

УДК 541.64:536.4:547.322

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА
С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Минскер К. С., Лисицкий В. В., Давиденко Н. В.,
Бронман А. Г., Чекушина М. А.*

Методом озонлиза в твердой и жидкой фазах оценено содержание, распределение и химическое строение ненасыщенных связей >C=C< в макромолекулах сополимеров винилхлорида с винилацетатом (ВХ — ВА), содержащих $11,4 \pm 1,2$ мол. % ВА. Установлено, что ограниченнее материальной цепи при сополимеризации ВХ с ВА преимущественно происходит на ВА с формированием концевых связей >C=C< строения $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OSOCCH}_3)\sim$, $\text{CH}(\text{OSOCCH}_3)=\text{CH}\sim$ и $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{OSOCCH}_2$, содержание которых в макромолекулах достигает $4 \cdot 10^{-3}$ моль/моль сополимера. Установлено, что наличие изолированных звеньев ВА в полимерных цепях ускоряет реакцию статистического элиминирования HCl из звеньев $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}$ и оказывает заметное ингибирующее влияние на реакцию формирования полисопряженных систем двойных связей >C=C< по сравнению с ПВХ.

Важнейшей характеристикой виниловых гомополимеров ($\sim\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}\sim$), распадающихся с элиминированием обрамляющих главную полимерную цепочку групп НХ, является расположение в макромолекулах группировок Х и природа соседних к ним групп, отличных от нормальных последовательностей 1,2-присоединения звеньев $\sim\text{CH}_2-\text{CHX}\sim$ [1].

На примере гомополимеров винилхлорида и винилацетата показано, что термический распад макромолекул ПВХ и ПВА существенным образом различается. Это связано с особенностями строения макромолекул, природой и химическими свойствами обрамляющих групп $\text{CH}_2\text{COO}\sim$ и $\text{Cl}\sim$ [2]. На начальных стадиях деструкции (превращение НХ $< 0,1$ мол. %) элиминирование CH_2COOH из макромолекул ПВА протекает преимущественно по закону случая, в то время, как для ПВХ элиминирование HCl является сложным процессом и включает статистическое дегидрохлорирование со скоростью v_c и реакцию формирования полисопряженных систем двойных связей >C=C< со скоростью v_n . Соответственно отличаются и кинетические уравнения элиминирования НХ из макромолекул для ПВА

$$v_{\text{CH}_2\text{COOH}} = k_{c \text{ ПВА}} a_0, \quad (1)$$

где $k_{c \text{ ПВА}} = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ (448 К, 10^{-2} Па), и для ПВХ

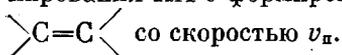
$$v_{\text{HCl}} = \left(k_{c \text{ ПВХ}} + k_{n \text{ ПВХ}} \frac{\bar{y}_0}{a_0} \right) a_0, \quad (2)$$

где $k_{c \text{ ПВХ}} = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, а $k_{n \text{ ПВХ}} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (448 К, 10^{-2} Па).

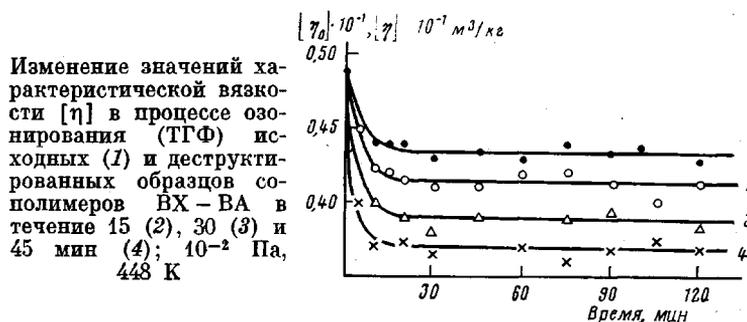
Характерной особенностью сополимерных продуктов на основе винилхлорида (ВХ) и винилацетата (ВА) является то, что сополимеры ВХ — ВА термически менее стабильны, чем гомополимеры ПВХ и ПВА. Это объяс-

няется гетерогенностью полимерных цепей и взаимным влиянием звеньев ВХ и ВА, ускоряющим элиминирование CH_3COOH и HCl соответственно [3, 4]. Однако в литературе отсутствуют экспериментальные результаты, подтверждающие это положение.

Настоящая работа посвящена изучению влияния химического строения макромолекул и эффекта соседа на кинетические параметры реакций элиминирования кислот (HCl и CH_3COOH) при термической деструкции сополимеров ВХ – ВА с учетом сложного процесса выделения НХ, а именно реакций статистического элиминирования НХ со скоростью v_e и элиминирования НХ с формированием полисопряженных систем двойных связей



В работе использовали композиционно-однородные сополимеры ВХ, содержащие $11,5 \pm 1,8$ мол. % ВА. Сополимеры ВХ – ВА получали методом суспензионной полимеризации смеси мономеров при 343 К в присутствии перекиси бензоила (инициатор) и стиромалеината натрия (защитный коллоид) при соотношении – мономер:



: водная фаза = 1 : 2 в течение 5–7 ч. Однородность состава сополимеров ВХ – ВА обеспечивали дозированием ВХ в ходе реакции. Состав сополимеров при сополимеризации контролировали по содержанию хлора. Полимерные продукты промывали H_2O , этанолом и сушили в вакууме (10 Па) при 313–323 К до постоянного веса. Фракционирование сополимера ВХ – ВА-11,4 по молекулярным массам (9 фракций) в системе ТГФ – этанол показало, что в соответствующих узких фракциях содержание звеньев ВА в сополимере составляет $11,4 \pm 1,2$ мол. %. Содержание звеньев ВА, находящихся в триадах с различным окружением (ВА – ВА – ВА, ВХ – ВА – ВА, ВА – ВА – ВХ и ВХ – ВА – ВХ), рассчитывали в соответствии с значениями констант сополимеризации $r_1 = 1,68$ и $r_2 = 0,23$ [5], а также концентраций мономеров ВХ и ВА в исходной смеси методом Монте-Карло по специальной программе (длина моделируемой цепи 50 000 звеньев) с использованием ЭВМ.

Общее содержание ненасыщенных связей и константы реакции взаимодействия озона со связями >C=C< определяли озонированием полимеров в твердой и жидкой фазах по методике, описанной в работах [6, 7]. Озонирование растворов сополимеров в ТГФ проводили при 293 К в течение $(0,6-7,2) \cdot 10^3$ с. Полимер высаживали в 30%-ной H_2O_2 , промывали H_2O , этанолом и сушили в вакууме (10 Па) до постоянного веса при 298–313 К. Молекулярную массу сополимеров определяли из вискозиметрических данных (ТГФ, 298 К) по формуле [8]

$$[\eta] = 1,87 \cdot 10^{-4} M^{0,746} \quad (3)$$

Окислительный озонлиз исходных и деструктированных образцов сополимеров в растворе в ТГФ с последующим гидролизом полимерных продуктов H_2O_2 сопровождается, аналогично ПВХ [1, 2], уменьшением значений характеристической вязкости (рисунок). Характеристическая вязкость озонированных образцов при достижении конечного значения $[\eta]$ не изменяется даже в присутствии избытка окислителя. Это позволяет оценить содержание внутренних изолированных связей

>C=C< в макромолекулах \bar{v} , используя значения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n исходных и озонированных образцов сополимеров. Согласно работе [9], для наиболее вероятного ММР сополимера ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ [10]) при деструкции полимеров по закону случая [11] \bar{v} следует рассчитывать из соотношения

$$\bar{v} = \frac{mz_0}{\bar{M}_{\eta^0}} \left[\left(\frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (4)$$

Таблица 1

Влияние молекулярных характеристик на термическую деструкцию сополимеров ВХ с ВА
(448К, 10^{-2} Па)

Образец	$[\text{>C=C<}] \cdot 10^4$, моль/моль сополимера				$v_{\text{НХ}}^* \cdot 10^3$ (моль НХ/моль сополимера), с^{-1}								$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
	$\Sigma \text{>C=C<}$	$\Sigma \bar{v}_0$	$\bar{v}_0 \text{ НСl}$	$\bar{v}_0 \text{ Сн}_2\text{СООн}$	$v_{\text{НХ}}$	$v_{\text{С НХ}}$	$v_{\text{п НХ}}$	$v_{\text{НСl}}$	$v_{\text{С НСl}}$	$v_{\text{п НСl}}$	$v_{\text{Сн}_2\text{СООн}}$	$v_{\text{п Сн}_2\text{СООн}}$	
ВХ - ВА-11,0	30	5,4	1,3	4,1	1,48	0,35	1,03	1,30	0,35	0,95	0,18	0,18	38
ВХ - ВА-9,8	36	2,3	0,8	1,5	1,01	0,28	0,73	0,89	0,28	0,61	0,12	0,12	50
ВХ - ВА-11,4	38	3,3	1,1	2,2	1,34	0,38	0,96	1,17	0,38	0,79	0,17	0,17	35
ВХ - ВА-11,8	39	4,5	1,2	3,3	1,35	0,36	0,99	1,24	0,36	0,88	0,11	0,11	37
ВХ - ВА-10,3	40	5,7	1,3	4,4	1,41	0,33	1,08	1,27	0,33	0,94	0,33	0,33	37

* $v_{\text{С Сн}_2\text{СООн}} = 0$.

Таблица 2

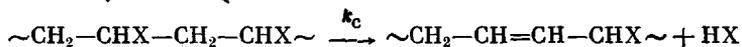
Константы скорости реакции озона с ненасыщенными связями >C=C< полимерных продуктов и низкомолекулярными аналогами, моделирующими фрагменты полимерной цепи (293К)

Соединение	Группировка	$k \cdot 10^{-4}$ для твердой фазы, $\text{кг/моль} \cdot \text{с}$	$k \cdot 10$ для жидкой фазы, $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	Соединение	Группировка	$k \cdot 10^{-4}$ для твердой фазы, $\text{кг/моль} \cdot \text{с}$	$k \cdot 10$ для жидкой фазы, $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
ПВХ ПВА	$\text{Сн}_2=\text{Сн} \sim$	1,3	1,6	ВХ ВА 1,3- и 2,3-Дихлорпропен-1	$\text{Сн}_2=\text{СнСл}$	—	0,12 [13]
	$\text{Сн}_2=\text{С}(\text{ОСОСн}_3) \sim$	3,0	2,7		$\text{Сн}_2=\text{Сн}(\text{ОСОСн}_3)$	—	2,0
	$\text{Сн}(\text{ОСОСн}_3)=\text{Сн} \sim$	3,0	2,7		$\text{СнСл}=\text{Сн}-\text{Сн}_2\text{Сл}$	—	0,4
	$(\text{Сн}_2=\text{Сн})\text{ОСОСн}_2 \sim$	3,0	2,7		$\text{Сн}_2=\text{ССл}-\text{СнСл}$	—	0,4
Сополимер ВХ - ВА	$\text{Сн}_2=\text{С}(\text{ОСОСн}_3) \sim$	3,5	2,7	Хлористый аллил 4-Хлорпентен-2	$\text{Сн}_2=\text{Сн}-\text{Сн}_2-\text{Сл}$	—	0,85 [13]
	$\text{Сн}(\text{ОСОСн}_3)=\text{Сн} \sim$	3,5	2,7		$\text{Сн}_3-\text{Сн}=\text{Сн}-\text{СнСл}-\text{Сн}_3$	—	4,0
	$(\text{Сн}_2=\text{Сн})\text{ОСОСн}_2 \sim$	3,5	2,7				

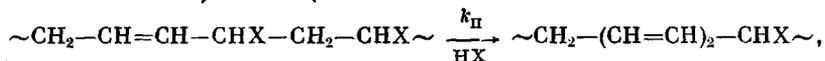
в сополимерах (11,4 мол. %). Следовательно, макромолекулы сополимеров ВХ — ВА в основном представляют собой блоки звеньев ВХ с $v_1=8$ ($v_1 = -1+r_1[M_1]/[M_2]=8,2$), разделенные единичными звеньями ВА и концевыми связями $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$ строения $CH_2=C(OCOSH_2)$, $CH(OCOSH_2)=CH\sim$ и $(CH_2=CH)OCOSH_2\sim$. Следует также отметить, что в среднем практически каждая макромолекула содержит одну внутреннюю изолированную группировку $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$.

Элиминирование кислот (HCl и CH_3COOH) при распаде сополимера ВХ — ВА. На начальных стадиях (<0,5 мол. % превращения НХ) термической деструкции сополимеров наблюдается характерная линейная зависимость выход НХ — время, причем скорость брутто-деацетилирования v_{CH_3COOH} заметно ниже, чем v_{HCl} (табл. 1). Относительный вклад скоростей v_{HCl} и v_{CH_3COOH} в брутто-процесс элиминирования НХ прямо пропорционален содержанию ВХ и ВА в сополимере. Аналогично ПВХ и ПВА [2, 9] скорость брутто-элиминирования НХ v_{HCl} и v_{CH_3COOH} не зависит от молекулярной массы полимерных продуктов или содержания концевых групп в макромолекулах (табл. 1).

При рассмотрении деструкции сополимеров ВХ — ВА как сложного процесса, состоящего из двух параллельно-последовательных реакций [9]: а) элиминирования НХ по закону случая с формированием единичных двойных связей $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$



и б) роста полисопряженных систем за счет активации элиминирования НХ смежной связью $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$ (аллильная активация)



оказалось, что скорость статистического элиминирования кислот HCl и CH_3COOH v_c , определяемая как изменение содержания внутренних изолированных связей $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$ \bar{v} во времени ($v_{c \text{ ВХ-ВА}} = d\bar{v}/dt$ [9]), является величиной постоянной ($k_{c \text{ ВХ-ВА}} = (3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ (табл. 1). Ее значение заметно выше, чем k_c для ПВХ [2, 9] и ПВА [2] уравнения (1) и (2)).

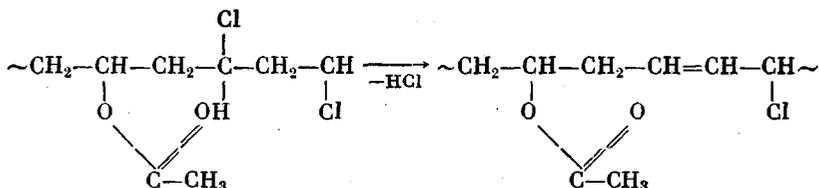
Скорость реакции формирования полисопряженных систем связей $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$ $v_{п \text{ ВХ-ВА}}$, определяемая как разность скоростей реакций [9]

$$v_{п} = v_{HCl} - v_c$$

для образцов сополимеров ВХ — ВА, отличающихся молекулярной массой (35 000—50 000) и содержанием внутренних связей $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$ ($\bar{v}_0 = (2-6) \cdot 10^{-4}$ моль/моль сополимера), различна. Однако константа скорости реакций $v_{п}$ $k_{п \text{ ВХ-ВА}}$ является величиной постоянной лишь при отнесении к \bar{v}_0 ($k_{п \text{ ВХ-ВА}} = (v_{HCl} - v_c)/\bar{v}_0 = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, 448 К, 10^{-2} Па). Следовательно, аналогично ПВХ и ПВА [2, 9] на начальных стадиях термодеструкции сополимера ВХ — ВА формирование диеновых группировок из единичных связей $\begin{matrix} >C=C< \\ >C=C< \end{matrix}$, образующихся при статистическом элиминировании кислот (HCl или CH_3COOH), практически не происходит.

Существенное увеличение константы скорости элиминирования НХ по закону случая при деструкции сополимера ВХ — ВА ($k_{c \text{ ВХ-ВА}} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$) по сравнению с ПВХ ($k_{c \text{ ПВХ}} = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$) и тем более с ПВА ($k_{c \text{ ПВА}} = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$) [2, 9] является экспериментальным доказательством того, что наличие изолированных звеньев ВА (или блоков ВА — ВА) в полимерной цепи сополимера оказывает существенное влияние на термическую стабильность макромолекул. Поскольку ПВА со стабильной сложнэфир-

ной группировкой распадается по закону случая с существенно более низкой константой скорости ($k_c \text{ ПВА} = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ [2]), чем ПВХ, имеющий более подвижные обрамляющие Cl-группы ($k_c \text{ ПВХ} = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ [1, 2, 9]), увеличение v_c при термической деструкции сополимера связано главным образом с дестабилизирующим влиянием сложноэфирной группировки на соседнее звено ВХ



Как следствие облегчается элиминирование HCl по закону случая с формированием внутренних изолированных связей >C=C< .

Следует также отметить, что одновременно с увеличением численного значения $k_c \text{ ВХ-ВА}$ наблюдается понижение значений $k_n \text{ ВХ-ВА}$ ($k_n \text{ ВХ-ВА} = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ по сравнению с k_n для ПВХ ($k_n \text{ ПВХ} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [2, 9]), что связано, вероятно, с уменьшением скоростей формирования полисопряженных последовательностей при встрече по закону случая с ВА-звеньями и формирования относительно стабильных β -ацетополиенильных группировок $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}(\text{OCOSH}_2)-\text{CH}_2\sim$ [12].

Таким образом, сопоставление констант скоростей реакций образования единичных двойных связей >C=C< и роста полисопряженных систем при термической деструкции сополимера ВХ-ВА и гомополимеров ПВХ показывает, что введение в полимерную цепь ВХ-звеньев изолированных звеньев ВА увеличивает v_c и уменьшает v_n .

Имея в виду, что элиминирования CH_3COOH по закону случая при термической деструкции сополимеров практически не происходит ($k_c \text{ ПВХ} > k_c \text{ ПВА}$ [2, 9]), содержание активных центров, ответственных за элиминирование HCl из звеньев ВХ с формированием полисопряженных систем двойных связей >C=C< , в первом приближении можно представить в виде

$$\bar{v}_0 \text{ HCl} = v_n \text{ HCl} / k_n \text{ ПВХ}$$

Тогда содержание активных центров, ответственных за реакцию элиминирования CH_3COOH с формированием ППС, равно (табл. 1)

$$\bar{v}_0 \text{ CH}_3\text{COOH} = \bar{v}_0 - \bar{v}_0 \text{ HCl}$$

Отсюда константа скорости реакции формирования полисопряженных систем двойных связей >C=C< , активированной β -ацетополиенильными группировками, при термической деструкции различных образцов ВХ-ВА равна

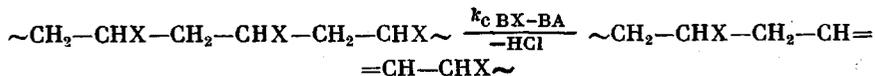
$$k_n \text{ ПВА} = v_n \text{ CH}_3\text{COOH} / \bar{v}_0 \text{ CH}_3\text{COOH} = (6,2 \pm 2,0) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} (448 \text{ К}, 10^{-2} \text{ Па})$$

при этом сохраняется значение константы скорости реакции формирования полисопряженных систем на ВХ-звеньях сополимера ВХ-ВА, характерное для распада ПВХ ($k_n \text{ ПВХ} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [2, 9]).

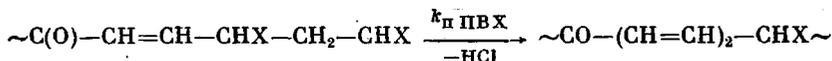
Следовательно, снижение значений эффективной константы скорости реакции формирования полисопряженных систем при термической деструкции сополимеров ($k_n \text{ ВХ-ВА} = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) по сравнению с ПВХ ($k_n = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [2, 9]), действительно следует связать с уменьшением скорости v_n на β -ацетополиенильных группировках.

Таким образом, можно констатировать, что при термической деструкции сополимеров ВХ-ВА протекает комплекс последовательно-параллельных реакций.

1. Статистическое элиминирование НХ (преимущественно НСl) по закону случая из нормальных звеньев $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$ с формированием внутренних изолированных β -хлораллильных группировок, $k_{с\text{ ВХ-ВА}} = (3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ (448 К, 10^{-2} Па)



2. Элиминирование НСl с формированием полисопряженных систем двойных связей >C=C< , инициированное исходными внутренними группировками $\sim\text{C(O)}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ [1, 2], $k_{п\text{ ВХ}} = (7,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (448 К, 10^{-2} Па)



3. Элиминирование CH_3COOH , активированное внутренними β -ацетополиенильными группировками $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\sim$, $k_{п\text{ ВА}} = (0,62 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (448 К, 10^{-2} Па)



На начальных стадиях деструкции сополимера ВХ – ВА элиминирование НХ описывается кинетическим уравнением

$$v_{\text{НХ}} = [k_{с\text{ ВХ-ВА}} + (k_{п\text{ ВХ}} \bar{v}_0 \text{НСl} + k_{п\text{ ВА}} \bar{v}_0 \text{CH}_3\text{COOH}) / a_0] a_0,$$

где a_0 – содержание НХ (НСl и CH_3COOH) в исходном сополимере ВХ – ВА. Концевые ненасыщенные связи >C=C< и образующиеся при статистическом элиминировании НХ внутренние β -хлораллильные или β -ацетоаллильные группировки являются стабильными и не активируют процесс формирования полисопряженных систем двойных связей >C=C< .

Низкая термическая стабильность сополимеров определяется главным образом высоким содержанием исходных внутренних связей >C=C< \bar{v}_0 в макромолекулах и дестабилизирующим влиянием звеньев ВА (эффект соседа), ускоряющим элиминирование НСl из звеньев $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд., испр. и доп. М.: Химия, 1979, с. 10, 33.
2. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Кронман А. Г., Гагаулин Р. Ф., Чекушина М. А. Особенности превращения обрамляющих групп при деструкции полимеров на основе винилхлорида и винилацетата. – Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1117.
3. Grassie N., McLaren I. F., McNeill I. C. Thermal Degradation of Vinyl Chloride-Vinyl Acetate Copolymers. I. Bulk Degradation Studies by Thermal Volatilization Analysis. – Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 5, p. 679.
4. Троицкий Б. Б., Дозоров В. А., Минчук Ф. Ф., Хохлова Л. В. Кинетические закономерности термораспада сополимера винилхлорида с винилацетатом. – Труды по химии и химической технологии. Горький, 1974, вып. 2 (37), с. 109.
5. Mayo F. R., Walling C., Levis F. M., Hulse W. F. Copolymerization. V. Some Copolymerizations of Vinyl Acetate. – J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 4, p. 1523.
6. Абдуллин М. И., Гагаулин Р. Ф., Минскер К. С., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Влияние озона на деструкцию поливинилхлорида. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1143.
7. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, 78 с.
8. Chen H. R., Blanchard L. P. Molecular Weight Distribution in a Poly(vinyl Chloride-vinyl Acetate) Copolymer. – J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 3, p. 603.
9. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В. Кинетические константы скоростей процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида. – Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 54.

10. *Mori S.* Determination of the composition and molecular-weight distribution of a poly(vinyl chloride-vinyl acetate) copolymer by gel-permeation chromatography and infrared spectroscopy.— *J. Chromatogr.*, 1978, v. 157, № 1, p. 75.
11. *Берлин Ал. Ал., Ениколопан Н. С.* О молекулярно-весовом распределении полимеров в процессах деструкции.— *Высокомолек. соед. А*, 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
12. *Frye H. F., Horst R. W.* The Mechanism of Polyvinyl Chloride. Stabilization by Barium, Cadmium, and Zinc Carboxylates. II. Radioactive Tracer Studies.— *J. Polymer Sci.*, 1960, v. 45, № 145, p. 1.
13. *Williamson D. G., Cvetanović R. J.* Rates of Reactions of Ozone with Chlorinated and Conjugated Olefins.— *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 90, № 16, p. 4248.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
15.IV.1980

THERMAL DEGRADATION OF COPOLYMERS OF VINYL CHLORIDE WITH VINYL ACETATE

*Minsker K. S., Lisitskii V. V., Davidenko N. V.,
Kronman A. G., Tchekushina M. A.*

S u m m a r y

A content, distribution and chemical structure of unsaturated $\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$ bonds in macromolecules of copolymers of vinyl chloride with vinyl acetate containing 11.4 ± 1.2 mol.% of VA have been evaluated by ozonolysis in solid and liquid phases. It was found that material chain termination during copolymerization of VC with VA proceeds presumably on VA with a formation of end $\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$ bonds of the structure: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\sim$, $\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\sim$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{OCOCH}_2\sim$ with their content up to $4 \cdot 10^{-3}$ mol/mole of copolymer. The acceleration of the random elimination of HCl from $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$ units and the inhibition of the formation of polyconjugated double bonds systems as a result of the presence of isolated VA units in polymer chains were found.