

Из сравнения констант скорости реакции образования диэтиленгликоля при прогревании этиленгликоля с минеральной (соляной) кислотой и ароматической кислотой (но в присутствии сложного эфира) следует, что ароматическая кислота в этих условиях по силе не уступает минеральной кислоте.

Таким образом, есть все основания считать, что образование ДЭГ в процессе синтеза ПЭТФ в основном идет по классическому механизму дегидратации гидроксилсодержащих соединений, катализируемой протоном, при этом карбонил сложноэфирной связи, являясь акцептором протона, усиливает вредное влияние карбоксильных групп, ускоряя процесс образования простых эфиров.

Процесс образования ДЭГ изучали при 280° на этиленгликоле, подкисленном соляной кислотой (средняя концентрация HCl близка к концентрации карбоксильных групп при синтезе ПЭТФ), и системах, составленных из этиленгликоля и ДГТ. Использовали этиленгликоль марки «А» по ГОСТ 5594-70; ДГТ — содержание основного вещества не менее 99%; т. пл. 109–110°, содержание карбоксильных групп $50 \cdot 10^{-6}$ г-экв/г.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
17 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Janssen, H. Ruysschaert, R. Vroom, Makromolek. Chem., 77, 153, 1964.
2. H. A. Pohl, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5660, 1951.
3. D. Coleman, J. Polymer Sci., 14, 15, 1954.
4. K. Joda, Chem. High Polymer Japan, 24, 267, 472, 1967.
5. V. Lacko, Vyroba a Vlastnosti Polyesterovych Vlaken, Bratislava, 1968.
6. L. H. Buchbaum, Angew. Chemie, 6, 225, 1968.
7. S. G. Hovenkamp, J. P. Munting, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
8. S. G. Hovenkamp, J. P. Munting, J. Polymer Sci., 8, A-1, 679, 1970.

УДК 541.64:547.419

К МЕХАНИЗМУ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Г. А. Разуваев

Ранее было показано, что Sn-органические изоцианаты взаимодействуют с сопряженными двойными связями поливинилхлорида (ПВХ), возникающими в процессе дегидрохлорирования, а также обесцвечивают частично деструктурированный полимер [1]. Этот факт нельзя объяснить имеющимися в литературе механизмами стабилизации [2]. Мы изучали методом пиролизической газовой хроматографии летучие продукты распада ПВХ с добавкой Ph_3SnNCO и без нее. Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации стабилизатора вызывает повышение выхода газообразных углеводородов при пиролизе ПВХ при 600°. Для тех же образцов ПВХ определяли молекулярно-весовое распределение с помощью турбидиметрического титрования (ТТ) на приборе ФЭТ. Из рис. 2 видно, что интегральная кривая ТТ образца ПВХ с добавкой Ph_3SnNCO смещается по сравнению с кривой для ПВХ без добавки в сторону появления более низкомолекулярных фракций. Сопоставление этих данных объясняет

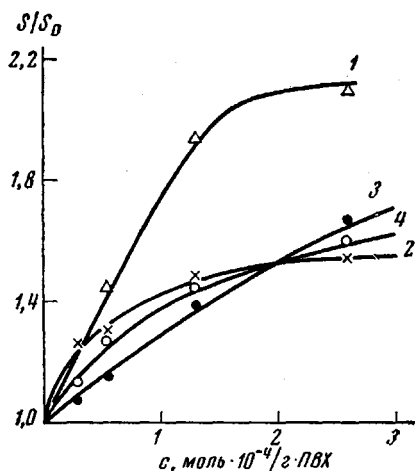


Рис. 1. Зависимость выхода метана (1) и газообразных углеводородов C_2 (2), C_3 (3) и C_4 (4) при пиролизе ПВХ от концентрации изоцианата трифенилолова c ; S_0 — площади пиков соответствующих углеводородов, выделяющихся при пиролизе ПВХ без добавок, S — с добавкой изоцианата трифенилолова

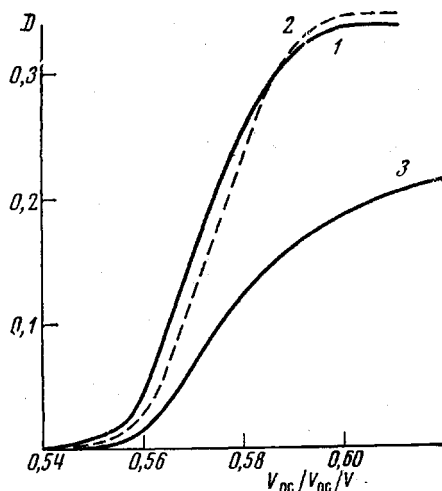


Рис. 2. Интегральные кривые турбидиметрического титрования исходного ПВХ (1); ПВХ, прогретого без добавки (2) и с добавкой изоцианата трифенилолова ($c=2 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ) (3) ($V_p, V_{ос}$ — объемы исходного раствора и добавленного осадителя соответственно)

эффект обесцвечивания протеканием реакции разложения полиеновых структур, катализируемой Ph_3SnNCO . Таким образом, стабилизирующее действие Sn-органических изоцианатов помимо акцептирования HCl можно объяснить снижением количества лабильных аллильных атомов Cl за счет разрушения полиеновых участков макромолекул ПВХ.

Институт химии АН СССР,
Горький

Поступила в редакцию
17 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, О. С. Дьячкова, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич. 1970, 2506.
2. Б. Б. Троицкий, В. Н. Маков, Пласт. массы, 1967, № 3, 13.

УДК 541.64:533.15

ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ В СИЛЬНОСПИТЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

А. В. Никифоров, А. Д. Соболевская, Ю. В. Жердев,
А. Я. Королев, Б. А. Киселев

Диффузия кислорода и других газов в линейных органических полимерах исследована достаточно полно [1–3], однако сильноспитые кремнийорганические полимеры, обладающие высокой термостойкостью, несмотря на их большой практический интерес, изучены с этой точки зрения недостаточно.