

33. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
 34. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глущенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
 35. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965; В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., A13, 2011, 1971.

УДК 541.(64+127):546.131

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Р. А. Папко, В. С. Пудов

В настоящее время общепризнано, что хлористый водород катализирует дегидрохлорирование ПВХ и оказывает существенное влияние на кинетику и механизм всего процесса деструкции ПВХ. Тем не менее в литературе отсутствуют данные о растворимости HCl в ПВХ и об изменении этой величины в ходе деструкции полимера.

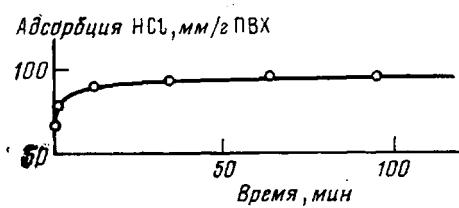


Рис. 1

Рис. 1. Изменение давления HCl в сосуде в процессе сорбции HCl поливинилхлоридом
 Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента растворимости HCl (σ) в ПВХ

В настоящей работе измерен коэффициент растворимости HCl в ПВХ и в образцах полимера, подвергшихся термической деструкции.

В опытах использовали ПВХ марки М-64 без дополнительной очистки. HCl получали разложением ПВХ при 200°. Растворимость HCl в полимере определяли манометрическим методом по уменьшению давления HCl в сосуде объемом V_0 , содержащем навеску полимера g . Коэффициент растворимости σ определяли как отношение концентраций HCl в полимере и в газе и вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{P_0 V_0 - P_1 (V_0 - \Delta V)}{P_1} \frac{\rho}{g} \quad (1)$$

Здесь P_0 и P_1 — начальное и равновесное давления HCl, V_0 — начальный объем системы, а ΔV — его изменение вследствие поднятия столбика ртути в манометре; ρ — плотность полимера.

На рис. 1 представлено изменение давления HCl в сосуде при сорбции HCl полимером. Коэффициент растворимости, рассчитанный по формуле (1), оказывается равным $5 \pm 0,5$ при 20°. Его температурная зависимость показана на рис. 2. Темплота растворения HCl в ПВХ, определенная из этих данных, равна 10 ± 1 ккал/моль.

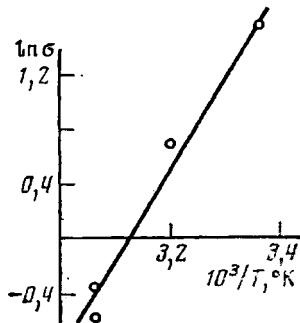


Рис. 2

Из полученных данных следует, что HCl обладает высокой растворимостью в ПВХ. Это обстоятельство должно играть большую роль при деструкции ПВХ, поскольку HCl значительно ускоряет дегидрохлорирование полимера.

Представляет интерес выяснить, как меняется растворимость HCl в ходе деструкции ПВХ. Образцы полимера подвергали термическому разложению в вакууме при 200°. На рис. 3 представлено изменение величины σ с увеличением степени дегидрохлорирования ПВХ x . Зависимость σ от x может быть представлена соотношением $\sigma = \sigma_0(1 + \beta x)$, где σ_0 — растворимость HCl в исходном полимере, а коэффициент β в данном интервале σ равен 192.

Факт изменения σ при дегидрохлорировании ПВХ подтверждается также следующим экспериментом. Навеску полимера 0,1 г нагревали в

Рис. 3. Изменение величины σ с увеличением степени дегидрохлорирования ПВХ x

Рис. 4. Кинетика выделения HCl

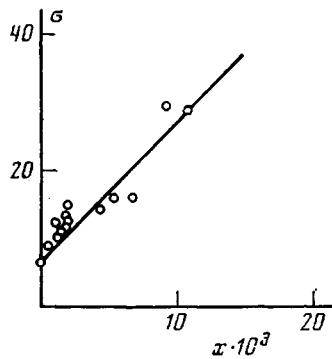


Рис. 3

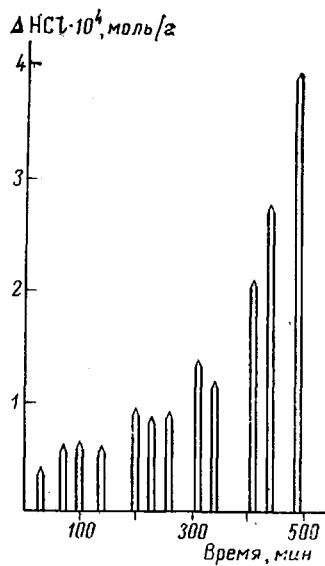


Рис. 4

сосуде объемом 9,6 см³ при 200°. Выделяющийся в реакции HCl накапливался в течение 10 мин., после чего его вымешивали и анализировали. Во время анализа образец откачивали, после чего весь цикл повторяли. В этих условиях HCl образуется в двух процессах — первичном некаталитическом и во вторичном, протекающем под действием накапливающегося в системе HCl. Условия деструкции в каждом цикле одинаковы и можно было бы ожидать, что количество образовавшегося HCl в каждом цикле также будет одинаково. На самом же деле, как видно из рис. 4, в каждом следующем цикле выделяется большее количество HCl, чем в предыдущем.

Скорость некаталитической реакции дегидрохлорирования со временем лишь уменьшается, а скорость каталитической зависит от концентрации HCl в полимере. Следовательно, увеличение скорости образования HCl в данном опыте обусловлено возрастанием концентрации HCl в полимере с увеличением времени деструкции. Очевидно, это происходит вследствие увеличения растворимости HCl, поскольку остальные условия в каждом опыте одинаковы.

Полученные нами результаты позволяют естественным образом объяснить известное в литературе противоречие между двумя сериями опытов. С одной стороны, показано, что если поддерживать в системе постоянное давление HCl, то скорость выделения HCl из ПВХ будет тем не менее

возрастать со временем [1]. С другой стороны (при непрерывной откачке HCl), скорость образования HCl достигает стационарной величины даже в том случае, когда вклад каталитической реакции весьма велик, например в толстых пленках ПВХ, если только их размер не превышает критического [2]. Разница между двумя сериями экспериментов заключается в том, что в первом случае концентрация HCl в полимере определяется термодинамическим параметром — растворимостью, во втором — кинетическими параметрами: скоростями удаления и образования HCl в полимере. А поскольку растворимость HCl в ПВХ увеличивается при деструкции полимера, то становятся понятными результаты первой серии экспериментов.

Таким образом, растворимость HCl в ПВХ является важным фактором, влияющим на кинетику деструкции полимера. Вероятно, его значение не ограничивается рассмотренными примерами, а гораздо шире. В частности, изменение термостойкости ПВХ при его модификации различными добавками (пластификаторы, наполнители и т. п.), по крайней мере частично, связано с изменением растворимости и скорости диффузии HCl в ПВХ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., A13, 1183, 1971.
2. Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., B12, 218, 1970.

УДК 541.64:543.422.4:537.52

ИК-СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПОЛИАМИДНОЙ ПЛЕНКИ, ОБРАБОТАННОЙ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

А. П. Стенюшин, В. И. Якутин, С. С. Васильев

Воздействие газового разряда на полимерные материалы приводит, как известно, к структурным изменениям их поверхности. Эти изменения, в результате которых поверхность полимера может приобретать ряд ценных качеств, охватывают, как правило, приповерхностный слой полимера [1].

Исследование структурных изменений в приповерхностном слое с помощью традиционного метода ИК-спектроскопии пропускания сопряжено с рядом трудностей, например с трудностью приготовления тонких (несколько микрометров) и стандартизованных по толщине пленок. Для преодоления указанного нами была применена ИК-спектроскопия внутреннего отражения [2], которая широко используется в настоящее время для структурных исследований в приповерхностном слое [3].

В настоящей работе изучены структурные изменения в полиамидных пленках под действием плазмы тлеющего разряда.

Полиамидные пленки толщиной 0,2 мм были получены из 20%-ного раствора полиамида АК 60/40 в 70%-ном этаноле при температуре пленкообразования 70°. Обработку пленки плазмой производили в цилиндрическом стеклянном реакторе. Расстояние между электродами составляло 80 мм. Пленку располагали коаксиально оси разряда на расстоянии 8 мм от оси и обрабатывали высокочастотным разрядом 1,5 Мега, при остаточном давлении воздуха 1 тор и силе тока 50 ма. Время обработки пленки составляло от нескольких минут до одного часа.

ИК-спектры внутреннего отражения пленок регистрировали на приборе UR-20 с помощью приставки TR-25 (Англия). Элементом внутреннего отражения служила