

Следовательно, данные по изменению ММР хорошо согласуются с испытаниями по релаксации напряжения.

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует об определяющем влиянии окислительных процессов на релаксацию напряжения в ПЭВП. В атмосфере озонокислородной смеси происходит деструкция полимерных цепей. При больших концентрациях озона $\sim 0,7$ моль/м³ обнаружено наличие процесса сшивания низкомолекулярных фракций по-

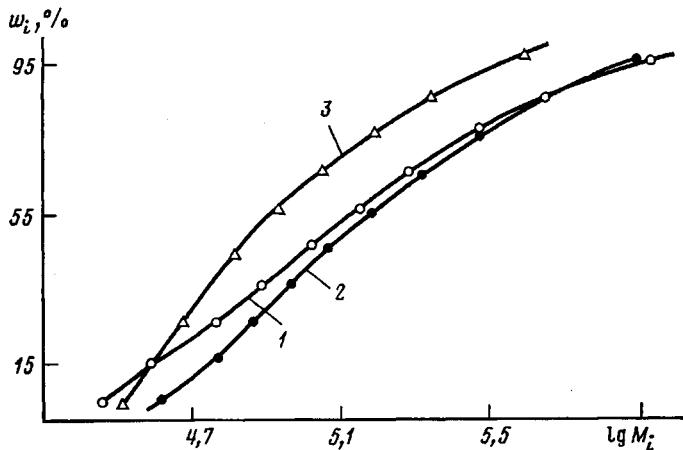


Рис. 3. Изменение ММР ПЭВП; $\lambda=7,5$ при озонировании с $[O_3]=0,7$ моль/м³, $\varepsilon=8\%$, $T=45^\circ$: 1 — неокисленный образец; 2, 3 — образцы после релаксации в озоне через 4 мин (2) и 5 ч (3)

лимера. Наблюдали увеличение скорости релаксации с температурой и с ростом приложенного к образцу напряжения.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность З. А. Романовой за снятие ММР наших образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков Е. Б., Масалимов К. Т., Разумовская И. В., Рапопорт Н. Я., Мусаев И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 510.
2. Гольдберг В. М., Бельговский И. М., Изюмников А. Д. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 977.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.IX.1980

УДК 541.64:547.322

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В СОБСТВЕННЫХ СОПОЛИМЕРАХ

Левинский А. И., Борт Д. Н., Попов В. А.

Для количественного описания кинетики сополимеризации, проводимой разными способами, необходима информация о растворимости мономеров в собственных сополимерах как функции состава сополимера, состава мономерной смеси и температуры. В настоящей работе изучена растворимость винилхлорида (ВХ), винилиденхлорида (ВДХ) и их смеси в собственных сополимерах разного состава.

Сополимеры ВХ и ВДХ были получены эмульсионной сополимеризацией ВХ и ВДХ при 50°. В качестве инициатора использовали персульфат аммония (0,2–0,5%), в качестве эмульгатора – алкилимоноглюконат натрия (2–4%).

Чтобы сополимер был композиционно однородным, мономеры дозировали в ходе полимеризации. Молекулярные массы полученных сополимеров не определяли.

Исследование проводили сорбционным методом. Внутри герметично закрываемого цилиндра к кварцевой спирале, чувствительность которой составляла 253,6 мм/г, подвешивали навеску сополимера ВХ – ВДХ в виде пленки, получаемой из раствора сополимера в ТГФ (для ПВДХ – в *o*-дихлорбензоле). Использование образца в виде монолитной пленки исключало возможность капиллярной конденсации паров мономеров в навеске сополимера. В этот же цилиндр вводили известное количество мономеров, причем такое, чтобы их смесь существовала в виде отдельной жидкой фазы. Удлинение кварцевой спирали при сорбции полимером паров мономеров измеряли с помощью катетометра КМ-6 после наступления равновесия.

Равновесие при сорбции полимером паров мономеров устанавливалось за 1,5–2 ч. В показания катетометра вводили поправку на выталкивающую силу Архимеда, действующую со стороны паров на набухший полимер и на кварцевую спираль; в состав жидкой фазы вводили поправку на массу паров мономеров в объеме цилиндра. Для введения этих поправок предварительно была определена зависимость давления пара ВХ и ВДХ

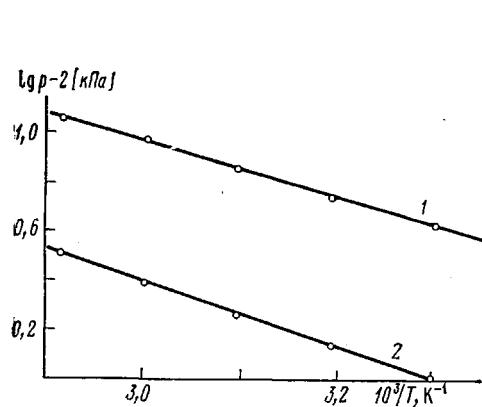


Рис. 1

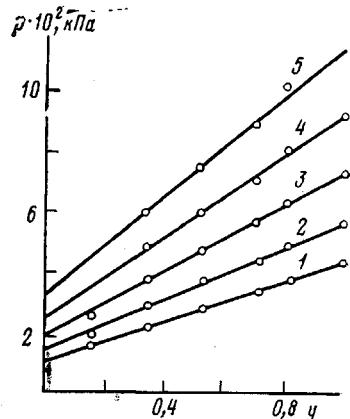


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость давления пара над ВХ (1) и ВДХ (2) от температуры

Рис. 2. Зависимость давления пара над смесью ВХ – ВДХ от ее состава (y – мольная доля ВХ) при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 70° (5)

$p_{\text{ВХ}}$ и $p_{\text{ВДХ}}$ от состава жидкой смеси мономеров y (y – мольная доля ВХ в смеси) и температуры и получены следующие соотношения (рис. 1 и 2):

$$\lg p_{\text{ВХ}}^0 = 6,225 - \frac{1085}{T} \quad (1)$$

$$\lg p_{\text{ВДХ}}^0 = 6,493 - \frac{1364}{T} \quad (2)$$

$$p_{\text{ВХ}} = p_{\text{ВХ}}^0 y \quad (3)$$

$$p_{\text{ВДХ}} = p_{\text{ВДХ}}^0 (1-y), \quad (4)$$

где $p_{\text{ВХ}}^0$ и $p_{\text{ВДХ}}^0$ – давления паров над чистыми ВХ и ВДХ, кПа. Из рис. 2 и соотношений (3) и (4) видно, что система подчиняется закону Рауля во всем интервале концентраций и в пределах погрешностей экспериментов согласуется с данными работ [1–4].

По удлинению кварцевой спирали после введения поправки на силу Архимеда рассчитывали суммарную массу сорбированных мономеров

$$m = m_{\text{ВХ}} + m_{\text{ВДХ}} \quad (5)$$

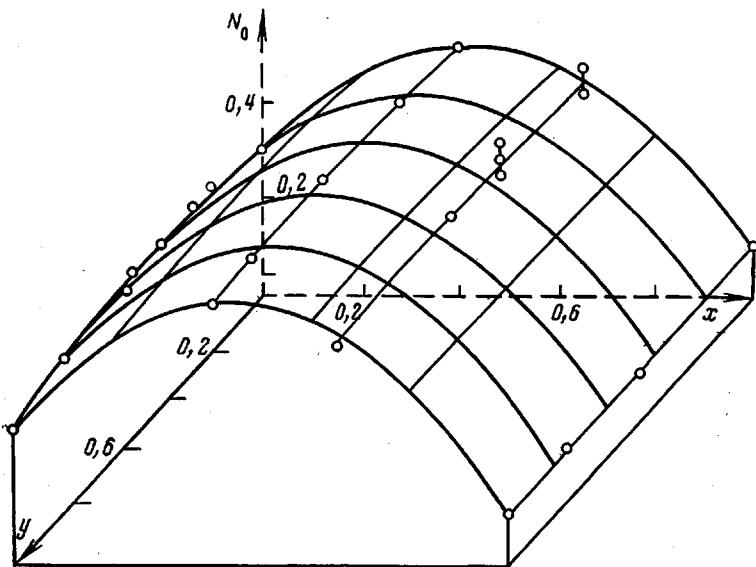


Рис. 3. Суммарная растворимость мономеров как функция состава сополимера ВХ – ВДХ x и состава мономерной смеси y

Чтобы рассчитать массу каждого мономера, сорбированного полимером, необходимо иметь еще одно соотношение, связывающее $m_{\text{вх}}$ и $m_{\text{вдх}}$. Его можно вычислить из величин равновесного давления пара в системе. Однако, как можно показать, существующей точности определения $p_{\text{вх}}$ и $p_{\text{вдх}}$ (погрешность 5% при доверительной вероятности 98%) недостаточно для установления этого соотношения с приемлемой точностью. Поэтому его определяли другим способом. Пусть коэффициенты распределения ВХ и ВДХ между полимерной и мономерной фазой $K_{\text{вх}}$ и $K_{\text{вдх}}$ соответственно. Тогда

$$\frac{N_1}{y} = K_{\text{вх}} \frac{N_2}{1-y} = K_{\text{вдх}}, \quad (6)$$

где N_1 и N_2 – мольные доли ВХ и ВДХ в полимерной фазе.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{K_{\text{вх}}}{K_{\text{вдх}}} \cdot \frac{y}{1-y} \quad (7)$$

Если считать, что коэффициенты распределения не зависят от концентрации (это справедливо только для идеальных растворов, но, как будет видно из дальнейшего, отклонения от идеальности в данном случае малы), то при $y=1$ $N_1=K_{\text{вх}}$, а $K_{\text{вх}}=S_{\text{вх}}$; при $1-y=1$ $N_2=K_{\text{вдх}}$, а $K_{\text{вдх}}=S_{\text{вдх}}$ (здесь $S_{\text{вх}}$ и $S_{\text{вдх}}$ – растворимости чистых мономеров в полимере). Тогда уравнение (7) запишется как

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{S_{\text{вх}}}{S_{\text{вдх}}} \cdot \frac{y}{1-y} \quad (8)$$

или окончательно

$$\frac{m_{\text{вх}}}{m_{\text{вдх}}} = \frac{M_{\text{вх}} S_{\text{вх}}}{M_{\text{вдх}} S_{\text{вдх}}} \cdot \frac{y}{1-y}, \quad (9)$$

где $M_{\text{вх}}$ и $M_{\text{вдх}}$ – молекулярные массы ВХ и ВДХ. Уравнение (9) аналогично уравнению, связывающему состав пара с составом жидкости для

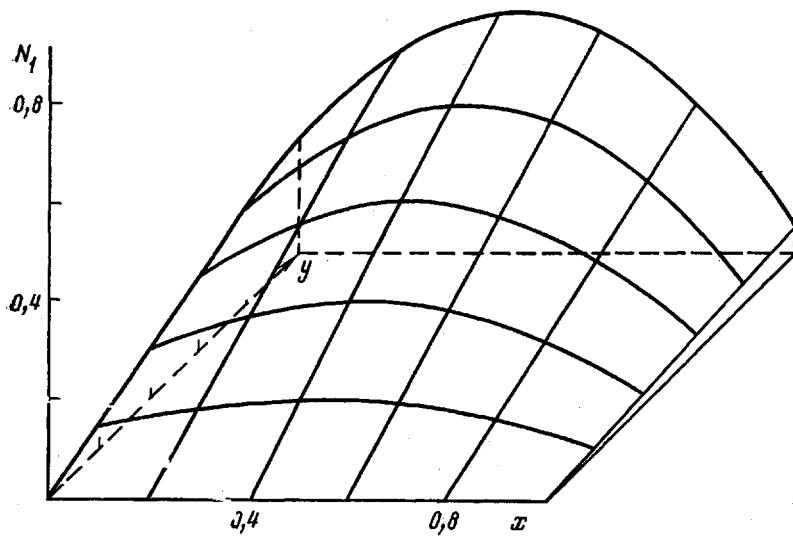


Рис. 4. Растворимость BX из его смеси с ВДХ в сополимере BX – ВДХ как функция состава сополимера и состава мономерной смеси

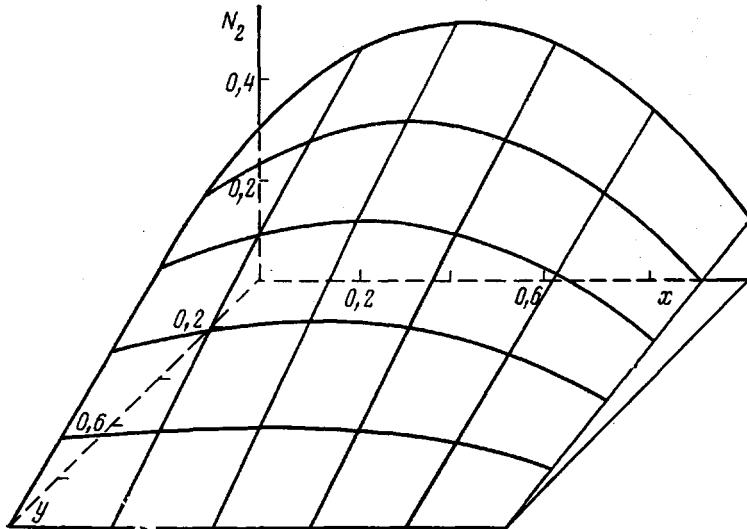


Рис. 5. Растворимость ВДХ из его смеси с BX в сополимере BX – ВДХ как функция состава сополимера и состава мономерной смеси

идеальных растворов. Комбинируя уравнения (5) и (9), рассчитывали m_{BX} и m_{VDX} .

Полученные результаты (рис. 3–5) аппроксимировали эмпирическими уравнениями

$$N_0 = 0,30 - 0,19x + 1,17x(1-x) - [0,07 - 0,02x - 0,18x(1-x)]y + (0,15 - 0,09x)(1-x)(1-y)y \quad (10)$$

$$N_1 = [0,23 - 0,17x + 1,36x(1-x)]y + \frac{(0,15 - 0,09x)(1-x)(1-y)y}{1 + \frac{0,30 - 0,19x + 1,17x(1-x)(1-y)}{0,23 - 0,17x + 1,36x(1-x)y}} \quad (11)$$

$$N_2 = [0,30 - 0,19x + 1,17x(1-x)](1-y) +$$

$$+ \frac{(0,15 - 0,09x)(1-x)(1-y)y}{1 + \frac{0,23 - 0,17x + 1,36x(1-x)y}{0,30 - 0,19x + 1,17x(1-x)(1-y)}}, \quad (12)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли ВХ и ВДХ в полимерной фазе; $N_0 = N_1 + N_2$; x — состав сополимера (мольная доля звеньев ВДХ). Доверительный интервал $\pm 0,03$ при доверительной вероятности 98%.

Как видно из рис. 4 и 5, отклонения от аддитивности невелики (максимум 4%) и ими можно пренебречь. Это подтверждает, что наше предположение о том, что $K_{\text{вх}}$ и $K_{\text{вдх}}$ не зависят от концентрации, выполняется достаточно точно.

Полученные результаты практически не зависят от температуры, что согласуется с данными работы [5].

Из рис. 3—5 видно, что наибольшая растворимость мономеров наблюдается в сополимерах промежуточного состава ($x=0,3-0,5$). Это можно объяснить тем, что в указанной области составов сополимер имеет аморфную структуру, а при других составах — частично-кристаллическую [6—9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Разловская С. И., Темкин М. И. Давление пара винилхлорида. — Ж. прикл. химии, 1949, т. 22, № 12, с. 1930.
2. Barr J. T. Polyvinyl Chloride. Advances in Petroleum Chem. and Refining. London: Interscience, 1963, p. 364.
3. Dana J., Burdiek L. N., Jenkins A. Vapour pressure of vinyl chloride. — J. Amer. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 2801.
4. Данов С. М., Голубев Ю. Д. Давление пара винилхлорида. В кн.: Тр. по химии и химич. технология. Горький: Изд-во ГГУ, 1967, вып. 1/17, с. 52.
5. Ибрагимов И. Я., Борт Д. Н. О взаимодействии поливинилхлорида с собственным мономером. — Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 52.
6. Okuda K. Structures of Vinylidene Chloride — Vinyl Chloride Copolymers. — J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 4, p. 1749.
7. Вишневская И. Н. Исследование структурообразования при радикальной полимеризации винилиденхлорида и сополимеризации его с другими мономерами: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск, НИИ полимеров им. В. А. Каргина, 1973, 6 с.
8. Каргин В. А., Маркова Г. С. Электронографическое исследование кристаллических полимеров. II. Поливинилиденхлорид и ряд его сополимеров. — Ж. физ. химии, 1953, т. 27, № 10, с. 1525.
9. Лебедев В. П., Окладнов Н. А., Шлыкова М. Н. Определение степени кристалличности полимеров на основе винилхлорида и винилиденхлорида. — Высокомолек. соед. А., 1967, т. 9, № 3, с. 495.

Поступила в редакцию
15.IX.1980