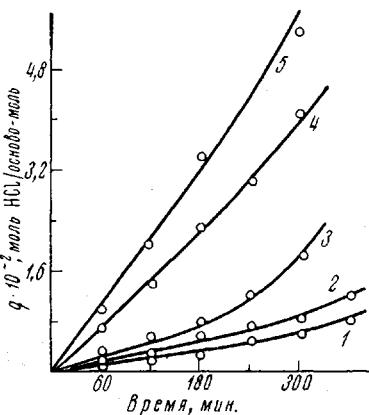


ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В АПРОТОННЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. Я. Вайман, В. Д. Фихман, А. Б. Пакшвер

Исследование процесса дегидрохлорирования ПВХ в растворах представляет большой научный и практический интерес, так как растворение ПВХ является необходимым этапом для производства волокон, а часто и для химической модификации полимера.

Известно, что наиболее интенсивное разрушение ПВХ происходит в таких растворителях как ДМФА, ДМАА, ДМСО, которые являются аprotонными полярными соединениями. Дегидрохлорирование ПВХ в этих растворителях является автокаталитическим процессом.



Изотермы дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА (1, 4, 5), ДМАА (2) и ДМСО (3) при 100 (1, 3) и 120° (2, 4, 5). Точки — экспериментальные данные; кривые рассчитаны из значений констант, приведенных в таблице

примеси основного характера, присутствующие в нем, а с накоплением в растворе хлорсодержащих продуктов реакции, вследствие их диссоциации с образованием хлор-иона, последний в полярных растворителях вызывает самоускорение дегидрохлорирования ПВХ. Каталитическое действие хлор-иона проявляется тем сильнее, чем выше полярность растворителя [8].

На основании предполагаемого механизма процесса для описания кинетики дегидрохлорирования было применено уравнение с двумя константами [9]

$$q = \frac{K_1}{K_2} \left[e^{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) t} - 1 \right] / \left(1 + \frac{K_1}{K_2} e^{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) t} \right),$$

где q — концентрация HCl , выделившегося из ПВХ за время t , моль $\text{HCl}/\text{осново-моль ПВХ}$; K_1 — константа дегидрохлорирования ПВХ, обусловленная основностью ДМФА; K_2 — суммарная константа, включающая каталитическое действие накапливающихся в растворе хлорсодержащих продуктов (HCl и солянокислого диметиламина) вследствие их диссоциации с образованием хлор-иона.

Данное уравнение хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные при исследовании дегидрохлорирования ПВХ в растворах

ДМФА в широком диапазоне температур, концентраций полимера и различных добавок, замедляющих и ускоряющих процесс [9], что может служить подтверждением правильности представлений о механизме процесса.

Так как данный механизм не является специфичным по отношению к ДМФА, а предполагает катализитическое действие иона Cl^- в любом аprotонном растворителе, то представляло интерес проверить применимость данного уравнения для описания процесса дегидрохлорирования ПВХ в различных растворителях, а также его соответствие имеющимся экспериментальным данным по дегидрохлорированию ПВХ в ДМФА.

Константы дегидрохлорирования ПВХ в различных растворителях

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$c_0 \text{ПВХ}, \text{моль/л}$	$K_1 \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	$K_2 \cdot 10^3, \text{моль} \text{HCl}/\text{моль} \cdot \text{ПВХ} \cdot \text{мин}$
ДМФА *	100	0,16	0,26	0,25
	120	0,16	1,20	1,40
ДМФА **	120	0,5	1,5	2,0
ДМСО	80	0,16	0,05	1,0
DMAA	100	0,16	0,22	5,5
	120	0,16	0,26	1,0

* Данные [7]; ** данные [6].

Для проверки были использованы экспериментальные данные по дегидрохлорированию ПВХ ($c_0 = 0,16 \text{ моль/л}$) в растворах DMAA, DMSO при $80-120^\circ$ (рисунок) [2, 6, 7]. Константы дегидрохлорирования ПВХ в различных растворителях, определенные по методу, описанному в работе [9], приведены в таблице.

Теоретические кривые дегидрохлорирования, рассчитанные из этих значений констант, хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рисунок). Это показывает, что приведенное уравнение удовлетворительно описывает дегидрохлорирование ПВХ как в растворах ДМФА, так и в других аprotонных полярных растворителях.

Чем выше полярность растворителя, тем больше суммарная константа дегидрохлорирования в нем ПВХ. Так, в более полярном аprotонном растворителе — DMSO, где HCl практически полностью диссоциирует на ионы [8], дегидрохлорирование ПВХ с большими значениями констант K_2 имеет место уже при низких температурах. Известно [8], что основность и нуклеофильность галоидных ионов повышается в ряду аprotонных полярных соединений: DMSO > ДМФА > DMAA > НБ. Соответствие данного ряда растворителей экспериментальным значениям констант дегидрохлорирования в них ПВХ доказывает, что основной причиной автокатализа является хлор-ион.

Что касается различия в экспериментальных данных по дегидрохлорированию ПВХ в ДМФА, то, судя по полученным значениям констант, они в первую очередь обусловлены чистотой применяемого растворителя.

Таким образом, предложенное в работе [7] объяснение высокой начальной скорости и автокаталитического характера дегидрохлорирования ПВХ в растворах ДМФА является общей закономерностью для растворителей аprotонного полярного характера с основными свойствами (или содержащими примеси основного характера).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Holysz, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4432, 1953.
2. W. J. Bengough, H. M. Sharpe, Makromolek. Chem., **39**, 21, 1960.
3. H. Luthegau, Compt. rend., **C262**, 400, 1966.
4. C. Sadron, J. Parrot, J. P. Roth, Compt. rend., **250**, 2206, 1960.
5. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrot, Compt. rend., **255**, 2970, 1962.
6. Ивами Иоко, Искава Хисаси, Миноура Юдзи, J. Chem. Soc. Japan, **72**, 2467, 1969.
7. Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман, Высокомолек. соед., **A14**, 90, 1972.
8. A. Parker, Quart. Rev., **16**, 163, 1962.
9. В. Д. Фихман, Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., **A14**, 2376, 1972.

УДК 541.64 : 542.952

О ХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МИНЕРАЛЬНЫХ СУБСТРАТАХ

В. Н. Петрик, Л. Л. Кузнецова, Р. М. Лившиц

Модификация минеральных соединений полимерами приобретает все большее значение в химии и технологии полимеров. Модифицированные минеральные соединения могут быть широко использованы для повышения прочности наполненных полимерных материалов, повышения устойчивости лакокрасочных систем к седиментации, а также в некоторых других областях. Для этой цели используют радиационный и механохимический методы инициирования полимеризации на поверхности минеральных соединений [1–3]. В литературе имеются указания на возможность применения также вещественных инициаторов для модификации TiO_2 и кремнезема, каолина и бентонита [4, 5].

Цель настоящей работы — выяснение возможности модификации самых различных минеральных соединений путем инициированной вещественными инициаторами полимеризации предварительно сорбированных на них мономеров различной природы.

Экспериментальная часть

В качестве исходных были взяты следующие соединения: Al_2O_3 , второй степени для хроматографии; Al_2O_3 , γ -форма; TiO_2 , немодифицированный, марки Р-1; ZnO , немодифицированный; $CaCO_3$, марки ч.д.а.; Al , марки х.ч. В качестве мономеров использовали свежеочищенные по стандартным методикам акрилонитрил (АН), т. кип. $78,5^\circ$, акриловую кислоту (АК), $n_D^{25} 1,4224$; метилметакрилат (ММА), т. кип. 101° ; метакриловую кислоту (МАК), $n_D^{25} 1,4314$; винилацетат (ВА), т. кип. 73° . Инициаторами служили персульфат аммония (ПС), марки х.ч. и перекись бензоила (ПБ), марки ч.д.а.

Полимеризацию проводили следующим образом: минеральный субстрат, обработанный раствором инициатора и высушенный растворителем в вакууме до постоянного веса, помещали в стеклянные колонки длиной 150 и диаметром 10 мм, пропускали через них мономер и продували инертным газом. В контрольных опытах показано, что взаимодействие мономеров с минеральными соединениями не имеет места. (Вес минерального субстрата, не содержащего инициатор, после обработки АК и МАК и последующей пятикратной отмычки водой и сушкой не изменился.) Затем реакционную систему нагревали при необходимой температуре; образовавшийся продукт отмывали от мономера и экстрагировали гомополимер соответствующими растворителями: ПАН — ДМФА, МАК и ПАК — водой, ПММА и ПВА — ацетоном. Экстракцию проводили до отсутствия изменения веса образца. Содержание ПАН определяли по количеству азота, который в свою очередь определяли методом Кельдаля, содержание ПМАК и ПАК — титрованием 0,1 н. раствором щелочи (расход щелочи на взаимодействие с минеральными соединениями не имел места), а ПММА и ПВА — весовым методом.