систем на основе полиолефинов и акрилонитрила (АН).

Исследовали ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ПЭ высокой плотности (ПЭВП) и сополимеры этилена с α -олефинами: сополимер этилена с α -бутиленом (СЭБ), сополимер этилена с гексеном-1 (СЭГ). Прививку АН на вышеуказанные полиолефины осуществляли в гомофазной среде в растворе в бензоле при 398 К и давлении 350–400 кПа [5]. Содержание привитого компонента и количественную оценку длины и частоты распределения привитых цепей ПАН определяли по разработанной нами методике ИК-спектрального анализа [6, 7], на приборе UR-20 с применением призм на NaCl и LiF в области 700–4500 cm^{-1} .

Адгезионную прочность на отслаивание оценивали по методике, приведенной в работе [8].

Для изучения взаимосвязи между структурой и свойствами привитых сополимеров на основе полиолефинов были синтезированы образцы с определенной длиной и частотой распределения привитых цепей ПАН. На