

где Γ — постоянная Генри суммарной изотермы сорбции, R — радиус частиц дисперсной фазы, l — толщина образца. Отсюда следует, что при $D_I \approx D_{II}$, а $R \leq 1$ (это наблюдается в большинстве исследованных нами систем за областью обращения фаз) коэффициенты диффузии \bar{D} мало изменяются с составом смеси.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, область обращения фаз для перечисленных систем $\varphi_{обр} = 20\text{--}30$ об. %. При $\varphi < \varphi_{обр}$ дисперсионной средой является ПЭНП, при $\varphi > \varphi_{обр}$ — вводимый компонент. Очевидно, что при переработке этих систем из расплава и последующем охлаждении в зависимости от соотношения T_{II} дисперсионной среды (I) и дисперсной фазы (II) могут реализоваться два случая. Если $T_{II}(I) > T_{II}(II)$, то при охлаждении первоначально происходит образование кристаллического каркаса с включением жидкой дисперсной фазы, кристаллизация которой происходит при низких температурах и практически при постоянном объеме образца. Это, естественно, приводит к возникновению усадочных напряжений и образованию различного рода дефектов. Последние, вероятно, могут быть локализованы на границе фаз и в самой дисперсной фазе. Очевидно, что образовавшиеся дефекты будут увеличивать суммарную скорость переноса. Этот случай реализуется для систем ПЭНП с воском, парафином, ПП-и. Если $T_{II}(I) < T_{II}(II)$, то при охлаждении расплава будет происходить вначале формирование кристаллических частиц дисперсной фазы, т. е. наполнение расплава, и лишь затем образование кристаллической структуры в дисперсионной среде. Естественно, что в этом случае диффузационные характеристики будут определяться общей $\varphi_{кр}$ и диффузционными свойствами дисперсной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роджерс К., В кн. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 229.
2. Чалых А. Е., Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
3. Шипачева Н. А., Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1974.
4. Никишин Е. Л., Чалых А. Е., Кулезнев В. Н., Тезисы конференции «Диффузионные явления в полимерах», часть 1, Рижский политехн. ин-т, стр. 179.

Институт физической химии АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт химической
промышленности

Поступила в редакцию
27 III 1980

УДК 541.64:547(322+458.82)

ВЛИЯНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Тительман Г. И., Панфилов А. А., Зильберман Е. Н.

Используемые при сусpenзионной полимеризации винилхлорида (ВХ) в качестве защитного коллоида метил- и оксипропилметилцеллюзоза (ОПМЦ) практически нацело связаны с полимерной фазой [1—4]. Влияние остатков защитного коллоида в полимере на процесс деструкции сусpenзионного ПВХ до настоящего времени не изучено [5], хотя известно [6] ускоряющее действие эмульгатора при деструкции латексного ПВХ.

Использовали лабораторные образцы ПВХ с показателями Фикентчера 68-71, методики синтеза и анализа которых, а также определения ОПМЦ в водных растворах описаны ранее [4]. Кроме этого, использован промышленный ПВХ марки М-64, полученный полимеризацией в массе (ПВХ-М).

Исследование дегидрохлорирования образцов ПВХ проводили при 175° на установке, в которой ампула с навеской 1 г полимера, помещенная в масляный термостат (точность $\pm 0,5^\circ$), через трехходовой кран одновременно соединялась с двумя съемными поглотителями, работающими попеременно. Газ-носитель (воздух или аргон, скорость 0,15 л/мин) проходил систему осушки и регулирования расхода и поступал в ампулу через подводящую спиральную трубку. Количество поглощенного HCl определяли меркуриометрическим титрованием 0,01 н. раствором азотнокислой ртути.

Для оценки влияния амиака или тиосульфата натрия готовили модельные суспензии из 50 г ПВХ и 100 г водного раствора добавки перемешиванием при 50° в течение 1 ч.

Изменение содержания ОПМЦ при полимеризации и средние размеры частиц ПВХ

Образец, №	ОПМЦ, мг/л		Средний размер частиц ПВХ, мкм
	в исходной водной фазе	в маточном растворе	
1	3000	520	149
2	1000	106	164
3	600	50	199
4	400	45	214
5 *	3000	2550	147
6 *	600	310	153

* В водную фазу добавлено $5 \cdot 10^{-3}$ г-моля амиака.

Полимеризацию ВХ проводили при различных содержаниях (0,04–0,3%) ОПМЦ в водной фазе. Превращение ОПМЦ при полимеризации и изменение размеров частиц образцов полимера приведены в таблице.

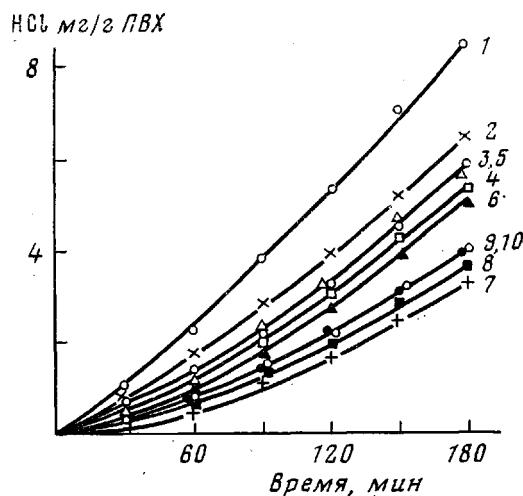
Как видно из рисунка (кривые 1–4), с увеличением количества ОПМЦ, связанной с ПВХ, резко возрастает скорость его термоокислительного дегидрохлорирования. Можно было допустить, что в связи с уменьшением размеров частиц ПВХ это ускорение обусловлено увеличением скорости диффузии кислорода воздуха к поверхности частиц. Однако специальными опытами было показано, что скорость образования HCl практически одинакова для фракций одного и того же образца полимера с размером частиц 50, 100 и 315 мкм.

Ранее было показано [4], что в присутствии малых количеств амиака в реакционной смеси при полимеризации ВХ весьма заметно снижается количество ОПМЦ, связанной с полимером. В данной работе установлено, что образцы ПВХ 5 и 6, полученные в присутствии амиака, значительно менее подвержены термоокислительному дегидрохлорированию (рисунок). Повышение стабильности полимера не может быть связано с непосредственным действием амиака, так как это соединение, а также солянокислый аммоний, наоборот, ускоряют дегидрохлорирование ПВХ [5]. Так, ПВХ-М, не содержащий защитного коллоида и медленнее дегидрохлорирующийся, чем суспензионный полимер, обработали водным раствором амиака, после чего скорость выделения HCl возросла (рисунок, кривые 7, 8).

Таким образом, ОПМЦ, связанная с полимером при полимеризации, обуславливает понижение стабильности ПВХ при последующем термоокислительном дегидрохлорировании.

При термическом дегидрохлорировании в аргоне образцов ПВХ 1 и 3, отличающихся содержанием связанной ОПМЦ, различия в скорости выделения HCl не обнаружено. После обработки этих образцов тиосульфатом натрия (восстановителем, способным подавлять образование и распад перекисных соединений) скорость их термоокислительного дегидрохлорирования снижается и становится одинаковой (рисунок, кривые 9, 10). Следовательно, ускорение термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ скорее всего обусловлено более легкой окисляемостью связанной с ним

ОПМЦ. Согласно работе [7], окислению подвергаются эфирные группы ОПМЦ, а образующиеся перекисные группировки, гомолитически распадаясь, приводят к возникновению дополнительных активных центров и к интенсификации процесса термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ.



Интегральные кинетические кривые термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ: 1–6 – соответствуют номерам образцов в таблице; 7 – ПВХ-М; 8 – ПВХ-М, обработанный 1%-ным раствором аммиачной воды; 9, 10 – образцы 1 и 3, обработанные 0,25%-ным водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Таким образом, подавление превращения ОПМЦ в ходе полимеризации ВХ кроме улучшения ряда свойств ПВХ, показанного ранее [4], позволяет уменьшить влияние связанного с полимером защитного коллоида на его термоокислительное дегидрохлорирование.

ЛИТЕРАТУРА

- Котляр И. Б., В кн. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Зильбермана Е. Н., «Химия», 1968.
- Соколов В. П., Лобашов К. А., Труды по химии и химической технологии, вып. 3, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1965, стр. 199.
- Шварев Е. П., Котляр И. Б., Чиркина И. Б., Труды по химии и химической технологии, вып. 3, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1968, стр. 151.
- Тигельман Г. И., Панфилов А. А., Зильберман Е. Н., Квартальнов В. В., Соколова Н. И., Пласт. массы, 1980, № 1, стр. 10.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1979.
- Зильберман Е. Н., Переплетчикова Е. М., Гетманенко Е. Н., Зегельман В. И., Молова Т. С., Зверева Ю. А., Пласт. массы, 1975, № 3, стр. 9.
- Козьмина О. П., Изв. АН СССР, отделение химич. наук, 1961, № 12, стр. 2226.

Новомосковское производственное
объединение «Азот»

Поступила в' редакцию
8.IV.1980