

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 539:541.64

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ  
ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДАМИ  
ТУРБИДИМЕТРИИ И ВИСКОЗИМЕТРИИ**

*C. A. Ташмухамедов, M. Xасанханова, Ш. Фузаилов, Р. С. Тиллаев,  
X. У. Усманов*

Как известно, при хлорировании поливинилхлорида (ПВХ) получаемый продукт — перхлорвинил (ПХВ) растворяется в довольно широком кругу органических растворителей, что обычно объясняют ослаблением сил межмолекулярного взаимодействия из-за нерегулярного расположения атомов хлора вдоль цепи. Наиболее же широко используемой мерой межмолекулярного взаимодействия в полимерах является параметр растворимости, равный корню квадратному из плотности энергии когезии. Существуют различные методы оценки этой величины [1—4], между тем в литературе отсутствуют такие данные для ПХВ.

Данная работа посвящена определению параметра растворимости ПХВ.

**Экспериментальная часть**

Технический ПХВ, содержащий 61,2% хлора и имеющий молекулярный вес 51 600, очищали переосаждением его из раствора в ацетон дистиллированной водой. Турбидиметрическое титрование проводили в следующих условиях: концентрация титруемого раствора 0,3 г полимера на 100 мл растворителя, температура 25°, скорость перемешивания 60 об/мин и скорость добавления осадителя 0,25 мл/мин. Использованный турбидиметр на базе нефелометра НФМ подробно описан в [5]. Были использованы 18 растворителей, параметры растворимости которых изменились от 8,54 до 11,8 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Осадителями служили *n*-гексан (осадитель с низким параметром растворимости 7,29 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>) и метанол (осадитель с высоким параметром растворимости (14,5 кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>). В результате титрования определяли объемные доли осадителя и растворителя в момент, когда раствор становился мутным. Характеристическую вязкость растворов определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°. Полученные результаты представлены в таблице.

В работе Суха и Кларка [6] было показано, что для идеальной системы, в которой взаимодействие растворителя с полимером является небольшим по сравнению с взаимодействием между растворителем и осадителем, выражение для параметра растворимости полимера будет иметь вид

$$\delta_3 = \frac{\sqrt{V_{\text{сн}}\delta_{\text{сн}}} + \sqrt{V_{\text{св}}\delta_{\text{св}}}}{\sqrt{V_{\text{сн}}} + \sqrt{V_{\text{св}}}}, \quad (1)$$

где индексы сн и св соответствуют смеси растворителя и осадителя с низким параметром растворимости и смеси растворителя и осадителя с высоким параметром растворимости при появлении мутности раствора;

$$V_c = \frac{V_1 V_2}{\Phi_1 V_2 + \Phi_2 V_1}, \quad (2)$$

$$\delta_3 = \Phi_1 \delta_1 + \Phi_2 \delta_2, \quad (3)$$

где индексы 1, 2 и 3 относятся к растворителю, осадителю и полимеру соответственно;  $\Phi$  — объемная доля и  $V$  — мольный объем.

Для неидеальной системы, в которой полимер взаимодействует преимущественно с растворителем, параметр растворимости полимера выражается в виде:

$$\delta_3^* = \delta_{\text{сн}} + \sqrt{V_{\text{св}} / V_{\text{сн}}} (\delta_{\text{св}} - \delta_1) \quad (4)$$

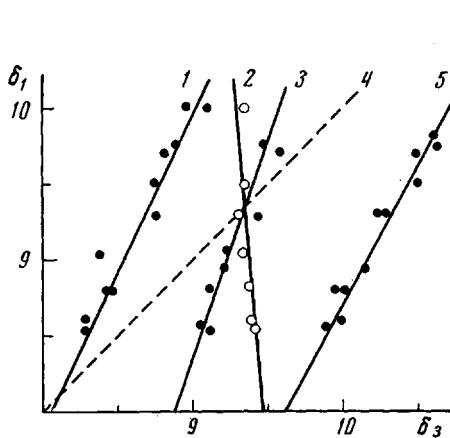


Рис. 1. Определение параметра растворимости ПХВ по осаждаемости: 1 —  $\delta_{\text{сн}}$ ; 2 —  $\delta_3^*$ ; 3 —  $\delta_3$ ; 4 —  $\delta_3 = \delta_1$ ; 5 —  $\delta_{\text{св}}$

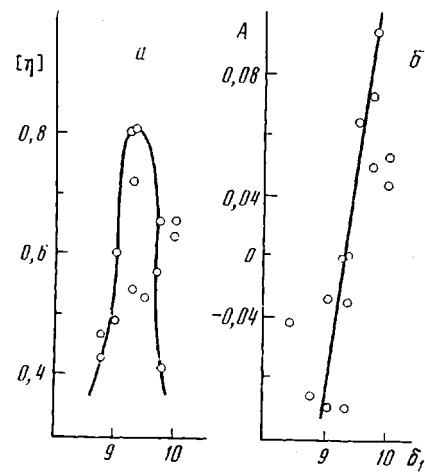


Рис. 2. Определение параметра растворимости ПХВ из измерения характеристической вязкости (а, б — см. текст)

Если параметр растворимости равен таковому для полимера, то или уравнение (1), или уравнение (4) дает значение параметра растворимости полимера.

Как видно из рис. 1, значения  $\delta_{\text{сн}}$  и  $\delta_{\text{св}}$ , вычисленные по экспериментальным данным (таблица), характеризуются прямолинейной зависимостью. Некоторый разброс точек от прямой можно объяснить неадекватностью уравнения (3) вследствие различий в полярности растворителей и осадителей. Очевидно, эти линии могут служить указанием на нижнюю и верхнюю границу области значений параметров растворимости растворителей, в которой растворяется данный полимер. На рис. 1 представлены также значения  $\delta_3$  и  $\delta_3^*$ , вычисленные по уравнениям (1) и (4). Параметр растворимости ПХВ был определен как точка пересечения прямых, выражающих зависимость  $\delta_1$  от  $\delta_3$  и  $\delta_1$  от  $\delta_3^*$  с линией  $\delta_3 = \delta_1$  (пунктирная линия, проведенная под углом 45°). Это значение оказалось равным 9,35 ( $\text{кал}/\text{см}^3$ )<sup>1/2</sup>.

Следует отметить, что точки, лежащие на прямых, отвечают главным образом галогенипроизводным углеводородам, очевидно, вследствие близости их полярности к молекулярной структуре к повторяющемуся звену полимера.

#### Значение характеристической вязкости и турбидиметрического титрования для ПХВ

Растворители	$\delta_1$	$V_1$	[η]	Константа Хаггинаса	Гексан, об. доли	Метанол, об. доли
Циклогексанон	9,26	104,2	0,805	0,32 <sup>1</sup>	0,607	0,495
Метилэтилкетон	9,30	90,2	0,700	—	0,560	0,212
Ацетон	9,81	74,0	0,420	0,890	0,545	0,170
Ксиол	8,80	123,5	0,467	0,787	0,219	0,226
Толуол	8,93	106,8	0,480	0,448	0,250	0,218
Хлорбензол	9,50	102,3	0,527	0,250	0,276	0,198
Бензонитрил	10,00	102,6	0,657	0,320	—	—
Тетралин	8,40	135,7	0,633	0,346	—	—
<i>n</i> -Бутил бромистый	8,54	107,3	—	—	0,186	0,226
Процил бромистый	8,60	90,9	—	—	0,230	0,219
Этил бромистый	8,80	75,2	0,428	1,718	0,225	0,193
Хлороформ	9,30	80,7	0,542	0,786	0,230	0,138
Метилен хлористый	9,70	65,0	0,570	0,656	0,306	0,166
Дихлорэтан	9,75	83,05	0,658	0,288	0,318	0,107
Диметилформамид	11,80	74,3	0,600	0,416	—	—
Этилацетат	9,04	97,8	0,603	0,514	0,560	0,265
Диоксан	10,00	86,0	0,633	0,445	0,380	0,360
Тетрагидрофуран	9,32	76,2	0,807	0,356	0,576	0,468

Для подтверждения полученной величины был использован метод Джи [7], согласно которому растворитель, имеющий такое же значение параметра растворимости, что и у полимера, образует растворы с наибольшей характеристической вязкостью  $[\eta]$ . По данным таблицы была построена зависимость  $[\eta] = f(\delta_1)$ , которая, как это видно из рис. 2, а, выражается кривой с максимумом около 9,30 ( $\text{кал}/\text{см}^3$ ) $^{1/2}$ .

Значения констант Хаггинса  $k$  (таблица) в ряду растворителей не показывают какой-либо закономерности, но можно заметить, что для хороших растворителей эти величины являются низкими.

Если из данных рис. 2, а построить зависимость  $\left[ \frac{1}{V_1} \ln \frac{[\eta]_{\max}}{[\eta]} \right]^{1/2} = A$  от  $\delta_1$ , то

она даст прямую линию с некоторым разбросом экспериментальных точек (рис. 2, б). Точка пересечения прямой линии с осью абсцисс дает значение параметра растворимости ПХВ, равное 9,28 ( $\text{кал}/\text{см}^3$ ) $^{1/2}$ . Следовательно, сравнение полученных двумя методами величин параметра растворимости ПХВ с  $\delta$  для ПВХ (9,54—9,70 [6]) позволяет заключить, что по сравнению с ПВХ в хлорированном продукте силы межмолекулярного взаимодействия ослаблены и потому этот полимер имеет большой набор растворителей, чем ПХВ.

#### Выводы

Методами вискозиметрии и турбидиметрии определен параметр растворимости перхлорвниила и показано уменьшение сил межмолекулярного взаимодействия этого полимера по сравнению с поливинилхлоридом.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
21 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 418, 1942.
2. G. M. Bristol, W. F. Watson, Trans. Faraday Soc., 54, 1742, 1958.
3. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
4. D. Lawson, J. D. Gingham, Nature, 223, 614, 1969.
5. X. У. Усманов, Г. М. Козин, Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. 1, Изд-во АН УзССР, 1962, стр. 99.
6. K. W. Suh, D. H. Clarke, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1671, 1967.
7. G. Gee, Annual. Rept. Progr. Chem., 39, 7, 1942.

#### DETERMINATION OF THE SOLUBILITY PARAMETER OF CHLORINATED POLY(VINYL CHLORIDE) BY TURBIDIMETRY AND VISCOSIMETRY

S. A. Tashmukhamedov, M. Khasankhanova, Sh. Fuzailov,  
R. S. Tillaev, Kh. U. Usmanov

#### Summary

Chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC) dissolves in a rather large number of organic solvents, which is accounted for by the weakening of the intermolecular interaction forces due to an irregular arrangement of chlorine atoms along the chain. To assess the change in these forces, the solubility parameter has been determined by turbidimetry and viscosimetry. In the turbidometric determination sixteen solvents of different chemical nature have been used and also two precipitators: hexane (precipitator with a low solubility parameter) and methanol (precipitator with a high solubility parameter). From the viscosimetric data the intrinsic viscosity and the Huggins constant values have been obtained. The treatment of the obtained data according to the Flory-Huggins theory has yielded the value of the solubility parameter of CPVC equal to 9.26 ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) $^{1/2}$ .