

## Выводы

1. Исследовано влияние количества иодэозина на прививку глицидилметакрилата, бутилметакрилата, метилметакрилата, метилакрилата и стирола к коллагену, а также влияние продолжительности облучения, концентрации мономеров и иодэозина на коэффициент полимеризации привитых цепей полиметилметакрилата и полистирола.

2. Установлено, что с применением фотосенсибилизатора иодэозина в реакции прививки виниловых мономеров к коллагену энергия активации зависит от природы мономера и не зависит от его концентрации.

3. Показано, что в сополимере цепи привитого полимера химически связаны с аминокислотными остатками коллагена.

Вильнюсский государственный университет  
им. Каускаса

Поступила в редакцию  
6 X 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. Geacintov, V. Stannett, E. Abrahamson, Makromolek. Chem., 36, 52 1959.
2. G. Smets, W. Winter, G. Delzenne, J. Polymer Sci., 55, 767, 1961.
3. И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижунайтė, В. Р. Якубенайтė, Сб. Полимерные материалы и их исследование, Каунас, 1969, стр. 15.
4. И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижунайтė, В. Р. Якубенайтė, Научные труды ВУЗов ЛитССР, Химия и химич. технология, 11, 237, 1970.
5. И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижунайтė, В. Р. Якубенайтė, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 596, 1969.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678-13 : 620.183

## О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Б. Б. Троицкий,  
Д. М. Яновский, А. П. Кутъин, В. А. Чудакова*

Сополимеры винилхлорида (ВХ) находят все более широкое применение, в частности, сополимер ВХ с нитрилом акриловой кислоты (АН), растворимый в ацетоне, используется для получения волокна. Опубликовано большое количество работ, в которых изложены результаты изучения механизма термического разложения гомополимеров ВХ и АН, а механизм термодеструкции сополимеров исследован недостаточно. Между тем, изучение механизма распада сополимеров ВХ и АН имеет не только практическое значение, но и теоретический интерес, так как соответствующие гомополимеры существенно отличаются по своей термической стабильности и механизму деструкции.

В настоящей работе использован растворимый в ацетоне сополимер ВХ и нитрила акриловой кислоты, содержащий 65% ВХ (36,45% Cl). Характеристическая вязкость в циклогексаноне  $[\eta] = 1,17$ . Сополимер очищали от остатков эмульгатора длительным экстрагированием водой в аппарате Сокслета. Скорость дегидрохлорирования определяли в вакууме, вымораживая выделяющиеся газообразные продукты жидким азотом. Определение цианистого водорода в продуктах деструкции сополимера проводили фотоколориметрически [1].

Основным газообразным продуктом, образующимся при термическом распаде сополимера, является HCl. Количество выделяющегося HCN незначительно: при нагревании сополимера в течение 4 час. при 170° в вакууме в газообразных продуктах реакции обнаружено  $45 \cdot 10^{-3}$  мг

HCN/1 г сополимера. Скорость выделения HCl при 160–180° представлена на рис. 1. Из графика видно, что на начальных стадиях распада, до степени разложения 5% (26 мг HCl/1 г полимера), наблюдается линейная зависимость скорости распада от времени. Полученные значения начальных скоростей дегидрохлорирования  $w$  сополимера при различных температурах ( $E_a = 29,7$  ккал/моль), рассчитанные из кинетических кривых, представлены ниже.

Температура деструкции, °С	160	170	175	180
$w, \frac{\text{мг HCl/1 г ПВХ}}{\text{сек}}$	0,308	0,683	0,983	1,282

Рассчитанное классическим методом значение  $E_a$  близко к величине энергии активации дегидрохлорирования чистого ПВХ (30 ккал/моль).

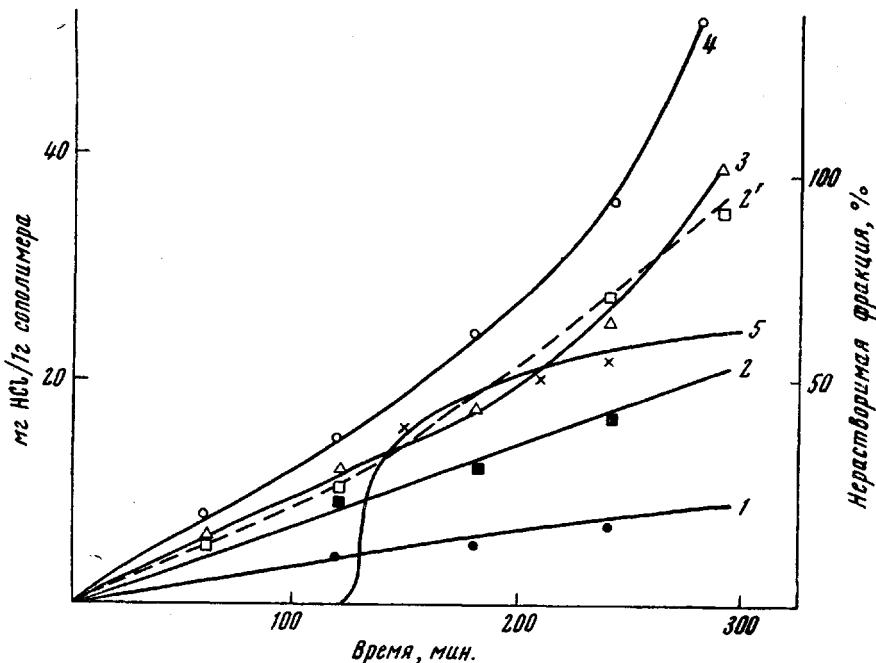


Рис. 1. Термический распад сополимера в вакууме:  
1–4 — при 160, 170, 175 и 180° соответственно. 2' — при 170° в запаянных ампулах без вымораживания газообразных продуктов распада. 5 — скорость образования нерастворимого остатка при 160°

На более глубоких стадиях распада скорость разложения резко возрастает и носит явно автокаталитический характер, что связано, по-видимому, с влиянием газообразных продуктов распада, полное удаление которых из реакционной смеси не обеспечивается вымораживанием жидким азотом. Каталитическое влияние продуктов распада на деструкцию сополимера хорошо видно при сравнении кривых 2 и 2' на рис. 1. Кривая 2' описывает скорость разложения при проведении процесса в запаянных ампулах без вымораживания продуктов распада. Скорость дегидрохлорирования при этом значительно выше. Деструкция сополимера сопровождается потерей растворимости в органических растворителях. Характер этого процесса представлен на рис. 1 (кривая 5). В отличие от ПВХ, потеря растворимости при нагревании образца сополимера протекает за очень короткий промежуток времени. Ему предшествует значительный «период индукции», в течение которого полимер практически полностью сохраняет свою растворимость. Поскольку дегидрохлорирование сополимера не имеет индукцион-

ного периода, естественно было предположить, что потеря растворимости обусловлена взаимодействием образующихся при деструкции сопряженных полиеновых структур. Наличие таких структур подтверждают УФ-спектры сополимера, подвергнутого термическому разложению в растворе (рис. 2). Наблюдаемые зависимости не отличаются по положению максимумов от спектров, продуктов дегидрохлорирования ПВХ [2] или дегидратирования поливинилового спирта [3]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при 160—180° деструкции подвергаются в основном поливинилхлоридные участки цепи сополимера. Образующиеся при их дегидрохлорировании сопряженные полиеновые структуры взаимодействуют друг с другом. Этот процесс иллюстрирует рис. 3, на котором приведены спектры поглощения 0,5%-ного раствора сополимера в ДМФ после про-

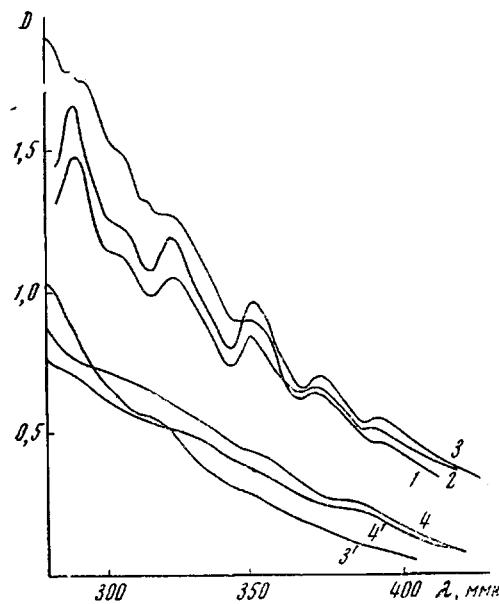


Рис. 2. УФ-спектры поглощения растворов полимеров в ДМФ, подвергнутых деструкции при 135° в атмосфере азота:

1 — 2 вес. ч. сополимера, 1%-ный раствор; 2 — 4 вес. ч. сополимера, 0,1%-ный раствор; 3 — 6 вес. ч. сополимера, 0,08%-ный раствор; 3' — 6 вес. ч. сополимера, после обесцвечивания пербензойной кислотой; 4 и 4' — полиакрилонитрил, 8 вес. ч., 0,25%-ный раствор до и после обработки пербензойной кислотой

рохлорировании сопряженные полиеновые структуры взаимодействуют друг с другом. Этот процесс иллюстрирует рис. 3, на котором приведены спектры поглощения 0,5%-ного раствора сополимера в ДМФ после про-

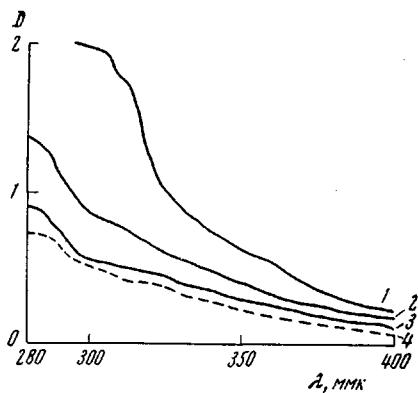


Рис. 3. УФ-спектры поглощения (0,5%-ный раствор в ДМФ) сополимера, деструктированного в вакууме при 160°:

1 — 60, 2 — 30, 4 — 120 (после обработки щелочным раствором  $H_2O_2$ ), 3 — 120 мин.

грева его в вакууме при 160° в течение 30, 60 и 120 мин. Из рисунка видно, что увеличивающаяся вначале интегральная площадь поглощения начинает уменьшаться непосредственно перед тем, как обнаруживается потеря растворимости гравиметрическим методом. Такой механизм дегидрохлорирования сополимера подтверждается также тем, что несмотря на значительную скорость выделения HCl при деструкции, глубина окраски сополимера изменяется медленно, особенно при разложении его в порошке. Последний факт можно объяснить еще и тем, что в результате деструкции образуются относительно короткие участки сопряженных двойных связей.

Представляло интерес выяснить долю участия в общем процессе деструкции поликарилонитрильных участков макромолекул сополимера. С этой целью образцы деструктированного сополимера обрабатывали раствором пербензойной кислоты. Известно [4], что сопряженные системы, обуславливающие окраску поликарилонитрила и ПВХ при их деструкции, отличаются по своему поведению в реакции с пербензойной кислотой. Сопряженные двойные связи в ПВХ подвергаются реакции эпоксидирования, в результате чего система сопряжения нарушается и восстанавливается

белый цвет полимера. Деструктированный полиакрилонитрил при обработке пербензойной кислотой не изменяет своей желто-коричневой окраски. При обработке пербензойной кислотой деструктированных образцов сополимера полного восстановления первоначальной белой окраски не достигается (рис. 2, кривая 4). Остающиеся в полимере хромофорные группы можно было бы отнести к наличию в нем деструктированных полиакрилонитрильных участков. Однако при обработке сополимера щелочным раствором перекиси водорода [4], который полностью возвращает белую окраску деструктированному полиакрилонитрилу, уменьшение оптической плотности раствора сополимера очень мало (рис. 3, кривая 4), что свидетельствует о небольшой концентрации в сополимере сопряженных ( $-C=N-$ )-связей. Отсюда можно предположить, что окраска образцов после обработки обесцвечивающими агентами обусловлена тем, что в макромолекулах сохраняются сопряженные полиеновые участки, реакционная способность которых снижена ввиду стерических препятствий, возникающих в результате спивки полимерных цепей.

### Выводы

Исследован термический распад сополимеров винилхлорида и акрилонитрила в вакууме. Изучена скорость дегидрохлорирования и скорость спивки при 160–180°. Показано, что количество выделяющегося цианистого водорода составляет менее 1% от количества выделившегося HCl.

Эти данные, а также УФ-спектры поглощения растворов и пленок сополимера свидетельствуют о том, что деструкции подвергаются в первую очередь поливинилхлоридные участки цепи макромолекул.

Лаборатория стабилизации полимеров  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вопросы гигиены труда, профессиональной патологии, промышленной токсикологии и санитарной химии, Авторефераты докладов, Горький 1968, стр. 137.
2. M. Thallmaier, D. Graupl, Makromolek. Chem., 108, 241, 1967.
3. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. П. Попов. Ж. прикл. спектроскопии, 7, 94, 1967.
4. J. H. Peebles, Jr. Grandrup, Makromolek. Chem., 98, 189, 1967.

УДК 678.664 : 541.64

### ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ В СВЯЗИ С ОСОБЕННОСТИМИ ИХ СИНТЕЗА

*Н. А. Липатников, В. И. Павлов, Т. М. Гриценко,  
И. А. Попов*

Как известно, свойства полимерных материалов на основе сополимеров в значительной степени зависят от того, в какой последовательности распределяются звенья различной природы по полимерной цепи. Различия в распределении звеньев приводят к различиям в характере межмолекулярных взаимодействий, что, в конечном счете, обуславливает разнообразие надмолекулярных структур, отражающееся на свойствах материалов.

С этой точки зрения представлялось интересным сравнить некоторые свойства смешанных полиуретанов, различающихся между собою условиями синтеза.

Полиуретаны синтезировали из гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), тетраметиленгликоля (ТМГ) и олигоэтиленгликоля (ОЭГ) мол. веса 2000