

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. С. Корнева, Докл. АН СССР, 232, 93, 1977.
2. K. S. Minsker, Plaste und Kautschuk, 24, 375, 1977.
3. С. В. Колесов, А. А. Берлин, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A19, 381, 1977.
4. D. F. Anderson, D. A. McKenzie, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2905, 1970.
5. T. V. Hoang, Q. T. Pham, A. Michel, A. Guyot, Европ. Полимер J., 11, 475, 1975.
6. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. Н. Шевчеc, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.

УДК 541.11

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

**Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А.,  
Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А.**

Широкое использование материалов из ПВХ, получаемых на основе концентрированных (пластикаты) или относительно разбавленных (волокно) растворов, требует глубоких знаний закономерностей распада полимера в жидкой фазе. К настоящему времени наиболее важные закономерности получены для деструкции и стабилизации ПВХ в твердой фазе (порошок, пленки и т. п.) [1–5]. Значительно меньше изучен процесс распада полимера в растворах, особенно спиртах, углеводородах, их хлорпроизводных, причем практически отсутствуют исследования, специально посвященные вопросу влияния фазы на процесс дегидрохлорирования ПВХ.

В настоящей работе изучали процесс термической деструкции ПВХ в жидкой фазе с использованием в качестве растворителей о-дихлорбензола, декалина, бензилового спирта, циклогексанона, диоктилфталата, диоктиладипината и трикрезилфосфата. Отличительной особенностью проведенного исследования являлось то, что кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования ПВХ рассматривались с учетом протекания процессов статистического отщепления HCl, т. е. формирования единичных связей  $\text{C}=\text{C}$  в любом месте макромолекулы по закону случая ( $v_c$ ), и реакции элиминирования HCl, ведущей к образованию полисопряженных систем двойных связей ( $v_n$ ) [3–5]. Выявление роли указанных процессов в тех или иных условиях деструкции ПВХ, как правило, позволяет сделать более глубокие выводы о природе распада макромолекул полимера.

В работе использовали: ПВХ марок С-70, С-63, С-58, С-50, соответствующие требованиям ГОСТ; растворители квалификации х.ч., подвергнутые дополнительной очистке согласно методике [6]; пластификаторы, удовлетворяющие ГОСТ 8728-66 и ГОСТ 5728-51.

При деструкции ПВХ в жидкой фазе использовали 1%-ные растворы, кроме смесей ПВХ с ПФ, где применяли концентрированные (40–80 вес.%) растворы, при 175°. Выделяющаяся в процессе деструкции полимера HCl удаляли из зоны реакции током осущешного азота. Скорость подачи газа регулировали при помощи системы маностатов и во всех опытах поддерживали постоянной (3 л/час). Количество выделяющегося HCl фиксировали двумя методами: 1) меркуриметрически в присутствии дифенилкарбазона (предварительно используемый раствор оттитровывали раствором HNO<sub>3</sub> или KOH (в зависимости от pH среды) в присутствии индикатора бромфеноловый синий, с помощью чего достигалось строго определенное значение pH среды, необходимое для меркуриметрического определения хлорид-ионов); 2) HCl поглощали в двух последовательно соединенных ловушках со строго дозированным количеством титрованного раствора KOH в бидистилированной воде в присутствии

индикатора (смесь 1:3 метилового красного и бромкрезолового синего). Время от начала поглощения HCl до изменения окраски индикатора от зеленого до винно-красного пропорционально скорости дегидрохлорирования ПВХ. В момент изменения окраски индикатора в ловушку вновь добавляли известное количество KOH и повторяли все операции. Оба метода давали идентичные результаты со среднеквадратичной ошибкой определения не более 5%.

Озонирование ПВХ с целью определения количества внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$  проводили в циклогексаноне в присутствии небольших количеств уксусной кислоты при комнатной температуре озонокислородной (2–3%  $\text{O}_3$ ) смесью. Характеристическую вязкость ПВХ определяли в растворах циклогексанона при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Подробно методики озонирования, измерения вязкости, определения скоростей  $v_c$  и  $v_a$  изложены в работе [4].

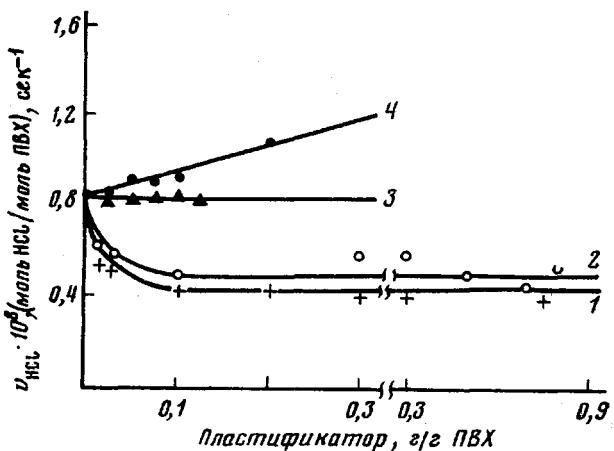


Рис. 1. Зависимость скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ (азот,  $175^\circ$ ) от содержания диоктилфталата (1), диоктиладипината (2), бензилового спирта (3), трикрезилфосфата (4)

Из данных, суммированных в таблице, следует, что при переходе от деструкции порошка к полимеру в растворах (за исключением случая в трикрезилфосфате) брутто-скорость эlimинирования HCl в инертной атмосфере существенно падает, хотя количественные характеристики процесса термического дегидрохлорирования ПВХ ( $v_{\text{HCl}}$ ) неодинаковы и зависят от природы растворителя.

Обращает на себя внимание то, что введение в ПВХ бензилового спирта в различных концентрациях не отражается на изменении брутто-скорости эlimинирования HCl вплоть до содержания 1 г бензилового спирта на 1 г ПВХ, в то время как введение в таких же количествах диоктилфталата или диоктиладипината приводит к заметному снижению скорости дегидрохлорирования ПВХ, хотя и меньшему, чем при разложении полимера в жидкой фазе (рис. 1). Имея в виду отсутствие четкой корреляции между  $v_{\text{HCl}}$  и полярностью растворителя  $\epsilon$ , можно полагать, что определенное значение имеет «качество» растворителя, определяемое химическим потенциалом (вторым вириальным коэффициентом).

Из экспериментальных данных, суммированных в таблице, также видно, что снижение скорости эlimинирования HCl в процессе деструкции ПВХ в растворах прослеживается при различных температурах и на других образцах полимера.

Значения энергии активации  $E_a$  брутто-дегидрохлорирования ПВХ оказались равными  $28 \pm 1 \text{ ккал/моль}$  для ПВХ С-63, С-58 и С-50 и  $25 \pm 1 \text{ ккал/моль}$  для С-70. Значения  $E_a$  этих же, но порошкообразных образцов имели несколько большую величину ( $33 \pm 1 \text{ ккал/моль}$  и  $31 \pm 1 \text{ ккал/моль}$  соответственно). Таким образом, снижение скорости дегидрохлорирования ПВХ при переходе к гомогенным условиям (в растворах органических раствор-

рителей) сопровождается уменьшением эффективной энергии активации процесса.

Разделение брутто-процесса дегидрохлорирования ПВХ  $v_{\text{HCl}}$  на реакции  $v_c$  и  $v_n$  позволило установить, что статистическое отщепление HCl при распаде полимера в растворе и в твердой фазе имеет близкие значения (таблица). Поэтому уменьшение скорости  $v_{\text{HCl}}$  в жидкой фазе указывает, что ингибируется реакция роста полисопряженных систем (константа скорости процесса  $k_n$  падает при переходе к растворам полимера).

Наблюдаемый эффект, по-видимому, можно связать с двумя факторами: 1) различием в структуре ПВХ на надмолекулярном (порошок) и молекулярном (раствор) уровнях; 2) катализитическим влиянием HCl на рост полисопряженных систем при деструкции ПВХ в твердой фазе. В момент отщепления очередной молекулы хлористого водорода *in situ* формируется комплекс [ПВХ·HCl], активирующий дегидрохлорирование соседнего винилхлоридного звена в макромолекуле ПВХ. Как известно, HCl не влияет на скорость  $v_c$ , но ускоряет реакцию формирования полиеновых систем [7]. При деструкции полимера в растворе такое катализитическое действие HCl может устраиваться за счет сольватации макромолекул растворителем.

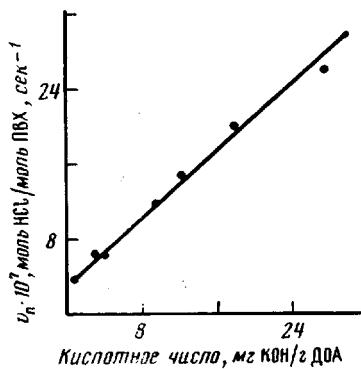


Рис. 2. Влияние кислотности диоктиладипината (ДОА) на скорость реакции формирования сопряженных полиеновых систем  $v_n$  при деструкции пластика, содержащего 0,1 г ДОА/г ПВХ

(пропорционально количеству введенного в систему трикрезилфосфата) (рис. 2). Хотя трикрезилфосфат менее устойчивое соединение, чем диоктилфталат или диоктиладипинат, линейный характер кинетических зависимостей «количество выделяющегося ПВХ – время» при деструкции ПВХ в трикрезилфосфате свидетельствует о том, что ускорение дегидрохлорирования ПВХ обусловлено по всей вероятности не продуктами распада ПФ, а непосредственно трикрезилфосфата. Важно, что и в этом случае  $v_n$  практически не отличается от  $v_c$  при распаде порошкообразного ПВХ, и ускорение процесса дегидрохлорирования ПВХ происходит за счет увеличения значения  $v_n$  (таблица).

Как известно, скорость образования полиенов  $v_n$  связана линейной зависимостью с содержанием в макромолекулах ПВХ внутренних карбонилхлораллильных группировок ( $\sim\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ ) [3–5,8]. Введение в полимер марки С-70, для которого  $\bar{\gamma}_0=1,04 \cdot 10^{-4}$  моль/моль, ПВХ, трикрезилфосфата в количестве 0,1 г/г ПВХ увеличило  $v_{\text{HCl}}$  от  $0,85 \cdot 10^{-6}$  до  $0,91 \cdot 10^{-6}$  моль НCl/моль ПВХ·сек, т. е. на 7%. Введение трикрезилфосфата в том же количестве в ПВХ марки С-63 с более высоким содержанием карбонилхлораллильных группировок ( $\bar{\gamma}_0=1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ) привело к увеличению скорости дегидрохлорирования ПВХ на 13% (изменение  $v_{\text{HCl}}$  от  $1,30 \cdot 10^{-6}$  до  $1,47 \cdot 10^{-6}$  моль НCl/моль ПВХ·сек). Следовательно, при распаде ПВХ в жидкой фазе, равно как и в твердых образцах, роль карбонилхлораллильных группировок, как лабильных, ответственных за снижение стабильности макромолекул ПВХ, сохраняется.

Таким образом, при распаде ПВХ в жидкой фазе в отсутствие катализитического действия растворителя или примесей, по сравнению с деструкцией полимера в твердой фазе, проявляются следующие характерные осо-

**Кинетические параметры термической деструкции ПВХ в различных растворителях (азот, 175°)**

Марка ПВХ	$\overline{M}_n$	Содержание карбонатхлораллильных группировок с 10 <sup>3</sup> , моль/моль ПВХ	Растворитель	Концентрация ПВХ, вес. %	T, °C	$v_1 \cdot 10^7$	$v_3 \cdot 10^7$	$v_c \cdot 10^7$	$v_{II} \cdot 10^7$	$k_c \cdot 10^2$	$k_{II} \cdot 10^3$	$\frac{v_1}{v_3}$	$\frac{v_{II}}{v_c}$						
						моль HCl/моль ПВХ·сек							сек <sup>-1</sup>						
						порошок	раствор	порошок	раствор	порошок	раствор		порошок	раствор	порошок	раствор			
C-50	57 000	1,54	o-Дихлорбензол	1,5	175	11,5	2,1	0,80	0,75	10,7	1,35	0,80	0,75	6,95	0,88	5,5	13,4	1,80	
C-58	70 000	1,53		»	175	11,5	2,1	0,80	0,75	10,7	1,35	0,80	0,75	6,99	0,88	5,5	13,4	1,80	
C-63	102 500	1,52		»	175	12,0	2,2	0,80	0,75	11,2	1,45	0,80	0,75	7,37	0,95	5,5	14,4	1,93	
C-70	157 000	1,04		»	175	8,0	1,4	0,80	0,75	7,20	0,60	0,80	0,75	6,92	0,58	5,6	9,0	0,80	
				»	165	3,0	0,60	0,46	0,40	2,54	0,20	0,46	0,40	6,49	0,19	5,0	5,5	0,5	
				»	155	0,8	0,31	0,26	0,21	0,34	0,10	0,26	0,21	0,33	0,096	2,6	1,3	0,5	
			Декалин	2,2	175	8,0	1,8	0,80	—	7,20	—	0,80	—	6,92	—	4,4	9,0	—	
			Бензиловый спирт	1,9	175	8,0	2,0	0,80	—	7,20	—	0,80	—	6,92	—	4,0	9,0	—	
			Циклогексанон	2,1	150	0,6	0,25	0,20	—	0,40	—	0,20	—	0,38	—	2,4	9,0	—	
			Диоктилфталат	90,9	175	8,0	5,0	0,80	0,75	7,20	4,25	0,80	0,75	9,92	4,09	1,60	9,0	5,7	
				76,9	175	8,0	5,9	0,80	0,72	7,20	5,18	0,80	0,72	9,92	4,98	1,36	9,0	7,2	
				»	58,8	175	8,0	4,0	0,80	0,70	7,20	3,30	0,80	0,70	9,92	3,17	2,0	9,0	4,7
				»	50,0	175	8,0	4,5	0,80	0,74	7,20	3,76	0,80	0,74	9,92	3,62	1,78	9,0	5,1
				»	40,0	175	8,0	4,0	0,80	0,72	7,20	3,28	0,80	0,72	9,92	3,15	2,0	9,0	4,6
				»	97,1	175	8,0	5,2	0,80	0,80	7,20	4,40	0,80	0,80	6,92	423	1,54	9,2	5,5
				»	90,9	175	8,0	4,5	0,80	0,75	7,20	3,75	0,80	0,75	6,92	3,61	1,78	9,0	5,0
				»	83,3	175	8,0	4,2	0,80	0,74	7,20	3,46	0,80	0,74	6,92	3,33	1,90	9,0	4,7
			Трикрезилfosфат	50,0	175	8,0	4,0	0,80	0,80	7,20	3,26	0,80	0,74	6,92	3,13	2,0	9,0	4,4	
				98,0	175	8,0	8,5	0,80	0,80	7,20	—	0,80	0,80	6,92	7,40	0,94	9,0	9,6	
				»	92,6	175	8,0	9,0	0,80	0,84	7,20	—	0,80	0,81	6,92	7,88	0,89	9,0	10,1
				»	83,3	175	8,0	10,8	0,80	0,82	7,20	—	0,80	0,82	6,92	9,00	0,74	9,0	12,2

бенности: скорость дегидрохлорирования ПВХ существенно падает; уменьшение  $v_{HCl}$  обязано ингибированию скорости роста полисопряженных систем (константа скорости формирования полисопряженных систем  $k_n$  уменьшается при сохранении неизменной  $k_c$  — константы скорости дегидрохлорирования ПВХ по закону случая). В зависимости от природы используемого растворителя (трикрезилфосфат) или присутствия катализирующих распад ПВХ агентов (кислоты) может наблюдаться не только замедление, но и ускорение брутто-дегидрохлорирования ПВХ главным образом за счет возрастания скорости формирования полиеновых последовательностей из связей  $\text{C}=\text{C}$ .

Ряд промышленных процессов переработки и использования ПВХ ведется в виде растворов ПВХ различных концентраций, поэтому следует иметь в виду изменение константы  $k_n$  процесса, несущего ответственность за основные эксплуатационные свойства, и прежде всего время службы ПВХ-материалов и изделий.

Использование в полимерных композициях агентов, ускоряющих реакцию роста полисопряженных систем за счет взаимодействия с карбонилхлораллильными группировками, должно предусматривать мероприятия по снижению содержания лабильных группировок  $\bar{\gamma}_0$  в макромолекулах ПВХ.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
16 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 111.
2. В. С. Пудов, Пласт. массы, 1976, № 2, 18.
3. K. S. Minsker, Plaste und Kautschuk, 24, 375, 1977.
4. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Высокомолек. соед., A16, 32, 1977.
5. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. С. Корнеева, Докл. АН СССР, 232, 93, 1977.
6. А. Вайсбергер, Э. Проксауэр, Дж. Ридик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 281, 328, 362, 401.
7. К. С. Минскер, В. П. Малинская, М. И. Арцис, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 223, 138, 1975.
8. K. S. Minsker, V. V. Lisitsky, Al. Al. Berlin, M. Kolinski, Z. Vymazal, Preprints of Second International Symposium on Polyvinylchlorid, Topic VII, Lion Villeurbane (France), 1976, p. 269.

УДК 541.64:532.78

#### ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАИРИТА НП ПО ЭФФЕКТАМ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

*Галлямов И. И., Бухина М. Ф.*

Эффекты, связанные с частичным плавлением, привлекают внимание исследователей [1, 2], поскольку они дают информацию о степени совершенства кристаллических образований. В связи с этим нами предпринята попытка изучения эффектов частичного плавления кристаллизующегося хлоропренового каучука наирита НП. Об изменении степени кристалличности при плавлении судили по величине ядерной населенности аморфной фазы  $P_a$ , измеряемой с помощью когерентного импульсного ЯМР-релаксометра [3]. Если  $P_a$  — относительная доля протонов в аморфной фазе, а  $P_b$  — относительная доля протонов в кристаллической фазе, то  $P_a + P_b = 1$ .

Кристаллизацию образцов проводили при температуре  $T_1 = -2^\circ$ , близкой к температуре максимальной скорости кристаллизации полихлоропрена [4]. Температуру кристаллизации поддерживали с точностью  $1^\circ$ , верхняя температурная граница