

вой технологии производства полимерных мембран, как и в технологии получения композиционных материалов, являются процессы, протекающие в поверхностных слоях жидких пленок. Изменением кинетики структурообразования в поверхностных слоях распадающегося на фазы полимерного раствора можно по одной принципиальной технической схеме переработки растворов получать мембранны различной пористости с верхним или нижним «активным» слоем, определяющим их эффективность и проницаемость.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института искусственного волокна  
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
24 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 332.
2. A. E. Tshmel, V. J. Vettegren, Spectrochimica Acta, 1681, 1976.
3. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 70.
4. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Коллоидн. ж., 20, 349, 1958.
5. М. М. Иовлева, О. И. Начинкин, С. П. Папков, Э. Б. Дьяконова, С. И. Бондураян, И. Г. Рубан, Высокомолек. соед., Б14, 862, 1972.
6. Л. Г. Кутянина, А. А. Касьянова, Кожевенно-обувн. пром-сть, 1978, № 2, 50.
7. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Успехи химии, 24, 249, 1955.
8. П. В. Козлов, Б. М. Коростылев, Ж. физ. химии, 31, 653, 1957.
9. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 195.

УДК 541.64:536.4

#### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

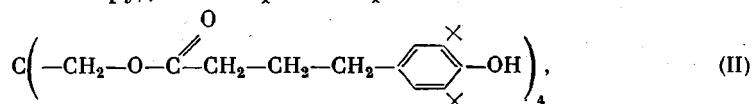
*Варбанская Р. А., Пудов В. С.*

При термической деструкции поливинилхлорида протекают реакции различной природы — радикальные, молекулярные, ионные. Соотношение их скоростей определяется условиями эксперимента. При деструкции ПВХ в замкнутой системе большую роль играет каталитическое отщепление HCl под действием накапливающегося хлористого водорода. Процесс в этом случае является автоускоренным.

Целью настоящей работы было исследование действия ряда стабилизаторов на кинетику распада ПВХ в замкнутой системе.

Блокный ПВХ марки М-64 использовали без предварительной очистки. Смеси со стабилизаторами готовили растиранием компонентов в этиловом спирте и последующим испарением растворителя. Опыты проводили в вакуумированных ампулах объемом 3 см<sup>3</sup> при навеске 2·10<sup>-2</sup> г. Продукты анализировали хроматографически на приборе «Цвет-134». При этом HCl определяли по эквивалентному количеству CO<sub>2</sub>, выделяющемуся в реакции его с NaHCO<sub>3</sub>.

Вначале были изучены ингибиторы радикальных процессов: α-нафтол (I), пространственно-затрудненный фенол — фенозан 22 \*.

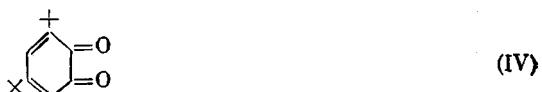


\* Синтезирован в ИХФ АН СССР в лаборатории В. В. Ершова.

а также метиленхинон



На рис. 1 приведена зависимость количества HCl, образовавшегося при 200° за 40 мин., от концентрации ингибиторов. Видно, что все ингибиторы понижают выход HCl, причем минимальное значение количества выделяющегося HCl примерно одно и то же во всех случаях. На рис. 2 показана кинетика накопления HCl в присутствии указанных ингибиторов, а также о-хинона



Как видно из рис. 2, несмотря на то, что все они понижают выход HCl, процесс дегидрохлорирования остается автоускоренным, а фактор авто-

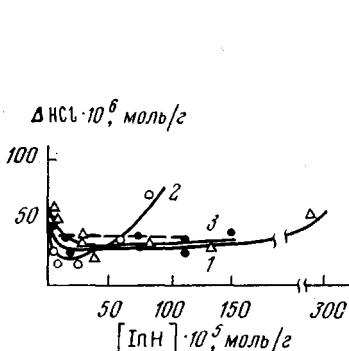


Рис. 1

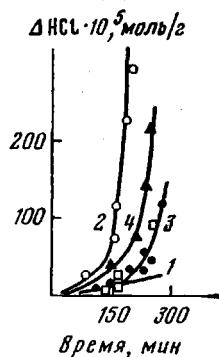


Рис. 2

Рис. 1. Выход HCl за 40 мин. термической деструкции ПВХ в ампулах при 200° в зависимости от концентрации ингибиторов: 1 — нафтол, 2 — фенозан, 3 — метиленхинон. Пунктиром отмечено накопление HCl за 40 мин. в циркуляционной установке

Рис. 2. Накопление HCl при термодеструкции ПВХ в циркуляционной установке (1) и в ампулах (2—4) при 200° без добавок (1, 2) и в присутствии I (3), II (3') и IV (4). Количество стабилизаторов: I —  $4 \cdot 10^{-4}$ , II —  $7 \cdot 10^{-5}$ , IV —  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/г; 1 — интегральная кривая, построенная по экспериментальной дифференциальной кривой

катализа  $\phi$  почти не изменяется — для исходного ПВХ  $\phi=0,01$ , а для смесей — 0,009.

Стабилизатор	—	I	II	IV	V
Количество стабилизатора, моль/г	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$200 \cdot 10^{-5}$
$\phi$	0,010	0,009	0,009	0,009	$\ll 0,010$

Надо отметить, что топанол и антиоксидант 2246 не влияют на процесс дегидрохлорирования в интервале концентраций  $(1-15) \cdot 10^{-5}$  моль/г в указанных условиях (выход HCl составляет  $50 \cdot 10^{-6}$  моль/г за 40 мин. термической деструкции).

Иные кинетические закономерности наблюдаются в присутствии веществ, связывающих HCl. На рис. 3 показана кинетика накопления HCl при деструкции смеси ПВХ со стеаратом свинца V (кривые 2 и 3). Видно, что автоускоренному дегидрохлорированию предшествует стадия стационарного течения процесса, которая тем продолжительнее, чем выше концентрация акцептора. Кроме того, ингибиторы, понижающие скорость некаталитической реакции, например  $\alpha$ -нафтол, удлиняют срок действия акцепторов (рис. 3, кривая 5). Особый интерес представляют данные по деструкции ПВХ в присутствии паров воды. Как и в случае стеарата свин-

ца, имеется довольно продолжительная (~200 мин.) стационарная стадия процесса, после которой наблюдается резкое возрастание скорости накопления HCl.

Зависимость выхода HCl за 40 мин. от концентрации акцепторов [A] приведена на рис. 4. При этом акцепторы различной природы понижают выход HCl приблизительно до одной и той же величины.

Результаты, приведенные выше, характеризуют распад ПВХ в замкнутой системе как сложный процесс, в котором наряду с радикальными и, видимо, молекулярными реакциями образования HCl происходит катализическое дегидрохлорирование.

Торможение выхода HCl ингибиторами можно объяснить взаимодействием фенолов с радикалами, образующимися при термодеструкции ПВХ.

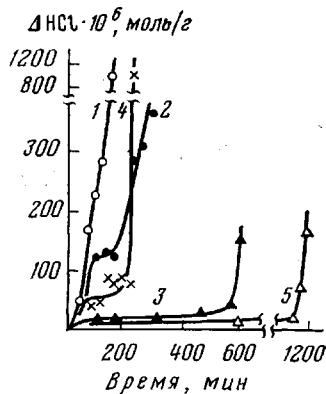


Рис. 3

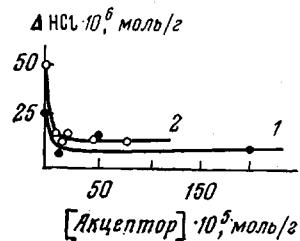


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика выделения HCl при термодеструкции ПВХ с добавками стеарата свинца в количестве, моль/г: 1, 4 - 0 (4 - давление паров воды 19 tor), 2 - 7 · 10<sup>-5</sup>, 3, 5 - 2 · 10<sup>-4</sup>; 5 - (с добавкой) 4 · 10<sup>-4</sup> моль/г I

Рис. 4. Выход HCl за 40 мин. термической деструкции ПВХ в вакуумированных ампулах при 200° в зависимости от концентрации (1) и 3,6-ди-трет.бутил-o-хинона (2)

Сохранение автокаталитического характера процесса в присутствии ингибиторов подтверждает нерадикальный механизм катализированной HCl реакции дегидрохлорирования [1].

Акцепторы, введенные в концентрации, превышающие критическую, устраняют автокаталитический. В замкнутой системе в присутствии акцептора количество свободного HCl достигает постоянной величины  $C_{стаци}$  (рис. 4, кривая 3).

$$C_{стаци} = \frac{w_0 \left( V_1 + \frac{V_2}{\sigma} \right)}{k_1[A] - k},$$

где  $V_1$  — объем образца ПВХ,  $k$  — константа скорости катализической реакции,  $k_1$  — константа скорости взаимодействия акцептора с HCl,  $\sigma$  — растворимость HCl в полимере. Величина  $C_{стаци}$  зависит от [A], объема системы  $V_2$  и скорости некаталитической реакции  $w_0$ .

Чем быстрее акцептор реагирует с HCl, тем меньше величина  $C_{стаци}$ . Эта величина и длительность периода стационарного течения процесса

$$t_{стаци} = \frac{[A]_0 - [A]_{kp} - \frac{k}{k_1} \cdot \ln[A]_0/[A]_{kp}}{w_0}$$

( $[A]_{kp}$  — критическая концентрация акцептора, обеспечивающая стационарный режим дегидрохлорирования) являются характеристиками акцептора. Время  $t_{стак}$  обратно пропорционально  $w_0$ . Возрастание времени стационарного режима при введении I в смесь ПВХ — стеарат свинца (рис. 3, кривая 5) можно объяснить понижением  $w_0$  под действием ингибитора.

Уже отмечалось, что I в смеси с ПВХ не изменяет автокаталитический характер процесса дегидрохлорирования. Следовательно, в смеси ПВХ с I и стеаратом свинца наблюдается взаимное усиление действия стабилизаторов. Действие воды обусловлено, по-видимому, ее способностью растворять в себе большие количества HCl. При этом газообразный HCl, вероятно, более эффективный катализатор дегидрохлорирования, чем соляная кислота.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., A10, 841, 1968.

УДК 541(64+14):547.458.82

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Тимофеева В. Г., Сенюков В. Д., Борисенко И. В.,  
Баженов А. Н., Ивченко Н. В.

В настоящее время в различных технологических процессах и операциях все больше используется  $\gamma$ -облучение. При этом облучению могут подвергаться различные полимерные материалы как синтетические, так и природные, в частности ацетаты целлюлозы [1—3]. В этой связи представляет интерес изучение влияния  $\gamma$ -излучения на свойства ацетатных пленок и установление зависимости свойств облученных пленок от содержания ацетильных групп в исходном пленкообразующем полимере.

В литературе имеются данные о влиянии  $\gamma$ -излучения главным образом на целлюлозу и на триацетат целлюлозы (ТАЦ) [4—8]. Изучали также изменение оптической плотности диацетатных пленок (ДАЦ) под действием облучения [9]. Цель настоящего исследования — изучение изменения физико-механических, термомеханических и дилатометрических свойств ацетатцеллюлозных пленок в результате  $\gamma$ -облучения в зависимости от содержания связанной уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы.

Для исследования использовали производственные партии ацетатов целлюлозы с различным содержанием ацетильных групп, а именно: 61,7% — триацетат целлюлозы; 60,6% — частично-омыленный триацетат целлюлозы (ТАЦом); 54,1% — диацетат целлюлозы (ДАЦ). Из этих ацетатов целлюлозы в идентичных условиях формовали пленки из растворов в смеси метиленхлорида с метанолом, взятых в соотношении 9 : 1 по объему. Затем пленки подвергали радиолизу под действием различных доз  $\gamma$ -облучения от 0,8 до 19,2 Мрад. Источником  $\gamma$ -лучей служила кобальтовая гамма-установка типа «Исследователь» с мощностью дозы 0,8 Мрад/час. Облучение проводили при температуре  $20 \pm 5^\circ$ . Исходные и облученные образцы подвергали сравни-