

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Бартунек, Химия и технология полимеров, 1959, № 2, 71; R. Bartunek, Das Papier, 12, 455, 1958
2. H. Dolmetsch, Kolloid-Z., 145, 141, 1956; H. Dolmetsch, Zellstoff und Paper, 1966, № 9, 275.
3. Х. Усманов, А. М. Зарипова, С. В. Глухова, Л. П. Удовитченко, Г. М. Козин, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Изд-во АН УзбССР, 1971, № 5, 45.
4. В. Н. Кленин, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32..

УДК 541.64:543.422.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

**В. И. Грачев, А. В. Беспрованных, И. Б. Клименко,
Л. А. Вольф**

Известно, что при дегидрохлорировании поливинилхлорида (ПВХ) как и при дегидратации поливинилового спирта (ПВС), образуются участки различного строения. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследован процесс дегидрохлорирования ПВХ в инертной среде (argon) с использованием пленок, полученных поливом 5%-ного раствора ПВХ (марка С-70) в диметилформамиде (ДМФА).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне частот 900—1800 см^{-1} (призма NaCl) и 2700—3100 см^{-1} (призма LiF).

На рис. 1 представлены ИК-спектры ПВХ до (кривая 1) и после термообработки в инертной среде в течение 4 час. при 150° (кривая 2). В исходном образце имеются полосы поглощения, свидетельствующие о наличии в пленке растворителя: 1680 — $\nu_{\text{C=O}}$, 1508 — $\nu_{\text{N-C}}$ и 1387 см^{-1} — δ_{CH_3} [1, 2]. Некоторый вклад в интенсивность полосы поглощения 1100 см^{-1} вносят валентные колебания $\nu_{\text{N-C}}$ растворителя [2].

При дегидрохлорировании в инертной среде без катализатора в ИК-спектрах пленок ПВХ появляются довольно интенсивные полосы поглощения 1012 и 3020 см^{-1} и очень слабая полоса поглощения 1600 см^{-1} (рис. 1, кривая 2). Появление и рост интенсивности полосы 1012 см^{-1} сопровождается одновременным появлением и ростом интенсивности полосы 3020 см^{-1} . Следовательно, можно предположить, что эти полосы обусловлены колебаниями, связанными с одними и теми же группировками.

По существующим представлениям полосу поглощения 3020 см^{-1} относят к валентным колебаниям связи C—H в группах —CH=CH—(*транс*—) [3, 4]. Литературные данные по отнесению полосы 1012 см^{-1} отсутствуют, хотя в работе [5] указывается на наличие в ИК-спектре ПВХ после воздействия на него быстрых электронов полосы 970 см^{-1} и плеча в области 980—990 см^{-1} , которые авторы относят (пользуясь литературными данными [6]) к деформационным колебаниям C—H в сопряженных диенах и триенах с *транс*-расположением водородных атомов.

Наблюдаемая нами полоса поглощения в этой области имеет большую частоту (1012 см^{-1}), чем полоса поглощения, выявленная в работе [5], вследствие удлинения сопряженной цепи [4]. Следовательно, полоса 3020 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей C—H в группах —CH=CH—(*транс*—), а 1012 см^{-1} — к деформационным колебаниям этих же связей. При таком отнесении полос 1012 и 3020 см^{-1} становится понятным одинаковый

ход интенсивности этих полос поглощения в процессе дегидрохлорирования.

Следует указать на то, что при дегидратации ПВХ в инертной среде также наблюдается в ИК-спектре появление полос поглощения 1008 и 3020 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1).

После бромирования дегидрохлорированного ПВХ в инертной среде 3%-ным водным раствором брома при $75-80^\circ$ в течение 2 час. полосы 1012 и 3020 cm^{-1} исчезают (рис. 1, кривая 3). Этот факт еще раз доказывает спра-

ведливость отнесения рассматриваемых полос к колебаниям, обусловленным ненасыщенными группировками $-\text{CH}=\text{CH}-$ (*транс*-). Прогревание бромированной пленки ПВХ на воздухе в течение 1 часа снова сопровождается образованием полиеновых систем с *транс*-симметрией: появля-

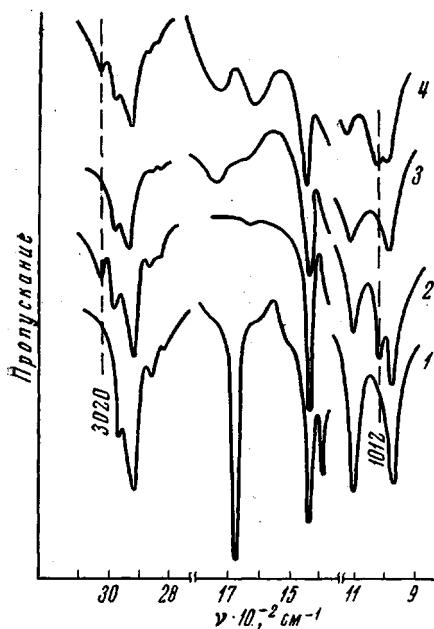


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры пленок ПВХ (толщина 25 $\mu\text{м}$), полученных из растворов в ДМФА: 1 — исходная, 2 — дегидрохлорированная в аргоне; 3 — бромированная после дегидрохлорирования; 4 — то же после прогревания на воздухе при 150° в течение 1 часа

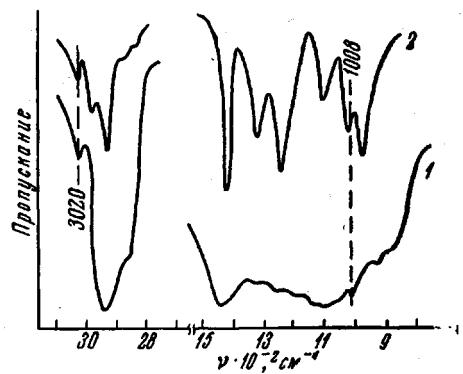


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры пленок ПВХ и ПВС (толщина 10 $\mu\text{м}$): 1 — ПВС, дегидратированный в аргоне с катализатором (96° , 4 часа); 2 — ПВХ, дегидрохлорированный в аргоне без катализатора (150° , 4 часа)

ются полосы 1012 и 3020 cm^{-1} (рис. 1, кривая 4). Поскольку прогревание проводили на воздухе, в спектре пленки одновременно фиксируется и окисление полимера — полоса 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Полосу 1600 cm^{-1} , которая появляется в данном случае, следует отнести к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$, сопряженной с C=O [3].

В работе [7] указывается на существование реакции алкиламинации при прогревании раствора ПВХ в ДМФА. Авторы указанной выше работы считают, что появление в этом случае в ИК-спектре полос 1015 и 1040 cm^{-1} подтверждает существование реакции алкиламинации, так как, по их мнению, указанные полосы поглощения относятся к $\nu_{\text{C-N}}$. В нашей работе в ИК-спектрах дегидрохлорированных пленок ПВХ мы не обнаружили полосы 1040 cm^{-1} . Наличие азота в дегидрохлорированной пленке ПВХ нам не удалось обнаружить и химическим анализом. Таким образом, можно утверждать, что наблюдавшая нами полоса 1012 cm^{-1} не может быть обусловлена алкиламинацией. Нужно отметить, что поскольку условия дегидрохлорирования ПВХ-пленок в нашей работе и в работе [7] были различными, то результаты данной работы не следует рассматривать как опровержение правильности отнесения полосы 1015 cm^{-1} , сделанного в работе [7].

Выводы

1. Метод ИК-спектроскопии позволяет проследить за образованием различных полиеновых систем при дегидрохлорировании поливинилхлорида (ПВХ).
2. При дегидрохлорировании ПВХ-пленок в инертной среде образуются преимущественно полиеновые системы с транс-конфигурацией.
3. Дегидрохлорирование в инертной среде ПВХ-пленок, полученных из растворов в диметилформамиде, не сопровождается алкиламинацией полимера.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Gentilhomme, A. Pignet, J. Rosset, Ch. Eyrand, Bull. Soc. chim. France, 1960, 901.
2. J. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 540, 1962.
3. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966.
6. N. H. E. Ahers, R. A. Brett, N. C. Mc. Taggart, J. Appl. Chem., 3, 433, 1953.
7. Е. И. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Высокомолек. соед., 8, 256, 1966.

УДК 541.64:539.107

РОЛЬ МИКРОСТРУКТУР ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ЕГО ЗАСТУДНЕВАНИИ

**Н. А. Лашек, Г. Ф. Микульский, Е. П. Корчагина,
Л. И. Хомутов**

Известно, что растворы поливинилхлорида (ПВХ) даже в хороших растворителях частично структурированы [1]. Понижение растворимости и агрегация растворов ПВХ объясняется наличием в макромолекулах полимера синдиотактических участков и способностью их к кристаллизации [2]. При некоторых условиях агрегация может приводить к образованию студневых сетчатых структур: так, при возрастании степени кристалличности от 10 до 20% резко возрастает способность к застудневанию циклогексановых растворов ПВХ [3]. Однако вопрос о природе связей в студнях и роли стереонеоднородности ПВХ в процессе застудневания остается еще невыясненным.

Полезную информацию о природе межмолекулярного взаимодействия в процессе застудневания может дать метод ИК-спектроскопии, который при наличии в спектре полимера конформационных полос позволяет дать представления о конформационных изменениях, происходящих при застудневании и плавлении.

Объектом исследования служил промышленный ПВХ марки С-4. Для получения студней ПВХ в качестве растворителей применяли нитробензол, метилэтилкетон и хлорбензол. Растворение ПВХ проводили при перемешивании в течение 3—4 час.