

3. Н. А. Зутти, Р. Д. Буркхарт, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 445.
  4. С. М. Самойлов, Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, В. Н. Монастырский, В. А. Каргин, Пат. ФРГ 2046730, 1972; Англ. пат. 1303097, 1973.
  5. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Ж. общ. химии, 29, 2042, 1959.
  6. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1491.
  7. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А14, 499, 1972.
  8. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б14, 595, 1972.
  9. С. М. Самойлов, Л. Е. Калмыков, Б. А. Френкель, Заводск. лаб., 34, 1537, 1968.
  10. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
  11. В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А12, 182, 1970.
  12. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
  13. Дж. П. Хоган, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 90.
  14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
  15. С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 1316, 1967.
- 

УДК 541.64:542.952

## О ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Е. Н. Зильберман, Е. М. Переплетчикова,  
Е. Н. Гетманенко, Э. Г. Померанцева*

ПВХ при деструкции в инертной среде в относительно мягких условиях (до 200°) подвергается внутримолекулярному дегидрохлорированию с образованием в макромолекулах полиеновых участков линейного строения. Возможны также превращения, приводящие к структурированию полимера: межмолекулярное дегидрохлорирование, в результате которого двойные связи не образуются, и взаимодействие между дегидрохлорированными участками макроцепей, которое идет по схеме реакции диенового синтеза [1–5].

Дегидрохлорирование и структурирование ПВХ катализируется хлористым водородом, выделяющимся при деструкции полимера [1–3].

Представляло интерес изучить влияние температуры и степени дегидрохлорирования на протекание внутри- и межмолекулярных процессов при деструкции порошкообразного ПВХ и в частности выяснить, начинаются ли оба процесса одновременно или один из них является первичным, а другой – вторичным. В работе [6] в результате сравнения данных по дегидрохлорированию ПВХ в органических растворителях и УФ-спектров, полученных продуктов показано, что при 175° внутримолекулярная деструкция предшествует образованию сетчатой структуры.

В данной работе для оценки структурирования порошкообразного ПВХ на начальных стадиях деструкции определяли количество отщепившегося хлористого водорода и количество двойных связей в продукте реакции, для чего использовали недавно разработанную методику анализа, основанную на присоединении бромных паров [5]. В отличие от спектрального метода этот метод позволяет определить степень ненасыщенности не только в растворимых, но и в частично растворимых полимерах. Наличие разности между количеством дегидрохлорированных и виниленовых звеньев указывает на протекание межмолекулярных реакций при деструкции ПВХ. Относительная ошибка метода ±5%.

## Экспериментальная часть

В работе использовали суспензионный ПВХ ( $[\eta]$  в циклогексаноне при  $25^\circ$  равна 0,953), содержащий 2–3 двойных связей на 1000 звеньев ВХ [5].

Дегидрохлорирование ПВХ (1 г) проводили по методике [7] в специальных приборах при  $170$ ,  $180$  и  $200^\circ$  в токе аргона. Выделяющейся HCl поглощали водой и определяли потенциометрическим титрованием раствором азотокислого серебра.

Количество двойных связей находили по разности между содержанием двойных связей, определенных при помощи бромных паров в дегидрохлорированном и исходном ПВХ.

УФ-спектры дегидрохлорированных и бромированных образцов снимали на спектрофотометре СФ-4А в 1%-ном растворе ТГФ.

## Результаты и их обсуждение

В таблице приведены данные по сравнению степени ненасыщенности, определенной методами бромных паров и УФ-спектроскопии (использованы методы расчета, приведенные в работе [8]), для образцов полимера, которые растворимы в ТГФ.

Рис. 1. УФ-спектры дегидрохлорированного образца ПВХ ( $170^\circ$ , 4 часа, аргон) (1) и того же образца после бромирования (2)

Рис. 2. Зависимость степени деструкции ПВХ от времени при  $170$  (1),  $180$  (2) и  $200^\circ$  (3); расчет проведен по количеству выделившегося HCl и по количеству присоединившегося брома ( $A$ ) (цифры со штрихом)

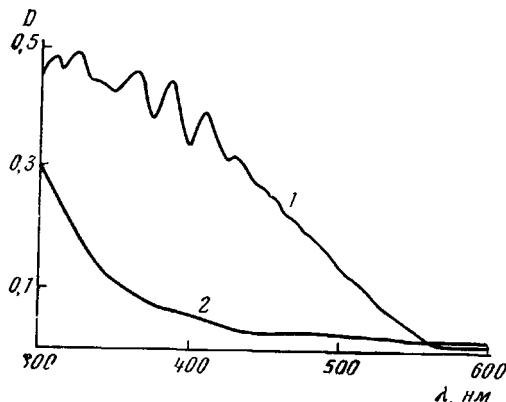


Рис. 1

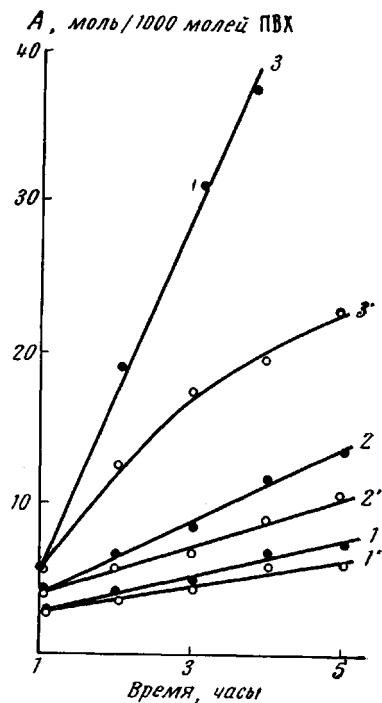


Рис. 2

Из таблицы видно, что спектральный метод дает заниженные результаты. Модифицированный же спектральный метод определения степени ненасыщенности [6], основанный на введении в формулу расчета ряда поправочных коэффициентов, дает более высокие значения содержания двойных связей, чем метод бромных паров. Следует учесть, что, как видно из рис. 1, при бромировании участки с сопряженными двойными связями полностью исчезают. Поэтому количественные зависимости, установленные в [6], недостаточно точны, хотя это не затрагивает сделанных выводов.

Из рис. 2 видно, что в изученном интервале температур ( $170$ – $200^\circ$ ) в течение первого часа деструкции количество звеньев ВХ, подвергшихся дегидрохлорированию, совпадает с количеством образовавшихся двойных связей. Таким образом, начальный процесс термического дегидрохлориро-

вания действительно является исключительно внутримолекулярным, что согласуется с выводами работы [6, 9]. Однако, согласно полученным данным, межмолекулярные реакции начинаются уже после 1—2 час. нагревания (при 170° степень деструкции полимера 0,1—0,2%), в то время как по данным [6] спивка происходит на значительно более поздних стадиях процесса. О протекании межмолекулярных реакций свидетельствует пре-

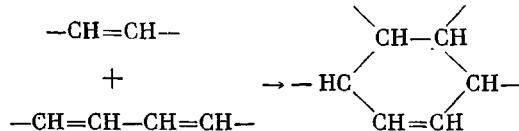
Сравнение степени ненасыщенности частично дегидрохлорированного ПВХ, определенной по данным УФ-спектров и по методу бромных паров

(Температура дегидрохлорирования 170°, аргон)

Время деструкции, часы	Содержание двойных связей на 1000 звеньев ВХ	
	по УФ-спектрам	по методу бромных паров
1	0,4	0,4
2	1,0	1,5
3	1,2	1,9
4	1,5	3,5

170° в течение 5 час., при 180° — 3 час. и при 200° — 2 час. ПВХ становится частично не растворимым в ТГФ.

Приведенная закономерность протекания межмолекулярных и внутримолекулярных реакций может быть обусловлена тем, что первые (по крайней мере в значительной степени) происходят по схеме реакций диенового синтеза [10], для протекания которых необходимо накопление в реакционной смеси дегидрохлорированных участков



Протеканием межмолекулярных реакций можно объяснить найденную в работе [11] закономерность, согласно которой при постоянной температуре, чем больше степень дегидрохлорирования ПВХ, тем больше удельное содержание полиеновых участков с короткими цепями.

Обращает на себя внимание, что при одинаковой степени дегидрохлорирования (3,5 моля HCl на 1000 молей ВХ) продукт, полученный при 200°, еще не содержит заметных количеств межмолекулярных спивок, в то время как продукт, полученный при более низких температурах, уже структурирован (рис. 2). При этом известно [11], что с повышением температуры деструкции распределение полиеновых последовательностей смещается в сторону более коротких участков. Следовательно, при одинаковом содержании двойных связей в ПВХ полимер с более короткими полисопряженными участками труднее вступает в межмолекулярные реакции, чем полимер с длинными участками.

Поступила в редакцию  
5 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
2. S. Eimoto, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1255, 1969.
3. Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваваев, Высокомолек. соед., A9, 2119, 1967.
4. W. Jascaling, Kunststoffe, 52, 458, 1962.

5. Е. Н. Зильберман, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Гетманенко, Пласт. массы, 1972, № 4, 67.
  6. Л. М. Терман, В. И. Ганина, В. А. Чудакова, Тр. по химии и химической технологии, 1 (22), Горький, 1969, стр. 70.
  7. L. H. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
  8. Р. П. Попов, Л. В. Смирнова, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
  9. M. Imoto, T. Otsu, J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 124, 1953; РЖХим, 1956, 58310.
  10. R. Stromberg, S. Straus, B. Achhammer, J. Polymer Sci., 35, 355, 1959.
  11. К. С. Минскер, Э. О. Крац, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., А12, 483, 1970.
- 

УДК 541.64 : 542.954

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

*В. С. Наумов, Л. Б. Соколов*

Синтез высокомолекулярных сополимерных полиамидов на основе дихлорангидридов карбоновых кислот и смеси ароматических и алифатических диаминов связан с большими трудностями.

Высокомолекулярные полиамиды на основе алифатических диаминов могут быть получены лишь поликонденсацией в расплаве или межфазной поликонденсацией [1], в то время как полностью ароматические полиамиды получить с достаточно высоким молекулярным весом указанными способами не удается. Для синтеза ароматических полиамидов применяются методы поликонденсации в растворе и эмульсии [2], не применяемые для синтеза алифатических полиамидов. Таким образом, разработка способа синтеза указанных выше сополиамидов представляет значительный интерес.

Нами была исследована возможность использования эмульсионной системы тетрагидрофуран (ТГФ) — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , для синтеза высокомолекулярных сополиамидов на основе *m*-фенилендиамина (ФДА) и гексаметилендиамина (ГМДА).

Дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХАИК) — т. пл. 43,6°; ТГФ — т. кип. 64—65°; ФДА — реактивный, квалификации ч. д. а., ГОСТ 5821-51;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — квалификации ч. применяли без дополнительной очистки; ГМДА — технический, перегоняли в вакууме, т. пл. 40,4°.

Синтез сополимеров проводили эмульсионной поликонденсацией по методике [3]. Удельную вязкость измеряли по истечению раствора 0,5 г полимера в 100 мл 96%-ной серной кислоты при 25°. Определение ФДА и ГМДА проводили по методике [4].

Попытки синтеза сополиамидов на основе смеси ГМДА и ФДА в системе ТГФ — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в условиях, оптимальных для синтеза ароматических полиамидов (при эквимольном соотношении диаминов и ХАИК), не дали желаемых результатов. При увеличении содержания ГМДА в исходной смеси диаминов вначале наблюдается резкое понижение удельной вязкости синтезируемых сополиамидов, а затем медленное нарастание ее при значительном содержании ГМДА (рис. 1).

Характер кривой при низком содержании ГМДА в исходной смеси напоминает характер кривой, полученной при исследовании влияния избытка одного из мономеров при эмульсионной поликонденсации [5] (рис. 2, б, кривая 1). На основании этого мы предположили, что причиной резкого понижения вязкости сополимеров (рис. 1) может быть нарушение эквимольного соотношения функциональных групп диаминов и дихлорангидрида, обусловленное недостаточным количеством диаминов в зоне реакции.