

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Крамаренко Л. И., Наймарк Н. И., Хрипунов А. К., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 37.
2. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 201.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
7.VIII.1986

УДК 541(183.12+64+49)

ОБ АНТИБАТНОМ ИЗМЕНЕНИИ СКОРОСТЕЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИКОМПЛЕКСАХ

Болячевская К. И., Литманович А. А., Литманович А. Д.,
Марков С. В., Паписов И. М.

Нами обнаружено, что в полимере, входящем в состав поликомплекса либо поликомплексного композита, скорости двух параллельно протекающих внутримолекулярных термохимических реакций могут изменяться антибатно.

Известно, что при термодегидратации (с образованием циклических ангидридных групп) и декарбоксилирования [1].

В поликомплексе ПАК с мочевиноформальдегидным полимером (ПМФ) состава 1 : 1 и поликомплексном композите ПАК : ПМФ (включающем поликомплекс и избыток ПАК) реакция циклодегидратации практически полностью тормозится [2].

В то же время, как видно из рисунка, скорость выделения CO_2 из ПАК, входящей в поликомплекс и композит, значительно выше, чем из свободной ПАК: так, за 1 ч конверсия по карбоксильным группам

составляет 18 и 12% соответственно, тогда как в свободной ПАК за это же время при более высокой температуре (200°) — всего 0,4%, а при 170° выделения CO_2 не обнаружено.

Таким образом, в ПАК, входящей в состав поликомплекса и поликомплексного композита с ПМФ, резкое ускорение одной реакции — декарбоксилирования сопровождается практически полным торможением другой внутримолекулярной реакции — циклодегидратации.

По-видимому, существенную роль в подобных термохимических реакциях играет внутримолекулярная подвижность цепей и возможность релаксации напряжений: малая подвижность цепей ПАК в поликомплексе и композите препятствует циклодегидратации, а декарбоксилирование, приводя к образованию более гибких полиметиленовых фрагментов, наоборот, способствует релаксации напряжений в поликомплексе и поликомплексном композите.

Зависимость количества q выделившейся CO_2 (моль CO_2 /осново-
моль ПАК) от времени нагревания при 200° (1) и 170° (2, 3):
1 — ПАК, 2 — поликомплексный
композит состава ПАК : ПМФ =
 $= 5 : 1$, 3 — поликомплекс ПАК —
ПМФ

вует циклодегидратации, а декарбоксилирование, приводя к образованию более гибких полиметиленовых фрагментов, наоборот, способствует релаксации напряжений в поликомплексе и поликомплексном композите.

Получение поликомплекса и поликомплексного композита описано в работе [3]. Выделение CO_2 контролировали методом газовой хроматографии, как описано в работе [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Eisenberg A., Yokoyama T., Sambalido E. // J. Polymer Sci. A-1, 1969. V. 7. № 10. P. 1717.
2. Papisov I. M., Kuzovleva O. E., Markov S. V., Litmanovich A. A. // Europ. Polymer J. 1984. № 2. P. 195.
3. Кузовлева О. Е., Эглис В. С., Шомина Ф. Н., Давидович Г. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2316.
4. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К., Литманович А. А., Хромова Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 112.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступило в редакцию
26.VIII.1986

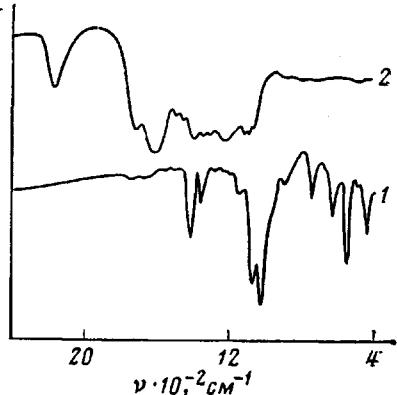
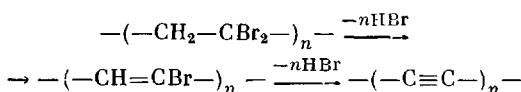
Московский автомобильно-дорожный
институт

УДК 541.64 : 542.944.6

СИНТЕЗ КАРБИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛИДЕНБРОМИДА

Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Коршак Ю. В.,
Евсюков С. Е.

Разработка эффективного метода получения карбина [1] и изделий из него остается актуальной задачей. Дегидрохлорирование поливинилиденхлорида является известным методом получения карбинсодержащих полимеров [2]. При дегидрофторировании поливинилиденфторида [3] получаются продукты с низким содержанием тройных связей $C \equiv C$ вследствие протекания побочных межмолекулярных реакций дегидрогалогенирования и сшивки, что можно объяснить прочностью связи $C-F$ и малым радиусом атома фтора. Поэтому логично было предположить, что наиболее подходящим исходным полимером для получения карбина является поливинилиденбромид (**ПВДБ**). Нами впервые проведено низкотемпературное (0°) дегидробромирование (с количественным выходом) порошка ПВДБ под действием описанной ранее [4] дегидрогалогенирующей системы спиртовой раствор $KOH +$ тетрагидрофуран



ИК-спектры порошков исходного (1) и дегидробромированного поливинилиденбромида (2)

ПВДБ получали УФ-инициированной полимеризацией винилиденбромида, синтезированного по методике [5]. В ИК-спектре продукта дегидробромирования исчезают полосы поглощения связей $C-Br$ с частотами $424, 523, 603$ и 720 cm^{-1} и появляются сильные полосы поглощения при 1600 и 2165 cm^{-1} , характерные для сопряженных двойных ($C=C$) и тройных ($C \equiv C$) связей соответственно. Относительная интенсивность полосы поглощения при 2165 cm^{-1} свидетельствует о значительном количестве карбиновых звеньев в продукте реакции, превосходящем их содержание в продуктах дегидрохлорирования ПВДХ. Однако наличие полосы поглощения при 1600 cm^{-1} ($C=C$) указывает на то, что побочных реакций