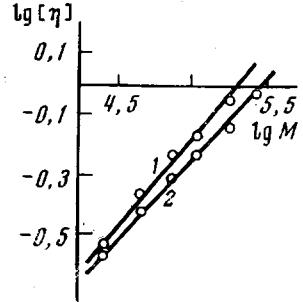


**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ
И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ
ХЛОРСУЛЬФОПОЛИЭТИЛЕНА**

*Н. М. Третьякова, Л. В. Космодемьянский,
Р. Г. Романова*

Для определения молекулярного веса полимеров вискозиметрическим методом с использованием уравнения Марка — Куна — Хаувинка необходимо знание констант k и α . Нами было проведено изучение зависимости характеристической вязкости растворов хлорсульфополиэтилена в толуоле и в CCl_4 от его молекулярного веса, поскольку такие данные в литературе отсутствуют.



методике [2] из полученных зависимостей рассчитаны значения постоянных k и α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Для растворов хлорсульфополиэтилена в CCl_4 при 25° уравнение имеет вид $[\eta]=1,2 \cdot 10^{-3} M^{0,533}$, а в толуоле при 25° $[\eta]=6,53 \cdot 10^{-4} M^{0,602}$.

Научно-исследовательский
институт мономеров
для синтетического каучука

Поступила в редакцию
30 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, В. П. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.

УДК 541.64:546.21

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

К. С. Минскер, А. А. Верлин, М. И. Абдуллин

Процесс дегидрохлорирования ПВХ описывается двумя кинетическими параметрами, исходя из направлений процесса дегидрохлорирования полимера: возникновения единичных двойных связей по закону случая с константой k_c и рост сопряженных полиеновых систем за счет активации реакции эlimинирования хлористого водорода связью $\text{C}=\text{C}$ с константой k_a [1, 2].

В настоящей работе впервые изучено количественное влияние кислорода на каждый из указанных выше процессов реакции термического дегидрохлорирования ПВХ.

Процесс брутто-дегидрохлорирования ПВХ в присутствии кислорода описывается суммой скоростей реакций

$$d[\text{HCl}]/dt = v_{1c} + v_{1n} + v_{3c} + v_{3n}, \quad (1)$$

где v_{1c} и v_{1n} — скорости чисто термической реакции; v_{3c} и v_{3n} — скорости каталитического (в данном случае под влиянием O_2) зарождения статистических двойных связей и формирования полисопряженных систем соответственно.

Разность скоростей брутто-дегидрохлорирования v и скоростей статистического дегидрохлорирования v_c ПВХ есть скорость образования полисопряженных систем v_n , равная $v_{1n} + v_{3n}$ в случае дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере кислорода и равная v_{1n} для деструкции полимера в инертной атмосфере или в вакууме. Отсюда $v_n - v_{1n} = v_{3n}$.

В таблице представлены скорости брутто-эlimинирования HCl с деструкцией ПВХ при 175° и различных парциальных давлениях кислорода P_{O_2} . С увеличением P_{O_2} скорость брутто-дегидрохлорирования полимера возрастает. Порядок этой реакции равен 0,5 по концентрации O_2 при разложении полимера в атмосфере кислорода.

Из рис. 1 видно, что по сравнению с дегидрохлорированием ПВХ в условиях вакуума (10^{-4} torr) скорость образования статистических двойных связей \bar{v} в присутствии O_2 увеличивается. То, что прямые начинаются не от нуля, свидетельствует о наличии внутренних двойных связей в макромолекулах еще до деструкции полимера [1, 2] (в данном случае \bar{v}_0