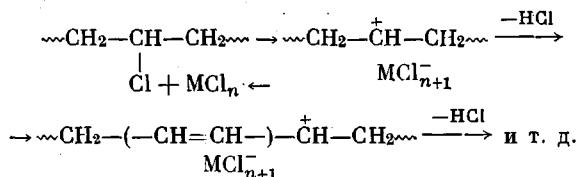


ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разумов

Ускорение термического распада ПВХ в присутствии хлоридов металлов (электрофильтных катализаторов) известно из работ [1, 2]. Высказано предположение [2] об ионном механизме действия катализаторов по схеме



В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные, подтверждающие предложенный механизм каталитического влияния электрофильных катализаторов, а также показывающие резкое изменение характера термораспада ПВХ в присутствии хлоридов металлов и трифтормусной кислоты.

Использовали суспензионный ПВХ ($M_n = 9 \cdot 10^4$), очищенный промывкой метанолом в аппарате Сокслета в атмосфере аргона в течение 10 час. SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , BCl_3 , Bu_3SnCl_2 , CF_3COOH очищали ректификацией. GaCl_3 — возгонкой в вакууме.

BCl_3 , Bu_2SnCl_2 , CF_3COOH очищали ректификацией, GaCl_3 — ватонкой в вакууме. Термопраспад ПВХ с указанными добавками проводили при $200 \pm 0,5^\circ$ в отсутствие воздуха в стеклянных сосудах объемом 7—10 мл, полностью погруженных в терmostat. Кинетику дегидрохлорирования снимали по изменению давления в сосуде, используя в качестве нуль-инструмента мембранный манометр чувствительностью 2—3 мл. В опыт брали по 100 мг ПВХ. Концентрацию хлоридов и трифтотуксусной кислоты варьировали в пределах 10^{-3} — 10^{-6} моль/г ПВХ, дозируя добавки перемораживанием в вакууме. Спектры отражения порошкообразных образцов ПВХ в видимой области снимали на спектрометре $\text{СФ}-14$.

Изученные кислоты Льюса по катализитическому влиянию на начальную скорость дегидрохлорирования ПВХ можно расположить в ряд SnCl_4 , $\text{GaCl}_3 \gg \text{BCl}_3$, $\text{Bu}_3\text{SnCl}_2 > \text{GeCl}_4$, SiCl_4 .

Добавки SnCl_4 в количествах 10^{-5} моль/г увеличивают начальную скорость дегидрохлорирования не менее чем в 100 раз; BCl_3 (при концентрации $\geq 6 \cdot 10^{-4}$ моль/г) — 2—3 раза; SiCl_4 и GeCl_4 практически не изменяют ее.

Полученный ряд каталитической активности хлоридов металлов на начальную стадию реакции термораспада ПВХ совпадает с рядом констант образования однозарядного комплекса $(C_6H_5)_3C^+MCl_{n+1}^-$: $GaCl_3 > SnCl_4 \gg BCl_3 > GeCl_4 > SiCl_4$, причем k_{SnCl_4} превосходит k_{BCl_3} , на 3, а k_{GeCl_4} и k_{SiCl_4} на 4–5 порядков [3]. Это является веским аргументом в пользу ионного механизма влияния хлоридов металлов на термораспад ПВХ.

Нами обнаружено, однако, что это влияние оказывается более сложным, чем это было известно ранее [1, 2]. После ускорения дегидрохлорирования ПВХ на начальной стадии термораспада наблюдается постепенное уменьшение скорости выделения HCl практически до скорости термораспада полимера в вакууме.

Влияние концентрации добавленного хлорида металла можно проследить на примере Bu_2SnCl_2 (рис. 1, б, кривые 4-7). Оптимальной оказывается концентрация Bu_2SnCl_2 в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/г. При меньших концентрациях хлорида термораспад ПВХ протекает с заметным

автокатализом, при больших — увеличиваются и начальная, и стационарная скорости дегидрохлорирования ПВХ.

Значительной стабилизирующей активностью, сохраняющейся в большом концентрационном интервале, обладают BCl_3 и Bu_2SnCl_2 , хлориды со средней акцепторной способностью. Слабые апротонные кислоты (SiCl_4) не влияют или незначительно задерживают развитие автокатализа терморазложения ПВХ (GeCl_4).

Влияние добавок CF_3COOH оказывается аналогичным влиянию BCl_3 , Bu_2SnCl_2 . При концентрации $\text{CF}_3\text{COOH} \geq 10^{-3}$ моль/г начальная

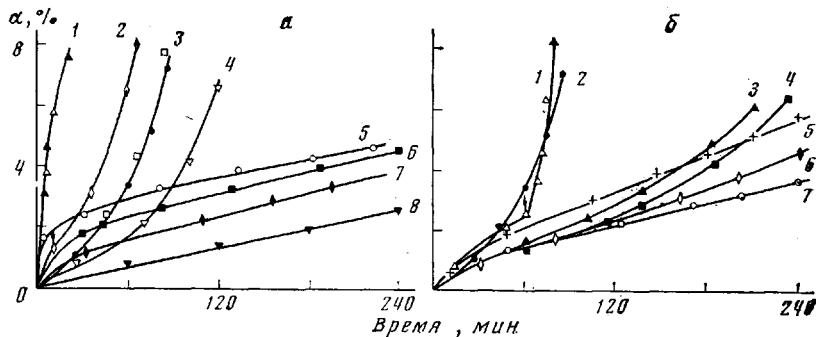


Рис. 1. Кинетические кривые термического дегидрохлорирования ПВХ при 200° в присутствии добавок (в моль/г ПВХ):

а: GaCl_3 , $1 \cdot 10^{-4}$ (1), $6 \cdot 10^{-6}$ (5); SnCl_4 , $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $5 \cdot 10^{-7}$ (6); BCl_3 , $6 \cdot 10^{-4}$ (через 10 мин. летучие удалены) (3), $1 \cdot 10^{-4}$ (7); SiCl_4 , $6 \cdot 10^{-4}$; ПВХ без добавок (8); GeCl_4 , $6 \cdot 10^{-4}$ (4); б: CF_3COOH , $1 \cdot 10^{-8}$ (через 60 мин. распада летучие удалены) (1); без добавок (2), $5 \cdot 10^{-4}$ (3), $3 \cdot 10^{-5}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), $8 \cdot 10^{-5}$ (6), $5 \cdot 10^{-4}$ (7)

скорость термораспада полимера увеличивается в 2 раза. При снижении концентрации добавленной CF_3COOH терморазложение протекает автоускорено и тем менее отличается от нестабилизированного, чем меньше добавлено CF_3COOH .

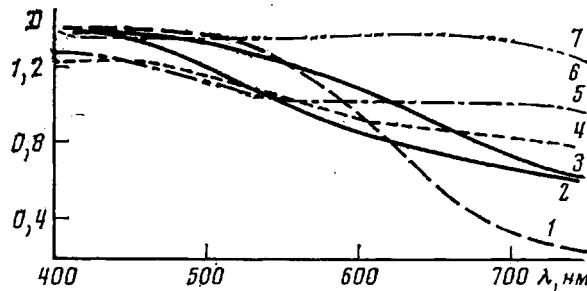


Рис. 2. Спектры отражения порошкообразных образцов ПВХ, прогретых при 200° в течение 20 (1, 4, 6, 7) и 10 мин. (3, 5) без добавок (1) и с добавками $5 \cdot 10^{-7}$ SnCl_4 (7), то же после удаления летучих (2); $2 \cdot 10^{-5}$ CF_3COOH (5), то же после удаления летучих (3); $3,5 \cdot 10^{-4}$ BCl_3 (6), то же после удаления летучих (4)

При термораспаде ПВХ образуются хлоралильные структуры, образующие более прочные комплексы с электрофильными реагентами, чем исходные структуры ПВХ. Примеры комплексообразования полисопряженных полимеров с сильными апротонными и протонными кислотами хорошо известны [4, 5]. Образование при термораспаде ПВХ комплексов полиен — хлорид металла и полиен — трифтормукусная кислота доказывается спектрами отражения соответствующих образцов ПВХ, которые отлича-

ются от спектров нестабилизированных образцов полимера значительным поглощением в спектральной области с $\lambda > 600 \text{ нм}$ (рис. 2). Разрушение комплексов при удалении добавленных акцепторов (в течение 2—3 мин. при 200°) приводит к уменьшению поглощения в длинноволновой части спектра. Темный серо-зеленый и даже черный цвет полимеров, деструктированных с добавками SnCl_4 , BCl_3 , CF_3COOH , изменяется при этом до темно-желтого.

Связывание хлоридов в прочный комплекс с полиенами может быть причиной наблюдаемой на опыте быстрой дезактивации сильнейших льюисовых кислот — SnCl_4 , GaCl_3 (рис. 1, а, кривые 5, 6), а также стабилизации, так как разрушение комплексов путем удаления хлоридов металлов и трифтормагнийсусной кислоты приводит к резкому ускорению термораспада ПВХ (рис. 1, а, кривая 2 и 1, б, кривая 1). Однако детальный механизм стабилизирующего влияния подобных комплексов пока неясен.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rieche, A. Grimmel, H. Mücke, *Kunststoffe*, 52, 265, 1962.
2. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, *Пласт. массы*, 1966, № 7, 46; 1968, № 9, 12.
3. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971, стр. 175.
4. Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1974, 1532.
5. R. Schlimper, *Plaste und Kautschuk*, 14, 657, 1967.

УДК 541.64 : 539 (2 + 3)

СТРУКТУРА И РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*M. П. Летуновский, О. Н. Саракуз,
Ю. В. Зеленев*

В последнее время большой интерес проявляется к разработке нового типа синтетических материалов — термоэластопластов (ТЭП), которые представляют собой линейные блок-сополимеры с макромолекулами, составленными из резко отличающихся по гибкости блоков определенного химического строения и размеров. Основные особенности поведения ТЭП определяются степенью термодинамической несовместимости отдельных блоков, приводящей к расслоению системы на две фазы, свойствами каждой из фаз и характером взаимодействия между ними [1]. Очевидно, что целенаправленные исследования в этой области должны помочь созданию материалов с оптимальным комплексом физических свойств.

В данной работе представлены результаты исследования морфологии и взаимодействия между отдельными элементами структуры полидиенуретановых блок-сополимеров. Данные системы интересны тем, что в отличие от уретановых ТЭП на основе простых и сложных полизифиров, цепи их гибких блоков представлены углеводородными цепями, не содержащими протоноякцепторные группы атомов, что исключает возможность образования водородных связей между гибкими и жесткими блоками. Это позволяет ожидать существования, во-первых, ярко выраженного фазового расслоения в этих блок-сополимерах и, во-вторых, весьма ограниченного взаимодействия между фазами и их взаимопроникновением.