

Мономеры фторсодержащих эфиров и их сополимеры с ЭЦА использованы в клеевых композициях на основе алкил- α -цианакрилатов с улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с немодифицированными алкил- α -цианакрилатами [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниси Э., Кусаяма С., Охаси К. РЖХим, 1972, № 5С775.
2. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д., Котова М. Н. А. с. 280732 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1970, № 28, с. 85.
3. Ростовский Е. Н., Рубинович Л. Д. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения / Под ред. Колесникова Г. С. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 140.
4. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д., Магер К. А. Пат. 4167546 (США).—Опубл. в Chem. Abstrs., 1980, v. 92, 7583 a.
5. Кряжев Ю. Г., Окладников З. А., Рженка А. В., Бродская Э. И. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2366.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
11.III.1982

УДК 541.64:547.322

ЖИДКОФАЗНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Минскер К. С., Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р.,
Сигаева Н. Н.

Термическая деструкция ПВХ характеризуется существенным замедлением процесса дегидрохлорирования полимерных молекул при переходе от твердой фазы к растворам ПВХ в инертных растворителях [1, 2]. Скорость реакции элиминирования HCl v_{HCl} при термической экспозиции ПВХ в жидкой фазе зависит от природы растворителя, однако корреляции между константами, характеризующими качество растворителя, и кинетикой деструкции полимера не найдено [1–6]. Это, по-видимому, обусловлено существенным различием в химической природе растворителей, в которых изучали процесс дегидрохлорирования ПВХ. В этой связи представляло интерес изучить кинетику жидкофазной термодеструкции ПВХ в системах, принципиально не отличающихся химической природой, но отличающихся растворяющей способностью относительно ПВХ, т. е. сродством к полимеру.

В настоящей работе экспериментально рассмотрена кинетика жидкофазного дегидрохлорирования ПВХ в средах, состоящих из смеси растворителя и нерастворителя. При переходе от твердой фазы к жидкой скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ резко падает [1, 2], поэтому можно ожидать, что последовательное добавление возрастающего количества нерастворителя (осадителя) в раствор ПВХ будет сопровождаться непрерывным изменением v_{HCl} , причем при приближении содержания нерастворителя в растворяющей смеси к 100% скорость элиминирования HCl будет стремиться к значению, характерному для деструкции полимера в твердой фазе (при условии, что в качестве нерастворителя будет использован индифферентный относительно термораспада ПВХ продукт).

Из рис. 1 следует, что введение в раствор ПВХ в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) декана (нерастворителя) приводит к увеличению скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ, однако зависимость v_{HCl} от состава бинарной смеси растворитель — осадитель имеет не монотонно-возрастающий,

как ожидалось, а экстремальный характер. Добавление в реакционную систему нерастворителя в количестве меньше некоторого критического значения (~30 об. %), наоборот, вызывает дополнительное торможение процесса дегидрохлорирования ПВХ по сравнению с распадом полимера в аналогичных условиях, но в чистом растворителе. Найденное критическое значение соотношения растворитель — осадитель практически не зависит от концентрации полимера (в диапазоне 0,2—0,8 моль/л), его ММ,

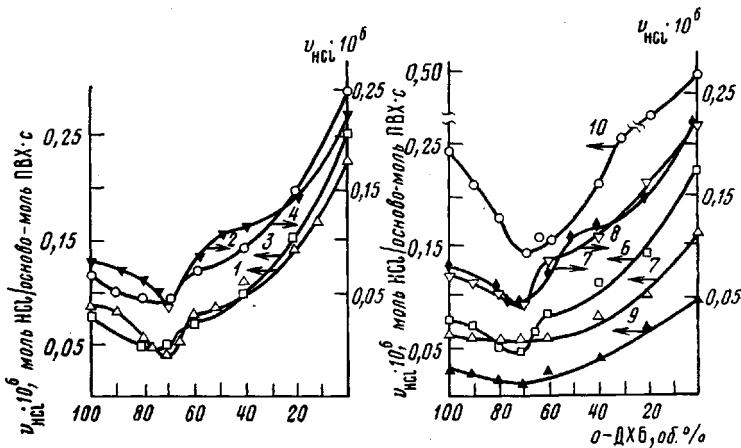


Рис. 1. Зависимость скорости брутто-эlimинирования HCl v_{HCl} от состава растворяющей смеси при термической (в атмосфере N_2) деструкции ПВХ с $M_w=157\ 000$ (1—5, 8—10), 70 000 (6), 290 000 (7) в среде *o*-дихлорбензол + декан (1—7), *o*-дихлорбензол + пентадекан (8, 9), ди-(2-этилгексил)фталат + пентадекан (10) при 438 (1—8, 10) и 428 К (9) и концентрации полимера (осново-моль/л): 0,16 (1, 5—10); 0,32 (2); 0,48 (3); 0,64 (4). Для кривой 10 на оси абсцисс — количество ди-(2-этилгексил)фталата (об. %)

температуры реакции в интервале 420—440 К (рис. 1), но зависит от природы полимерных продуктов (рис. 2). В случае сополимеров винилхлорида с метилакрилатом минимальная скорость элиминирования HCl наблюдается при иных (по сравнению с жидкофазной деструкцией ПВХ) соотношениях дихлорбензол : декан (рис. 2, а), причем с увеличением количества метилакрилатных звеньев в сополимере критическое соотношение компонентов растворяющей смеси смещается в сторону большего содержания нерастворителя (рис. 2, б).

Экстремальный характер зависимости v_{HCl} — состав смеси *o*-дихлорбензол — декан не является специфическим для указанной пары растворитель — осадитель. Аналогичную картину наблюдали и в случае деструкции ПВХ в системах ди-(2-этилгексил)фталат — пентадекан, *o*-дихлорбензол — пентадекан, *o*-дихлорбензол — псевдокумол и др. (рис. 1, кривые 8—10), т. е. экспериментально обнаруженная закономерность деструкции ПВХ в среде смешанного растворителя, очевидно, является общей для любой системы ПВХ — индифферентные растворитель и осадитель.

Понижение скорости жидкофазной термодеструкции ПВХ при введении в раствор полимера начальных количеств (до ~30%) осадителя можно связать с улучшением качества (в термодинамическом смысле) растворяющей смеси, о чем свидетельствуют результаты, полученные при измерении характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ПВХ в бинарных смесях *o*-дихлорбензол — декан. При добавлении первых порций декана (плохого растворителя ПВХ по сравнению с дихлорбензолом) наблюдали возрастание $[\eta]$ (рис. 3). Это свидетельствует об улучшении качества растворяющей смеси. В противном случае, т. е. при аддитивном действии компонентов растворяющей смеси на вязкость раствора ПВХ, введение

осадителя должно приводить к непрерывному падению характеристической вязкости в соответствии с уравнением

$$[\eta]_{\text{ад}} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2,$$

где $[\eta]_1$ и $[\eta]_2$ — характеристические вязкости полимера в индивидуальных жидкостях; φ_1 и φ_2 — объемные доли жидкостей в бинарной смеси.

Улучшение качества растворителя способствует разрыхлению имеющихся в ПВХ структур на надмолекулярном уровне и ассоциатов [7], что ведет к увеличению контактов между молекулами растворителя и полимера, усилиению сорбции хорошего растворителя макроцепями ПВХ, т. е. в общем случае к усилению взаимодействия растворителя с полимером.

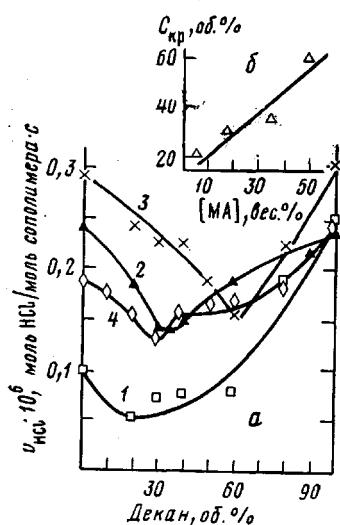


Рис. 2

Рис. 2. Влияние содержания метилакрилатных звеньев в сополимере с винилхлоридом на зависимость скорости жидкофазного дегидрохлорирования сополимеров МА-7 (1), МА-35 (2), МА-50 (3), МА-20 (4) от состава смеси о-дихлорбензол + декан (a) и на значение критического соотношения растворитель : нерастворитель $C_{\text{кр}}$ (б)

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ раствора ПВХ от состава смеси о-дихлорбензола с деканом

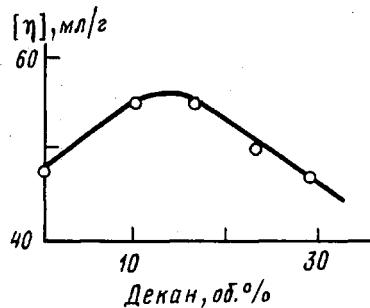


Рис. 3

В результате происходит изменение (уменьшение) скорости отщепления HCl от макромолекул ПВХ. Этот вывод согласуется с предположением, выдвинутым в работах [1, 2], в соответствии с которым ингибирование термического дегидрохлорирования ПВХ в жидкой фазе обусловлено сольватацией макромолекул полимера молекулами растворителя. Взаимодействие полимерных молекул с растворителем предотвращает в момент отщепления очередной молекулы HCl *in situ* формирование комплекса (полимер·HCl), активирующего дегидрохлорирование соседнего винилхлоридного звена, и тем самым замедляет процесс элиминирования HCl от макроцепей ПВХ.

Ухудшение качества растворяющей смеси при введении в раствор относительно больших количеств нерастворителя вызывает сжатие макромолекулярных клубков ПВХ [7]. Такое изменение конформации макроцепей сопровождается вытеснением молекул растворителя из полимерных глобул, что приводит к уменьшению контактов между молекулами растворителя и макроцепями, т. е. к ослаблению их взаимодействия, и вследствие этого за-кономерно возрастает скорость дегидрохлорирования ПВХ.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при термической деструкции ПВХ важную роль наряду с такими факторами, как собственная стабильность полимера, наличие

в макромолекулах лабильных группировок типа $\sim \text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}$ [8], играют сольватационно-конформационные эффекты. Указанное, вероятно, справедливо не только в отношении деструкции ПВХ, но и других полимеров, распадающихся с элиминированием боковых заместителей.

Использовали образцы сuspензионного ПВХ марок С-58, С-70, С-90, соответствующие требованиям ГОСТ 14332-69. Растворители подвергали очистке по методике работы [9]. Степень чистоты растворителей контролировали хроматографически. Жидкофазную термическую деструкцию полимерных продуктов проводили в токе сухого азота ламповой чистоты при 428–438 К. Подробно методика изучения кинетики дегидрохлорирования изложена в работе [10]. Вискозиметрические измерения (с точностью до 1%) выполняли с помощью вискозиметра Уббелоде.

Авторы благодарят А. М. Ельяшевича за ценные советы и участие в обсуждении экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Манушин В. И., Малышев Л. Н., Аржаков С. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 366.
2. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
3. Bengough W. I., Sharpe H. M. Macromolec. Chem., 1963, v. 66, № 1, p. 31.
4. Braun D., Bender R. F. Europ. Polymer J., Suppl., 1969, v. 5, № 2, p. 269.
5. Henson J. H. L., Hybart F. J. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 7, p. 1653.
6. Bengough W. I., Varma I. K. Europ. Polymer J., 1966, v. 2, № 1, p. 49.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров, М.: Химия, 1978, с. 377, 384.
8. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 14.
9. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туна Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
10. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Крайкин В. А. Пласт. массы, 1980, № 3, с. 31.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
15.III.1982

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИДЕКА- И ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-ПАРАОКСИБЕНЗОАТА

Магарик С. Я., Филиппов А. П.

Недавно были изучены [1] светорассеяние и вязкость растворов полидекаметилен-терефталоил-ди-параоксибензоата (ПДМТБ) – полимера, способного в расплаве образовывать мезоморфную фазу. Была установлена связь между характеристической вязкостью $[\eta]$ в трифтормускусной кислоте (ТФУК) и молекулярной массой полимера и показано, что невозмущенные размеры макромолекул ПДМТБ по порядку величины соответствуют невозмущенным размерам гибкоцепных полимеров.

В настоящей работе жесткость макромолекулярных цепей ПДМТБ и полигексаметилен-терефталоил-ди-параоксибензоата (ПГМТБ) определяется методом динамического двойного лучепреломления.

Изучали нефракционированные образцы ПДМТБ с $M=12 \cdot 10^3$ и $90 \cdot 10^3$ и ПГМТБ с $M=15 \cdot 10^3$. Растворителем служила смесь хлороформа и ТФУК в соотношении 9:1 по объему. Ее показатель преломления $n=1,426$, вязкость $\eta_0=0,59 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Характеристические вязкости полимеров в этом растворителе и в ТФУК совпадают. Динамическое двойное лучепреломление определяли в титановом динамооптиметре с внутренним ротором длиною $4 \cdot 10^{-2}$ м. Ширина зазора $3,3 \cdot 10^{-4}$ м. Использована стандартная установка, описанная в работе [2]. Инкремент показателя преломления (dn/dc) определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23.