

где k_d — константа скорости, л/моль·мин.; c_0 — начальная концентрация изоцианата, моль/л; η — степень превращения.

Эти уравнения могут иметь практическую ценность.

Экспериментальная часть

Сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена сушили при 80° и $1,2 \cdot 10^{-2}$ мм. Содержание окиси пропилена 15 мол.%, M_n сополимера — 2100. 2,4-толуилендиизоцианат перегоняли под вакуумом 10^{-1} мм при 84° ; n_D^{20} 1,5678, т. пл. $21,8^\circ$. Содержание NCO-групп контролировали по методу Стагга [3]. 1,4-Бутандиол подвергали перегонке под вакуумом при 85° . Триметилопропиан марки х.ч. сушили под вакуумом, т. пл. 59° . Содержание воды в соединениях не превышало 0,02 %. Смешение компонентов производили под вакуумом 10^{-1} мм и при температуре опыта, отбор пробы — в сухом боксе, а измерение поглощения NCO-групп — в термостатированной и сухой кювете ($\pm 0,5^\circ$) на спектрофотометре UR-20. Срезы делали с помощью микротома Om-E, толщину слоя меняли от 0,01 до 1 мм.

Выводы

1. Определены константы скорости реакции образования полиуретана за точкой геля и энергия активации этого процесса.
2. Показано, что скорость реакции за точкой геля не лимитируется диффузией.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 743, 1967.
2. R. Warfield, M. Petres, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
3. R. Stagg, Analyst., 71, 557, 1946.

УДК 678.01:54:678.743

О ВЛИЯНИИ ТРИЭТИЛСИЛАНА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

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

В настоящее время не известно, протекает ли распад поливинилхлорида (ПВХ) по радикальному, ионному или молекулярному механизму [1]. Определенную информацию об этом можно получить при изучении термического распада ПВХ в присутствии триэтилсилана $(C_2H_5)_3SiH$, который синтезировали по обычной методике [2]. Т. кип. — $107-108^\circ$, n_D^{20} 1,4117. В работе использовали сусpenзионный ПВХ, полученный в присутствии 0,1 вес.% перекиси лаурила при 61° ; молекулярный вес — 62 000. Полимер дважды переосаждали из тетрагидрофурана [ТГФ] изопропиловым спиртом и тщательно откачивали под вакуумом от жидкостей. Разложение ПВХ проводили в запаянных, предварительно эвакуированных ампулах при $180 \pm 0,5^\circ$. Количество ПВХ в каждом опыте — 1,000 г, концентрация гидрида — от $2 \cdot 10^{-4}$ до $20 \cdot 10^{-4}$ моль/г; объем ампул — 10 мл. После разложения ампулы вскрывали под водой, полимер промывали водой, растворяли в ТГФ и высаждали водным раствором KOH. Аргентометрическим методом определяли суммарный ионный хлор в промывных водах и фильтрате после переосаждения.

Реакции $(C_2H_5)_3SiH$ с HCl и CCl_4 (таблица) проводили в запаянных ампулах в отсутствие воздуха. H_2 определяли по давлению из жидкого азота; остальные продукты — хроматографически.

Спектры поглощения образцов ПВХ (1,5%-ный раствор ПВХ в ТГФ) в области 280—440 мкм снимали на спектрометре СФ-4А.

Как видно из рис. 1, при термораспаде ПВХ в присутствии $(C_2H_5)_3SiH$

наблюдается значительное снижение скорости дегидрохлорирования. $(C_2H_5)_3SiH$ предотвращает также образование

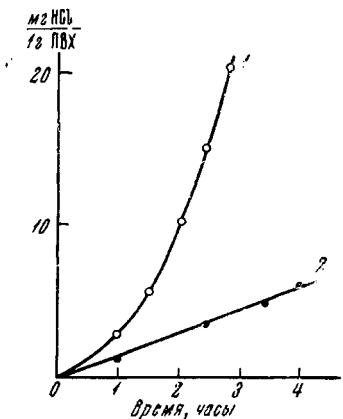


Рис. 1

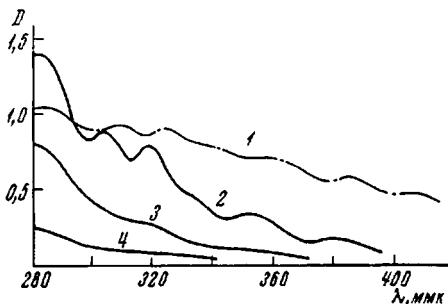


Рис. 2

Рис. 1. Влияние $(C_2H_5)_3SiH$ на кинетику дегидрохлорирования ПВХ в ампулах при 180° :

1 — ПВХ; 2 — ПВХ + $(C_2H_5)_3SiH$ ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

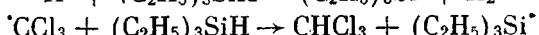
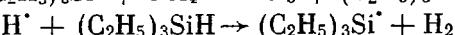
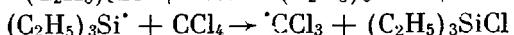
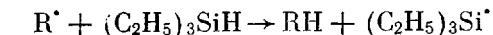
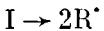
Рис. 2. Электронные спектры поглощения ПВХ, деструктированного при 180° в течение 1,5 час. в присутствии:

1 — без добавок, с вымораживанием HCl ; 2 — $(C_2H_5)_3SiH$ ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 3 — $(C_2H_5)_3SiH$ ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/г) + CCl_4 ($6 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 4 — $(C_2H_5)_3SiH$ ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/г) + HCl ($8 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

спитого полимера и появление окрашивания ПВХ; из рис. 2 видно, что деструктированный в присутствии $(C_2H_5)_3SiH$ полимер практически не поглощает свет с $\lambda > 400$ мкм.

Таким образом, $(C_2H_5)_3SiH$ является стабилизатором термического распада ПВХ. Усиление цветостабилизирующего действия $(C_2H_5)_3SiH$ наблюдается при добавлении к последнему CCl_4 или HCl (рис. 2, кривые 3, 4).

Оказалось, что $(C_2H_5)_3SiH$ при 180° не реагирует ни с хлористыми алкилами (*n*- C_4H_9Cl , *трет*- C_4H_9Cl , CCl_4), ни с HCl . $(C_2H_5)_3SiH$ не присоединяется также по образующимся при распаде двойным связям ПВХ (вхождение Si в полимер не было обнаружено при 40-часовом нагреве избытка $(C_2H_5)_3SiH$ с ПВХ при 180°). При термическом распаде ПВХ с $(C_2H_5)_3SiH$ обнаружены H_2 и $(C_2H_5)_3SiCl$ (до 10% от определяемого ионного хлора). ПВХ при распаде инициирует реакции $(C_2H_5)_3SiH$ с HCl , $(C_2H_5)_3SiH$ с CCl_4 с образованием соответственно H_2 и $(C_2H_5)_3SiCl$, $CHCl_3$ и $(C_2H_5)_3SiCl$ (таблица). С образованием таких же продуктов $(C_2H_5)_3SiH$ реагирует с HCl и CCl_4 в присутствии перекиси трет.бутила и азодинитрила изомасляной кислоты. Эти реакции проходят по цепному, свободно-радикальному механизму и идут, по-видимому, по схеме:



и т. д.

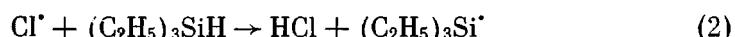
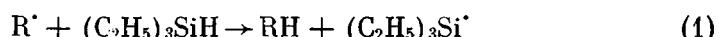
Таким образом, при термораспаде ПВХ образуются свободные радикалы, инициирующие реакции $(C_2H_5)_3SiH$ с HCl , CCl_4 и с полимером. $(C_2H_5)_3SiH$, а также $(C_2H_5)_3SiH + HCl$, $(C_2H_5)_3SiH + CCl_4$, участвуя в радикальных реакциях при термораспаде ПВХ, оказывают значительное стабилизирующее действие на термораспад полимера. Это указывает на то, что свободно-радикальные реакции играют существенную роль при термической деструкции ПВХ.

Взаимодействие $(C_2H_5)_3SiH$ с HCl и CCl_4 в присутствии различных инициаторов

$(C_2H_5)_3SiH \cdot 10^3$, моли	Взято в реакцию					Условия реакции		% превращения
	$HCl \cdot 10^3$, моли	$CCl_4 \cdot 10^3$, моли	АДН, вес. %	ПТБ, вес. %	ПВХ, г	$T, ^\circ C$	время, мин.	
4,3	2,7	--	2,0	--	--	75	190	33,0
4,3	2,7	--	--	1,9	--	140	60	36,6
1,0	1,0	--	--	--	0,1	180	180	5,0
1,0	1,0	--	--	--	--	180	180	0
7,3	--	11,0	1,2	--	--	75	120	18,7
5,0	--	5,0	--	2,2	--	145	15	81,0
0,5	--	1,0	--	--	1,0	180	180	14,5
0,5	--	2,5	--	--	--	180	180	0

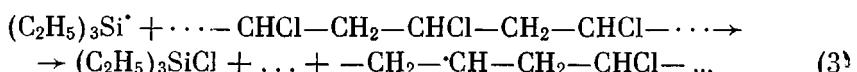
П р и м е ч а н и е. АДН — азодинитрил изомасляной кислоты; ПТБ — перекись третичного бутила.

Согласно теории радикального распада ПВХ [3] в цепном процессе участвуют макрорадикалы А (радикалы $\dots -CHCl - (-CH=CH-)_n - -CH - CHCl - \dots$, где $n = 0, 1, 2, \dots$) и атомы Cl. $(C_2H_5)_3SiH$ может реагировать как с макрорадикалами, так и атомами хлора:



Эти реакции передачи цепи приводят к уменьшению длины сопряженных двойных связей и, следовательно, стабилизации цвета ПВХ.

Особенностью $(C_2H_5)_3Si^\cdot$ -радикалов является то, что они отрывают от хлоруглеводородов не водород, а хлор. Реагируя с полимером $(C_2H_5)_3Si^\cdot$ -радикалы будут образовывать макрорадикалы В:



которые не способны к отщеплению HCl. В результате реакций (1), (2) и (3) происходит замена реакционноспособных атомов хлора и склонных к легкому дегидрохлорированию макрорадикалов А неактивными в отношении отщепления HCl макрорадикалами В. Этим можно объяснить уменьшение скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии $(C_2H_5)_3SiH$.

Интересно, что в присутствии $(C_2H_5)_2SiH$ не наблюдается ускорения термического распада ПВХ даже при добавлении значительных количеств HCl. Более того, как уже упоминалось, добавка HCl улучшает цветостабилизирующее действие $(C_2H_5)_3SiH$ при термораспаде полимера. Аналогично влияет CCl_4 . Уменьшение поглощения в УФ-области спектра и, следовательно, уменьшение концентрации двойных сопряженных связей в этих случаях можно объяснить понижением вероятности реакции $(C_2H_5)_3Si^\cdot$ -радикалов с макромолекулами ПВХ за счет увеличения вероятности реакции их с HCl и CCl_4 .

Выводы

1. Установлено, что триэтилсилан снижает скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида, стабилизирует цвет и предотвращает образование спивки при термическом распаде поливинилхлорида (ПВХ).

2. Показано, что ПВХ при деструкции инициирует реакцию $(C_2H_5)_3SiH$ с HCl и CCl_4 .

3. Предположено, что стабилизирующее действие $(C_2H_5)_3SiH$ связано с его участием в радикальных реакциях, протекающих при термораспаде ПВХ.

Лаборатория стабилизации полимеров
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Geddes, Rubber Chem. and Technol. 40, 177, 1967.
2. К. А. А н д р и а н о в, Методы элементоорганической химии. Кремний, изд-во «Наука», 1968, стр. 61.
3. D. E. Winkler, J. Polymer Sci, 35, 3, 1959.

УДК 678.01:(53+54)

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ АНТИСТАТИКОВ

Б. И. Сажин, Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев

Статическое электричество, возникающее при контакте полимерных материалов с различными средами, часто существенно затрудняет применение полимеров. Способность полимеров к электризации уменьшается при наличии в макромолекуле групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ [1, 2] или при введении в полимер специальных добавок — антистатиков (АС) [3]. Исследованию влияния строения макромолекул, а также вида и концентрации АС на интенсивность образования статического электричества в полимерах посвящен ряд работ [1, 2, 4, 5]. Можно считать, что ослабление электризуемости связано, в основном, с образованием на внешней поверхности полимера своеобразной защитной пленки из АС или поверхностного слоя макромолекул и адсорбированных молекул с повышенной электропроводностью. Строение и свойства этого поверхностного слоя АС должны зависеть от физической структуры полимера.

В настоящей работе на примере полимеров и сополимеров этилена (таблица) изучено влияние степени кристалличности (X) на эффективность действия АС. В литературе отсутствуют какие-либо сведения по данному вопросу.

В качестве АС использовали продукт взаимодействия алифатического амина с окисью этилена (АС-1), продукт взаимодействия лауриламина с окисью этилена (АС-2), продукт взаимодействия спиртов жирного ряда с окисью этилена (АС-3).

Для измерений использовали образцы в виде дисков диаметром 100 мм и толщиной 1 и 0,07 мм, полученные путем прессования.

АС наносили либо на поверхность образцов, либо вводили АС в полимер перед изготавлением образцов. Поверхностное нанесение АС осуществляли погружением образцов на 30 сек. в 2%-ный раствор в этиловом спирте с последующей сушкой в комнатных условиях. Внутреннее введение АС проводили путем вальцевания в расплавленные полимеры. Непосредственно перед измерениями все образцы выдерживали в течение суток в комнатах условиях, а затем в камере гигростата в течение 3 час. при $293 \pm 2^\circ\text{K}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$. Определение удельного поверхностного электрического сопротивления (ρ_s) проводили в соответствии с ГОСТ 6433-65 с помощью тераомметра типа Е 6-3 через 60 сек. после подачи напряжения на образец. Эффективность действия АС оценивали по изменению ρ_s , как это принято в работе [5].