

никаких признаков шейкообразования (собственно шейки, новых фибрillярных структур) не наблюдается. Не имеет места также значительное изменение прочности, что свидетельствует об отсутствии отчетливо выраженных трещин (пустот). По-видимому, перемещение крупных элементов структуры все же происходит, но они остаются соединенными посредством мелких элементов или микротяжей. Природа обоих типов элементов структуры остается пока невыясненной. Можно предполагать разный уровень тонких структур. В работах [5] методом рентгеновской дифракции показано, что при деформациях сдвига и растяжения в кристаллических полимерах имеет место скольжение кристаллитов. В работе [6] методом электронной микроскопии было обнаружено возникновение в волокнах микротяжей, поперечный размер которых составлял 0,1–0,5 мкм. Как видно, размеры перемещающихся и трансформирующихся элементов могут лежать в довольно широких структурных пределах.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт по переработке химических  
волокон

Поступила в редакцию  
3 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, А. С. Качекьян, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1990, 1968.
2. А. С. Качекьян, Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2424, 1970.
3. В. А. Берестнев, Диссертация, 1968.
4. Л. М. Лукьянова, В. А. Берестнев, Л. А. Флексер, Химич. волокна, 1972, № 1, стр. 80.
5. Tsuneo Seto, Ioshiko Tajima, Japan J. Appl. Phys., 5, 534, 1966.
6. Ж. Г. Василенко, Диссертация, 1969.

УДК 541.64:620.183

### О СТРУКТУРЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

**B. O. Ананиашвили, O. B. Смирнова, Г. С. Колесников**

В работах [1, 2] нами сообщено об исследовании продуктов фотохимического хлорирования метильных групп поликарбоната (ПК) на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана. Аналогичная работа была проведена и авторами [3].

Нельзя согласиться с авторами [3] о целесообразности применения воды при хлорировании для акцептирования выделившегося в процессе реакции HCl, так как сухой HCl не способен вызвать гидролиз сложноэфирных связей полизифиров [4], тогда как в присутствии воды такой процесс возможен.

Применение воды нецелесообразно и по той причине, что при этом может происходить присоединение OH-групп к образовавшимся радикалам полимера, и конечный продукт наряду с атомами Cl будет содержать гидроксильные группы, что исказит результаты процесса и свойства конечных продуктов.

Кроме того, в работе [3] не указана область появления сигналов, отнесенных к  $\text{CHCl}_2$ -группам в ЯМР-спектрах хлорированных поликарбонатов, хотя в литературе такое отнесение не описано.

Цель настоящей работы – изучение процесса фотохимического хлорирования ПК в условиях, исключающих попадание влаги в реакционную среду, а также исследование строения и структуры продуктов хлорирования.

## Экспериментальная часть

В качестве исходного продукта использовали предварительно очищенный перекисьдением ПК на основе 2,2-ди(4-оксифенил)пропана марки «Дифлон» с  $M=24\,000$ . В качестве хлорирующего агента был применен высушенный и очищенный газообразный хлор.

Хлорирование проводили в 10%-ном растворе поликарбоната в сухом тетрахлорэтане. Инициаторами служили перекись бензоила (ПБ) и освещение видимым светом от фотографической лампы мощностью в 300 вт.

Освещение применяли как для превращения молекулярного хлора в атомарный [5], так и для предотвращения хлорирования ароматических ядер [6]. Образовавшийся в ходе реакции  $HCl$  и растворенный  $Cl_2$  удаляли продуванием хлорированного раствора сухим очищенным воздухом.

Хлорированный полимер выделяли осаждением в смеси гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1 (по объему). Во всех случаях хлорированию подвергали раствор 4 г поликарбоната в 40 мл тетрахлорэтана.

ИК-спектры поглощения продуктов хлорирования снимали для пленок толщиной 25–30  $\mu m$  на приборе UR-10.

ЯМР-спектры снимали на приборе марки «Perkin-Elmer-P-12». Рентгенограммы получены на дифрактометре УРС-50.

## Обсуждение результатов

Оптимальная скорость пропускания хлора через реакционный раствор как и в [1, 2] 0,15 г/мин; оптимальное количество ПБ — 1 вес. %. Применение большего количества перекиси не вызывало повышения скорости хлорирования, но приводило к снижению характеристической вязкости продуктов хлорирования.

Между скоростью хлорирования и температурой процесса существует прямая зависимость (рис. 1). При температурах ниже 28–25° также происходит хлорирование ароматических ядер ПК. Было установлено, что температура процесса не влияет на характеристическую вязкость продуктов хлорирования. Так, продукт, полученный при 60° и содержащий 33% Cl, обладает такой же  $[\eta]$ , как и продукт с таким же содержанием хлора, но полученный при 32° и большей продолжительности процесса.

Синтезировать продукты с содержанием хлора более 39% не удалось. Тот факт, что нами получены продукты, содержащие 39%

Рис. 1. Зависимость содержания хлора в хлорированном ПК от температуры процесса. Количество ПБ 1 вес. %, продолжительность 60 мин.

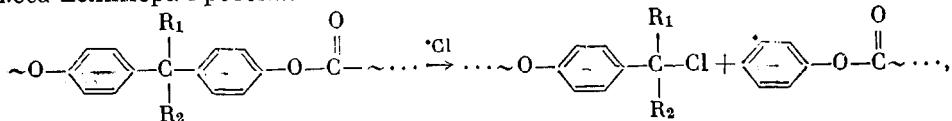
Cl, не согласуется с данными [3], по которым максимальное содержание хлора в метильных группах ПК составляет 30% (3 атома хлора на каждое звено), что объяснено пространственными затруднениями. На сферических атомных моделях «УЭГОН» системы К. Теттаманти, описывающих геометрические размеры молекул с большой точностью, удалось показать, что предельным является содержание в метильных группах ПК 4 атомов хлора на каждое элементарное звено.

Как видно из ИК-спектров хлорированных поликарбонатов (рис. 2, a), появляются полосы поглощения в области 645, 745, 795  $cm^{-1}$ , что свидетельствует об образовании в продуктах C—Cl-связей [7, 8].

Подтверждением того, что атомы Cl замещают водород именно в метильных группах ПК, может служить уменьшение полосы поглощения 1370  $cm^{-1}$ , которая отнесена к деформационным колебаниям атомов водорода симметричных  $CH_3$ -групп [9]. В продуктах, содержащих 39% Cl, полоса поглощения 1370  $cm^{-1}$  отсутствует.

Учитывая появление в спектрах хлорированных поликарбонатов полосы поглощения в области 545  $cm^{-1}$ , отнесенной к C—Cl-связи у третичного углеродного атома [10], можно предположить, что при хлорировании по-

ликарбонатов при полном отсутствии влаги уменьшение молекулярного веса полимера протекает по схеме

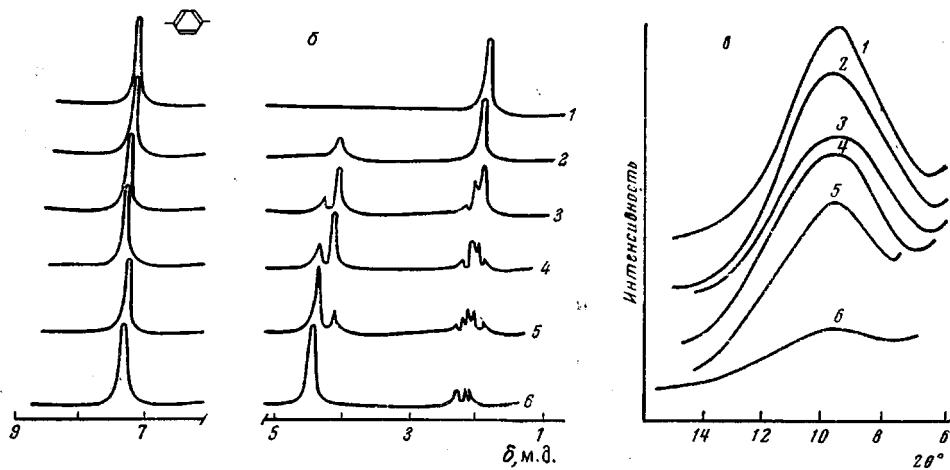
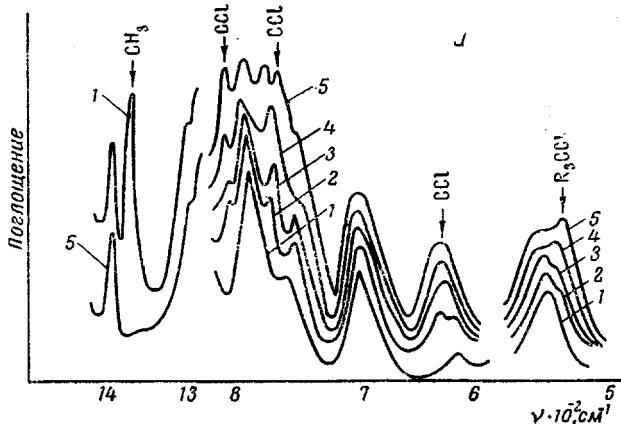


где  $R_1$  и  $R_2$  —  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CHCl}_2$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Как следует из ЯМР-спектров (рис. 2, б), ароматические ядра хлорированного поликарбоната практически не претерпевают изменений. Также можно заметить, что при содержании в ПК 8% Cl в спектре появляется сигнал в области 4,2 м.д., который отнесен к сигналу  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы [11].

Рис. 2. ИК- (а), ЯМР-спектры (б) и дифрактограммы (в) продуктов хлорирования поликарбоната:

1 — исходный нехлорированный поликарбонат;  
2—6 — продукты, содержащие 8 (2), 16 (3), 21 (4), 33 (5) и 39% Cl (6)



С увеличением содержания Cl до 21% интенсивность этого сигнала увеличивается: дальнейшее повышение содержания хлора в поликарбонате вызывает постепенное понижение его интенсивности вплоть до полного исчезновения (при содержании Cl 39%). У ПК, содержащих 16% Cl, отмечено появление сигнала  $\sim 4,5$  м.д., интенсивность которого повышается с увеличением содержания Cl вплоть до 39%.

Интерпретация этого сигнала вызывала некоторые затруднения. Однако с помощью ЯМР-спектроскопии удалось установить, что этот сигнал относится к  $\text{CHCl}_2$ -группе. В ЯМР-спектре продукта, содержащего 39% Cl, было отмечено появление сигнала  $\sim 35,8$  МГц при 77°К, который может быть отнесен к группе  $\text{CHCl}_2$  или к хлорзамещенному ароматическому кольцу [12]. Сравнивая полученный результат с данными ЯМР-спектро-

скопии, согласно которым ароматические ядра полимера не содержат атомов хлора, сигнал, полученный на ЯКР-спектре, следует отнести к сигналу  $\text{CHCl}_2$ -группы;  $\text{CCl}_3$ -группы в продуктах методом ЯКР обнаружены не были.

Исследование степени упорядоченности хлорированных ПК методом рентгеноструктурного анализа показало (рис. 2, в), что с повышением содержания хлора в продуктах хлорирования степень их упорядоченности понижается и при содержании 39% Cl упорядоченность практически отсутствует.

Понижение степени упорядоченности продуктов хлорирования ПК, очевидно, вызвано большим объемом атомов хлора, понижающих скорость кристаллизации и препятствующих плотной упаковке макромолекул [13].

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
4 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Ананиашвили, Тр. МХТИ, вып. 56, 1970, стр. 201.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Ананиашвили, Высокомолек. соед., Б12, 548, 1970.
3. W. J. Jackson, Y. R. Caldwell, K. P. Perry, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1713, 1968.
4. Химические реакции полимеров, т. 2, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
5. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948.
6. M. Tomikawa, H. Kaji, K. Ueda, Kobunshi Kagaku, 24, 266, 385, 1971. Chem. Abstrs, 68, 40263, 1968.
7. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее напряжение вращения, Изд-во иностр. лит., 1957.
8. M. Davis, J. Chem. Phys., 16, 267, 1968.
9. J. A. Gross, R. B. Richards, H. A. Willos, Disc. Faraday Soc., 9, 235, 1950.
10. F. F. Bentley, L. D. Smithson, A. L. Bozek, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300  $\text{cm}^{-1}$ , N. Y., 1968.
11. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, кн. I, под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луценко, «Химия», 1967.
12. Г. К. Семин, Ж. общ. химии, 6, 916, 1965.

УДК 541.64:547 (538.141+322):546.47

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ И СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

З. А. Тихонова, Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков,  
А. В. Рябов

Большинство работ в области полимеризации и сополимеризации в присутствии комплексообразующих солей выполнено с метилметакрилатом (ММА), тогда как акриловые эфиры изучены недостаточно. Между тем, имеются отдельные данные, указывающие, что кинетические эффекты комплексообразования существенно различаются для MMA и акриловых эфиров [1–3]. С целью более детального выявления закономерностей сополимеризации акриловых эфиров в присутствии солей нами исследована сополимеризация бутилакрилата (БА) с винилиденхлоридом (ВДХ) и стиролом (Ст).

Наиболее примечательным эффектом сополимеризации ВДХ – БА в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  является значительное возрастание степени чередования (рис. 1, а). Этот эффект существенно отличает БА от MMA. При сополимеризации последнего с ВДХ добавки  $\text{ZnCl}_2$  вызывает лишь дополнительное обогащение сополимера MMA [1]. Из рис. 1, б следует, что при сополимеризации Ст – БА добавки  $\text{ZnCl}_2$  приводят к развитию предельного по величине эффекта чередования ( $r_1^{\text{зФ}}, r_2^{\text{зФ}} \rightarrow 0$ ). При  $[\text{ZnCl}_2]/[\text{БА}] >$