

УДК 541.64:547.322

**ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОБРАМЛЯЮЩИХ ГРУПП
ПРИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛХЛОРИДА
И ВИНИЛАЦЕТАТА**

*Минскер К. С., Лисицкий В. В., Кронман А. Г.,
Гатауалин Р. Ф., Чекущина М. А.*

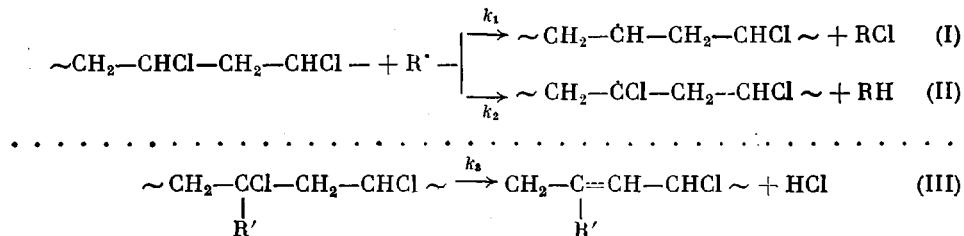
В промышленных и лабораторных образцах как ПВХ, так и ПВА содержится $5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль полимера концевых ненасыщенных групп, однако ПВА, в отличие от ПВХ, практически не содержит внутренних связей >C=C< . Установлено, что на начальных стадиях процесс брутто-деацетилирования ПВА протекает лишь за счет статистического элиминирования CH_3COOH из макромолекул. При термической деструкции ПВХ имеет место реакция превращения обрамляющих групп с формированием полисопряженных последовательностей. Статистическое элиминирование CH_3COOH из ПВА, так же как и HCl из ПВХ ($k_c = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, 175°), не зависит от природы образцов полимера и протекает с константой скорости $k_c = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ (175°). Сшивание макромолекул ПВА, в отличие от ПВХ, интенсивно протекает уже на начальных стадиях деструкции полимера, когда не образуется длинных полиеновых последовательностей, и происходит по другим, отличным от ПВХ, механизмам: за счет концевых и внутренних, образующихся при термодеструкции полимера связей >C=C< , либо за счет реакции межмолекулярного деацетилирования и др.

Термическая деструкция ПВХ и ПВА имеет много общих черт: элиминирование кислот (HX), формирование полиеновых последовательностей, сшивание макроцепей и т. п. [1, 2]. Однако термическая стабильность ПВХ и ПВА существенным образом различается. ПВА обладает светостойкостью и термостабильностью, в то время как ПВХ нестабилен к различного рода энергетическим воздействиям. Это связано главным образом с различием в химическом строении макроцепей — природой и химическими свойствами обрамляющих главную полимерную цепочку групп.

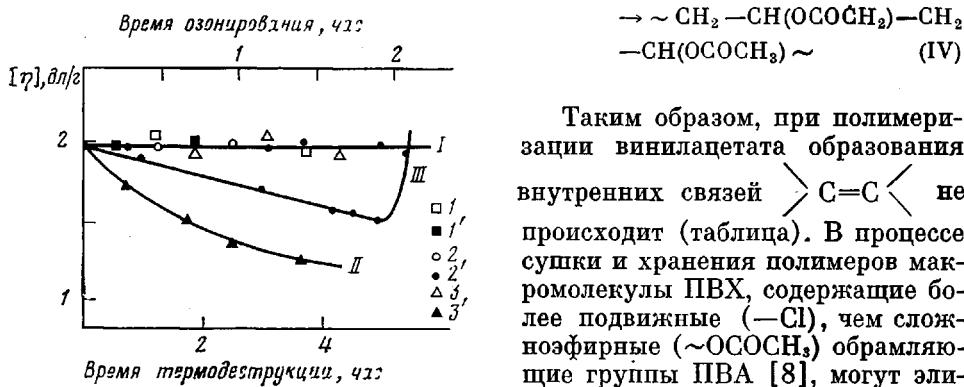
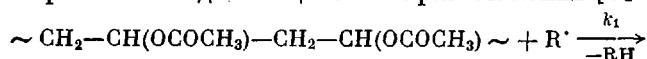
Химическое строение макромолекул ПВХ и ПВА. Используя способность двойных связей >C=C< количественно взаимодействовать с озоном [3], оценено содержание различных ненасыщенных структур в макромолекулах стандартных и специально синтезированных образцов ПВХ и ПВА. В промышленных и лабораторных образцах как ПВХ, так и ПВА содержится до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль полимера концевых ненасыщенных групп ($\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CX}-$, $\text{CHX}=\text{CH}-$) (таблица), что согласуется с превалирующей ролью передачи цепи на мономер в ходе полимеризации винилхлорида и винилацетата. Однако ПВА, в отличие от ПВХ, практически не содержит внутренних связей >C=C< (таблица). Озонирование растворов ПВА в циклогексаноне и ТГФ в интервале температур (273—323 К) не приводит, как это имеет место при озонировании ПВХ [4], к заметному снижению значений характеристической вязкости $[\eta]$ даже в присутствии избытка окислителя O_3 (рисунок, кривая I). Озонирование растворов ПВА в бензole при температурах выше 273 К приводит, аналогично ПВХ [4], к постоянному снижению значений характеристической вязкости во вре-

мени (рисунок, кривая II), что связано с озонированием ПВА по связям $\text{C}-\text{H}$.

Образование изолированных связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах ПВХ, протекающее на всем протяжении полимеризации винилхлорида [5], очевидно, связано не только с наличием примесей в техническом мономере (ацетилен и его производные, бутадиен, хлоропрен и др.), но и с реакцией передачи цепи на полимер [6] с последующим элиминированием HCl при участии разветвлений с атомом Cl у третичного атома углерода согласно схеме (I-III).



В отличие от полимеризации винилхлорида передача цепи на полимер при полимеризации винилацетата преимущественно протекает по метильной группе с образованием длинноцепочных разветвлений [7].



Изменение характеристической вязкости при озонировании исходных (I, II) и де-структурированных образцов ПВА (III) в растворах в циклогексаноне, (I, I'); ТГФ (2, 2'), бензола (3, 3') при 273 (I-3) и 298 К (I'-3')

Таким образом, при полимеризации винилацетата образования внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ не происходит (таблица). В процессе сушки и хранения полимеров макромолекулы ПВХ, содержащие более подвижные ($-\text{Cl}$), чем сложноэфирные ($\sim\text{OCOCH}_3$) обрамляющие группы ПВА [8], могут элиминировать по закону случая HCl также с образованием внутренних связей $\text{C}=\text{C}$.

Действительно, в зависимости от условий синтеза ПВХ, содержа-

ние внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах $\bar{\tau}_0$ варьируется в достаточно широких пределах (от $0,2 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ) (таблица). Именно эта причина определяет различие в брутто-скоростях дегидрохлорирования различных образцов ПВХ [9].

Элиминирование кислот (HCl и CH_3COOH) и формирование полиеновых последовательностей. В отличие от ПВХ для образцов ПВА скорость элиминирования CH_3COOH практически одинакова и не зависит от условий синтеза полимерных продуктов, его молекулярной массы и др. (таблица). Озонирование в течение 1 час предварительно деструктированных образцов ПВА в ТГФ приводит, аналогично ПВХ [4], к падению значений характеристической вязкости полимера $[\eta]$ (рисунок, кривая III). Это

Содержание связей $\text{C}=\text{C}$ и скорости элиминирования НХ для ПВХ и ПВА
(448 K, 10^{-2} н/м²)

Полимер	$[\text{C}=\text{C}] \cdot 10^4 \text{ моль/моль полимера}$			$v \cdot 10^7, \text{ моль НХ/моль полимера} \cdot \text{с}$			$\bar{M}_n^\circ \eta$
	$\Sigma [\text{C}=\text{C}]$	внутренние	концевые	$v_{\text{НХ}}$	v_c	$v_{\text{п}}$	
ПВХ	35 *	0,2	34,8	2,2	0,77	1,4	83 000
	26	0,8	25,2	6,5	0,80	5,7	140 000
	24	1,0	23,0	8,5	0,87	7,6	125 000
	36	1,2	34,8	9,5	0,70	8,8	100 000
	26	1,6	24,4	12,7	0,78	11,9	80 000
	48	2,0	46,0	15,2	0,87	14,3	61 500
ПВА	26	0	26	0,07	0,073	0	1280 000
	22	0	22	0,08	0,075	0	635 000
	31	0	31	0,06	0,064	0	261 000
	38	0	38	—	0,068	—	92 000

* Массовый образец.

позволяет оценить скорость статистического элиминирования CH_3COOH при термодеструкции ПВА.

Если $[\eta] = KM^\alpha$ и $z = \bar{M}_n / \bar{M}_n^\circ$ остаются постоянными, как это имеет место для наиболее вероятного ММР при деструкции ПВА по закону случая [10], то для любых $[\eta_0]/[\eta]$ имеем

$$\bar{\gamma} = \frac{86z}{\bar{M}_n^\circ} \left[\left(\frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right] \quad (1)$$

В работе [11] для узких фракций ПВА получено выражение

$$[\eta] = 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,65},$$

поэтому для ПВА $z=1,84$ а $\alpha=0,65$. Следовательно, определив содержание внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах образцов ПВА, деструктированных в течение определенного времени, можно оценить скорость v_c и константу k_c реакции деацетилирования ПВА.

Дифференцирование брутто-процесса элиминирования соответствующих кислот из полимеров на две реакции, протекающие со скоростями v_c (статистическое элиминирование НХ от макромолекул с образованием изолированных связей $\text{C}=\text{C}$) и $v_{\text{п}}$ (реакция элиминирования НХ, приводящая к образованию полисопряженных систем двойных связей) [12], показало, что процесс брутто-деацетилирования ПВА на начальных стадиях, в отличие от ПВХ, протекает лишь за счет статистического элиминирования CH_3COOH (таблица).

Следовательно, очевидно, неверны представления о том, что процесс превращения обрамляющих групп ПВА инициируется с концов макромолекул полимера, и молекулярная масса ПВА влияет на его стабильность [2].

Статистическое элиминирование CH_3COOH из ПВА, так же как и HCl из ПВХ ($k_c = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, 175°) [12], не зависит от природы образцов полимера и протекает с константой скорости (175°) $k_c = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ (таблица). Как видно, ПВА с более стабильной сложноэфирной группировкой разлагается по закону случая с существенно более низкой скоростью, чем ПВХ с более подвижными обрамляющими Cl-группами. На начальных стадиях термической деструкции ПВХ в отличие от ПВА имеет место также превращение обрамляющих Cl-групп с формированием полисопряженных последовательностей, причем чем выше содержание $\bar{\gamma}_0$ в макромоле-

кулах, тем выше скорость v_n (таблица). Следует также отметить, что на начальных стадиях термодеструкции полимеров образование диеновых группировок из единичных связей $\text{C}=\text{C}$, формирующихся в процессе статистического элиминирования кислот (HCl и CH_3COOH), практически не происходит, точнее не успевает происходить. Время отрыва HX от смежной к $\text{C}=\text{C}$ группировки $\sim\text{CHX}-\text{CH}_2\sim$ оценивается в 3—30 и более часов (175°) в соответствии с константами элиминирования низкомолекулярных модельных соединений ПВХ и ПВА [13, 14].

В соответствии с химическим строением макромолекул деацетилирование ПВА на начальных стадиях описывается простым уравнением

$$v_{\text{CH}_3\text{COOH}} = k_c a_0, \quad (3)$$

что определяет линейную зависимость $[\text{CH}_3\text{COOH}] = f(t)$.

Процесс дегидрохлорирования ПВХ, в отличие от ПВА, на начальных стадиях является сложным (наличие внутренних группировок $\sim\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ [9]) и описывается уравнением

$$v_{\text{HCl}} = (k_c + k_n \bar{\gamma}_0 / a_0) a_0, \quad (4)$$

что также определяет линейную зависимость $\text{HCl} = f(t)$, но подчиняется другим закономерностям, чем термодеструкция ПВА.

Сшивание макроцепей. Характерной реакцией, протекающей при термораспаде ПВХ и ПВА, является также реакция спшивания макроцепей. Сшивание макроцепей ПВХ преимущественно протекает по схеме реакции диенового синтеза, а скорость процесса и время гелеобразования определяется начальным содержанием $\bar{\gamma}_0$ в макромолекулах полимера [15]. В отличие от ПВХ спшивание макроцепей ПВА интенсивно протекает уже на начальных стадиях деструкции полимера (рисунок, кривая III), когда практически не образуется длинных полиеновых последовательностей. Это в значительной мере затрудняет строгое кинетическое рассмотрение процесса спшивания макроцепей ПВА и предполагает другие, отличные от ПВХ, механизмы: за счет концевых и внутренних, образующихся при термодеструкции полимера связей $\text{C}=\text{C}$, либо за счет реакции межмолекулярного деацетилирования и др. Различие в механизме спшивания ПВХ и ПВА подтверждается тем, что озонирование геля ПВХ приводит к разрушению спищих структур (молекулярная масса озонированного ПВХ падает). Сшивку макромолекул ПВА озон практически не разрушает (рисунок, кривая III).

Таким образом, термический распад макромолекул ПВХ и ПВА существенным образом различается, что связано с особенностями строения макромолекул полимера, природой и химическими свойствами обрамляющих главную полимерную цепочку групп.

В работе использовали стандартные и лабораторные образцы ПВХ и ПВА. ПВА получали полимеризацией винилацетата в суспензии. Инициатор — перекись бензола (0,2% от веса мономера), защитный колloid — смесь стиромалеината натрия и поливинилового спирта (2:1). Соотношение винилацетат:вода = 1:2. Регулирование молекулярной массы ПВА осуществляли изменением температуры полимеризации от 325 до 345 К.

Суспензионные образцы ПВХ получали при 325—345 К; инициатор — перекись лаурила; защитный колloid — метоцелл. Соотношение винилхлорид:вода = 1:2. Полимеризацию мономеров проводили до падения давления на 10^5 н/м^2 . Полимеры промывали водой, этиловым спиртом и сушили под вакуумом (10^{-2} н/м^2) до постоянного веса при 298—328 К. Массовый образец ПВХ получали методом анионной полимеризации винилхлорида в масле при 243 К. Инициатор — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Полимер промывали метиловым спиртом и сушили под вакуумом (10^{-2} н/м^2) до постоянного веса. Растворители очищали согласно работе [16]. Методики определения содержания двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в ПВХ и ПВА описаны в работе [4].

Термическую деструкцию полимеров проводили в вакууме (10^{-2} н/м²) при 448 К. Выделяющиеся при деструкции кислоты связывали акцепторами $\text{HX} - \text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (ПВХ) и H_2O (ПВА). Содержание ионов Cl^- и CH_3COO^- оценивали титрованием соответствующих растворов.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
22 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 24, 45, 126.
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, «Мир», 1969, стр. 212, 214, 235.
3. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974, стр. 154.
4. В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. Ф. Гатауллин, К. С. Минскер, Ж. аналит. химии, 33, 2202, 1978.
5. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Е. Калал, Е. Н. Шепарев, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.
6. T. Suzuki, M. Nakamura, M. Jasida, J. Tatsumi, J. Polymer Sci., C 33, 281, 1971.
7. S. Imoto, J. Ueda, T. Kominami, Kobunshi Kagaku, 14, 101, 1957.
8. H. F. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci., 45, 1, 1960.
9. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Высокомолек. соед., A19, 32, 1977.
10. А. А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1475, 1968.
11. Rao M. Ramakrishna, V. Kalpagam, J. Scient. and industr. Res., B20, 404, 1961.
12. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., B18, 54, 1976.
13. Z. Mayer, B. Obereigner, D. Lim, J. Polymer Sci., C 33, 283, 1971.
14. V. Chitry, B. Obereigner, D. Lim, Europ. Polymer J., 9, 493, 1973.
15. А. А. А. Берлин, К. С. Минскер, С. В. Колесов, Н. А. Баландина, Высокомолек. соед., B19, 132, 1977.
16. A. Вайсбергер, Э. Прокшайер, Д. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 283, 302, 362.

FEATURES OF BORDING GROUPS REACTIONS DURING THE DEGRADATION OF VINYLCHLORIDE AND VINYLACETATE POLYMERS

Minsker K.S., Lisitskii V.V., Kronman A.G., Gataullin R.F.,
Chekushina M.A.

Summary

The commercial and laboratory samples of PVC and PVA contain $5 \cdot 10^{-3}$ mol of the end unsaturated bonds per mole of a polymer, however PVA unlike PVC doesn't contain internal C=C bonds. It has been shown that the total deacetylation process for PVA on the initial stage includes only the statistical elimination of CH_3COOH from macromolecules, while during the thermal degradation of PVC the reaction of bonding groups proceeds resulting in the formation of polyconjugated sequences. The rate constants of the statistical elimination of HCl from PVC and CH_3COOH from PVA were found ($k_{\text{PVC}} = -0.8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$, $k_{\text{PVA}} = 0.7 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$, 175°) and their independence on the samples nature was shown. The cross-linking of PVA unlike PVC begins already on the initial stage of the degradation, when there are no long polyene sequences and has another mechanism.
