

Интересной особенностью радиолизованного каолина, как и ранее исследованной Al_2O_3 [1], является тот факт, что из всех изученных фторомономеров (ТФЭ, винилфторид, винилиденфторид, трифтормономеры, гексафтормонопропилен и перфторвинилпропиленовый эфир) они инициируют полимеризацию лишь ТФЭ. Полимеризацию других фторомономеров не удалось наблюдать даже для существенно больших доз предварительного облучения каолина. Возможно, что при сорбции мономера на радиолизованную неорганическую подложку происходит рекомбинация стабилизованных электрона и дырки и, если выделившейся при этом энергии будет достаточно для разрыва связи С—С мономера, произойдет образование растущего радикала. Это предположение основано на механизме, описанном в работе [9].

Авторы выражают благодарность В. А. Полушкину за предоставление образцов каолина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давраев А. А., Кирюхин Д. П., Мудинов М. Р., Баркалов И. М. Низкотемпературная полимеризация тетрафторэтилена, инициированная радиолизованной окисью алюминия: Препринт. Черноголовка, 1987.
2. Усков И. А., Тертых Л. И., Соломко В. П., Палищук Ю. Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 26.
3. Полушкин В. А., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 3. С. 512.
4. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., 1960.
5. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 723.
6. Волохонович И. Е., Пирогов О. Н., Клейменов Н. А., Маркевич А. М. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 253.
7. Аллаяров С. Р., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. № 6. С. 509.
8. Любимова О. И., Котов А. Г. // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 2. С. 161.
9. Павлов С. А., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1126.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
11.XI.1987

УДК 541.64:532.72:547.322

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ВИНИЛХЛОРИДА В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Лазарис А. Я., Калмыкова Т. А., Константинова Е. И.

В последние десять лет в связи с обнаружением канцерогенности винилхлорида (ВХ) достаточно часто обращается внимание на его диффузионное поведение в ПВХ [1—3]. Присутствие остаточного ВХ в ПВХ зависит от морфологии ПВХ и технологических особенностей процесса удаления ВХ из ПВХ при его получении [3—5]. Сведения о коэффициенте диффузии ВХ в пластифицированном ПВХ в литературе отсутствуют. В настоящей работе предлагается способ определения коэффициента диффузии ВХ в пластифицированном ПВХ методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ).

Коэффициент диффузии сорбата в сорбенте этим методом определяется с использованием уравнения Ван-Деемтера [6]

$$H = A + B/u + Cu, \quad (1)$$

где H — высота теоретической тарелки; u — линейная скорость газа-носителя; A , B , C — постоянные, не зависящие от u .

График этого уравнения имеет вид кривой с минимумом, правая часть которой практически линейна, а тангенс угла наклона данной прямой равен C . Согласно теории Ван-Деемтера [7],

$$C = (8/\pi^2) (d^2/D) [k/(1+k)^2]. \quad (2)$$

где d — толщина пленки неподвижной фазы; D — коэффициент диффузии; k — емкостной коэффициент, равный $\frac{t_r - t_0}{t_0}$; (t_r, t_0 — время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества соответственно).

Для определения коэффициентов диффузии применяли: хроматограф газовый с детектором по теплопроводности; колонки стеклянные длиной от 1 до 6 м, внутренним диаметром 0,4 см; газ-носитель гелий. Скорость газа-носителя варьировали от 25 до 90 мл/мин, температуру колонки — от 50 до 100°. В качестве неподвижной фазы использовали ПВХ, диоктилфталат (ДОФ) и их смеси, содержащие от 20 до 80 вес. ч.

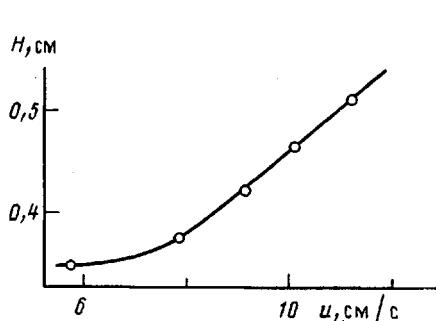


Рис. 1

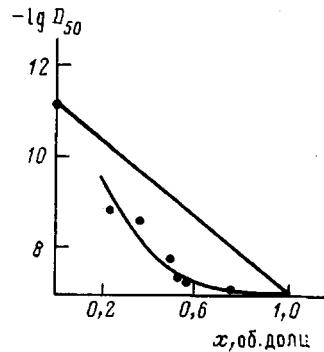


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от линейной скорости газа-носителя при 50° для колонки с неподвижной фазой (80 вес. ч. ДОФ на 100 вес. ч. ПВХ)

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии BX в пластифицированном ПВХ при 50° от объемной доли пластификатора (ДОФ)

ДОФ на 100 вес. ч. ПВХ. Неподвижную фазу наносили на хроматон $N(a, w)$, зернением 0,25–0,40 мм в количестве 15% от веса носителя.

Толщину пленки неподвижной фазы рассчитывали по формуле

$$d = \frac{q}{\rho S_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

где q — количество неподвижной фазы в колонке, г; ρ — плотность неподвижной фазы, $\text{г}/\text{см}^3$ (для смешанных неподвижных фаз рассчитывалась аддитивно); $S_{\text{общ}} = S_{\text{уд}} m$, где m — масса сорбента в колонке, г; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность сорбента, определенная по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ), $\text{см}^2/\text{г}$.

Коэффициент C в уравнении (2) определяли как тангенс угла наклона зависимости H от u (рис. 1).

Поскольку уравнение (1) носит эмпирический характер, этот метод определения коэффициента диффузии используется, как правило, в тех случаях, когда возможно сравнение получающихся результатов с данными независимого метода. В таблице приведены значения D при различных температурах, полученные методом ОГХ, и литературные данные [3], найденные по кривым сорбции — десорбции.

Удовлетворительное совпадение значения D , полученных двумя различными методами, позволило воспользоваться методом ОГХ для определения D в пластифицированном ПВХ. На рис. 2 приведена зависимость $\lg D$ BX от объемной доли пластификатора x в ПВХ при 50°, из которой видно, что при $x=0,225$ значения D в ~100 раз больше, чем в чистом ПВХ. Когда же $x \approx 0,5$, значения D в пластифицированном полимере мало отличаются от значений для чистого ДОФ ($9,22 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), что почти в 10^4 раз больше, чем в непластифицированном ПВХ.

**Значения коэффициентов диффузии ВХ в ПВХ
при различных температурах**

T°	Значение $D \cdot 10^{11}$, см ² /с	
	данные ОГХ	литературные данные
50	0,8	1,2
60	1,2	2,6
70	3,4	5,5
80	6,0	11,1
90	15,0	21,7

Таким образом, в результате пластификации ПВХ происходит очень резкое увеличение коэффициента диффузии ВХ, способствующее активному выделению остаточного ВХ как в процессе переработки, так и из готового изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berens A. R. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 697.
2. Berens A. R., Daniels C. A. // Polymer Engng and Sci. 1976. V. 16. № 8. P. 552.
3. Doube C. P., Walsh D. J. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 1. P. 63.
4. Berens A. R. // Polymer Preprints. 1974. V. 15. № 2. P. 197.
5. Berens A. R. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 2. P. 365.
6. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1974. С. 20.
7. Tait P. J. T., Abushihada A. M. // J. Chromatogr. Sci. 1979. V. 17. № 4. P. 219.

Научно-исследовательский институт
химии и технологий полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
17.XI.1987

УДК 541.64:547.254.7

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛТИИРАНОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Zn(C₂H₅)₂ — ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИД

Полоцкая Г. А., Кузнецов Ю. П., Денисов В. М.,
Белоновская Г. П.

Сополимеризация тиiranов с мономерами иной химической природы — один из путей модификации свойств известных полимеров при введении в их основную цепь тиоэфирных группировок. Мы показали [1, 2], что в процессе совместной полимеризации АН с метилтиираном (МТ) в растворе в ДМФА под влиянием инициаторов анионного типа формируются неоднородные по составу статистические сополимеры. Установлено также [3], что этот процесс осложнен интенсивно развивающимися реакциями деструкции, разветвления и внутрицепной циклизации во фрагментах ПАН-сополимера.

В настоящей работе приведены данные по совместной полимеризации АН с МТ при использовании катализитической системы координационно-ионного типа диэтилцинк (ДЭЦ) — гексаметилфосфортиамид (ГМФА).

Подготовка мономеров МТ и АН описана в работе [2]. ДЭЦ синтезировали по известной методике [4] и хранили в запаянных ампулах. Рабочие 0,1—0,3 н. растворы ДЭЦ в бензоле готовили переконденсацией в специальную емкость. Опыты по полимеризации проводили в ампулах с капиллярными отводами. Мономеры загружали переконденсацией в вакууме. Раствор ДЭЦ и ГМФА вводили в токе аргона с помощью шприца. После завершения процесс обрывали 0,2 н. раствором уксусной кислоты в бензоле. Полимер высаживали в метанол, промывали и высушивали в вакууме.