

сильного электроноакцепторного характера карборанового ядра. Образование на ранних стадиях процесса оксазолидоновых циклов и формирование сополимеров с меньшей степенью разветвления позволяет получать карборанодержащие сополимеры с высокими термическими и физико-механическими показателями. Во-вторых, реакционная способность  $\alpha$ -окисного цикла различна и зависит от положения заместителей в карборановом ядре и природы мостиковых групп, отделяющих  $\alpha$ -окисный цикл от карборанового ядра.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
2. Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2749.
3. Чиль-Геворгян Г. М., Бонецкая А. К., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1794.
4. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1269.
5. Коршак В. В., Панкратов В. А., Бонецкая А. К., Френкель Ц. М., Кравченко М. А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 4.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
22.06.89

УДК 541.64:536.4:547.256.2

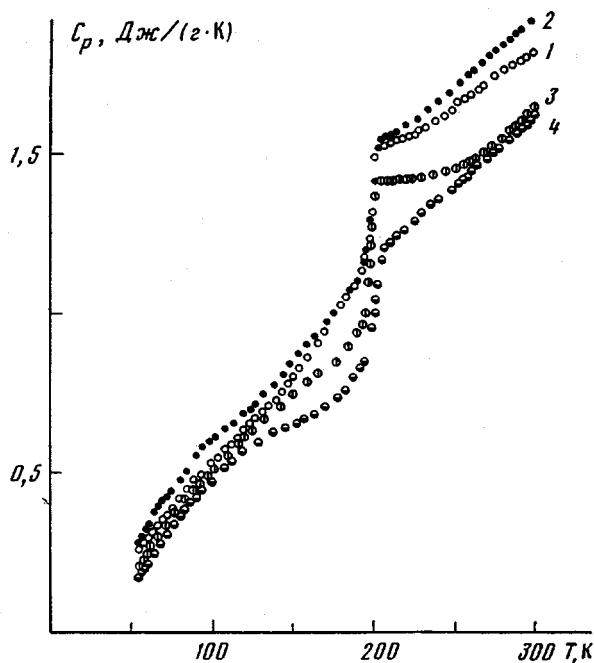
© 1990 г. Ф. Р. Халафов, Ф. А. Новрузова, Б. А. Кренцель,  
О. И. Джагаров, С. А. Мехтиев, А. М. Кулиев, Г. Г. Нуруллаев

#### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $AlEtCl_2$ В РАСТВОРЕ

В низкотемпературном вакуумном адиабатическом калориметре с автоматической системой терmostатирования адиабатических экранов в интервале 55–300 К исследованы теплоемкости образцов ПИБ, полученных катализитической деструкцией под действием катализатора Фриделя – Крафтса в растворе. В зависимости от времени реакции теплоемкости, приращения энталпии и энтропии уменьшаются, а температура стеклования возрастает, что свидетельствует о структурных изменениях в деструктированных ПИБ. Избыточность энтропии исходного ПИБ свидетельствует о метастабильности структуры по сравнению с полимерами, на деструкцию которых затрачено  $>3$  ч.

Ранее в работах [1–3] было показано, что катализитическая деструкция ПИБ под действием катализаторов Фриделя – Крафтса ( $AlBr_3$ ,  $AlEtCl_2$ ) в алифатических растворителях в мягких условиях ( $20$ – $60^\circ$ ) протекает по радикально-цепному механизму. Протекание деструкции по такому механизму предполагает образование наряду с линейными макромолекулами макромолекулы и с разветвленной структурой. Поэтому для выявления структурных видоизменений в ПИБ представляет интерес проведение калориметрических исследований деструктированных образцов ПИБ.

Исследования теплоемкости ПИБ проводили в низкотемпературном вакуумном адиабатическом калориметре с автоматическим регулированием адиабатических условий. Методика измерений теплоемкости и аппаратура такие же, как и в работе [4]. Вес используемой медной ячейки 6 г, а навески исследованных образцов ПИБ



Температурная зависимость удельной теплоемкости образцов ПИБ, различающихся временами деструкции: 1 - 0, 2 - 1, 3 - 3, 4 - 10 ч

составляли 1—0,63 г. Погрешность определения удельной теплоемкости исследованных продуктов 1%.

Образцы ПИБ подвергали двух-трехкратному переосаждению в метаноле, высушиванию до постоянного веса в вакуумном сушильном шкафу при 40°, после чего отбирали навески для калориметрических измерений. Условия проведения деструкции представлены в таблице.

Результаты измерений температурной зависимости удельных теплоемкостей  $C_p$  исследованных полимеров представлены на рисунке. Здесь видна разница хода зависимостей  $C_p(T)$  деструктированных и исходного ПИБ как в твердом, так и в высокоэластическом состояниях, несмотря на незначительные различия их ММ. Так, небольшое различие  $C_p(T)$  кривых 1 и 2 свидетельствует о невысокой глубине деструкции, и поэтому, очевидно, отклонение от линейности структуры ПИБ незначительно, а повышенное значение  $C_p$ , скорее, связано с ослаблением межмолекулярных сил.  $C_p$  образца, деструкция которого продолжалась 10 ч, имеет самое низкое значение (кривая 4), что подтверждает глубокую степень деструкции. Низкое значение  $C_p$  особенно четко наблюдается в области перехода стеклообразного состояния в высокоэластическое. В этом случае можно полагать, что концевые группы звена находятся в

Экспериментальные данные и термодинамические параметры  
деструктированных образцов ПИБ  
([ПИБ] = 3,8 вес. %, [AlEt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 2,7 · 10<sup>-3</sup> моль/л, 20°, растворитель —  $\kappa$ -гептан)

Продолжительность деструкции, ч	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$M \cdot 10^{-6}$	$C_p^0(300)$ , Дж/г·К	$H^\circ(300) - H^\circ(55)$ , Дж/г	$S^\circ(300) - S^\circ(55)$ , Дж/г·К	$T_c$ , К
0	0,804	1,54	1,823	263,8	1,430	200
1	0,751	0,82	1,920	276,2	1,510	200
3	0,764	0,80	1,635	237,6	1,297	202
10	0,753	0,74	1,625	218,6	1,182	203

окружении химически связанных других групп. Поэтому можно предположить, что в этом случае в результате деструкции ПИБ из линейного полимера превратился в разветвленный.  $C_p$  образца, подвергавшегося деструкции в течение 3 ч, имеет промежуточное значение (кривая 3). Однако и в этом случае очевидно отклонение от линейности структуры полимера.

О возможности образования разветвленных структур в процессе катализитической деструкции ПИБ свидетельствует также характер изменения плотности, рассчитанной по методике работы [5]. Как видно из таблицы, плотности деструктированных образцов ПИБ ниже исходного, и это закономерно, так как образование разветвлений должно привести к уменьшению плотности полимера [6, 7].

В результате калориметрических исследований стало очевидным, что в процессе деструкции ПИБ под действием катализатора Фриделя — Крафтса наряду с уменьшением ММ происходит образование также разветвленных структур. Это подтверждается термодинамическими характеристиками, приведенными в таблице. Как видно, теплоемкость, приращения энталпии и энтропии с увеличением продолжительности деструкции закономерно уменьшаются. Это свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий в деструктированных образцах ПИБ, которые могут быть обусловлены также образованием разветвленных макромолекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khalafov F. R., Novrusova F. A., Marek M., Halaška V. // IUPAC VII Intern. Symp. on Cationic Polymerization and Related Processes. Jena, 1985. P. 31.
2. Khalafov F. R., Novrusova F. A., Krentsel B. A. // XXXI IUPAC Macromolec. Symp. Macro-87. Merseburg, 1987. P. 181.
3. Халафов Ф. Р., Новрузова Ф. А., Кренцель Б. А. М., 1987. 5 с.- Деп. в ВИНТИ 20.03.87, № 1995-В87.
4. Джабаров О. И., Мехтиев С. А., Кулиев А. М. М., 1987. 15 с.- Деп. в ВИНТИ 13.04.87, № 2541-В87.
5. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 416.
6. Гейлорд Н. Г., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., 1962. С. 342.
7. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 1002.

Институт теоретических проблем  
химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию  
23.06.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. К. Гусев, А. С. Молчадский, Э. И. Яковенко

#### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ И КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Методами ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии исследована структурная неоднородность карбоксилсодержащих бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных каучуков по распределению звеньев метакриловой кислоты. Показано отсутствие звеньев блочной метакриловой кислоты в макромолекулах каучука. При дозировании всей метакриловой кислоты в начале полимеризации получается композиционно неоднородный по распределению кислоты каучук, дробное дозирование позволяет выровнять ее распределение между макромолекулами и улучшить качество вулканизатов.

Влияние количества карбоксильных групп в макромолекуле на свойства карбоксилсодержащих каучуков хорошо известно [1—3], в то время как влияние композиционной и структурной неоднородности каучуков, обусловленной различием в распределении функциональных группировок, значительно менее изучено. Возможность неоднородного распреде-