

Таблица 2

Значения полуширин  $\mu_{H_v}$  и  $\mu_{V_v}$  азимутальных распределений интенсивности  $I(\mu) = \text{const}$  с содержанием 5% ПЭ в зависимости от степени вытяжки

$\epsilon$	$\mu_{H_v}$ угл. град	$\mu_{V_v}$ угл. град	$\mu_{H_v}/\mu_{V_v}$
1,10	22	39	0,666
1,19	20	35	0,571
1,32	29	37	0,783
1,48	39	50	0,780
1,56	42	50	0,840
1,78	25	55	0,454
2,00	23	45	0,511
3,50	34	48	0,708

Для пленок ПП, вытянутых при  $165^\circ$  на 650%, можно предполагать высокую степень ориентации. Условие  $h \gg R$  для изученных нами образцов выполняется достаточно хорошо, а статистический анализ выявил гауссовский характер азимутального распределения интенсивностей. Значения двойного лучепреломления ПП сравнимы со значениями для ПЭ, изученного в работе [5], и достигают для наших образцов значений  $2 - 3 \cdot 10^{-2}$ , следовательно, они тоже удовлетворяют условию применимости теории [5]. Однако несмотря на выполнение всех предположений Бресткина, мы получили у всех измеряемых пленок для полуширины неравенство  $\mu_{H_v} < \mu_{V_v}$ , что находится в противоречии с вышеупомянутой выше теорией для оценки ориентации фибрillлярной структуры исследованных нами полипропиленовых пленок.

Химико-технологический институт  
Пардубице, ЧССР

Поступила в редакцию  
27 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stein, P. P. Erhardt, J. J. van Aartsen, S. Clough, M. Rhodes, J. Polymer Sci. C 13, 1, 1966.
2. R. S. Stein, T. Hashimoto, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1503, 1970.
3. R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1101, 1968.
4. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Высокомолек. соед., Б10, 222, 1968.
5. И. В. Бресткин, Д. Рашидов, Высокомолек. соед., А15, 1953, 1973.
6. В. Г. Баранов, Оптика и спектроскопия, 21, 610, 1966.
7. K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, VEB Leipzig, 1966.

УДК 541(127 + 64)

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий

При определении констант скоростей различных стадий дегидрохлорирования ПВХ ( $k_c$  и  $k_p$ ) [1] приходится сталкиваться с рядом трудностей:

1) содержание внутренних статистических  $\text{C}=\text{C}$ -связей в макромолекулах ПВХ рассчитывается из соотношения значений характеристической вязкости [1], однако не имеется метода точного измерения ММР;

2) не ясно, как участвуют ненасыщенные концевые группировки в росте полиеновых последовательностей, т. е. следует ли при расчете  $k_n$  учитывать эти группы.

Содержание внутренних  $\text{C}=\text{C}$ -связей, формирующихся по закону случая, определяется по изменению среднечисленной молекулярной массы  $\bar{M}_n$  при озонировании или окислении двойных связей в макромолекулах ПВХ [1—3]; при этом молекулярная масса рассчитывается из значений характеристических вязкостей растворов полимера, что вносит в расчеты определенные неточности.

В общем случае

$$\bar{\gamma} = 62,5 \left( \frac{z}{\bar{M}_n} - \frac{z_0}{\bar{M}_n^0} \right), \quad (1)$$

где  $z = \bar{M}_n/\bar{M}_n$ . Если  $[\eta] = KM_n^\alpha$  и  $z$  остается постоянным, как это имеет место для наиболее вероятного распределения ММР при деструкции полимеров по закону случая [4], то для любых  $[\eta_0]/[\eta]$  имеем

$$\bar{\gamma} = \frac{62,5 z_0}{\bar{M}_n^0} \left[ \left( \frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right] \quad (2)$$

Для наиболее вероятного ММР ПВХ ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ ) [5] значение  $z_0$  нетрудно определить из соотношения

$$M_n^\alpha = \int_0^\infty \frac{M^{1+\alpha}}{M_n^2} e^{-\frac{M}{M_n}} dM = M_n^\alpha \Gamma(2 + \alpha), \quad (3)$$

откуда

$$z_0 = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_n^0} = [(1 + \alpha) \Gamma(1 + \alpha)]^{1/\alpha} \quad (4)$$

Здесь  $\bar{M}$  — молекулярная масса полимера;  $\Gamma$  — гамма-функция.

В работе [6] для узких фракций ПВХ получено выражение

$$[\eta] = 2,57 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0,725} \cdot 0,952 = 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0,725}, \quad (5)$$

поэтому  $z_0 = 1,86$ .

Таким образом, скорость статистического дегидрохлорирования ПВХ  $v_c$  определяется из зависимости  $\bar{\gamma} = f(t)$  при дегидрохлорировании ПВХ, а  $\bar{\gamma}$  следует рассчитывать из соотношения

$$\bar{\gamma} = \frac{62,5 \cdot 1,86}{\bar{M}_n^0} \left[ \left( \frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (6)$$

где  $\bar{M}_n^0$  — средневязкостная молекулярная масса исходного ПВХ до озонирования.

Изучение большого количества промышленных и лабораторных образцов суспензионного ПВХ показало, что скорость статистического элиминирования HCl практически не зависит от природы полимера (при  $175^\circ$   $k_c = 8,0 \pm 1,0 \cdot 10^{-8}$  сек $^{-1}$ ), тогда как  $v_n$  заметно изменяется (табл. 1).

Для различных образцов ПВХ значения  $v_c = \text{const}$ , следовательно, это фундаментальная характеристика полимера, и все звенья в макромолекулах одинаково участвуют в процессе элиминирования HCl по закону случая.

$k_n$  без учета гибели кинетических цепей определяется из простого уравнения

$$v_{\text{HCl}} = \frac{d [\text{HCl}]}{dt} = \left( k_c + k_n \frac{x}{a_0} \right) a_0, \quad (7)$$

где  $x$  — общее число активных центров, ответственных за реакцию образования полиеновых систем;  $a_0$  — число молей HCl, приходящееся на моль ПВХ до начала деструкции полимера.

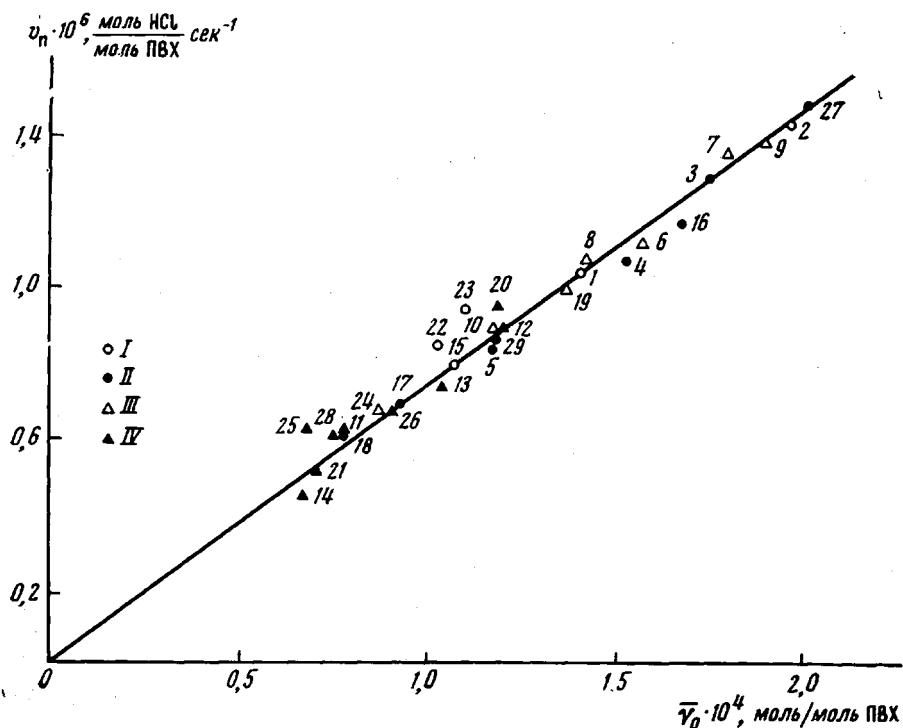
Таблица 1

Кинетические параметры дегидрохлорирования ПВХ (вакуум  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  torr, 175°)

$\bar{M}_n^{\circ}$	$[\eta_0]_{\partial \eta / \partial \tau}$	$[\eta]$ , $\text{дл}/\text{с}$	$\bar{\gamma}_0 \cdot 10^4$ , моль/моль ПВХ	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^6$	$v_c \cdot 10^7$	$v_n \cdot 10^6$
				$\frac{\text{моль HCl}}{\text{моль ПВХ}}$	$\text{сек}^{-1}$	
70 000	0,795	0,769	1,07	0,88	0,85	0,80
94 500	0,990	0,915	1,41	1,12	0,85	1,04
102 600	1,050	0,950	1,68	1,26	0,80	1,18
104 000	1,060	1,000	0,93	0,72	0,78	0,64
105 200	1,070	0,975	1,53	1,16	0,79	1,08
105 800	1,075	1,000	1,18	0,92	0,70	0,85
116 000	1,150	1,020	1,80	1,45	0,83	1,37
137 500	1,300	1,220	0,77	0,71	0,83	0,63
138 600	1,310	1,190	1,19	1,04	0,86	0,95

Ранее [1] при расчете  $k_n$  и оценке  $\bar{x}$  учитывали все внутренние  $\beta$ -хлораллильные и все концевые (от 0,6 до 1 от числа макрочепей, имея в виду, что 60 % макромолекул формируется путем передачи цепи на мономер [7]) ненасыщенные группировки. Однако концевые группы, образующиеся за счет передачи цепи на мономер, типа  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ , а также

концевые группировки типа  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ | \qquad | \\ \text{Cl} \qquad \text{Cl} \end{array}$ , формирующиеся



Зависимость  $v_n$  от  $f(\bar{\gamma}_0)$  (175°, вакуум  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  torr):

$M_n < 100 000$  (I);  $100 000 - 110 000$  (II),  $110 000 - 130 000$  (III);  $> 130 000$  (IV): 1—14 — лабораторные образцы (СССР); 15 — C-55; 16, 17 — C-63; 18 — M-64; 19 — C-63-M; 20 — C-70; 21 — C-90 (СССР); 22 — Slovinyl Sp-N (ЧССР); 23 — Vestolit S-6057 (ФРГ); 24 — Slovinyl Sp-S; 25 — Slovinyl Sp-K (ЧССР); 26 — Sicron 548 FM (Италия); 27 — PVC 60-64 (Корея); 28 — B/N 1-8000 (Япония); 29 — Hostalit M-VP 3067 (ФРГ); 1—17 и 19—28 — суспензионный; 18, 29 — массовый (блочный) ПВХ

Таблица 2

**Влияние некоторых факторов на содержание внутренних  $\beta$ -хлоралильных группировок и скорость дегидрохлорирования ПВХ**

$\bar{M}_n^{\circ}$	[ $\eta_d$ ], $\text{дл/г}$	[ $\eta$ ], $\text{дл/г}$	$\bar{\gamma} \cdot 10^4$ , моль моль ПВХ	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^4$ , моль HCl моль ПВХ $\text{сек}^{-1}$	Примечание
<b>Влияние водного модуля <math>M_b^*</math></b>					
124 500	1,210	1,110	1,48	0,97	$M_b = 1:3$
119 000	1,170	1,060	1,42	1,16	$M_b = 1:2$
103 000	1,055	0,950	1,75	1,38	$M_b = 1:1$
<b>Влияние температуры полимеризации</b>					
138 000	1,305	1,200	1,04	0,82	50°
94 500	0,990	0,915	1,40	1,12	62°
61 500	0,725	0,675	1,97	1,52	72°
<b>Влияние молекулярной массы ПВХ</b>					
104 000	1,060	1,000	0,93	0,77	C-63 (СССР)
119 000	1,170	1,100	0,87	0,76	Slovinyl Sp-S (ЧССР)
137 500	1,300	1,220	0,78	0,71	C-70 (СССР)
143 000	1,340	1,240	0,98	0,75	Sicron 548FM (Италия)
149 000	1,380	1,300	0,68	0,71	Slovinyl Sp-K (ЧССР)
90 000	0,955	0,900	1,10	1,03	Vestolit S-6057 (ФРГ)
105 800	1,075	1,000	1,18	0,92	C-63-M (СССР)
108 600	1,095	1,015	1,19	0,95	Hostalit M-VP3067 (ФРГ)
124 500	1,210	1,110	1,18	0,97	C-70 (СССР)
138 600	1,310	1,190	1,19	1,04	C-70 (СССР)

\*  $M_b = BX : H_2O$ .

в результате обрыва цепи диспропорционированием, очевидно, не являются такими же активными, как обычные  $\text{C}=\text{C}$ -связи с атомом хлора в  $\beta$ -положении  $\sim \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \sim$ . Это следует, например, из тео-



ретических расчетов, приведенных в работе [8], и рисунка, где показана зависимость  $v_n = f(\bar{\gamma}_0)$  для большого числа различных сортов промышленных и лабораторных образцов ПВХ с  $\bar{M}_n = 50\ 000-250\ 000$ , полученных в различных странах. Видно, что  $v_n$  линейно зависит от  $\bar{\gamma}_0$  ( $k_n = 7,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ), причем прямая экстраполируется в начало системы координат. Это еще раз показывает, что концевые ненасыщенные группировки в макромолекулах ПВХ не являются такими же активными в отношении специфической реакции формирования полиеновых последовательностей, как  $\beta$ -хлоралильные группировки, ибо скорость дегидрохлорирования полимера определяется содержанием  $\bar{\gamma}_0$  — единственной лабильной группировкой в составе макроцепей (табл. 2)\*.

Тот факт, что для ПВХ с относительно «малой» молекулярной массой скорость дегидрохлорирования обычно выше, чем у высокомолекулярного полимера, следует отнести к формированию в специфических условиях полимеризации винилхлорида полимера с большим содержанием  $\bar{\gamma}_0$  (табл. 2).

Таким образом, в статистическом элиминировании HCl в одинаковой мере участвуют все винилхлоридные звенья в макромолекулах ПВХ;

\* Не исключен, однако, вариант формирования на части макромолекул концевых активных ( $\beta$ -хлоралильных) группировок, ответственных за реакцию образования полиеновых систем, количество которых пропорционально величине  $\bar{\gamma}_0$ .

стабильность полимера определяется содержанием  $\beta$ -хлораллильных группировок и не зависит от молекулярной массы ПВХ. Проблема повышения стабильности ПВХ связана с разработкой мероприятий, ведущих к снижению или полной ликвидации  $\beta$ -хлораллильных группировок в полимере.

В работе использовали промышленные и лабораторные образцы ПВХ, синтезированные в СССР, ЧССР, Японии, Италии и т. д., отличающиеся способом получения (сuspензионный, массовый); молекулярной массой (50 000—250 000); содержанием внутренних  $\beta$ -хлораллильных группировок (рисунок). Методика эксперимента описана в [1].

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
31 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Р. Б. Космер, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 866, 1973.
2. D. Brawn, W. Quarg, Angew. Makromolek. Chemie, 29/30, 163, 1973.
3. A. Michel, G. Schmidt, A. Guyot, Polymer Preprints, 14, 665, 1973.
4. А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1475, 1968.
5. C. Garbuglio, A. Mula, L. Chinnellato, J. Polymer Sci., C 16, 1529, 1967.
6. A. J. de Vries, C. Bonnebat, M. Carrega, Pure. Appl. Chem., 26, 209, 1971.
7. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, В. А. Додонов, Высокомолек. соед., 3, 1549, 1961.
8. L. Valko, J. Tvaraska, Angew. Makromolek. Chemie, 23, 173, 1972.

УДК 541.64 : 536.4 : 537.3

#### ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ В ВАКУУМЕ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Дулов,  
А. А. Берлин

Исследование закономерностей пиролиза термически стойких полимеров — поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов), полинафтенимидов и соответствующих фортополимеров — полиаминоамидокислот (ПААК) и полиамидокислот (ПАК) — в широком интервале температур привело нас к установлению ряда общих закономерностей [1—4]. Кратко их можно сформулировать следующим образом. До определенной температуры (300°) идет формирование (за счет внутримолекулярной циклизации ПААК и ПАК) полисопряженной структуры, далее с той или иной степенью интенсивности протекают процессы структурирования, усиливающиеся при повышении температуры (до 400°). В этом интервале температур происходит закономерное улучшение электрических свойств полимеров, сопровождающееся увеличением узкого сигнала ЭПР: увеличивается фон в ИК-спектрах, происходит переход аморфных образцов в поликристаллические. При более высокой температуре начинают протекать процессы, связанные с частичной деструкцией макромолекул по слабым связям (дефекты структуры, нарушение цепи сопряжения). Эти процессы сопровождаются уменьшением степени упорядоченности в полимерном образце, а следовательно, и закономерным резким ухудшением его электрических свойств. При нагревании до 600° происходит рекомбинация и структурирование ранее образовавшихся при деструкции блоков, сопровождающееся улучшением электрических свойств полимерного образца. Интенсивность узкого сигнала ЭПР при этих температурах уменьшается, появляется