

Для определения сечений электронно-стимулированной десорбции зависимость интенсивности сигнала от времени перестроена, как это принято делать [4, 5], в координатах $\ln \frac{i^+}{i_+} - t$ (рис. 3, б). Видно, что кинетика

характеризуется тремя сечениями процесса десорбции. Поперечное сечение на начальной стадии десорбции ионов CH_3^+ из ПММА для никелевой подложки в ~ 2 раза больше, чем с tantalовой. Из графиков видно, что при $t > 20$ с поперечное сечение десорбции значительно уменьшается. Однако, как показывает проведенная после выключения электронной бомбардировки термодесорбция, на подложке остается еще значительная часть полимера, очевидно, мало чувствительного к действию электронов. Так как метод электронно-стимулированной десорбции эффективен для весьма малой толщины образца ($\sim 0,5$ нм), информация, получаемая с его помощью, относится к поверхностной структуре адсорбированного слоя полимера.

Таким образом, метод электронно-стимулированной десорбции ионных и нейтральных фрагментов из адсорбированных слоев полимера в соединении с масс-спектрометрическим анализом позволяет исследовать элементарные акты деструкции макромолекул под электронным ударом и может рассматриваться как прямое масс-спектрометрирование макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джайядевайя Т., Ванселов Р. Новое в исследовании поверхности твердых тел. М.: Мир, 1977, вып. 1 и 2.
2. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
3. Menzel D. Surface Sci., 1975, v. 47, № 1, p. 370.
4. Агеев В. Н., Кученко Э. Н. Ж. техн. физики, 1969, т. 39, № 7, с. 1275.
5. Madey T. E., Yates J. T. Surface Sci., 1978, v. 76, № 2, p. 397.
6. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 391 с.
7. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Редков Б. П., Шалимов В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2494.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1981

УДК 541.64 : 542.944.6

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

Минскер К. С., Абдуллин М. И., Зуева Н. П.

Олигомерные сложные эфиры ароматических и алифатических дикарбоновых кислот наряду с мономерными применяют в качестве пластификаторов при получении некоторых жестких и мягких материалов со специфическими свойствами из ПВХ. Между тем закономерности деструкции ПВХ в присутствии полиэфиров изучены недостаточно.

Настоящая работа посвящена изучению деструктивных процессов, протекающих при термическом окислении ПВХ, содержащего олигомерные полиэфиры. В качестве полиэфиров использовали ППА-4, ППА-7 (продукты переэтерификации дибутиладипината 1,2-пропиленгликолем, различающиеся по ММ), ПДЭА-4 (продукт переэтерификации дибутиладипината диэтиленгликолем), ПАС-22 (продукт переэтерификации смеси дибутиладипината и дибутилсебацината диэтиленгликолем) (таблица).

Характеристики олигомерных сложных полиэфиров

Полиэфир	Плотность, г/см ³	Вязкость при 298 К, сП	Кислотное число, мг КОН/г	Гидроксильное число, %	Температура вспышки, К
ППА-4	1,08	240	3,0	0,50	468
ППА-7	1,11	1011	2,5	0,37	508
ПАС-22	1,08	328	2,6	0,35	476
ПДЭА-4	1,11	198	5,0	0,44	471

Олигомерные полиэфиры оказывают заметное влияние на кинетику термоокислительного (в атмосфере О₂ или воздуха) дегидрохлорирования ПВХ. Скорость элиминирования HCl существенно возрастает при введении в полимер полиэфира, причем скорость процесса зависит от природы и концентрации добавки. Это видно из рис. 1, на котором приведены зависимости скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} (v_{HCl} есть разность между скоростью брутто-дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ в окислительной среде и в атмосфере N₂) от содержания эфира в пластикате.

Ускорение дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере, содержащей кислород, под влиянием олигомерных сложных эфиров следует связывать с интенсификацией окислительных процессов, что отрицательно влияет на стабильность полимера [1]. Усиление реакций окисления в присутствии полиэфиров обусловлено способностью пластифицирующих агентов легко взаимодействовать с кислородом. Действительно, в условиях термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ полиэфиры интенсивно поглощают кислород (рис. 2, кривая 1), при этом абсорбция O₂ сопровождается накоплением гидропероксидных группировок (рис. 2, кривая 2). Судя по кинетике деструкции пластикатов (рис. 1), изученные эфиры в неодинаковой степени вовлекаются в реакции с кислородом, что, очевидно, связано с разной окислительной устойчивостью олигоэфиров.

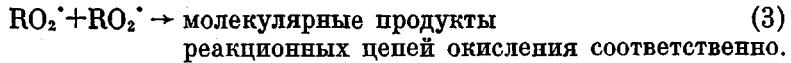
При достаточно длинных цепях окисления (≥ 10) и выполнении условия стационарности по концентрации пероксидных радикалов скорость инициированного перекисью ди-*трет*-бутила окисления w описывается выражением [2]

$$w = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{w_i}, \quad (1)$$

где w_i — скорость инициирования; [RH] — концентрация окисляемого продукта; k_2 и k_6 — константы скорости реакции продолжения



и квадратичного обрыва



В соответствии с выражением для w параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ при прочих равных условиях характеризует устойчивость субстрата к окислению.

Экспериментально установлено, что ППА-4, ППА-7, ПДЭА-4, ПАС-22 подвергаются окислению по свободнорадикальному механизму с квадратичным обрывом реакционных цепей, причем при одинаковых концентрации субстрата и скорости инициирования эфиры взаимодействуют с кислородом с существенно разной скоростью (рис. 3). По окисляемости в соответствии со значениями $k_2/\sqrt{k_6}$ при 393 К олигомерные эфиры располагаются в ряд: ПДЭА-4 > ПАС-22 > ППА-4 > ППА-7, что согласуется с

результатами изучения термоокислительной деструкции ПВХ в присутствии указанных соединений.

Полиэфир $\frac{k_2}{V k_6} \cdot 10^2$, моль $^{1/2} \cdot \text{л}^{1/2}$ с $^{1/2} \cdot \text{кг}$	ППА-7	ППА-4	ПАС-22	ПДЭА-4
	$0,21 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,10$	$1,26 \pm 0,16$

Образующиеся при окислении эфира свободные радикалы атакуют макромолекулы ПВХ и тем самым индуцируют его дегидрохлорирование.

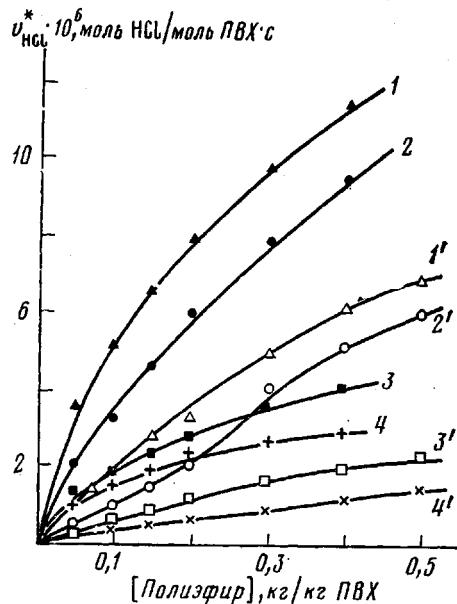


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости катализитической скорости дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl}^* в атмосфере O_2 (1–4) и воздуха (1'–4') от содержания в полимере полиэфира: 1, 1' – ПДЭА-4; 2, 2' – ПАС-22; 3, 3' – ППА-4; 4, 4' – ППА-7

Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода (1) и накопления гидропероксида (2) при автоокислении полиэфира ППА-4 при 448 К

Рис. 3. Зависимости скорости окисления полиэфира w при 398 К от корня квадратного из скорости инициирования w_i : 1 – ПДЭА-4, 2 – ПАС-22, 3 – ППА-4, 4 – ППА-7

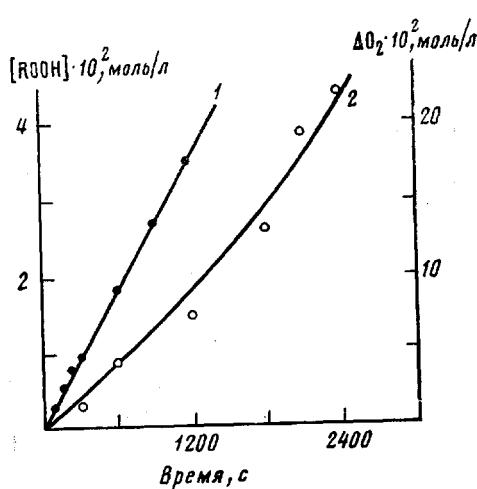


Рис. 2

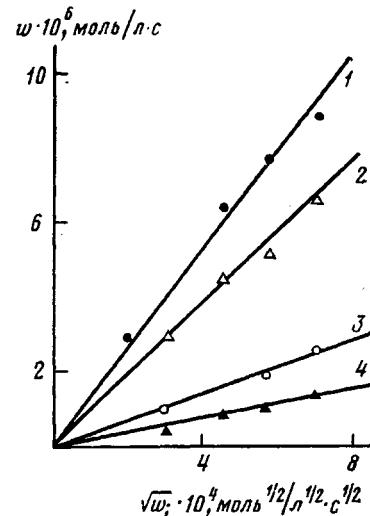


Рис. 3

Источником свободных радикалов являются и гидропероксидные группировки, формирующиеся при термоокислении полимеров. Продукты превращения гидропероксидов и перекисных радикалов — кетоны, кислоты и некоторые другие кислородсодержащие соединения также снижают ста-

бильность полимера [1]. Естественно, чем выше скорость образования активирующих агентов, тем больше вклад каталитической реакции термоокислительной деструкции ПВХ в общий процесс термораспада полимера.

Таким образом, хотя кислород ускоряет термическую деструкцию ПВХ, однако для ПВХ, пластифицированного сложными эфирами, такое действие кислорода не имеет первостепенного значения, поскольку кинетика процесса в этом случае определяется окисляемостью пластифицирующего агента.

В работе использовали ПВХ марки С-70 (ГОСТ 14332-69). Характеристики использованных полизифиров приведены в таблице.

Методика изучения деструкции ПВХ и его смесей с полизифирами аналогична описанной в работе [3]. Скорость инициированного окисления полизифиров определяли по поглощению кислорода на статической манометрической установке с использованием в качестве инициатора перекиси ди-*трит*-бутила. Константу скорости инициирования k_i , согласно работе [4], полагали равной

$$\lg k_i = 15,26 - 36,3/\theta, \quad (4)$$

где $\theta = RT/1000 \lg e$. Время прогревания реакционного сосуда (объем 3 мл) до температуры опыта составляло ~30 с. Содержание O_2 в газовой смеси более 95 об.% при скорости подачи 3,5 л/ч обеспечивало протекание реакции в кинетическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979, с. 61, 79.
2. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 17.
3. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 2, с. 194.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 30.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
10.VIII.1981

УДК 541.64 : 532.77 : 536.7

О ВТОРЫХ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В РАСТВОРАХ

Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н.

Второй вириальный коэффициент A_2 , как известно, содержит важную информацию о сродстве к растворителю, а также о равновесной жесткости макромолекул. Повышение каждого из названных факторов вызывает рост величины A_2 [1]. Помимо этого A_2 зависит от ММ полимера. Для гибкоцепных и полужесткоцепных полимеров часто (хотя и не всегда [1]) наблюдается обратная зависимость A_2 от ММ полимеров. В области низких ММ характер зависимости может отличаться от зависимости для высоких значений ММ [2]. При низких ММ в некотором интервале может иметь место и непостоянство характера такой зависимости, которое проявляется, как подчеркивается в работе [2], в тем более широкой области ММ, чем большей равновесной жесткостью обладает полимер. При достижении постоянства зависимости величина A_2 для гибкоцепных полимеров может быть обратно пропорциональна значению $M^{0.4-0.3}$ [3]. Для полимеров с повышенной жесткостью макромолекул, например для производных