

7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
 8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 229, 1965.
 9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
 10. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 8, 2104, 1966.
 11. A. Keller, F. M. Willimoth, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 238, 385, 1970.
-

УДК 541.64 : 543.422.6 : 546.681

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ТРЕХХЛОРИСТЫМ ГАЛЛИЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

**В. Н. Мяков, В. А. Кузнецов, Б. Б. Троицкий,
Г. А. Разуваев**

Исследование превращений ПВХ под действием электрофильных хлоридов металлов, протекающих, как предполагают в [1], через стадию образования карбокатионов, имеет большое значение для выяснения роли ионных процессов при термическом распаде, модификации и стабилизации полимера.

Нами обнаружено, что удобной моделью этих процессов является реакция ПВХ с GaCl_3 , которая протекает без растворителя при комнатной температуре, что позволяет методом спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области изучать взаимопревращения образующихся карбониевых ионов и исследовать их реакции с некоторыми соединениями.

Использовали суспензионный ПВХ с $M_n = 5 \cdot 10^4$, очищенный пересаждением из раствора в ТГФ изопропиловым спиртом. Пленки ПВХ толщиной 30—40 $\mu\text{м}$ готовили медленным испарением 3%-ных растворов полимера в ТГФ.

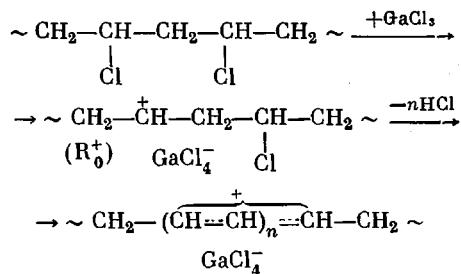
GaCl_3 очищали вакуумной возгонкой. Et_3SiH , Et_3GeH синтезировали согласно известным методикам, их константы соответствовали литературным данным. Cl_3SiH очищали ректификацией, ТГФ, изопропиловый спирт, этилацетат, пиридин, дифениловый эфир сушили по обычным методикам и перегоняли.

Опыты с порошкообразным ПВХ проводили при комнатной температуре в эвакуированных запаянных ампулах. Кинетику эlimинирования HCl снимали по изменению давления в ампуле, используя в качестве нуль-инструмента мембранный манометр чувствительностью 2—3 тор. Для каждого опыта брали по 100 мг ПВХ, 0,5—7,5 мг GaCl_3 , который дозировали в реакционную ампулу перемораживанием в вакууме. Опыты с пленками ПВХ проводили в отсутствие воздуха в кварцевых кюветах. Электронные спектры поглощения (ЭСП) пленок в области 200—750 нм снимали на спектрометре Perkin — Elmer-402.

В присутствии GaCl_3 при комнатной температуре происходит изменение белой окраски порошкообразных или бесцветной пленочных образцов ПВХ до желто-серой и серо-зеленой; при последующей выдержке в течение нескольких часов полимер становится темно-серым. Как видно из рис. 1, протекающее при этом эlimинирование HCl заканчивается при относительно невысоких степенях дегидрохлорирования ПВХ, тем больших, чем больше добавлено GaCl_3 .

ЭСП пленки, выдержанной в присутствии GaCl_3 в течение нескольких минут при комнатной температуре (рис. 2, кривая 5), содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} 317, 408, 470, 535 \text{ нм}$, принадлежащие, согласно [2, 3],

аллильным, ди-, три- и тетраенильным катионам соответственно. Образование полиениильных катионов в макромолекулах ПВХ можно представить схемой



Нестабильность ПВХ в присутствии GaCl_3 обусловлена высокой ионизирующей способностью GaCl_3 [4], а также большим энергетическим выиг-

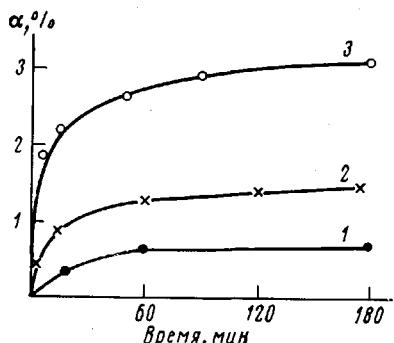


Рис. 1

Рис. 1. Элиминирование HCl из 0,1 г ПВХ при 23° в присутствии 2,5 (1), 5,0 (2) и 7,5 мг GaCl_3 (3)

Рис. 2. ЭСП пленок ПВХ (1), выдержаных при 23° в присутствии GaCl_3 в течение 13 (5), 22 (6), 30 (7), 64 мин. (8) и после обработки Et_3SiH (2), $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ (3), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (4)

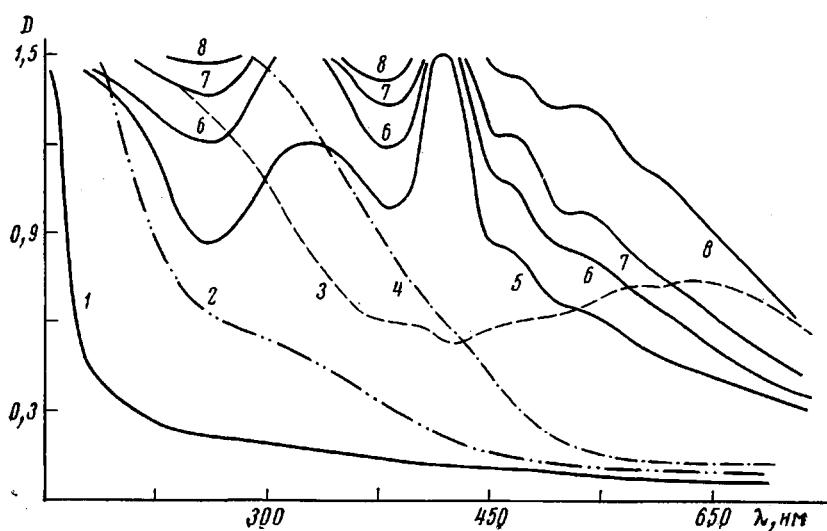


Рис. 2

рышем реакции элиминирования HCl вторичным ионом карбония R_0^+ вследствие образования более стабильных аллильного и полиениильных катионов.

В ЭСП ионизированной GaCl_3 пленки ПВХ при длительной выдержке появляется новая полоса поглощения с λ_{\max} 370 нм (рис. 3, кривая 5), совпадающая с λ_{\max} циклопентадиенильного иона, который образуется при

циклизации (эта реакция характерна для полиенильных катионов [3]) триенильного катиона с $\lambda_{\text{макс}} 470 \text{ нм}$ [2]. При циклизации диенильных катионов с $\lambda_{\text{макс}} \sim 400 \text{ нм}$ образуются циклопентадиенильные катионы с $\lambda_{\text{макс}} \sim 300 \text{ нм}$ [3], практически не отличающейся от $\lambda_{\text{макс}}$ аллильных катионов.

При впуске паров Et_3SiH , Et_3GeH окрашенные под действием GaCl_3 пленки ПВХ сразу же обесцвечиваются. В ЭСП исчезают полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} > 300 \text{ нм}$, что подтверждает катионный характер продуктов взаимодействия ПВХ с GaCl_3 , так как известно, что органические гидриды Si и Ge, как доноры гидрид-ионов, легко реагируют с ионами карбония [5]. Трихлорсилан, Si—H-связь которого склонна к гомолитическим, а не гетеролитическим (с отщеплением H^+) превращениям вследствие значительного $+I$ -эффекта атомов хлора, не влияет на ЭСП подвергнутых воздействию GaCl_3 пленок ПВХ.

При контакте ионизированной в присутствии GaCl_3 пленки ПВХ с парами воды, некоторых органических растворителей, имеющих неподелен-

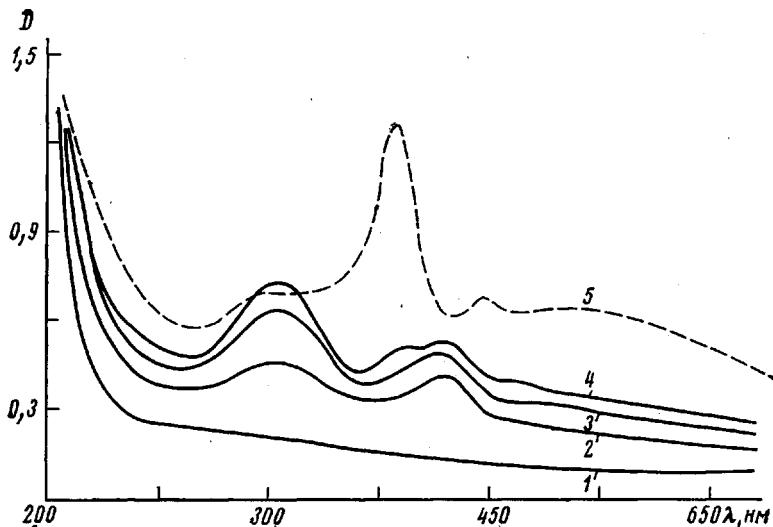


Рис. 3. ЭСП пленки ПВХ (1), выдержанной 3 мин. в присутствии GaCl_3 , а затем откаченной из избытка GaCl_3 при хранении при 23° в течение 10 (2), 115 (3), 195 мин. (4) и 26 час. (5)

ные пары электронов, за 3–5 сек. происходит изменение окраски пленок от серо-желтой до слабо-синей. Это объясняется уменьшением интенсивности поглощения в области 300–450 нм и увеличением интенсивности поглощения в области 500–750 нм (рис. 2, кривая 3). В случае пиридина, а также при увеличении концентрации паров изопропанола или ТГФ пленки окрашиваются в слабо-желтый цвет — поглощение в дальней видимой области спектра оказывается погашенным полностью.

Известно, что, чем выше стабильность иона, т. е. чем больше степень делокализации положительного заряда за счет эффекта сопряжения с двойными связями или $+I$ -эффекта заместителей, тем менее реакционноспособен ион [6]. Вероятно, этим объясняется наблюдающийся факт значительно меньшей скорости погашения относительно слабыми нуклеофилами полос поглощения в длинноволновой части спектра, т. е. меньшей скорости взаимодействия нуклеофилов с карбокатионами с больший целью сопряжения. Пиридин, как самый сильный использованный нуклеофил, реагирует с большой скоростью и с наиболее стабильными карбокатионами ионизированного GaCl_3 ПВХ.

Таким образом, при взаимодействии ПВХ с GaCl_3 при комнатной температуре происходит элиминирование HCl и образуются устойчивые ион-

ные пары, содержащие сначала полиенильные, а затем, видимо, более стабильные циклизованные катионы. Ионные пары реагируют с донорами гидрид-ионов (Et_3SiH , Et_3GeH), с нуклеофильными агентами, что приводит к обесцвечиванию полимера (триэтилсиланом, триэтилгерманом), ослаблению (под действием паров пиридина) или углублению окраски полимера (при обработке парами воды, ТГФ, изопропилового спирта, дибутилового эфира, этилацетата).

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Bevington, R. G. W. Norrish, J. Chem. Soc., 1948, 771; 1949, 482.
2. T. S. Sorensen, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5075, 1965.
3. Н. К. Дено, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 412, 425.
4. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных средах, «Мир», 1971, стр. 175.
5. F. A. Carey, H. S. Tremper, Tetrahedron Letters, 10, 1645, 1969.
6. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», 1970, стр. 192.

УДК 541.64 : 547.458.81 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЕЕ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

*А. Сидиков, С. Кадырова, Э. Д. Тягай,
Е. И. Береништейн, Б. И. Айходжаев, К. Х. Разиков,
Х. У. Усманов*

Для получения равномерно этерифицированного продукта и повышения скорости ацетилирования наиболее целесообразной, как известно [1], является предварительная активация целлюлозы. Увеличение реакционной способности целлюлозы в процессе активации объясняется разрывом водородных связей между соседними целлюлозными цепями, в результате чего облегчается доступ реагентов к гидроксильным группам макромолекул целлюлозы.

Одним из путей активации целлюлозы является обработка ееmonoэтаноламином (МЭА) [2] с последующим вытеснением его различными растворителями. Проведенные исследования показали, что в результате указанной обработки происходит уменьшение плотности молекулярной упаковки, увеличение внутренней поверхности, а также реакционной способности целлюлозы при ацетилировании.

Характеристика исследуемых препаратов целлюлозы

Препараторы целлюлозы	Плотность, g/cm^3	Фильтруемость, $\text{cm}^3/70 \text{мм}$	Прозрачность, %	ПК
Контрольный образец	1,5545	130	46	2,7
Целлюлоза, обработанная сменой растворителей метанол – хлороформ – гептан	–	149	48	2,9
Целлюлоза, активированная МЭА с последующим вытеснением CH_3COOH :				
водой	1,5420	500	74	9,6
растворителями: метанол – хлороформ – гептан	1,5390	1300	89,5	40,6
растворителями: метанол – ацетон – гептан	–	1320	92,0	33