

УДК 541.64:547.298.1

КИНЕТИКА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В РАСТВОРАХ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. Д. Фихман, Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер,
Е. С. Минскер

Особенности термодеструкции поливинилхлорида (ПВХ) в растворе изучены значительно меньше, чем для твердого полимера. Накопленные данные показывают, что в ряде растворителей на собственную деструкцию ПВХ под действием тепла накладывается ускоряющее действие растворителя. К растворителям, являющимся активными катализаторами дегидрохлорирования ПВХ, относятся нитробензол [1, 2], диметиленбензамид [3], метилпирролидон [3, 4], диметилацетамид [3, 4] и диметилформамид [4—12]. Последний имеет наиболее важное практическое значение, так как находит применение для получения прядильных растворов при производстве ПВХ-волокон и как растворитель при химической модификации ПВХ. Этим обусловлен тот интерес, который проявляется в последние годы к изучению деструкции ПВХ в растворах в диметилформамиде (ДМФА).

Однако данные о кинетике дегидрохлорирования ПВХ в этом растворителе и вытекающие из них теоретические предпосылки часто противоречат друг другу. Так, по данным Люстро [6], при нагревании ПВХ в ДМФА (0,64 моля ПВХ/л ДМФА) при 115—135° происходит автокатализитическое выделение HCl. Экспериментальные кривые дегидрохлорирования удовлетворительно описываются уравнением вида

$$\frac{dq}{dt} = kq(1 - q), \quad (1)$$

где q — число молей HCl, выделившегося на элементарное звено ПВХ, k — константа скорости дегидрохлорирования.

Энергия активации этого процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса, равна 22,2 ккал/моль.

В работах [10] автокатализитического дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА при 80—140° не наблюдали. Скорость отщепления HCl от ПВХ в ДМФА возрастала пропорционально концентрации полимера; энергия активации этого процесса равна 31 ккал/моль.

Такое различие в экспериментальных результатах, возможно, обусловлено тем, что исследования проводили с ДМФА различной степени чистоты. Последний фактор, по-видимому, имеет большое значение: как было показано в [11], начальная скорость отщепления HCl от ПВХ в растворе ДМФА может различаться более чем на два порядка в зависимости от концентрации примесей в ДМФА. Кроме того, деструкция ПВХ может ускоряться в результате разложения ДМФА с образованием диметиламина и повышения в растворе концентрации иона Cl⁻ и HCl вследствие дегидрохлорирования полимера. Поэтому попытка свести весь процесс деструкции ПВХ в ДМФА к какой-либо одной реакции с одной кинетической характеристикой, как это сделано в [6], представляется нам только приближением, которое, по-видимому, может дать удовлетворительный результат лишь в узком диапазоне изменения параметров процесса.

Отщепление HCl от ПВХ в растворах ДМФА начинается, как правило, в основной среде (pH = 10—12) и при более высоких скоростях дегидрохлорирования, чем в случае нагревания твердого полимера, что является результатом взаимодействия ПВХ с ДМФА и примесями основного характера (диметиламином). По мере отщепления HCl происходит понижение pH раствора до 4—2, и основными катализирующими агентами становятся Cl⁻ и HCl. Поэтому кинетика процесса дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА должна описываться по крайней мере двумя константами: константой реакции ускоренного дегидрохлорирования, вызванной ДМФА и примесями основного характера (k_1), и суммарной константой реакции дегидрохлорирования, включающей катализирующее действие иона Cl⁻ и HCl (k_2).

Так как в основной среде количество отщепляющегося HCl пропорционально концентрации диметиламина в ДМФА [12], а в кислой среде происходит автокаталитическое отщепление HCl от ПВХ, принятая нами схема дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА подобна схеме, предложенной в работе [13] для описания автокаталитически ускоряющейся реакции дегидрохлорирования порошка ПВХ в азоте, для которой было предложено уравнение

$$Q = \frac{\frac{k_1}{k_2} \left[e^{k_2 (a_0 + \frac{k_1}{k_2}) t} - 1 \right]}{1 + \frac{k_1}{k_2 a_0} e^{k_2 (a_0 + \frac{k_1}{k_2}) t}}, \quad (2)$$

где Q — количество HCl, отщепляющегося от ПВХ к моменту t , моль HCl/осново-моль ПВХ; k_1 — константа некаталитической реакции дегидрохлорирования; k_2 — эффективная общая константа автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ; a_0 — содержание HCl в ПВХ до начала дегидрохлорирования, моль/осново-моль.

Экспериментальный материал по дегидрохлорированию ПВХ в растворах ДМФА различной концентрации (0,16–3 моль ПВХ/л ДМФА) в широком диапазоне температур (90–140°) и в присутствии различных добавок, ускоряющих или замедляющих этот процесс*, дает возможность рассчитать кинетические параметры дегидрохлорирования по уравнениям (1) и (2). Сопоставив кинетические характеристики процесса с известными данными о химических и структурных изменениях растворов ПВХ в ДМФА, можно получить более полное представление о механизме процесса.

Для небольших степеней дегидрохлорирования в работе [13] было предложено упрощенное уравнение

$$Q = \frac{k_1}{k_2} (e^{k_2 a_0 t} - 1) \quad (3)$$

Для большей части экспериментальных кривых дегидрохлорирования, где количество отщепляющегося от ПВХ HCl в течение исследуемого времени нагревания растворов не превышало 0,15–0,17 моль HCl/осново-моль ПВХ, кинетические характеристики уравнения (3) могут быть определены графическим методом.

Если количество отщепляющегося HCl выражать в молях на элементарное звено ПВХ, то уравнение (3) принимает вид

$$q = \frac{k_1}{k_2} (e^{k_2 t} - 1) \quad \text{или} \quad q = -\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} e^{k_2 t}, \quad (4)$$

при выравнивании которого получается линейное уравнение [14]

$$\lg \left(q + \frac{k_1}{k_2} \right) = \lg \frac{k_1}{k_2} + 0,434 k_2 t \quad (5)$$

Для определения отношения k_1 / k_2 на экспериментальной кривой дегидрохлорирования берут две точки с произвольными значениями t_1 и t_2 и соответствующими q_1 и q_2 и третью точку с $t_3 = (t_1 + t_2) / 2$ и q_3 ; тогда

$$\frac{k_1}{k_2} = (q_1 q_2 - q_3^2) / (q_1 + q_2 - 2q_3)$$

Если экспериментальные точки в координатах $0,434 t$ и $\lg (q + k_1 / k_2)$ ложатся на прямую, то по наклону прямой (угол наклона α) можно определить $k_2 = \tan \alpha$, а из отрезка по оси абсцисс, равного $\lg k_1 / k_2$, вычислить k_1 .

Аналогичным образом графически можно определить k из уравнения Лютре

$$\frac{q}{1 - q} = a e^{kt} \quad (6)$$

Его можно аппроксимировать линейным уравнением [14]

$$-\lg \frac{q}{1 - q} = \lg a + 0,434 kt \quad (7)$$

Если экспериментальные точки в координатах $0,434 t$ и $-\lg \frac{q}{1 - q}$ ложатся

на прямую, то по наклону прямой (угол наклона α) можно определить $k = \tan \alpha$.

* Характеристики исходных продуктов, условия приготовления растворов и нагревания, а также определение HCl, pH среды, вязкости и спектров поглощения растворов в УФ- и видимой областях приведены в работах [11, 12].

Примеры графического определения констант для некоторых экспериментальных данных приведены на рис. 1 (для уравнений (1) и (3)). По найденным кинетическим характеристикам обсчитывали теоретические кривые дегидрохлорирования и сравнивали их с экспериментальными

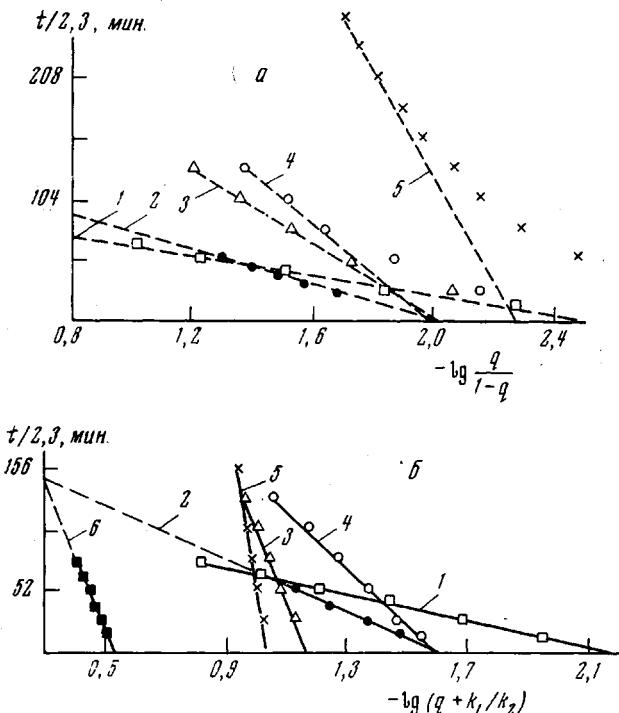


Рис. 1. Определение констант дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА графическим решением уравнений (1) (а) и (3) (б)

$c_0 = 0,16$ (1, 4, 5б, б) и $1,6$ (2, 3, 5а) осново-молль ПВХ/а ДМФА; температура 120° (1, 3, 4, б), 130° (2), 100° (5а) и 110° (5б) без добавок (2-5) и с добавками $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДМА·HCl (1) и $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДМА (6)

(рис. 2). Кроме того, рассчитывали константу k_1 из начальных скоростей дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА различной концентрации [12]. Для этих значений k_1 по уравнению (2) также рассчитывали константы k_2 .

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1 и 2, процесс дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА описывается уравнением (1) только в случае явно выраженного автокатализитического характера кривых дегидрохлорирования. Последний наблюдается при нагревании концентрированных растворов ПВХ при повышенных температурах (120° и более), а также при введении в растворы ПВХ в ДМФА некоторых хлорсодержащих добавок (рис. 2). Следует отметить, что экспериментальные кривые дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА, полученные в [6], в начальной стадии реакции также не подчиняются уравнению (1), причем несоответствие тем значительнее, чем ниже температура нагревания растворов.

Уравнение же (2) описывает дегидрохлорирование ПВХ в ДМФА в широком диапазоне концентраций и температур растворов (рис. 2). Кинетические характеристики процесса при температурах выше 110° могут быть достаточно точно определены графически по уравнению (3) (рис. 1, б). Наблюдается хорошая корреляция между константами k_1 , най-

денными из графического решения уравнения (3), и k_1 , рассчитанными из начальных скоростей дегидрохлорирования [12] (табл. 1), а также между константами k_2 , рассчитанными для этих значений k_1 по уравнению (2), и k_2 , найденными графически.

Из полученных данных видно, что уравнение (1) является приближенным и может быть использовано для описания кинетики дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА лишь при высокой концентрации полимера и высоких температурах нагревания растворов. В то же время уравнение (2) с двумя кинетическими параметрами k_1 и k_2 достаточно точно описывает этот процесс от начала и до высоких степеней дегидрохлорирования.

Результаты расчетов констант по уравнению (2) (табл. 1—3) позволяют оценить влияние различных факторов на ход дегидрохлорирования.

При низких температурах (ниже 110°) дегидрохлорирование ПВХ в растворах ДМФА в исследованном интервале времени (6 час.) практически протекает с постоянной скоростью (рис. 3, кривые 1). pH среды за это время меняется от pH = 10,5 до pH = 7,5, т. е. реакция протекает в основной среде. В этих случаях из-за малого диапазона изменения q определение констант графическим методом по уравнению (3) затруднено. Расчет же констант k_2 по k_1 из начальных скоростей дегидрохлорирования показал, что экспериментальные кривые описываются уравнением (3) в широком диапазоне значений k_2 . Поэтому числовые значения констант k_2 при низких температурах нагревания ПВХ в ДМФА были вычислены по кажущейся энергии активации дегидрохлорирования. Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса из зависимости k_2 (найдена графическим решением уравнения (3)) от температуры в интервале 110—140° (рис. 4). Она равна $23,5 \pm 0,5$ ккал/моль, т. е. несколько выше, чем энергия активации начального процесса дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА (21,5 ккал/моль), рассчитанная из зависимости k_1 от температуры в интервале 90—140°. Из табл. 1 видно, что процесс дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА является автокатализитическим даже при низких температурах. Константы k_1 и k_2 отличаются на порядок. Так как суммарный процесс дегидрохлорирования характеризуется большей энергией активации, то с ростом температуры нагревания ПВХ в растворах ДМФА разница между k_1 и k_2 увеличивается. Повышение концентрации полимера в растворе не приводит к изменению k_1 , а k_2 несколько растет (табл. 1).

Кинетические характеристики дегидрохлорирования сильно меняются при введении в растворы различных добавок. В растворах ПВХ, содержащих свободный диметиламин (DMA), ускорение дегидрохлорирования в первую очередь обусловлено резким увеличением константы k_1 (табл. 2). Наблюдается хорошее соответствие между значениями k_1 , определенными по уравнению (2), и k_1 , рассчитанными из линейной зависимости скорости дегидрохлорирования ПВХ от концентрации диметиламина в ДМФА [12]. При больших концентрациях диметиламина (более $1 \cdot 10^{-1}$ мол/л ДМФА)

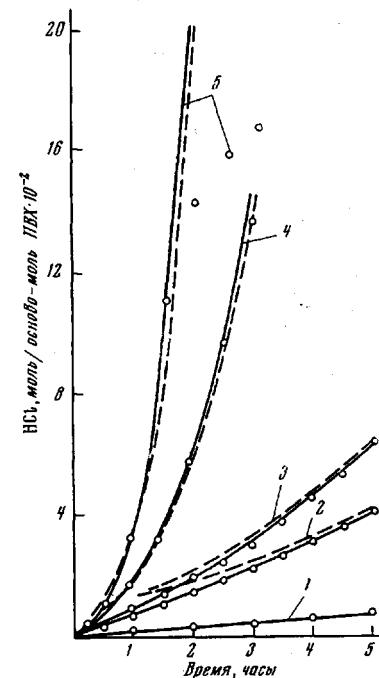


Рис. 2. Изотермы дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА. Сплошные линии — теоретические по уравнению (3), пунктируемые — по уравнению (1), точки — экспериментальные данные

$c_0 = 0,16$ (2, 4, 5); $1,6$ (3) и $0,16\text{--}1,6$ (1) осново-моль ПВХ/л; температура 100 (1), 120° (2—5); 1—3 — без добавок, 4 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л DMA·HCl, 5 — $0,65 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaCl

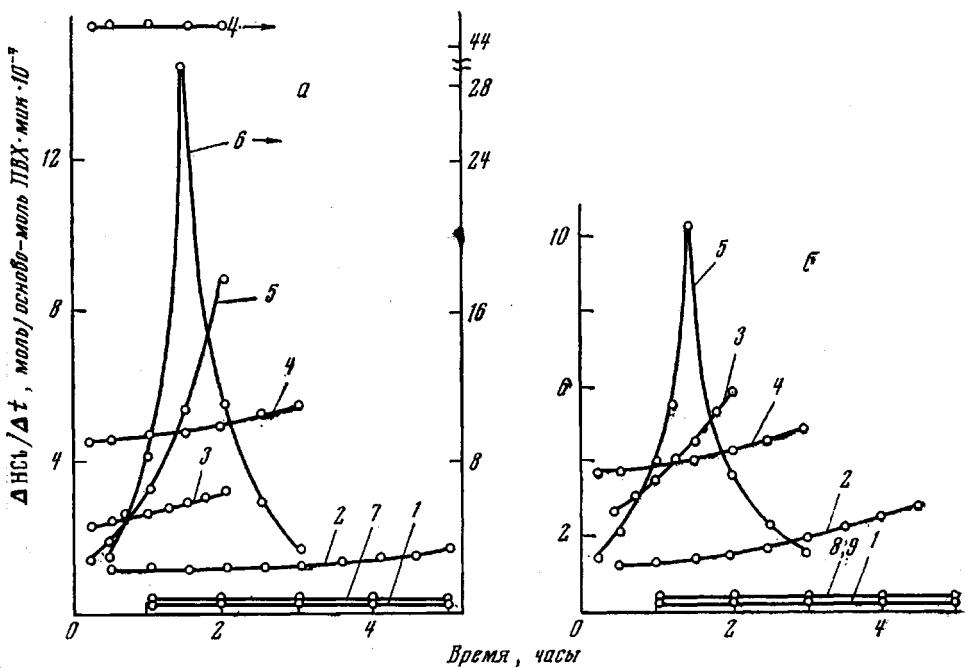


Рис. 3. Скорость дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА:
 $a - c_0 = 0,16$, $b - 1,6$ осново-моль ПВХ/л; температура 100 (1), 120 (2, 4—9) и 130° (3). Добавки (в скобках указана концентрация добавки $\cdot 10^{-2}$, моль/л): 1—3 — нет; 4, 5 — DMA (4 и 35), 5 — DMA · HCl (1), 6 — NaCl (0,65), 7 — H₂SO₄ (2), 8 — ZnCl₂ (2,5), 9 — малеат дибутилоло-ва (2,5)

константа k_2 очень близка к константе k_1 , и реакция протекает практически с постоянной скоростью до большой глубины дегидрохлорирования (при $c_0 = 0,16$ осново-моль ПВХ/л и 120° до 0,8 моль HCl/осново-моль ПВХ). Таким образом, несмотря на значительные количества отщепляющегося HCl автокатализическое дегидрохлорирование в основной среде подавляется. Это, по-видимому, обусловлено тем, что процесс ускорения дегидрохлорирования диметиламином становится ведущим и определяет общую скорость.

Интересно отметить, что в этом случае дегидрохлорирование сопровождается разрывом макромолекул ПВХ. Так, за 15 мин. нагревания при 120° (концентрация DMA $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л ДМФА) характеристическая вязкость в циклогексаноне падает до $[\eta] = 0,3\text{--}0,35$ по сравнению с исходной $[\eta] = 1,1$.

В присутствии хлорсодержащих добавок, ускоряющих дегидрохлорирование (HCl, $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, NaCl) резко увеличивается константа k_2 , в то время как k_1 практически мало меняется (табл. 1). Характерно, что при введении в растворы $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и NaCl реакция среды в течение короткого времени нагревания изменяется от основной к кислой. Дегидрохлорирование в кислой среде

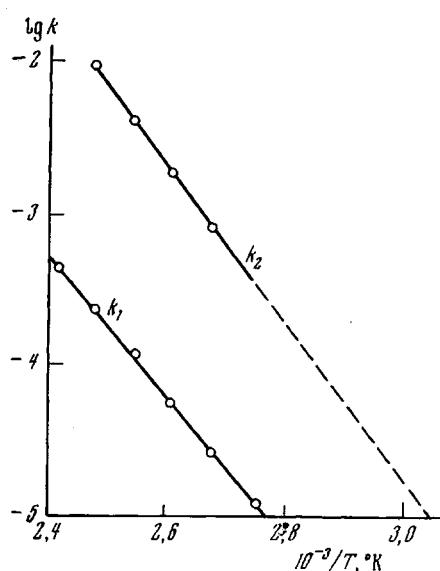


Рис. 4. Зависимость констант дегидрохлорирования от температуры

Таблица 1

Кинетические характеристики дегидрохлорирования ПВХ в растворах в ДМФА

Темпера- тура, °С	Концент- рация ПВХ с., осново- моль/л	Константы, опреде- ленные по уравне- нию (2)		$k_1 \cdot 10^5$, рассчи- танные из начальных скоростей де- гидрохлори- рования, мин ⁻¹	$k \cdot 10^3$, опреде- ленные по уравнению (1), осново- моль ПВХ/ моль HCl · мин	Примечание
		$k_1 \cdot 10^5$, мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$, осново- моль ПВХ/моль HCl · мин			
90	0,80	1,20	1,85	—	—	12 час. нагревания
100	0,16 0,8 1,6	2,6 2,6 2,6	2,5 6,6 8,1	2,7	—	
110	0,16 1,6	5,4 5,4	5,8 19	5,3	—	
120	0,16 0,8 1,6 3,2	11 11 11 11	14 37 49 45	11	5,2 — 6,5 —	
130	0,16 1,6 3,2	22 22 22	27 90 99	24	9,4 13 —	До 3 час. нагревания
140	0,16 3,2	43 43	57 200	44	— 20	До 1,5 час. нагревания

идет до значительно меньших степеней превращения, чем в основной, в присутствии ДМА. При выделении 0,2—0,3 моль HCl на осново-моль ПВХ реакция замедляется. Характерно, что одновременно начинается структурирование полимера, что вызывает резкое повышение вязкости растворов вплоть до потери текучести и превращения их в гель [11]. Образование сетчатой структуры, по-видимому, является одной из причин замедления автокаталитического превращения ПВХ, поскольку скорость дегидрохлорирования зависит от подвижности сегментов макромолекул. Кроме того, дегидрохлорирование может замедляться в результате образования полимера с длинной цепью сопряжения [15]. Как видно из рис. 5, при нагревании разбавленного раствора его УФ-спектр характеризуется наличием четко выраженных максимумов в УФ- и близлежащей видимой области до 350 мкм (длина волн с n до 6 [9]), в то время как УФ-спектр нагретого в аналогичных условиях концентрированного раствора характеризуется широким максимумом в видимой области 440—470 мкм (длина волн с $n = 9$ —12 [9]).

Растворы ПВХ в ДМФА с добавкой свободного ДМА при нагревании дают спектр, подобный спектру разбавленного раствора (рис. 5, кривые 1, 2). В присутствии же солянокислого ДМА растворы ПВХ в ДМФА различной концентрации дают при нагревании спектр, близкий к спектру концентрированного раствора (рис. 5, кривая 3).

Таким образом, в случае более концентрированных растворов и растворов с хлорсодержащими добавками, ускоряющими дегидрохлорирование, образуются более длинные полиеновые цепи и быстрее может стабилизироваться процесс дегидрохлорирования. На этапе замедленного дегидрохлорирования уравнение (2) не применимо (рис. 2 и 3).

При нагревании раствора в токе азота и воздуха (табл. 3) константа k_1 остается постоянной для каждой температуры, в то время как k_2 в присутствии воздуха больше, чем в азоте. Разница между константой авто-

Таблица 2
Кинетические характеристики дегидрохлорирования ПВХ в растворах
с различными добавками при 120°

Добавка *	Концентрация добавки с·10 ² , моль/л ДМФА	Концентрация ПВХ, осново-моль/л ДМФА	Константы дегидрохлориро-вания	
			$k_1 \cdot 10^5$, мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$, осново-моль ПВХ/моль HCl·мин
Без добавки	--	0,16 0,80 1,60 3,20	11 11 11 11	1,4 3,7 4,2 4,5
ДМА	4,0 6,0 35 55	0,16 1,60 0,16 0,16	46 37 450 800	1,5 1,1 5,8** 9,8
ДМА солянокислый	0,86 1,0	1,60 0,16	11 12	24 20
HCl	1,5 1,5	0,80 0,80	11 12	27 5,8***
NaCl	0,65	0,16	11	42
ZnCl ₂	0,45 2,5	1,60 1,60	3,4 3,4	1,6 0,15
CdCl ₂	3,4	1,60	3,7	0,23
Малеат дибутилолова	0,26 0,6 1,0	0,80 3,20 0,80	3,7 1,9 1,5	0,20 0,32**** 0,11
H ₂ SO ₄	0,2 0,5 1,0 2,0 3,0	3,20 0,80 0,80 0,16 3,20	4,8 4,1 3,9 3,6 3,6	1,8 1,5 1,0 0,25 1,6

* Содержание примесей в исходном ДМФА (1—3)·10⁻³ моль/л. ** Время нагревания 2 часа.
*** При 90°. **** Время нагревания 10 час.

Таблица 3
Константы дегидрохлорирования ПВХ в растворе ДМФА
в токе азота и на воздухе

Среда	Температура, °C	Константы, определенные по уравнению (2)		$k \cdot 10^3$, определен-ная по уравне-нию (1), осново-моль ПВХ/моль HCl·мин
		$k_1 \cdot 10^5$, мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$, осново-моль ПВХ/моль HCl·мин	
Азот	110	5,4	1,8	—
	120	11	3,5	6,6
	130	22	7,5	12
Воздух	110	5,3	3	6,7
	120	11	7	10
	130	22	19	20

катализитического дегидрохлорирования (k_2) ПВХ в присутствии азота и воздуха тем больше, чем выше температура растворов. Это свидетельствует о том, что в присутствии кислорода при деструкции ПВХ в растворах ДМФА могут происходить реакции радикального характера.

Введение же в растворы добавок, замедляющих дегидрохлорирование ПВХ (H₂SO₄, ZnCl₂, малеат дибутилолова [12]), приводит к уменьшению

обеих кинетических констант (табл. 2), и в исследуемом интервале времени отщепление HCl протекает практически с постоянной скоростью (рис. 3).

Таким образом, в зависимости от условий проведения дегидрохлорирования константы этого процесса либо отличаются на два порядка, либо максимально приближаются друг к другу. Наибольшие значения констант

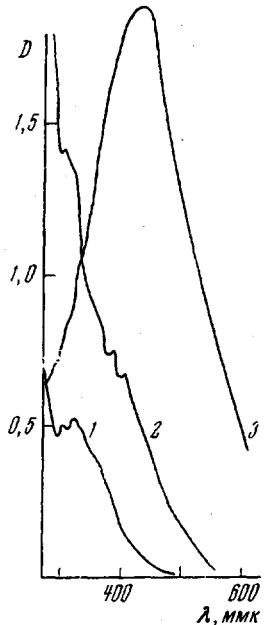


Рис. 5

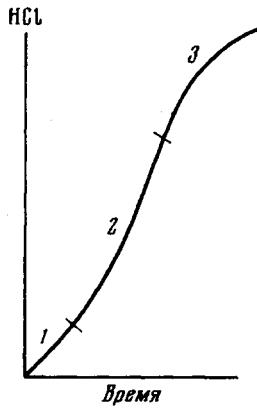


Рис. 6

Рис. 5. УФ-спектры растворов ПВХ в ДМФА (0,16 осново-моль/л) после 60 мин. нагревания при 120°:

1 — раствор без добавок; 2 — ДМА ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДМФА); 3 — ДМА · HCl ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДМФА)

Рис. 6. Общий вид кинетической кривой дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА:

1 — дегидрохлорирование, катализируемое ДМФА и ДМА; 2 — автокаталитическое действие HCl и иона Cl⁻; 3 — замедление дегидрохлорирования вследствие структурирования растворенного ПВХ и образования полимера, содержащего длинные полиеновые участки

k_2 наблюдались при введении хлорсодержащих добавок типа NaCl, HCl, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ и в растворах с высокой концентрацией ПВХ. Это свидетельствует о том, что суммарная константа дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА определяется в основном реакцией автокаталитического превращения, обусловленной накоплением достаточных количеств иона Cl⁻ в растворе. В тех случаях, когда имеются добавки, замедляющие дегидрохлорирование и накопление HCl в растворе, автокаталитический процесс замедляется, и суммарная реакция протекает с минимальными значениями констант скорости k_2 . В общем случае реакция дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА должна описываться S-образной кривой (рис. 6), которую условно можно разделить на три участка: 1) ускорение дегидрохлорирования, катализируемое ДМФА и примесями основного характера; 2) в кислой среде на него накладывается автокаталитическое действие HCl и иона Cl⁻; 3) при структурировании растворенного ПВХ и образовании полимера, содержащего длинные полиеновые участки, дегидрохлорирование начинает замедляться.

Первые два участка хорошо описываются уравнением, предложенным для процесса автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ в азоте [13].

Хорошее соответствие с уравнением наблюдается в широком диапазоне концентраций полимера в растворах ДМФА, температур нагревания и различных добавок, замедляющих или ускоряющих дегидрохлорирование.

Выводы

1. Показано, что реакция дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) в растворах диметилформамида (ДМФА) должна описываться S-образной кривой, которую условно можно разделить на три участка.

2. Первые две стадии дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА хорошо описываются уравнением с двумя кинетическими константами, предложенным для процесса дегидрохлорирования этого полимера в азоте. Хорошее соответствие с уравнением наблюдается в широком диапазоне концентраций ПВХ, температур и различных добавок, замедляющих или ускоряющих дегидрохлорирование.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Bengough, H. M. Sharpe, Makromolek. Chem., **66**, 45, 1963.
2. G. C. Marks, J. L. Benton, C. M. Thomas, Agvansec Polymer Sci. and Technol. Soc. Chem. Ind. (London), 1967, № 26, 204.
3. Е. Ильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Высокомолек. соед., 8, 256, 1966.
4. I. P. Roth, P. Rempp, I. Raggard, J. Polymer Sci., **C4**, 1437, 1963.
5. В. Д. Фихман, Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1964, № 5, 19.
6. H. Lutherbau, Compt. rend., **C262**, 400, 1966; **C268**, 584, 1969.
7. W. I. Bengough, I. R. Vargma, Europ. Polymer J., **2**, 61, 1966.
8. W. I. Bengough, G. F. Grant, Europ. Polymer J., **4**, 521, 1968.
9. Л. М. Терман, В. И. Ганина, В. А. Чудакова, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1969, вып. 1, стр. 70.
10. Ивами Иоко, Минура Юдзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **72**, 2445, 2468, 2472, 2478, 2508, 1969.
11. Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман, Высокомолек. соед., **A12**, 778, 1970.
12. Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман, Высокомолек. соед., **A14**, 90, 1972.
13. К. С. Минскер, В. П. Малинская, А. А. Панасенко, Высокомолек. соед., **A12**, 1151, 1970.
14. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендин, Справочник по математике, ГТТИ, 1948.
15. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, **131**, 563, 1960; А. А. Берлин, З. В. Попова, Высокомолек. соед., 7, 569, 1965.

DEHYDROCHLORINATION KINETICS OF POLY(VINYL CHLORIDE) IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

V. D. Fikhman, E. Ya. Vaiman, A. B. Pakshver, K. S. Minsker

Summary

The dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) (PVC) in dimethylformamide (DMF) solutions has been studied in a wide temperature and polymer concentration range in the presence of various additions increasing or decreasing the reaction rate. In the general case, the time dependence of HCl elimination is described by S-shaped curves, which can be conditionally divided into three parts: in the initial stage the dehydrochlorination is accelerated by DMF and basic additions (dimethylamine); when the reaction of the medium changes the autocatalytic action of HCl and Cl⁻ ion manifests itself; after formation of long polyene sequences in PVC macromolecules and structure formation in solutions the dehydrochlorination rate decreases. The first two stages of PVC dehydrochlorination in DMF are well described by equations with two kinetic constants.