

кривые 1, 2) и достижение критических значений $\phi_c \approx 0,5$ при составах, соответствующих бинодали.

Влияние состава сополимера на диффузионные свойства матрицы наиболее четко проявляется при сопоставлении $D_v(0)=D_{1,2}^*$ (рис. 4), когда неидеальностью растворов и вязкостью низкомолекулярных веществ можно пренебречь. Видно, что для всех сополимеров независимо от размера и молекулярной массы диффундирующих молекул $D_{1,2}^*$ изменяется по выпуклой ниспадающей кривой по мере увеличения содержания ВА. Это изменение $D_{1,2}^*$ удовлетворительно описывается в рамках теории свободного объема [1]. Экспериментальные данные, представленные в координатах уравнения, полученного в рамках этого подхода

$$\ln D_{1,\text{сэва}}^* \approx \ln D_{1,\text{пэ}}^* - \frac{B}{f_2^2} (f_2 - f_3) \phi_{\text{ва}}, \quad (5)$$

где f_2 — доля свободного объема ПЭ, f_3 — ПВА, B — постоянная, связанная с размерами диффундирующей молекулы, изменяется в полном согласии с теоретическими представлениями.

Рижский политехнический институт
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Э. Крейтус, А. Е. Чалых, Модификация полимерных материалов, вып. 6, Рига, Рижский политехн. ин-т, 1976, стр. 114.
2. А. Е. Чалых, В. И. Коробко, Р. М. Васенин, А. Г. Кронман, Б. И. Федосеев, М. А. Чекушина, Высокомолек соед., А13, 629, 1971.
3. А. Е. Чалых, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 394.
5. А. Е. Чалых, Физико-химические методы исследования полимеров, «Знание», вып. 8, 1975, стр. 30.
6. А. Е. Чалых, Л. В. Титкова, А. Я. Малкин, В. Е. Древаль, И. С. Пронин, Высокомолек. соед., А16, 1844, 1974.
7. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., А17, 2603, 1975.
8. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1902, 1966.
9. Д. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 44.
10. Справочник по химии полимеров, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1971, стр. 418.

УДК 541.64:(64+127)

КИНЕТИКА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ СЛОЖНЫХ ДИ- И ПОЛИЭФИРОВ

Абдуллин М. И., Манушин В. И., Жихаревич Л. Б.,
Минскер К. С.

В работе [1] было показано, что кинетика термодеструкции ПВХ при переходе полимера от твердой фазы к разбавленным растворам (1,0—1,5 вес. %) существенно меняется — падает брутто-скорость эlimинирования HCl (v_{HCl}), изменяется соотношение между скоростями реакций формирования полисопряженных систем (ПСС) $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C}- \\ | \end{array}$ связей (v_n) и обра-

зования в макромолекулах ПВХ по закону случая внутренних $\text{C}=\text{C}$ -связей (v_c) за счет ингибирования скорости v_n .

Представляло интерес изучить влияние на основные кинетические параметры деструкции ПВХ v_c , v_n , v_{HCl} другого класса растворителей, которые в отличие от агентов, использованных в работе [1], хорошо совмещаются с ПВХ. Такие растворители (пластификаторы) образуют растворы с полимером уже при соотношениях растворитель: полимер меньше единицы (очевидно, в этом случае, в противоположность работе [1], приходится иметь дело не с раствором полимера в среде растворителя, а наоборот,— с раствором пластификатора в ПВХ). В настоящей работе использовали сложные диэфирные пластификаторы (ДЭП) — диоктилфталат (ДОФ), диоктиладипинат (ДОА), диоктилсебацинат (ДОС), а также полимерные сложноэфирные пластификаторы преимущественно на основе адипиновой кислоты: ППА-4 — продукт переэтерификации дибутиладипината пропиленгликолем-1,2; ПАС-22 — продукт переэтерификации смеси дибутиладипината и дибутилсебацината диэтиленгликолем; ПДЭА-4 — продукт переэтерификации дибутиладипината диэтиленгликолем (табл. 1). В известных работах, посвященных изучению влияния

Таблица 1
Характеристики ди- и полизифирных пластификаторов

Показатель	ДОФ	ДОА	ДОС	ППА-4	ПАС-22	ПДЭА-4
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,98	0,92	0,91	1,09	1,08	1,11
Вязкость при 25° , спутзы	—	—	—	214	328	198
Кислотное число, $\text{мг КОН}/\text{г}$	0,10	0,14	0,15	0,72	2,60	3,00
Гидроксильное число, %	—	—	—	0,36	0,35	0,44
Температура воспламенения, $^\circ\text{C}$	205	210	215	195	203	198

Таблица 2

Кинетические параметры термодеструкции ПВХ (175° , атм. N_2) в присутствии сложноэфирных пластификаторов

Пластификатор	Концентрация пластификатора, $\text{г}/\text{г ПВХ}$	$v_c \cdot 10^7$	$v_n \cdot 10^7$	Пластификатор	Концентрация пластификатора, $\text{г}/\text{г ПВХ}$	$v_c \cdot 10^7$	$v_n \cdot 10^7$
		(моль HCl /моль ПВХ) · сек $^{-1}$	(моль HCl /моль ПВХ) · сек $^{-1}$			(моль HCl /моль ПВХ) · сек $^{-1}$	(моль HCl /моль ПВХ) · сек $^{-1}$
ДОФ	—	0,80	7,30	ПАС-22	0,07	0,80	5,20
	0,03	0,80	4,40		0,18	0,77	4,23
	0,06	0,75	3,85		0,37	0,77	4,23
	0,10	0,74	3,66		0,45	0,76	4,64
	0,20	0,74	3,46		0,65	0,77	4,73
	0,60	0,75	3,25		0,03	0,80	7,10
ДОА	0,01	0,78	5,42	ПДЭА-4	0,05	0,78	6,22
	0,03	0,76	5,04		0,10	0,76	6,04
	0,10	0,77	4,43		0,20	0,77	5,78
	0,30	0,79	3,81		0,30	0,78	6,02
	0,50	0,77	4,13		0,40	0,76	5,94
	0,70	0,78	3,72		0,50	0,78	6,02
	0,03	0,79	5,61		0,50	0,76	5,34
ДОС	0,40	0,80	4,90	ППА-4	0,05	0,80	6,50
	0,30	0,78	4,22		0,10	0,80	5,40
	0,55	0,78	4,12		0,15	0,80	4,70
	—	—	—		0,25	0,78	3,82
	—	—	—		0,35	0,76	2,84
	—	—	—		0,50	0,77	2,33
—	—	—	—	—	0,60	0,77	2,23

ди- и полиэфиров на термораспад ПВХ, исследования выполнены в среде кислорода в присутствии различных промышленных термостабилизаторов, что существенно затрудняет выявление истинной роли пластифицирующих добавок в процессах деструкции ПВХ. В настоящей работе термическую деструкцию ПВХ-композиций изучали в атмосфере чистого N_2 с использованием полимера, не содержащего термостабилизаторы или другие посторонние добавки.

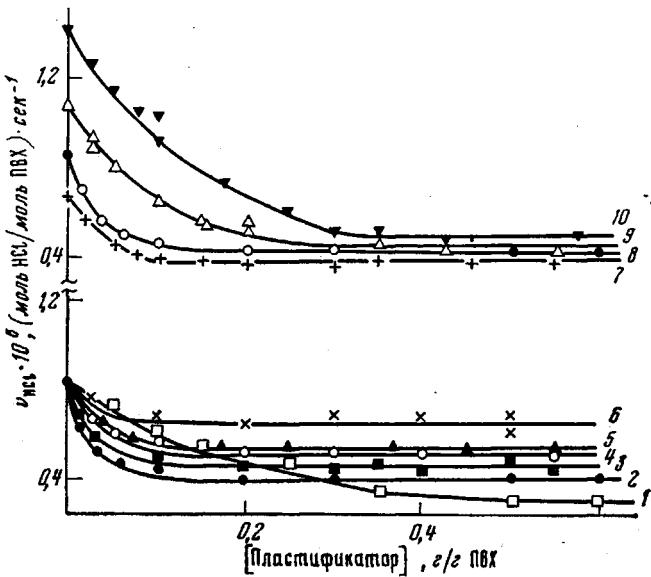


Рис. 1. Влияние сложных ди- и полиэфирных пластификаторов на скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ (175°, атм. N_2):

1 — ПИА-4, 2 — ДОФ, 3 — ДОА, 4 — ДОС, 5 — ПАС-22, 6 — ПДЭА-4, 7—10 — деструкция различных образцов супензионного ПВХ с диоктилфталатом, 7 — ПВХ с $\gamma_0=0,82 \cdot 10^{-4}$, 8 — ПВХ с $\gamma_0=1,02 \cdot 10^{-4}$, 9 — ПВХ с $\gamma_0=1,55 \cdot 10^{-4}$, 10 — ПВХ с $\gamma_0=1,80 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ.

Использовали полимер марки С-70, полученный полимеризацией винилхлорида в супензии при 53° (конверсия 70%) в присутствии инициатора перекиси лаурила и эмульгатора метоцелла.

Характеристики использованных ди- и полиэфирных пластификаторов приведены в табл. 1.

Термическое разложение ПВХ и его смесей с пластификаторами проводили при 175° в токе N_2 ламповой чистоты, поступавшего в реактор со скоростью 3 л/час. Выделяющийся при разложении полимера HCl поглощали в ловушках с раствором KOH. За кинетикой процесса следили по изменению кислотности растворов в поглотительных ловушках. Озонирование исходных и деструктированных образцов ПВХ для определения количества внутренних C=C- связей, характеризующих скорость статистического элиминирования HCl v_c [2], проводили в среде циклогексанона при комнатной температуре озоно-кислородной смесью, содержащей 2–3% озона. Характеристическую вязкость ПВХ определяли измерением вязкости растворов полимера в циклогексаноне при 25±0,1°. Подробно методики озонирования, измерения вязкости, определения количества выделяющегося HCl, расчета скоростей v_c и v_n изложены в работах [2, 3].

Введение в ПВХ низкомолекулярных пластификаторов ДОФ, ДОА, ДОС ингибирует процесс дегидрохлорирования полимера (рис. 1, кривые 2–4). Скорость реакции v_{HCl} падает при увеличении концентрации диэфира лишь до некоторой критической величины: $[ДЭП]_{кр} \sim 15$ вес. %. Минимальное значение скорости элиминирования HCl, наблюдаемое при термодеструкции ПВХ в исследованном интервале концентраций ДЭП, практи-

чески одинаково для всех изученных диэфиров – ДОФ, ДОА, ДОС – $v_{HCl}^{min} = (0,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ (моль HCl/моль ПВХ) · сек⁻¹.

В присутствии полиэфиров ППА-4, ПАС-22, ПДЭА-4 также наблюдается замедление брутто-процесса дегидрохлорирования ПВХ (рис. 1, кривые 1, 5, 6). Таким образом, полиэфиры, так же как и ДЭП, замедляют дегидрохлорирование макромолекул ПВХ.

Изучение влияния диэфиров на реакции статистического отщепления HCl и формирования ПСС показало (табл. 2), что ингибирование термической деструкции ПВХ при введении в полимер ДЭП вызвано замедлением процесса образования полиенов v_n . Наличие в системе пластификаторов

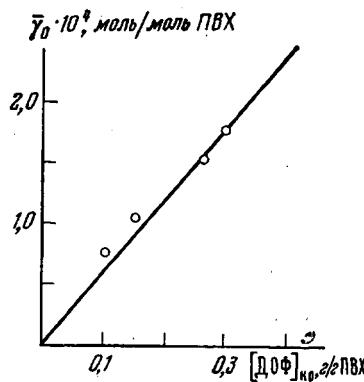


Рис. 2. Зависимость критической концентрации диоктилфталата [ДОФ]_{кр} от содержания в полимере карбонилаллильных группировок γ_0 , ответственных за инициирование формирования полисопряженных систем $C=C$ -связей в макромолекулах ПВХ

практически не отражается на скорости образования статистических $C=C$ -связей v_c . В присутствии полиэфиров наблюдается аналогичная картина – уменьшение скорости v_n и независимость v_c от содержания пластификаторов в полимерной композиции.

Экспериментальные данные о характере влияния сложных эфиров на скорости v_c и v_n следует учитывать и при подходе к стабилизации ПВХ, поскольку именно скорость накопления в полимерных молекулах блоков ПСС v_n в значительной степени определяет изменение всего комплекса физико-механических свойств композиций и материалов при их старении в условиях переработки и эксплуатации.

Сложные эфиры (ДЭП и ПЭП) при деструкции пластифицированного ПВХ (175°; атм. N₂) не связывают выделяющийся при термическом разложении полимера хлористый водород и не взаимодействуют химически с ПВХ, поэтому можно предположить, что торможение распада ПВХ в присутствии пластификаторов связано с сольватированием полимерных молекул молекулами пластификаторов; результатом является замедление реакции v_n , ответственной за формирование ПСС в макроцепях. Отсюда следует вывод – существование критической концентрации пластификатора, видимо, связано с достижением таких условий, при которых группировки, инициирующие реакцию образования ПСС, оказываются «блокированными» за счет их сольватации молекулами пластификатора, что определенным образом затрудняет рост полиеновых последовательностей; введение пластификаторов выше критической концентрации уже не отражается на степени «экранированности» лабильных центров роста полиенов, поэтому превышение критической концентрации не сопровождается дальнейшим снижением скорости деструкции ПВХ. Как следствие должна существовать определенная корреляция между критической концентрацией и содержанием лабильных структур в макромолекулах (к таким структурам в настоящее время относят прежде всего кислородсодержащие группировки строения $\sim C(O)-CH=CH-CHCl \sim$ [4]). Действительно, из рис. 2:

видно, что между этими величинами существует линейная связь (рис. 1, кривые 7–10).

Эффекты, обнаруженные при изучении кинетики термической деструкции ПВХ в среде сложных эфиров, видимо, можно объяснить тем, что при дегидрохлорировании макромолекул полимера в момент отщепления очередной молекулы HCl *in situ* происходит образование комплекса [полимер·HCl], активирующего дегидрохлорирование соседнего винилхлоридного звена макромолекулы ПВХ (известно [5], что хлористый водород не влияет на скорость v_c , но ускоряет v_n). Однако появление у полимерных молекул сольватных оболочек затрудняет образование такого комплекса; в итоге это приводит к падению скорости v_n , что и является причиной ингибирования сложными ди- и полиэфирами термической деструкции ПВХ.

Таким образом, кинетика деструкции ПВХ как при термической экспозиции полимера в виде разбавленных (1,0–1,5 вес. %) растворов в среде инертных растворителей [1] (хлорированные алифатические и ароматические углеводороды, декалин, бензиловый спирт, циклогексанон и т. п.), так и в присутствии сложноэфирных мономерных и полимерных пластификаторов характеризуется существенно более низкой скоростью реакции, чем при проведении процесса в твердой фазе. Во всех случаях (разбавленные растворы ПВХ в растворителях [1] и концентрированные растворы пластификаторов в ПВХ) эффект обусловлен не химическими факторами, а физическими — сольватацией макромолекул.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября
Владимирский химический завод

Поступила в редакцию
28 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, М. И. Абдуллин, С. А. Аржаков, В. И. Манушин, А. В. Мамыкин, В. А. Крайкин, Высокомолек. соед., А21, 194, 1979.
2. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1979, стр. 38.
3. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. Н. Шварев, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.
4. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., Б18, 54, 1976.
5. К. С. Минскер, В. П. Малинская, М. И. Арцис, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 223, 138, 1975.

УДК 541.64:546.21

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ НА МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ

Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

Производительность и степень обогащения газового потока по какому-либо компоненту при помощи мембранных аппаратов может быть существенно увеличена при воздействии физических факторов на диффузионный процесс газоразделения, а именно при варировании температуры, перепаде давлений, отношении величины питающего потока к отбираемому газовому потоку.

В настоящей работе на примере обогащения атмосферного воздуха кислородом с использованием асимметричных мембран из поливинилtrimetilsilana изучено влияние вышеназванных физических факторов на эффективность работы газоразделительного аппарата.