

30%. Этот факт можно объяснить следующим образом. Как известно [7], образование медноаммиачного комплекса целлюлозы, являющееся предварительным условием для ее растворения, возможно только при расстоянии между атомами кислорода соседних OH-групп не более 3 Å. Если альтропиранозные звенья в молекуле полисахарида находятся в конформации 1C, это расстояние должно составлять 3,45, а в конформации C1 — 3,71 Å; следовательно, образование комплекса в этих условиях не представляется возможным.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование ацетилирования целлюлозы и смешанного полисахарида, содержащего звенья глюко- и альтропиранозы. Показано, что изменение пространственного расположения вторичных OH-групп уменьшает скорость ацетилирования смешанного полисахарида по сравнению с целлюлозой и понижает растворимость получаемых первичных и вторичных ацетатов этого полисахарида.

2. Показано, что в отличие от целлюлозы смешанные полисахариды, содержащие 20—40 мол. % альтрозы, не растворяются полностью в медноаммиачном растворе. Приведено возможное объяснение полученных результатов.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
11 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Химия природных соед., 1, 3, 1966.
- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1396, 1966.
- Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, М. К. Белякова, С. И. Полухина, Makromolek. Chem., 122, 38, 1969.
- Encyclop. Polymer Sci. and Technol., 3, 285, 1965.
- Э. Л. Аким, Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1968, стр. 224.
- G. O. Aspinall, G. Zweifel, J. Chem. Soc., 1957, 2271.
- R. E. Reeves, Advances Carbohydr. Chem., 6, 107, 1951.

УДК 678(743+744):536.4

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Г. И. Бурлакова, Л. Н. Малышев, И. К. Пахомова,
Г. Т. Федосеева

Широкое использование различных полимеров и мономеров акрилового ряда в качестве модифицирующих добавок к поливинилхлориду (ПВХ) обусловлено стремлением, с одной стороны, облегчить его переработку, а с другой — улучшить комплекс физико-механических свойств, внешний вид, прозрачность и погодостойкость получаемых изделий [1—3].

Главной особенностью переработки смесей полимеров является различие в характере протекания процессов их разложения. Основной реакцией для ПВХ в этом случае является дегидрохлорирование, в то время как, например, полиметилметакрилат (ПММА) деструктирует с разры-

вом макромолекул по реакции деполимеризации до образования мономерных продуктов. Естественно ожидать, что каждый из полимеров или продукты их разложения будут оказывать влияние на термораспад второго полимера. Действительно, в работе [4] при изучении смесей ПВХ и ПММА в виде пленок, полученных из растворов в тетрагидрофуране или циклогексаноне, отмечено, что разложение ПВХ вызывало усиление процесса деполимеризации ПММА.

Цель данной работы — исследование влияния метилметакрилата (ММА) — продукта деполимеризации ПММА — на термическое дегидрохлорирование ПВХ.

Экспериментальная часть

В работе были использованы ПВХ, полученный методом сусpenзионной полимеризации (k_f (константа Фикентчера) — 60, плотность — 1,42 г/см³, инициатор — азо-бис-изобутиронитрил, эмульгатор — метилцеллULOЗА), и очищенный MMA (не содержащий ингибитора). В качестве термостабилизатора выбран трехосновной сульфат свинца (ТОСС) (Pb^{+2} — 83%, d_{25} — 7 г/см³, Fe^{+3} — 0,001%).

Термическую деструкцию ПВХ изучали по изменению скорости его дегидрохлорирования при 175° в среде азота. Для этого использовали классическую методику заполнения ампул в вакуумной установке. Очищенный по [5] и освобожденный от кислорода MMA переконденсировали в ампулу, содержащую 1 г ПВХ. Отпаянные под азотом ампулы термостатировали и через определенные промежутки времени разбивали под циклогексаноном. После полного растворения мономер-полимерной смеси (60°) полимер осаждали спиртовым раствором щелочи (1:1) и в фильтрате определяли хлор-ионы потенциометрическим титрованием 0,001 н. раствором $AgNO_3$ [6]. В присутствии термостабилизатора ТОСС определяли связанный хлор (хлориды свинца) по методике, описанной в работе [7].

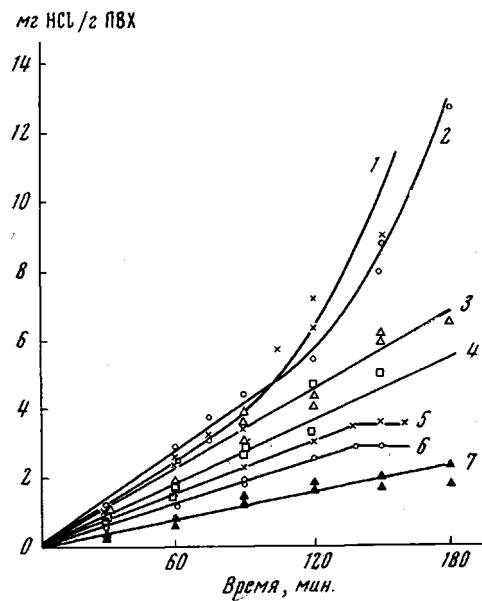


Рис. 1. Влияние MMA на скорость дегидрохлорирования ПВХ:

1 — ПВХ; 2 — ПВХ + 20% MMA; 3 — ПВХ + 30% MMA; 4 — ПВХ + 50% MMA; 5 — ПВХ + ТОСС (2 вес. ч.); 6 — ПВХ + ТОСС + 20% MMA; 7 — ПВХ + ТОСС + 50% MMA

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, MMA оказывает влияние на скорость дегидрохлорирования ПВХ в зависимости от содержания в смеси с полимером. В выбранных условиях эксперимента при концентрациях мономера более 20% количество выделившегося хлористого водорода заметно снижается (кривые 1—4). Присутствие в полимер-мономерной смеси ТОСС не изменяет выявленной закономерности. Поскольку роль термостабилизатора сводится главным образом к связыванию HCl и увеличению времени термостабильности полимера [7], а MMA снижает скорость дегидрохлорирования ПВХ, то общая стабилизирующая эффективность системы заметно возрастает (рис. 1, кривые 5—7). Следует отметить, что MMA наряду со снижением скорости дегидрохлорирования замедляет изменение окраски полимера в процессе термодеструкции.

Многими исследователями [8, 9] была показана возможность прививки MMA к ПВХ в присутствии инициаторов радикальных процессов. Наблюдаемое в данном случае повышение термостабильности и цветостойкости полимера можно было бы также объяснить образованием привитого сополимера.

Для проверки предположения о присоединении MMA к макромолекулам ПВХ были привлечены методы УФ- и ИК-спектроскопии. На УФ-спектрах термодеструктированного ПВХ (ТПВХ), прогретого затем 5—10 мин. при 175° с 50% MMA, наблюдалось заметное уменьшение общего количества двойных связей (рис. 2). ИК-спектры всех образцов ПВХ,

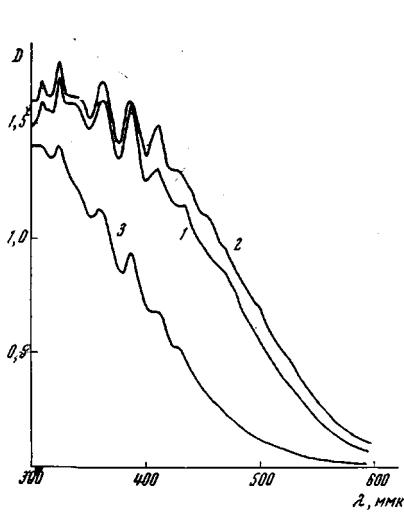


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ПВХ, предварительно термодеструктированного (190°, 1 час) и прогретого при 175°: 1 — ТПВХ; 2 — ТПВХ, прогретый 10 мин.; 3 — ТПВХ + 50% MMA, прогретый 10 мин.

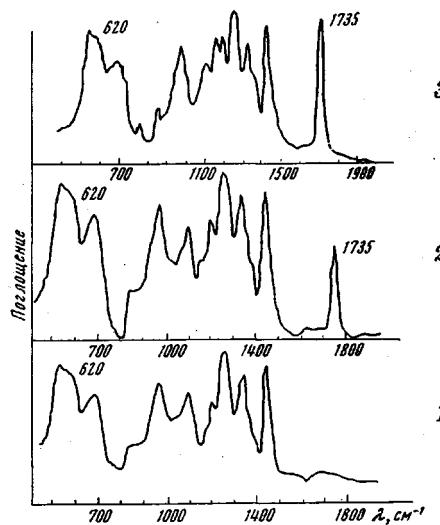


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПВХ после термообработки в течение 1 (1, 2) и 0,5 час. (3) при 175°:
1 — ПВХ; 2 — ПВХ + 50% MMA;
3 — ТПВХ + 50% MMA

деструктированного в присутствии MMA, содержали абсорбционную полосу 1735 см^{-1} , не исчезающую после очистки полимера путем многократных переосаждений и отмыки от остатков мономера и образовавшегося ПММА (рис. 3). Интенсивность полосы 1735 см^{-1} , характерной для карбонильной группы $-\text{C=O}$ в сложноэфирной группировке, увеличивалась с возрастанием концентрации мономера в смеси и зависела от термической предыстории образца (таблица).

Следует отметить, что введение в зону реакции добавки гидрохинона ингибирует процесс полимеризации MMA, но практически не влияет на степень взаимодействия между MMA и ПВХ (интенсивность полосы 1735 см^{-1} с гидрохиноном 0,35 против 0,38 без ингибитора).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о положительном влиянии MMA на замедление термораспада ПВХ.

ИК-спектроскопическое исследование смесей ПВХ — MMA

Образец	Концентрация MMA, %	Время термообработки, часы	Интенсивность полосы 1735 см^{-1} (D_{1735}/D_{620})	Образец	Концентрация MMA, %	Время термообработки, часы	Интенсивность полосы 1735 см^{-1} (D_{1735}/D_{620})
ПВХ исходный	—	1	—	ПВХ в присутствии термостабилизатора ТОСС Предварительно термодеструктированный ПВХ	50	1	—
	20	1	0,201		—	0,5	—
	20	2,5	0,24		50	0,5	1,2
	30	1	0,226		—	—	—
	50	1	0,38		—	—	—
	50	2,5	0,87		—	—	—

Выводы

1. Показано, что при термическом разложении поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии метилметакрилата (ММА) происходит химическое взаимодействие, приводящее к снижению скорости дегидрохлорирования и изменения начального цвета полимера.

2. Термостабильность системы ПВХ — ММА повышается в присутствии стабилизаторов, связывающих HCl.

Поступила в редакцию
15 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Reiff, Kunststoffe, 58, 277, 1968.
2. A. D. Seibel, Пат. США 3316132, 1967, РЖХим., 9C537П, 1969.
3. А. В. Новожилов, И. П. Ротенберг, В. Г. Вахтин, Пласт. массы, 1966, № 1, 9.
4. J. C. McNeill, D. Neill, Makromolek. Chem., 117, 265, 1968.
5. О. Марек, М. Томка, Акриловые полимеры, изд-во «Химия», 1966.
6. L. H. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
7. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967.
8. Б. П. Штаркман, Н. А. Окладнов, Т. И. Радбиль, И. М. Монич, И. Н. Разинская, С. А. Аржаков, Пласт. массы, 1967, № 8, 11.
9. R. S. Prabhakara, M. Santappa, J. Polymer Sci., 6, A-1, 95, 1968.

УДК 541.64:542.61:678.6

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СОЛЬВОЛИЗА БРОМИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА В АМИДНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер

Одним из интересных полимеров с системой сопряженных связей является поли-(*n*-ксилилиден) или полифениленвинил, в основной цепи которого фенильные ядра связаны друг с другом группами $-\text{CH}=\text{CH}-$. Тем не менее и до настоящего времени не существует удобного синтетического пути получения этого полимера. В последние годы были предприняты многочисленные попытки синтеза поликсилилидена [1—4], но многостадийность и невысокие выходы продуктов вследствие разнонаправленного протекания реакций в большинстве стадий делают предложенные в этих работах способы неприменимыми для синтеза полимера с системой сопряженных связей по всей длине макромолекул.

Растворимый полифениленвинил, обладающий достаточно высокой степенью сопряжения, был получен нами исчерпывающим дегидробромированием бромированного полифениленэтила (БПФЭ) в растворе в диметилформамиде в присутствии LiI [5, 6]. В связи с поиском оптимальных условий получения полифениленвинаила представлялось целесообразным более подробное исследование сольволиза БПФЭ в амидных аprotонных растворителях.

Опыты по дегидробромированию БПФЭ в амидных растворителях проводили с полимером, молекулярный вес которого, определенный вискозиметрически, был равен 10 500. Содержание брома в полимере составляло 41,35 %. Мы уже отмечали, что введение в раствор БПФЭ в диметилформамиде иодистого лития значительно повышает скорость элиминирования HBr [5]. Раствор LiI в диметилформамиде оказался наиболее эффективным при дегидробромировании бромированных производных полифениленэтила, у которых содержание брома не превышает $\sim 43,5\%$, т. е. когда на одно элементарное звено полимера приходится не более од-