

в указанных выше (таблица) условиях. Теплоты растворения кристаллических препаратов декстрана в 10%-ном растворе NaOH и особенно в воде отличаются между собой, что можно объяснить разной степенью упорядоченности макромолекул в использованных препаратах декстрана, а также их различной полиморфной модификацией.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
22 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Киселев, И. Ю. Царевская, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A18, 234, 1976.
2. В. П. Киселев, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., B18, 372, 1976.
3. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 44, 1956.

УДК 541.64:536.495:547.258.11

### СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИЗОЦИАНАТА ТРИФЕНИЛОЛОВА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, С. В. Колесов,  
К. С. Минскер, Г. А. Разуваев

Стабилизирующая активность оловоорганических изоцианатов в процессе термодеструкции ПВХ обусловлена не только эффективным связыванием выделяющегося HCl, но и взаимодействием с образующимися сопряженными двойными связями в полимере [1, 2]. С помощью пиролизной газовой хроматографии и турбидиметрического титрования было найдено,

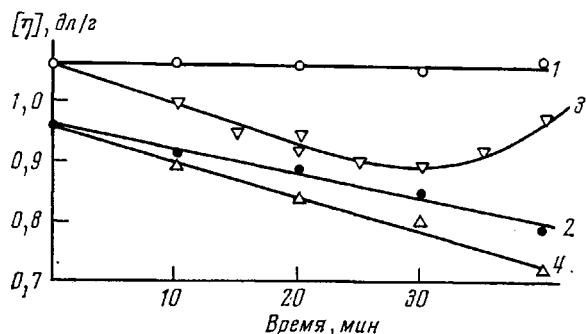


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости в процессе термодеструкции ПВХ без добавок (1, 2) и с добавкой  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (3, 4) до (1, 3) и после озонирования (2, 4)

что это взаимодействие протекает с разрушением полиеновых участков макромолекул ПВХ и понижением молекулярной массы полимера [3].

Для количественного изучения этого процесса мы использовали метод озонирования и последующего окислительного расщепления образцов полимера, деструктированного различное время [4, 5]. Результаты измерения характеристической вязкости ПВХ с добавкой  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  и без нее в процессе термодеструкции при  $180^\circ$  приведены на рис. 1. В то время, как  $[\eta]$  ПВХ в процессе термодеструкции остается постоянной (рис. 1, кривая 1), в присутствии  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (рис. 1, кривая 3) на начальной стадии

распада полимера  $[\eta]$  падает. Нас интересовал именно начальный отрезок кривой 3, так как на более поздней стадии происходит наложение другого процесса — сшивки макроцепей, катализируемой образующимися в реакции хлоридами олова [2], в результате чего вязкость деструктированных образцов ПВХ увеличивается. После озонирования деструктированных образцов ПВХ в обоих случаях наблюдается уменьшение молекулярной массы полимера. Падение вязкости в процессе термодеструкции ПВХ с добавкой  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  свидетельствует о том, что изоцианат трифенилолова, по-видимому, разрывает макромолекулы ПВХ в местах образования внутренних двойных связей. Рассчитанная по известной формуле [4, 5] скорость статистического дегидрохлорирования полимера  $v_c$  для образцов

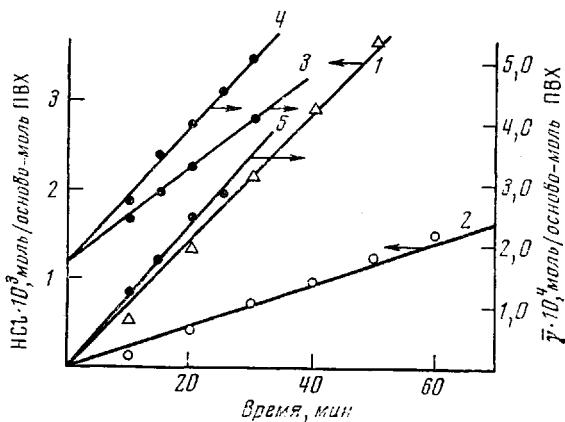


Рис. 2. Скорость брутто-дегидрохлорирования (1, 2) и статистического дегидрохлорирования ПВХ (3, 4) без добавок (1, 3) и с добавкой  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (2, 4); 5 — скорость изменения  $[\eta]$  в процессе прогревания ПВХ с  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (без озонирования).  $\bar{\gamma}$  — содержание внутренних двойных связей в макромолекулах ПВХ

ПВХ, содержащих изоцианат трифенилолова (рис. 2, таблица), имела более высокое значение, чем соответствующая величина для ПВХ, подвергнутого деструкции без добавок. Это можно объяснить как взаимодействием  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  непосредственно с макромолекулами ПВХ, так и катализитическим влиянием хлорного олова, образующегося в реакционной смеси при взаимодействии  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  с  $\text{HCl}$  [2]. По разности скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ и  $v_c$  легко определить и скорость образования полиеновых участков в макромолекулах  $v_p$  [4, 5] (таблица).

**Кинетические характеристики процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (180°, содержание  $\text{Ph}_3\text{SnNCO} 2 \cdot 10^{-4}$  моль/г ПВХ)**

Исследуемая система	$v_{\text{общ}} \cdot 10^6$	$v_c \cdot 10^6$	$v_p \cdot 10^6$
	моль/осново-молль ПВХ·сек		
ПВХ	1,190	0,130	1,060
ПВХ+ $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$	0,380	0,196	0,184

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что скорость образования полиеновых участков в макроцепях ПВХ при его термической деструкции в присутствии  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  значительно понижается, что подтверждает сделанный ранее вывод о взаимодействии  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  с со-

пряженными двойными связями, формирующимися в ходе термораспада ПВХ.

Таким образом, при термодеструкции ПВХ изоцианат трифенилолова взаимодействует с образующимися в макромолекулах полимера  $\beta$ -хлораллильными группировками и с сопряженными двойными связями. Это приводит как к разрыву макроцепей в местах образования двойных связей (стабилизация первоначальной окраски ПВХ), так и к заметному уменьшению скорости роста полиеновых участков в макроцепях (стабилизация термораспада ПВХ).

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
22 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2506.
2. В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Ю. Б. Крупенников, Высокомолек. соед., Б16, 264, 1974.
3. В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., Б17, 237, 1975.
4. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Докл. АН СССР, 203, 881, 1972.
5. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., Б18, 54, 1976.

УДК 541.64:539.199:532.77:547.458.8

#### ДИСПЕРСИЯ ЭФФЕКТА КЕРРА И КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛ КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Н. В. Погодина, К. С. Поживилко, Х. Даутценберг,  
К. И. Линов, Б. Филипп, Е. И. Рюмцев,  
В. Н. Цветков

В ряде работ, посвященных изучению гидродинамических [1] и оптических [2, 3] свойств молекул карбанилата целлюлозы (КЦ) в растворах, иллюстрируется высокая равновесная жесткость молекул этого полимера. Она проявляется в большой величине сегмента Куна  $A$  [1–3], а также в высоких показателях степени в уравнениях Марка – Куна – Хаувинка [1], связывающих характеристические вязкости  $[\eta]$  и константы диффузии  $D$  с молекулярной массой  $M$ . Подтверждением высокой равновесной жесткости [4] молекул КЦ явилась экспериментально обнаруженная зависимость величины приведенного двойного лучепреломления в потоке  $[n]/[\eta]$  от степени полимеризации в области  $M < 10^5$ , далекой от олигомерной [2, 3].

Кинетическая жесткость [4] молекул КЦ проявляется в большой величине электрического двойного лучепреломления и в особенности в дисперсии эффекта Керра в растворах в диапазоне радиочастот [3, 5]. Исследование электрооптического эффекта в растворах КЦ в восьмикратном интервале  $M = (1,07 - 0,14) \cdot 10^5$  обнаружило сильную зависимость удельной постоянной Керра  $K$  и времени релаксации эффекта  $\tau$  от молекулярной массы [3]. Характер этих зависимостей подтверждает ориентационный механизм поляризации молекул КЦ в электрическом поле в исследованном интервале молекулярных масс.

В данной работе изучены электрооптические свойства растворов образцов КЦ в области высоких молекулярных масс  $M = (4,07 - 0,34) \cdot 10^6$ .