

концентрацию антиоксиданта, при которой скорость обрыва кинетических цепей равна скорости их разветвления, в значительной степени определяется реакциями самого полимера (образование и распад гидроперекисных групп) и поэтому сильнее зависит от природы окисляющегося вещества.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Латышкаева, Т. А. Богаевская, Г. П. Белов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б19, 531, 1977.
2. Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б20, 446, 1978.
3. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 890, 1974.
4. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б19, 375, 1977.
5. Ю. А. Шляпников В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
6. Ю. А. Шляпников В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.

УДК 541.64:539.2

#### СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРМЕТИЛКЕТОНА

*Штильман М.И., Лялюшко Н.С., Майорова Н.В.,  
Коршак В.В.*

Ранее были описаны некоторые закономерности радикальной полимеризации хлорметилвинилкетона [1]. Настоящая работа посвящена изучению строения и некоторых свойств этого полимера. Был исследован образец поливинилхлорметилкетона с  $\bar{M}=15\ 200$ , определенной методом измерения тепловых эффектов конденсации растворителя. Плотность этого образца  $1,078\ g/cm^3$ , показатель преломления при  $20^\circ\ 1,5240$ .

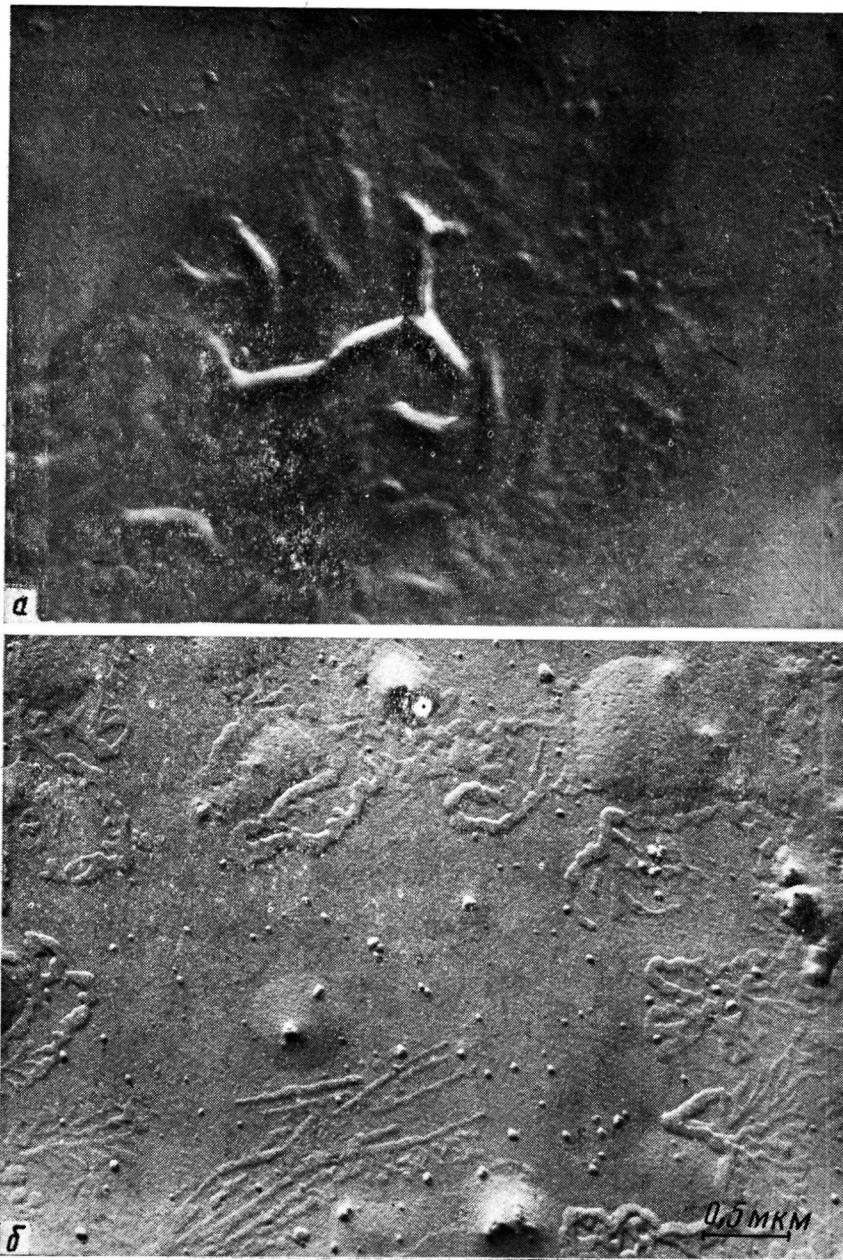
В спектре поглощения полимера в ИК-области имеются характерные полосы поглощения карбонильной группы ( $1730\ cm^{-1}$ ), связи C—Cl ( $780\ cm^{-1}$ ), а также полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям групп  $-\text{CH}-$  и  $-\text{CH}_2-$ . В то же время в спектре отсутствует поглощение винильной группы (например, при  $1620\ cm^{-1}$ ).

ПМР-спектр, снятый в ДМСО, отличается достаточной сложностью. На спектре различимы сигнал протонов хлорметильной группы ( $\delta=4,1\ m.d.$ , синглет), сложный спиновый мультиплет в области  $0,9-2,5\ m.d.$ , который может быть связан с расщеплением сигналов протонов насыщенных углеродных атомов, не содержащих гидроксильных групп [2], а также квинтет при  $\delta=5,0\ m.d.$ .

Исследование полидисперсности методом турбидиметрического титрования показало, что поливинилхлорметилкетон является полидисперсным полимером с мономодальным распределением.

Для изучения его структуры были проведены рентгенографические и электронно-микроскопические исследования. Рентгенограммы поливинилхлорметилкетона были получены на установке УРС-50И как для пленки, так и для поропка полимера, причем в обоих случаях заметного присутствия кристаллической фазы обнаружено не было.

Данные, полученные при электронно-микроскопическом исследовании реплик с поверхности пленки поливинилхлорметилкетона (исследования были выполнены на электронном микроскопе EM-9S-2 фирмы «Opton», Австрия), свидетельствуют о наличии в полимере глобулярных структур.



Реплика с поверхности пленки поливинилхлорметилкетона:

*a* — исходная пленка, *б* — пленка, подвергнутая травлению в плазме высокочастотного разряда

На мелкоглобулярном фоне равномерно распределены изолированные глобулы, размер которых достигает  $1000 \text{ \AA}$ . В то же время имеются включения, структурноморфологической особенностью которых является наличие фибрillоподобных образований размером  $1-2 \text{ мкм}$  и шириной около  $2000 \text{ \AA}$  (рисунок, *а*).

Травление поверхности пленки в плазме высокочастотного разряда не приводило к изменению структурного характера глобулярного фона, но при этом более четко проявлялись анизодиаметричные образования, размеры которых в длину составляют несколько микрон (рисунок, *б*).

Дендритный характер расположения этих фибрillоподобных образований относительно друг друга может свидетельствовать о значительном межмолекулярном взаимодействии в поливинилхлорметилкетоне.

Строение звена полимера, не содержащего групп, способных к образованию межмолекулярных водородных связей, позволило рассчитать значение его параметра растворимости по известной формуле Смолла [3, 4]

$$\delta = \frac{d \sum G}{M},$$

где  $\sum G$  — сумма констант притяжения отдельных групп,  $d$  — плотность полимера,  $M$  — молекулярная масса структурной единицы.

Для поливинилхлорметилкетона константы притяжения отдельных групп равны:  $-\text{CH}_2-$  231 (113);  $\text{CH}-$  57 (28);  $-\text{Cl}$  510—550 (250—270);  $=\text{O}$  562 ( $\text{мкдж} \cdot \text{м}^3$ ) $^{1/2}$  (275 ( $\text{кал} \cdot \text{см}^3$ ) $^{1/2}$ ),  $d=1,078 \text{ г/см}^3$ ;  $M=104,5$ .

Тогда  $\sum G=1591-1631$  ( $\text{мкдж} \cdot \text{м}^3$ ) $^{1/2}$  или  $799-779$  ( $\text{кал} \cdot \text{см}^3$ ) $^{1/2}$  и  $\delta=-16,4-16,8$  ( $\text{мкдж} \cdot \text{м}^3$ ) $^{1/2}$  или  $8,0-8,2$  ( $\text{кал} \cdot \text{см}^3$ ) $^{1/2}$ .

Как известно, наиболее доступным приближенным методом определения параметра растворимости является нахождение интервала значений  $\Delta\delta$ , в границах которого полимер обладает способностью растворяться в трех группах растворителей: со слабой (I), средней (II) и сильной (III) способностью к образованию водородных связей. Для определения  $\Delta\delta$  была исследована растворимость поливинилхлорметилкетона в некоторых растворителях, принадлежащих ко всем трем группам (табл. 1). Как видно, расчетные значения близки к нижней границе растворимости в растворителях второй группы.

Таблица 1

Значения  $\Delta\delta$  по группам растворителей

Группа растворителей	$\Delta\delta, (\text{кал} \cdot \text{см}^3)^{1/2}$	
	на холоде	при нагревании
I	10,62-11,80	9,50-11,80
II	8,92-12,93	8,92-12,93
III	Нерастворим	>11,40

Таблица 2

Изменение элементного состава поливинилхлорметилкетона при нагревании

Образец	Найдено, %		
	C	H	Cl
Исходный полимер	45,38; 45,46	4,56; 4,59	32,50; 32,10
Прогретый при 80°	50,18; 49,76	5,47; 5,48	25,40; 25,89
» при 150°	52,33; 52,72	4,94; 4,96	25,60; 25,79
» при 200°	61,38; 61,21	5,38; 5,08	22,66; 23,00

П р и м е ч а н и е. Вычислено для исходного полимера, %: C 45,93; H 4,78; Cl 33,97.

Исследование термограмм, полученных на дериватографе, анализ изменения элементного состава и спектров поглощения в ИК-области позволили проследить характер превращений поливинилхлорметилкетона при нагревании.

Как и следовало ожидать, этот полимер не является высокотермостойким соединением. Так, на кривой ДТА различим ряд эндо- и экзотерми-

ческих пиков при температуре до 250°. Для получения более полной информации в этом интервале температур было проведено исследование изменения элементного состава (табл. 2) и спектров поглощения в ИК-области для полимера, прогретого при температурах 80, 150 и 200°. Нагревание проводили в атмосфере аргона. Время выдержки образцов во всех случаях было 10 мин.

Из приведенных данных видно, что нагревание поливинилхлорметилкетона сопровождается уменьшением содержания в полимере хлора, по-видимому, за счет дегидрохлорирования. В то же время наблюдается уменьшение интенсивности поглощения карбонильной группы ( $1730\text{ см}^{-1}$ ) и связи C—Cl ( $780\text{ см}^{-1}$ ) при общем «сглаживании» спектра при прогревании, особенно заметном на образце, прогретом при 200°. Вероятно, это связано с общей карбонизацией полимера при нагревании.

Глубокие химические превращения поливинилхлорметилкетона, сопровождающиеся резкой потерей веса образца, начинаются при температуре выше 200°, а при 500° происходит полная деструкция полимера.

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

Поступила в редакцию  
30 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. С. Лялюшко, М. И. Штильман, Л. С. Полухина, Т. П. Залукаева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 86, стр. 163.
2. Р. Байба, Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, Атомиздат, 1969, стр. 76.
3. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1043.
4. C. M. Hansen, J. Paint. Technol., 39, 104, 504, 1967.

УДК 541.64:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЦИАНЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Шульгина Э. С., Удер Е. Б., Гишиволинер М. И.,  
Николаев А. Ф.

В связи с использованием ПВС и различных его производных для получения пленок и волокон представляется необходимым исследование молекулярных характеристик, которые в известной степени определяют механические свойства изделий из этих полимеров. Ранее были получены данные о молекулярно-массовых характеристиках ПВС и его ацеталей [1, 2]. В настоящей работе приводятся результаты определения молекулярных параметров цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦПВС).

ЦПВС получали реакцией ПВС с акрилонитрилом при 77,5° (т. кип. АН) в течение 1,5 час. в присутствии 5%-ной водной щелочи. Мольное соотношение компонентов составляло ПВС:АН\*:NaOH=1:5:0,02. Об окончании реакции судили по гомогенизации реакционной смеси вследствие растворения образующегося ЦПВС в акрилонитриле. Перед выделением продукта в реакционную смесь вводили ДМФ, осаждали в подкисленную дистиллированную воду, дважды переосаждали из ацетонового раствора в воду и сушили в вакууме при 20°. ЦПВС имел  $M_n=110\,000$  и являлся полным эфиrom ПВС, что устанавливали по данным элементного анализа на содержание азота (найдено, %: 14,20; вычислено, %: 14,43) и по результатам изучения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , согласно которым в макромолекулах ЦПВС содержится около 8% свободных гидроксильных групп.

Фракционировали ЦПВС при 20° методом дробного осаждения из 1%-ного ацетонового раствора этиловым спиртом. Было выделено 9 фракций. Все фракции

\* Акрилонитрил.