

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
2. Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А11, 2150, 1969.
3. А. А. Никитина, В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А11, 2765, 1969.
4. А. Ф. Луковников, Г. Ф. Рачинский, А. С. Тараненко, Л. А. Скрипко, В. В. Едемская, А. Г. Полищук, Авт. свид. 205281, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 23, 97.

УДК 541.64 : 546.131

## ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

*А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Ф. А. Экстрин,  
Э. О. Крац*

С целью получения полимерных материалов с комплексом желаемых физико-механических свойств, которые трудно получить при использовании одного только поливинилхлорида (ПВХ), в последние годы все шире применяют смеси ПВХ с различными полимерами. Характерным для таких смесей является тесный контакт полимеров, в результате которого в условиях переработки (высокая температура) продукты распада одного полимера оказывают большое влияние на термодеструкцию другого [1]. Подобное взаимное влияние наблюдается и при совместном нагревании ПВХ и полиметилметакрилата (ПММА) [2], однако протекающие при этом хими-

### Влияние условий реакции на образование летучих продуктов термодеструкции ПММА

температура, °C	продолжительность, часы	пропускаемый газ	HCl, г	Получено летучих соединений, г	Полимер после деструкции	
					[η]	D <sub>4027 см<sup>-1</sup></sub> /D <sub>990 см<sup>-1</sup></sub>
250—270	4	Воздух	—	18,0	0,27	—
	4	Азот	—	9,6	0,32	—
	2	Хлористый водород	11	2,9	—	0,21
	4	»	11	3,0	0,35	0,46
	6	»	11	3,5	—	1,12
	4	»	22	3,0	0,37	0,47
	4	»	58	4,0	—	0,95
	300—320	4	Воздух	24,0	—	—
	4	Азот	—	17,2	—	—
	4	Хлористый водород	11	19,3	0,27	1,70

ческие процессы мало изучены. Поскольку основной реакцией термодеструкции ПВХ является дегидрохлорирование, представляло интерес изучить взаимодействие хлористого водорода с ПММА и исследовать влияние хлористого водорода и продуктов его реакции с ПММА на деполимеризацию этого полимера.

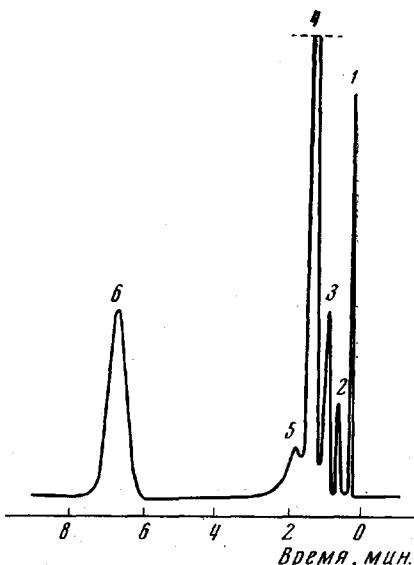
Мы изучали термодеструкцию ПММА в присутствии хлористого водорода при 250—270 и 300—320°. Для сравнения реакцию осуществляли также при пропускании через ПММА воздуха и азота. В каждом опыте брали 30 г ПММА с  $[\eta] = 0,38$ . Из приведенной таблицы видно, что наибольшее

количество летучих продуктов выделяется при термоокислительной деструкции. При  $250-270^\circ$  под действием хлористого водорода выделение летучих продуктов резко уменьшается по сравнению с деструкцией в атмосфере воздуха или азота. При этом характеристическая вязкость ПММА, подвергшегося термораспаду при  $250-270^\circ$  в присутствии хлористого водорода, мало изменяется по сравнению с исходной, в то время как в присутствии воздуха или азота характеристическая вязкость уменьшается весьма заметно.

Состав продуктов термодеструкции ПММА изучали с помощью газожидкостной хроматографии. Оказалось, что качественный состав продуктов термодеструкции ПММА в присутствии хлористого водорода отличается от состава продуктов разложения, полученных в присутствии воздуха и азота. При термодеструкции ПММА в присутствии воздуха и азота, так же как и в вакууме [3], в основном идет деполимеризация полимера, и метилметакрилат (ММА) является главным продуктом реакции (99,9%). Кроме того, идентифицированы незначительные количества (менее  $\sim 0,005\%$ ) метанола, воды, окиси углерода и полиэтилена с молекулярным весом  $M \approx 270$ . В продуктах деструкции ПММА, образовавшихся в токе хлористого водорода, кроме соединений, перечисленных выше, найдены хлористый метил и метиловый эфир  $\beta$ -хлоризомасляной кислоты (рисунок). В присутствии хлористого водорода количество образующегося полиэтилена увеличивается и достигает 0,1 г на 100 г исходного полимера, а количество мономера и метилового эфира  $\beta$ -хлоризомасляной кислоты в составе продуктов деструкции не превышает 30%. Таким образом, при деструкции ПММА в присутствии хлористого водорода деполимеризация не является преобладающей реакцией.

Можно было ожидать, что подавление деполимеризации в присутствии хлористого водорода обусловлено способностью этого соединения ингибировать радикальные процессы. Однако, поскольку степень деполимеризации в наших опытах практически не зависела от количества хлористого водорода, то очевидно, что хлористый водород, если и ингибирует деполимеризацию, то в незначительной степени.

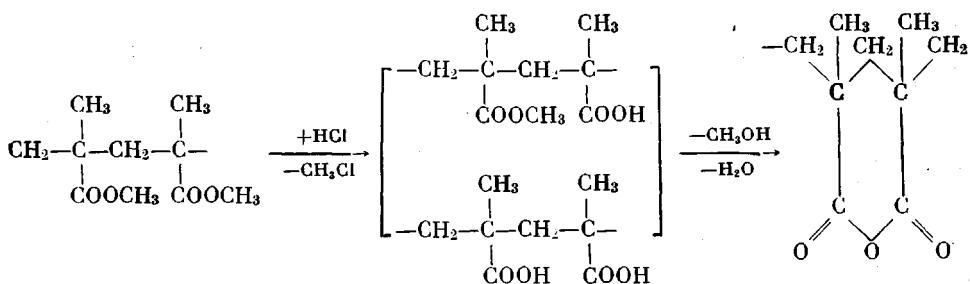
Рассмотрение ИК-спектров полимеров, подвергшихся деструкции в присутствии хлористого водорода, воздуха и азота, показало, что первый из них кроме собственных полос поглощения ПММА содержит полосы поглощения 1805, 1760 (валентные колебания карбонильной группы) и  $1027\text{ cm}^{-1}$  (валентные колебания группы C—O—C), характерные для шестичленных циклов типа глутарового ангидрида [4]. В связи с этим надо полагать, что большая стабильность ПММА в присутствии хлористого водорода связана с тем, что под его воздействием в полимере образуются ангидридные группы, которые в соответствии с данными [5] препятствуют развитию свободно-радикального процесса последовательного отрыва молекул мономера от конца макромолекулы. Действительно, полимер, в котором были обнаружены ангидридные группы, при последующем нагревании в отсутствие хлористого водорода при  $250-270^\circ$  деполимеризовался в четыре раза медленнее, чем исходный ПММА.



Хроматограмма летучих продуктов:  
1 — хлористый метил, 3 — метиловый спирт, 4 — метилметакрилат, 5 — вода, 6 — метиловый эфир  $\beta$ -хлоризомасляной кислоты, 2 — пик не идентифицирован

Деструкция ПММА при 300—320° в атмосфере хлористого водорода приводит к образованию тех же продуктов, что и термораспад при 250—270°. Однако количество летучих продуктов и ангидридных групп в полимере резко увеличивается (таблица). Специальные опыты показали, что стабилизирующий эффект ангидридных групп при 300—320° в два раза уменьшается по сравнению с эффектом, проявляющимся при 250—270°. Увеличение количества летучих продуктов и уменьшение стабилизирующего эффекта ангидридных групп можно объяснить тем, что при высоких температурах (300—320°) происходит беспорядочный разрыв C—C-связей основной цепи ПММА. Этот процесс приводит к появлению новых концов, на которых в свою очередь возобновляется цепная деполимеризация [6]. Резкое уменьшение характеристической вязкости подтверждает это предположение.

Образование хлористого метила, метанола, воды и ангидридных групп можно объяснить при помощи следующей схемы:



Выделяющаяся вода может вызывать гидролиз сложноэфирных групп ПММА. В пользу приведенной схемы свидетельствует опыт по обработке диметилфталата хлористым водородом, в котором были получены хлористый метил, метанол, вода и фталевый ангидрид. Кроме того, в условиях реакции под действием хлористого водорода и воды, по-видимому, возможно взаимное превращение метанола и хлористого метила. Получение метилового эфира  $\beta$ -хлоризомасляной кислоты объясняется присоединением хлористого водорода к ММА по двойной связи. Образование полиэтилена при деструкции ПММА можно объяснить полимеризацией этилена, который, по данным [7], всегда присутствует в продуктах деструкции исходного полимера.

### Экспериментальная часть

Для исследования использовали суспензионный ПММА,  $[\eta] = 0,38$ , осущеные хлористый водород, воздух и азот.

Термодеструкцию ПММА осуществляли в ампуле из стекла Пирекс с электробогревом, куда помещали 30 г полимера, и при 250—270° или 300—320° снизу через стеклянную вату подавали хлористый водород, азот или воздух. Летучие продукты собирали в ловушке, охлаждаемой смесью углекислоты и ацетона.

Идентификацию летучих продуктов проводили методом газожидкостной хроматографии с детектором по теплопроводности на приборе «Цвет-1». Газ-носитель — гелий. Неподвижные фазы: полиэтиленгликольадипат (ПЭГА) в количестве 20%, носитель целит-545 и альцион L в количестве 20%, носитель хромосорб W. Длина колонки 1 м, диаметр 4 мм. Количественное определение проводили на колонке с ПЭГА при температуре термостата 100°, температуре испарителя 150°, скорости газа-носителя 50 мл/мин. Идентификацию проводили по времени выхода и методом введения добавок чистых соединений с использованием обеих неподвижных фаз.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20. Образцы полимеров готовили в виде пленок из растворов полимеров в хлороформе на пластинках из КВг; в качестве меры количества ангидридных групп использовали относительную оптическую плотность полос поглощения  $1027 \text{ см}^{-1}$  (С—О—С ангидрида) и  $990 \text{ см}^{-1}$  (полоса ПММА). ИК-спектры жидкостей снимали, помещая последние между пластинками из КВг. Вязкость определяли в растворе хлороформа при  $25 \pm 0,1^\circ$  по формуле [8]. Окись углерода идентифицировали качественно при помощи влажной фильтровальной бумаги, пропитанной 5%-ным раствором  $\text{PdCl}_2$ .

Метиловый эфир  $\beta$ -хлоризомасляной кислоты выделяли из смеси летучих продуктов разгонкой. По физическим свойствам и по ИК-спектру он не отличался от синтезированного специально. Остаток после отгонки метилового эфира  $\beta$ -хлоризомасляной кислоты и промывки ацетоном представлял собой полиэтилен с т. пл. 43—44°, ИК-спектр которого был идентичен литературным данным. Найдено, %: С 85,14; Н 14,82.  $M = 273$  (криоскопия в бензоле).  $(C_2H_4)_n$ . Вычислено, %: С 85,16; Н 14,84.

### Выходы

- Показано, что при температурах до 250—270° деполимеризация полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии хлористого водорода резко замедляется.
- Предложена схема взаимодействия ПММА с хлористым водородом, согласно которой стабилизирующее действие последнего основано на образовании в полимере ангидридных групп.
- Идентифицированы летучие продукты термодеструкции ПММА в присутствии хлористого водорода.

Поступила в редакцию  
11 VIII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Тепляков, А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, В. В. Гузев, Л. А. Карабёва, Т. Д. Данюшевская, Л. Н. Смирнов, Пласт. массы, 1971, № 6, 57.
- I. C. McNeill, D. Neill, Europ. Polymer J., 6, 143, 569, 1970.
- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
- D. H. Grant, N. Grassie, Polymer, 1, 125, 445, 1960.
- А. В. Рябов, Б. М. Калинушкин, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1966, вып. 1, стр. 45; вып. 2, стр. 205.
- С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 403, 1958.
- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
- O. F. Solomon, I. Z. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 683, 1962.

УДК 539.199 : 532.77-3

### ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИБУТАДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ

*И. М. Сапожников, Н. Г. Павлов, В. А. Гречановский,  
Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин*

Изучение связи между вязкостными свойствами растворов полимеров и их молекулярными параметрами является актуальной задачей, поскольку она связана с проблемой выяснения фундаментальных особенностей полимеров. Кроме того, такие исследования связаны непосредственно с задачей синтеза полимеров с оптимальными технологическими свойствами.

Изучению влияния полидисперсности на реологические свойства полимеров и их растворов посвящен ряд работ. Так, в работах [1—3] на примере полимеров бутадиена, пропилена и раствора полизобутилена было показано, что увеличение полидисперсности приводит к усилению степени аномалии при течении.

Известны [4, 5] попытки оценки молекулярно-весового распределения (МВР) по соотношению вязкости концентрированного раствора и характеристической вязкости.

Задача настоящей работы состояла в выяснении влияния МВР (при этом фиксировали средневесовой молекулярный вес) и молекулярного веса (при фиксированной величине полидисперсности) на вязкостные свойства концентрированных растворов *цис*-полибутадиенов.