

Реакцию заканчивали после выделения 5,4 г (92,5%) диэтиламина; реакционную смесь экстрагировали бензолом и сушили в вакууме 8 час. при 80°.

Найдено, %: C 60,92, Si 15,80, N 7,56, H 10,20. $C_6H_{18}OSiN$. Вычислено, %: C 61,10, Si 16,00, N 8,00, H 10,86.

Получение поли-(метилфенилсилил-бис- ε -капролактама) переаминированием ПКА бис-(диэтиламино)метилфенилсиланом. Реакцию проводили в приборе, описанном в предыдущем опыте. Использовали 7,2 г бис-(диэтиламино)метилфенилсилана и 6,2 г ПКА. Смесь нагревали при 100° в течение 2 час.

Найдено, %: C 68,00; Si 7,20; N 7,98; H 7,20. $C_{19}H_{28}O_2SiN_2$. Вычислено, %: C 68,47; Si 7,60; N 7,60; H 7,52.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию
20 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Ross, R. William*, Пат. США, 334150, 1967.
2. *J. Wtengle, J. Toledo*, Пат. США, 3457233, 1969.

УДК 541.64 : 546.13'

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АКЦЕПТОРОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

*B. C. Пудов, Р. А. Папко, О. Н. Шевердяев,
И. И. Тугов*

Ранее в работе [1] мы показали, что существует некоторая концентрация акцепторов хлористого водорода, при которой кинетический режим дегидрохлорирования ПВХ является стационарным. Здесь будет рассмотрен метод определения критической концентрации акцептора.

Из уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_{\text{аф}} c + w_0, \quad (1)$$

описывающего изменение концентрации HCl в полимере c , видно, что режим процесса всегда стационарен, если

$$K_{\text{аф}} = K - K_A [A] = 0 \quad (2)$$

Здесь w_0 — скорость некatalитического отщепления HCl, K — константа скорости автокаталитической реакции, K_A — константа скорости взаимодействия HCl с акцептором, D — коэффициент диффузии HCl в ПВХ, $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ — изменение концентрации HCl в полимере в результате диффузии HCl, $\frac{\partial c}{\partial t}$ — полное изменение концентрации HCl в объеме.

Таким образом, если термическую деструкцию ПВХ проводить в условиях, когда наблюдается автоускоренное отщепление HCl, то при введении в полимер акцептора в концентрации, соответствующей условию (2), выделение HCl из полимера будет происходить со скоростью w_0 , отвечающей такому режиму, когда вклад каталитической реакции незначителен. Можно, например, проводить термическую деструкцию ПВХ в закрытой системе, в ампулах. Если построить зависимость количества HCl, выделившегося за время t , от концентрации акцептора, то условие $\Delta HCl = w_0 t$ определит $[A]_{\text{кр}}$, как это следует из изложенного выше. В качестве примера на рис. 1 приведены данные о влиянии стеарата натрия на выход

HCl при 200°. При концентрации стеарата натрия, равной $10,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г, количество выделившегося HCl равно $w_0\tau$, где $\tau = 100$ мин., а w_0 , определенная в вакууме для пленок толщиной 60 мкм, равна $10 \cdot 10^{-7}$ моль/г·мин. Однако метод в таком варианте может привести к значительным ошибкам в величине $[A]_{kp}$, поскольку не учитывается расход акцептора в ходе опыта. Правильное значение $[A]_{kp}$ получается при $\tau \rightarrow 0$. Поэтому наиболее приемлемое решение состоит в определении величины $[A]_{kp}$ для

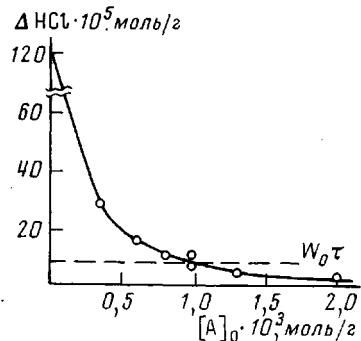


Рис. 1. Зависимость выхода HCl за 100 мин. окисления смеси ПВХ - NaSt в ампулах от начальной концентрации NaSt $[A]_0$ при 200°

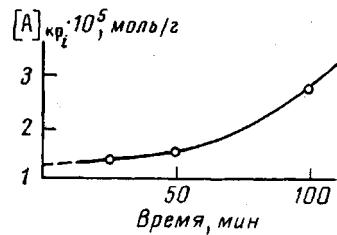


Рис. 2. Зависимость величины критической концентрации стеарата свинца от времени окисления смеси ПВХ - Pb(St)₂ при 200°

какого-то момента времени τ_i и построении зависимости $[A]_{kp_i}$ от τ_i с последующей экстраполяцией к $\tau = 0$. Применим этот метод определения $[A]_{kp}$ к случаю термоокислительной деструкции ПВХ в присутствии стеарата свинца.

На рис. 2 показана зависимость $[A]_{kp_i}$ от τ_i для стеарата свинца. Видно, что $[A]_{kp}$, соответствующее $\tau = 0$, значительно отличается от $[A]_{kp}$ для $\tau = 100$, и, следовательно экстраполяция к нулю, безусловно, необходима, особенно в тех случаях, когда $[A]_{kp}$ мала.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Высокомолек. соед., B12, 218, 1970.