

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541.64:547 (313.2+341)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ЭФИРАМИ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*С. М. Самойлов, Л. С. Семенова, Л. Б. Ициксон,
Т. З. Цацкина, В. Н. Монастырский*

Показано, что первый этап деструкции сополимеров этилена с 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром винилфосфоновой кислоты (ДХЭВФ) представляет собой распад боковых фосфороганических групп и происходит по двум основным направлениям: с выделением дихлорэтана и ацетальдегида или винилхлорида, воды и этиленхлоридрина. При деструкции сополимеров этилена с дибутиловым или с дизобутиловым эфирами винилфосфоновой кислоты в основном образуются только бутилены и вода. Полимерные продукты первого этапа деструкции во всех случаях одинаковы. Предложен механизм деструкции фосфороганических звеньев. Для сополимеров этилена с ДХЭВФ значительное повышение выхода винилхлорида по отношению к дихлорэтану, к воде или к этиленхлоридрину с ростом температуры деструкции, а также с уменьшением содержания в сополимерах фосфороганических звеньев объясняется понижением подвижности макромолекул вследствие сшивания сополимеров в процессе деструкции.

Механизм термических превращений эфиров винилфосфоновой кислоты и их гомополимеров существенно изменяется при введении атома хлора в алкильный радикал группы $-\text{PO}(\text{OR})_2$ [1–3]. В этой связи представляют интерес особенности деструкции сополимеров этих мономеров [4, 5]. В данной работе изучали механизм термического распада сополимеров этилена с дибутиловым (Э-ДБВФ), дизобутиловым (Э-ДИБВФ) или 2,2'-дихлордиэтиловым (Э-ДХЭВФ) эфирами винилфосфоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Изучали переосажденные сополимеры и полиэтилен, полученные радикальной сополимеризацией в массе при давлении 1400 атм. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию углерода; для ИК-спектроскопии сополимеры прессовали при 120–150° в пленки толщиной $\sim 30 \text{ мкм}$.

Сополимеры нагревали с постоянной скоростью (400 град/час) при остаточном давлении $\sim 0,1 \text{ тор}$, причем, судя по ИК-спектрам, окисление сополимеров при таком нагревании было незначительным. Для термогравиметрического анализа использовали кварцевые пружинные весы с чувствительностью 1–2 мг/мм, катетометр КМ-8 и измельченные сополимеры в количестве 10–15 мг, причем температуру определяли непосредственно для образца сополимера, а дальнейшее снижение давления (до 10^{-5} тор) не влияло на результаты. Энергию активации при деструкции рассчитывали по термогравиметрическим кривым [6], полученным при скорости нагрева 100, 200, 300 и 400 град/час.

Летучие продукты деструкции анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (200°, 130 ма) и колонкой (длина 2 м, диаметр 3 мм, поропак Q с размером зерен 80–100 меш, 120°, скорость подачи гелия 30 мл/мин). После выхода ацетальдегида (АА) колонку нагревали со скоростью 25 град/мин до 170° и заканчивали анализ при этой температуре. Углеводороды в продуктах деструкции сополимеров Э-ДБВФ и Э-ДИБВФ дополнительно анализировали на хроматографе ХЛ-69 с катарометром (50°, 115 ма) и колонкой по ГОСТ 10639-63 (длина 5,4 м, диаметр 4 мм, носитель — ТЭК с размером зерен 0,5–0,25 мм, модифицированный вазелиновым маслом, 50°, скорость подачи гелия 60 мл/мин). Для сополимеров Э-ДБВФ были идентифицированы: этилен, вода, *n*-бутилен, *транс*- и *цикло*-бутен-2, *n*-бутан; для

Э-ДИБВФ: этилен, вода, пропилен, *n*-бутилен, изобутилен, *транс*- и *цис*-бутен-2; для Э-ДХЭВФ: этилен, вода, винилхлорид (ВХ), АА, дихлорэтан (ДХЭ), этиленхлоргидрин (ЭХГ). Для каждого сополимера оставалось неидентифицированным одно (одинаковое для Э-ДБВФ и Э-ДИБВФ) соединение, которое не было C_2H_5Cl , $ClC_2H_4OC_2H_4Cl$, HCl , бутанолом, изобутанолом, масляным и изомасляным альдегидами, окисями (C_2 — C_4)-олефинов, диэтиловым эфиром, метилэтилкетоном, ацетоном и этанолом. Количественные соотношения продуктов определяли, считая площадь пика на хроматограмме пропорциональной весовой концентрации вещества.

Результаты и их обсуждение

Деструкция сополимеров этилена с эфирами винилфосфоновой кислоты происходит (в вакууме, рис. 1*) в два отчетливо выраженных эндотермических (как следует из дериватограмм) этапа. Первый этап при 250 — 350° (разветвление R снижает температуру деструкции) с энергией активации деструкции $E \sim 40$ ккал/моль обусловлен в основном распадом фосфорор-

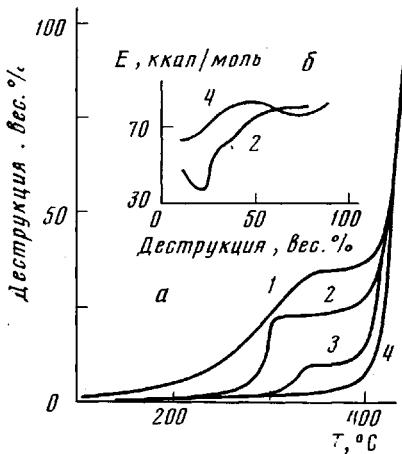


Рис. 1

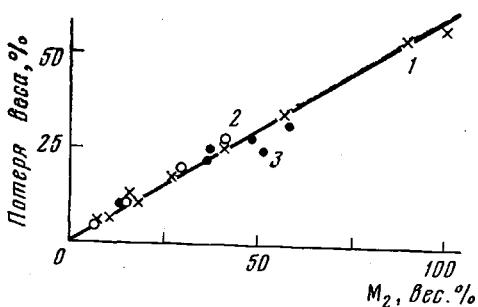


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрические кривые (а) и зависимость энергии активации от степени деструкции (б) для сополимеров этилена с 13,3 мол.% ДХЭВФ (1), 6,8 мол.% ДИБВФ (2), 2,0 мол.% ДБВФ (3) и полиэтилена низкой плотности (4)

Рис. 2. Зависимость потери веса в первом этапе деструкции от содержания фосфорорганических звеньев (M_2) в сополимерах этилена с ДХЭВФ (1), ДБВФ (2) и ДИБВФ (3)

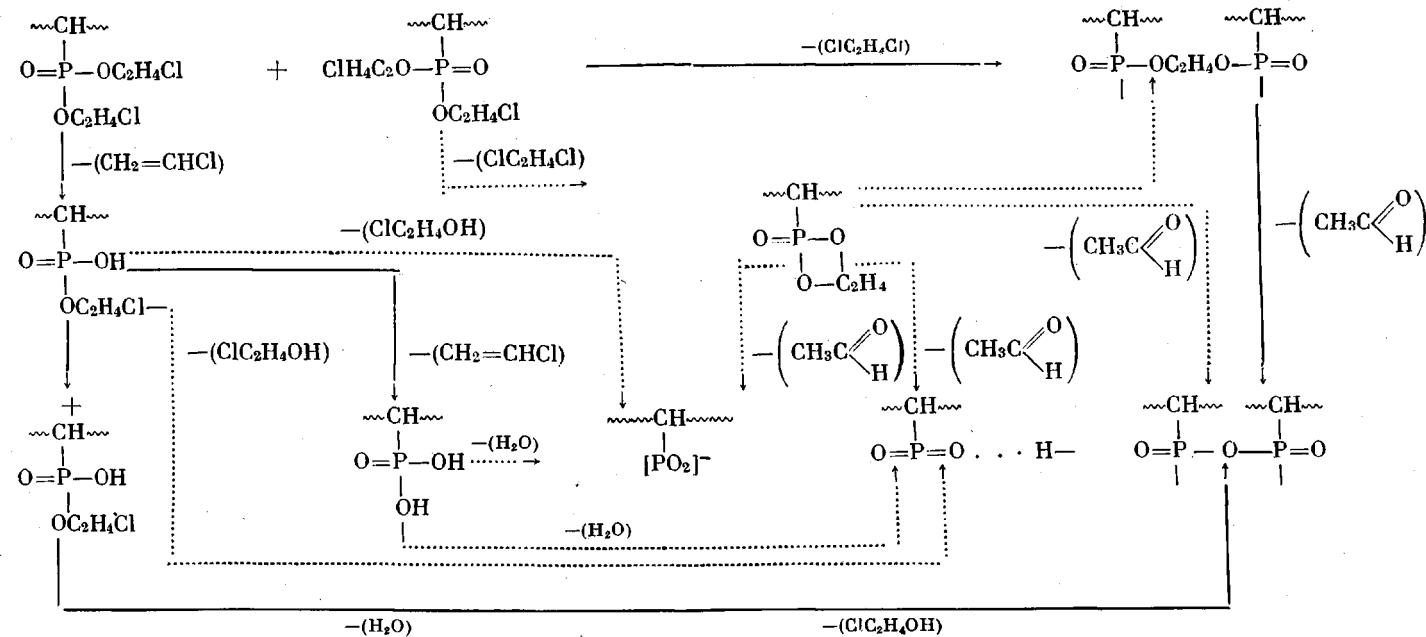
ганических звеньев, так как для этого этапа степень деструкции пропорциональна их содержанию (рис. 2). Второй этап деструкции сополимеров происходит в том же температурном интервале ($\sim 410^\circ$) и с такой же энергией активации (~ 80 ккал/моль) как деструкция полиэтилена низкой плотности и, очевидно, соответствует распаду углеводородного скелета макромолекул. В данной работе рассматривается только первый этап деструкции сополимеров, который ниже имеется в виду под термином деструкция.

Прежде всего отметим, что хотя энергия связи С—Р (65 ккал/моль [7]) невысока, по этой связи деструкция не происходит. Действительно, при нагревании до температуры T , соответствующей окончанию деструкции, содержание Р в сополимерах не уменьшается **.

| Сомономер $T, ^\circ C$ | ДБВФ 350 | ДИБВФ 335 | ДХЭВФ 388 | ДХЭВФ 382 | ДХЭВФ 363 |
|----------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| P в сополимерах, вес. %: | | | | | |
| в исходных | 5,51 | 5,38 | 2,17 | 4,45 | 6,86 |
| после нагрева | 5,90 | 4,91 | 2,20 | 4,40 | 8,68 |

* Термогравиметрические кривые получены при скорости нагрева 400 град/час, аналогичная картина наблюдается при деструкции на воздухе.

** В сополимерах Э-ДХЭВФ содержание Cl снижается до ~0,2 вес.%.



Для сополимеров Э-ДХЭВФ образование всех идентифицированных продуктов деструкции объясняется механизмом распада сополимеров по двум основным направлениям, которые, как показано на схеме, начинаются с отщепления ДХЭ или ВХ и соответственно приводят далее к выделению АА или воды и ЭХГ.

Существенно также, что оба направления приводят к одному и тому же твердому продукту деструкции: полиэтилену, спитому пирофосфатными мостиками $>\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})<$.

При этом ДХЭ образуется не только при межмолекулярных, но, возможно, в некоторой степени и при внутримолекулярных реакциях [8]. Отметим также, что, согласно схеме, не происходит конденсация сополимеров с

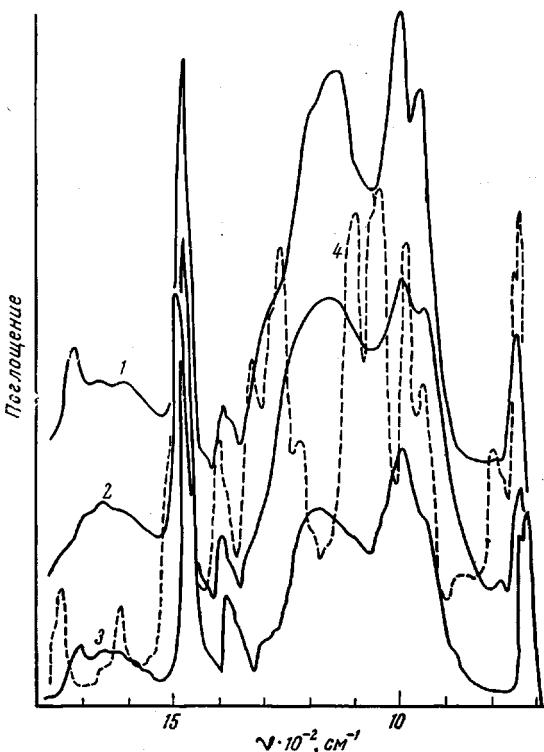


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры полимерных продуктов деструкции сополимеров этилена с 8,7 мол.% ДБВФ (1), 10,6 мол.% ДИБВФ (2), 2,6 мол.% ДХЭВФ (3) и исходного сополимера с ДХЭВФ (4)

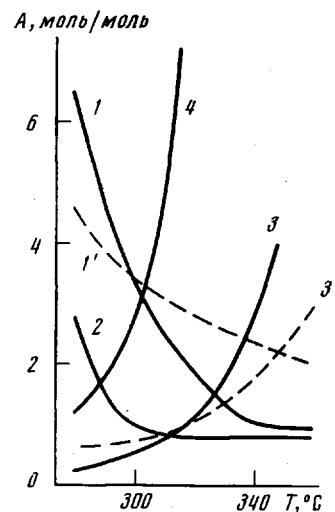


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость соотношения летучих продуктов деструкции (A) сополимеров этилена с 2,6 (1-4) и 6,3 мол.% ДХЭВФ (1', 3') от температуры для ДХЭ : ВХ (1, 1'), ДХЭ : АА (2), ВХ : H₂O (3, 3') и ВХ : ЭХГ (4)

заместителями типа $\text{O}=\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}=\text{OH}$ и $\text{O}=\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}=\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ в $\text{O}=\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}=\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{P}}{\text{P}}}=\text{O}$ или конденсация исходного полимера непосредственно в полимер, спитый пирофосфатными мостиками, так как в продуктах деструкции отсутствуют HCl или ClC₂H₄OC₂H₄Cl.

При деструкции сополимеров Э-ДБВФ и Э-ДИБВФ образуются такие же твердые продукты, как и при деструкции сополимеров Э-ДХЭВФ, что видно по одинаковым ИК-спектрам всех этих продуктов (рис. 3). При деструкции в спектрах пропадают* полосы, соответствующие заместителям R [9] в группах P-OR исходных сополимеров: при 780 (C-Cl) для

* Полосы при 720 и 1470 (CH₂) и 1370 cm^{-1} (CH₃) относятся к поглощению углеводородного скелета сополимеров и при деструкции существенно не меняются.

сополимера Э-ДХЭВФ, 850 (изопропил) для Э-ДИБВФ, 750 и 780 см^{-1} (C_4) для Э-ДБВФ. Для всех сополимеров одинаково меняется поглощение фосфорсодержащих групп. В характерной для группировки Р—О—С области 950–1100 см^{-1} пропадают полосы при 1030 см^{-1} , относящиеся к связи О—С, но остаются полосы при 980 см^{-1} , относящиеся к связи Р—О этой группы, а также к пирофосфатной связи $>\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})<$ [9].

Хотя сходство в строении твердых продуктов деструкции свидетельствует о возможном параллелизме в механизме этого процесса для всех исследованных сополимеров, в действительности распад сополимеров этилена с дибутилвинилфосфонатами происходит в основном с образованием бутиленов и воды, что соответствует деструкции сополимеров Э-ДХЭВФ только по одному направлению: с выделением ВХ и воды. При этом распад сополимеров Э-ДБВФ должен, очевидно, начинаться с отщепления η -бутилена, а Э-ДИБВФ — с отщепления изобутилена, что согласуется с преобладанием этих соединений среди углеводородных продуктов деструкции соответствующих сополимеров. Возможно, что деструкция сополимеров Э-ДБВФ в небольшой степени происходит и по другому направлению: с образованием бутана, который с точки зрения механизма деструкции соответствует ДХЭ для сополимеров Э-ДХЭВФ.

Рассматриваемый механизм деструкции подтверждается соответствием между найденной потерей веса при деструкции, составляющей ~60 вес.% от содержания в сополимерах фосфорогорганических мономеров (рис. 2), и расчетным содержанием в звеньях ДБВФ и ДИБВФ (59 вес.%) и ДХЭВФ (61 вес.%) продуктов, выделяющихся при деструкции.

Рассмотрим на примере сополимера Э-ДХЭВФ зависимость между температурой и мольным соотношением отдельных продуктов деструкции. Из рис. 4 видно, что при повышении температуры деструкция начинается с выделения ДХЭ, но скорость отщепления ВХ быстро растет, и уже при 340° количества этих продуктов, а следовательно и скорости обоих направлений распада сближаются. Видно также, что промежуточные группировки $>\text{P}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{P}(\text{O})<$ или $\text{O}=\text{P}\left(\begin{array}{c} | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array}\right)$ — сравнительно непроч-

ные, так как выше 300° АА образуется с такой же скоростью, как и ДХЭ. В то же время с ростом температуры в сополимере должна повышаться концентрация групп Р—ОН, так как отношение количества ВХ к H_2O или к ЭХГ увеличивается, и следовательно скорость конденсации групп ОН растет медленнее, чем скорость их образования.

Описанное соотношение скоростей отдельных реакций можно объяснить сшиванием сополимера и, как следствие, снижением подвижности макромолекул, которое происходит в процессе деструкции. В таком случае по мере деструкции возрастают пространственные затруднения для межмолекулярных реакций конденсации, сопровождающихся выделением ДХЭ, H_2O и ЭХГ, а также для межмолекулярных реакций при распаде циклического эфира. В результате, в количественном отношении при повышении температуры в продуктах деструкции возрастает доля ВХ, который образуется только за счет внутримолекулярной реакции, тем более, согласно [8], энергия активации внутримолекулярной реакции образования ДХЭ невелика (~16 ккал/моль). Отметим также, что вторичные реакции происходят, вероятно, с меньшей энергией активации, чем первичные, о чем для всех исследованных сополимеров свидетельствует снижение энергии активации деструкции по мере повышения температуры вплоть до окончания первого этапа деструкции (рис. 1).

Как следствие понижения скорости межмолекулярных процессов, распад внутримолекулярного циклического эфира должен все больше приводить к накоплению в полимере групп $-\text{PO}_2$. В этом же направлении может влиять и повышение концентрации гидроксильных групп, что создает условия для их внутримолекулярной конденсации. Существенно,

что на возможность появления групп Р—ОН и РО₂ указывают также ИК-спектры твердых продуктов деструкции. Характерная полоса связи Р=О в области 1240 см⁻¹ после деструкции значительно ослабляется, но появляется широкая сильная полоса поглощения при 1155 см⁻¹. Одной из причин, обусловливающих появление этой полосы, может являться наличие в продуктах деструкции гидроксильных групп, связанных с фосфором непосредственно (>P(O)—ОН), образующих водородную связь (→ P=O...H) или ионизированных (—[PO₂]⁻), так как для всех таких групп известно сильное поглощение в области 1150 см⁻¹ [9].

С этим согласуется и тот факт, что повышение содержания в сополимерах фосфорорганических звеньев способствует при деструкции реакциям конденсации, как следует с точки зрения стерических факторов. В частности, для сополимера, содержащего больше ДХЭВФ (6,3 мол. %), при повышении температуры количественные отношения в продуктах деструкции BX : ДХЭ, BX : H₂O и также BX : ЭХГ (рис. 4) растут медленнее, чем для сополимера, содержащего только 2,6 мол. % ДХЭВФ.

В отличие от механизма термического превращения сополимеров этилена с эфирами винилфосфоновой кислоты, предложенного в данной работе, данные [1–3] свидетельствуют о практически полном преобладании только одного направления этих реакций: с выделением ДХЭ для ДХЭВФ и его гомополимеров или олефинов для диалкиловых эфиров винилфосфоновой кислоты и их гомополимеров. Дальнейшие превращения детально не рассматриваются, вероятно, потому, что в продуктах деструкции вода совсем не была обнаружена, а содержание АА было очень мало. Учитывая обсуждавшийся выше характер влияния температуры на механизм распада фосфорорганических звеньев, можно предположить, что такие особенности описанных в литературе реакций обусловлены более низкой температурой (200–250°), при которой они изучались.

В заключение отметим, что после первого этапа термических реакций фосфорсодержащие сополимеры этилена представляют собой пенопластическую массу бледно-желтого цвета, которая хорошо прессуется в прозрачные эластичные пленки со значительно более высоким сопротивлением к разрыву, а в ряде случаев и с повышенным относительным удлинением, чем у исходных сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
19 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, Н. В. Перцовав. Докл. АН СССР, 163, 97, 1965.
2. Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, Пласт. массы, 1962, № 2, 49.
3. И. М. Кафенгауз, Ф. К. Самигулин, А. П. Кафенгауз, Т. А. Полякова, Я. А. Царфин, Е. Л. Гефтер, Пласт. массы, 1966, № 4, 69.
4. С. М. Самойлов, Л. С. Семенова, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 305166, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 18.
5. С. М. Самойлов, Л. Б. Ициксон, А. А. Полякова, Л. С. Семенова, Т. З. Цацкина, Я. Д. Мучинский, Л. Н. Сосулина, Л. О. Коган, В. Н. Монастырский, В. И. Иванов, V Всесоюзная конференция по химии фосфорорганических соединений, Москва, 1972, стр. 196.
6. J. H. Flynn, L. A. Wall, J. Polymer Sci., B4, 323, 1966.
7. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», 1967.
8. С. М. Шнер, И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, Высокомолек. соед., 8, 1279, 1966.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.