

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1981

УДК 541.64:547(322+391.1):546.214

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА И ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ОЗОНОМ

*Минскер К.С., Лисицкий В.В., Панчешникова Р.Б.,
Кефели А.А., Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.*

Изучена кинетика реакции гомо- и сополимеров винилхлорида, акриловой кислоты и ее эфиров с озоном. Показано, что в зависимости от природы винилового мономера в ряду винилхлорид — акриловая кислота — метилакрилат — бутилакрилат формируются полимерные продукты с концевыми ненасыщенными группами различного строения. Оценена константа скорости реакции O_3 с сопряженными связями $>C=C<$ ПВХ, сополимеров винилхлорида с метил- и бутилакрилатами.

Идентификация и количественная оценка различных ненасыщенных групп $>C=C<$ в полимерных продуктах имеет первостепенное значение в связи с решением ряда теоретических и практических задач при синтезе полимеров и при изучении процессов их деструкции и стабилизации.

Одним из удобных методов в этом плане является озонирование виниловых полимеров [1, 2]. На примере ПВХ показано [1], что характер кинетических зависимостей и численные значения констант скоростей реакции ПВХ с O_3 , определяются наличием двух типов структур, отличающихся реакционной способностью. Это — единичные концевые и внутренние ненасыщенные связи $>C=C<$, а также насыщенные связи $\geq C-H$.

Естественно, ненасыщенные группировки, как правило, должны содержаться и в других полимерных продуктах винилового ряда, однако изменение электронной плотности при двойной связи, вызванное эффектом заместителя, может заметно отражаться на кинетических параметрах реакции озонирования связей $>C=C<$. В связи с этим представлялось интересным изучить кинетические закономерности взаимодействия O_3 с полиакриловой кислотой (ПАК), полиметилакрилатом (ПМА) и композиционно-однородными сополимерами винилхлорида с различным содержанием метилакрилата (ВХ — МА) и бутилакрилата (ВХ — БА).



где n и $m \geq 1$.

Продукты синтезировали полимеризацией мономеров или смеси мономеров в суспензии (объемное соотношение мономер : вода = 1 : 2, инициатор — перекись лаурила, защитный колloid — метокел, 326К). Однородные сополимеры получали дробным дозированием более реакционного мономера (акрилата) не менее 5–6 раз по специальной программе в соответствии со значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 . Полимерные продукты многократно промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушили в вакууме (10 Па) до постоянного веса при 293–313К. Содержание акрилатных звеньев в макрочепях оценивали элементным анализом. Использовали сополимеры, содержащие 2,2; 15,4; 25,5; 41,6 мол. % метилакрилатных звеньев в ВХ — МА и 4,6; 16,6; 24,6 и 55,0 мол. % бутилакрилатных звеньев в ВХ — БА. Фракционирование указанных сополимеров по молекулярным массам в системе деметилформамид — этиловый спирт показало, что узкие фракции ($M_w/M_n=1,05-1,10$) характеризовались идентичным составом в пределах ошибки эксперимента (не более $\pm 10\%$).

Кинетику реакции O_3 с полимерными продуктами изучали в твердой фазе. Для устранения диффузионных ограничений при взаимодействии полимера с озоном про-

дукты наносили на аэросил марки АЭС-200 с удельной поверхностью $2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. 0,2 г полимера растворяли в 10 мл свежеочищенного ТГФ, после чего вводили 0,4 г аэросила. Гелеобразный раствор интенсивно перемешивали в течение 1 ч (298К), и растворитель удаляли путем лиофильной сушки (10^{-1} Па). Количество полимерных продуктов на носителе определяли весовым методом по сжиганию навески полимера на АЭС-200 при 1000К. Полимер озонировали в кипящем слое при концентрации O_3 в кислороде $10^{-4} \text{ моль}/\text{м}^3$ и скорости подачи $O_3 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Количество поглощенного полимерным продуктом O_3 определяли спектрофотометрически с помощью прибора АДС-2 конструкции ИХФ АН ССР по изменению концентрации озона на входе и выходе из реактора.

Растворители очищали согласно методике [3]. Типичные кинетические кривые поглощения O_3 полимерными продуктами представлены на рис. 1. Наблюдаемые зависимости обусловлены протеканием по меньшей мере двух процессов с различными скоростями: 1) быстрое поглощение озона (в начале реакции обязано взаимодействию O_3 с ненасыщенными связями $>\text{C}=\text{C}<$, содержащимися в макромолекулах); 2) реакция O_3 с полимерными продуктами, протекающая на более поздней стадии со стационарной, существенно меньшей скоростью (обусловлено взаимодействием O_3 с $\text{C}-\text{H}$ -группировками).

В удовлетворительном приближении выражение для скорости реакции озона с единичными двойными углерод-углеродными связями может быть представлено в виде общего уравнения [4, 5]

$$w_p = k' \alpha \{ [O_3]_v + \frac{1}{3} ([O_3]_0 - [O_3]_v) \} [>\text{C}=\text{C}<]_0 \exp \{-k' \alpha [[O_3]_v + \frac{1}{3} ([O_3]_0 - [O_3]_v)] t \}, \quad (1)$$

где k' – константа скорости реакции; $[>\text{C}=\text{C}<]_0$ – начальная концентрация единичных двойных связей; $[O_3]_0$ и $[O_3]_v$ – концентрация озона на входе и выходе из реактора; α – коэффициент растворимости озона в полимере.

Растворимость озона в полимерных продуктах была оценена с помощью полуэмпирического метода [6], основанного на существовании линейной зависимости между логарифмом растворимости различных газов в ПВХ [7–9] и силовой константой Леннарда – Джонса (ϵ/k , К) (рис. 2). Для озона в ПВХ ($\epsilon/k=201 \text{ К}$ [6]) при 293К $\alpha=0,9 \pm 0,4$.

Экспериментальные данные в координатах уравнения (1) удовлетворительно аппроксимируются прямыми (рис. 3), что позволяет рассчитать константы скорости реакции O_3 со связями $>\text{C}=\text{C}<$.

Что касается оценки констант скоростей реакций озона с насыщенными $\text{C}-\text{H}$ -группами макромолекул, то, учитывая, что концентрация этих групп в ходе реакции практически не меняется (глубина превращения не более 10 мол. %), величина k'' непосредственно определяется из соотношения

$$k'' = \frac{w}{[O_3]_p [\Pi]} = \frac{v ([O_3]_0 - [O_3]_{\text{раз}})}{\alpha [O_3]_{\text{раз}} [\Pi] m}, \quad (2)$$

где v – скорость газа, $\text{м}^3/\text{с}$; m – навеска полимера, кг; $[\Pi]$ – концентрация мономерных звеньев, моль/кг.

Кинетические параметры реакции взаимодействия озона со связями $>\text{C}=\text{C}<$ полимерных продуктов в твердой фазе, рассчитанные по угловым коэффициентам линейных анаморфоз кинетических кривых (рис. 3), приведены в таблице. Известно, что содержание внутренних связей $>\text{C}=\text{C}<$ в макромолекулах ПВХ и, естественно, сополимеров ВХ – МА ВХ – БА составляет менее 10 мол. % от общего содержания связей $>\text{C}=\text{C}<$ [2]. В этой связи полученные значения констант скоростей реакции O_3 со связями $>\text{C}=\text{C}<$ характеризуют концевые ненасыщенные группировки полимерных продуктов.

Из таблицы видно, что константы скорости реакции озона с двойными связями $>\text{C}=\text{C}<$ макромолекул ПВХ k'_1 выше, чем макромолекул ПАК

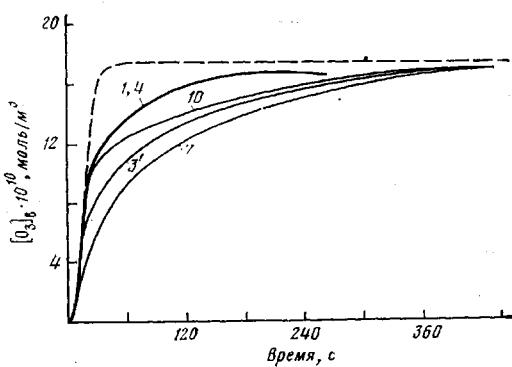


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые озонирования исходных (1, 4, 7, 10) и деструктированного (3') полимерных продуктов при 293 К. Штриховая линия — концентрация озона на выходе из пустого реактора. Здесь и на рис. 3 условия деструкции: 448 К, 10^{-2} Па, 30 мин; номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Зависимость растворимости α некоторых газов в ПВХ от силовой константы Леннарда – Джонса ε/k : 1 – He, 2 – H₂, 3 – N₂, 4 – Ar, 5 – O₂, 6 – CO₂

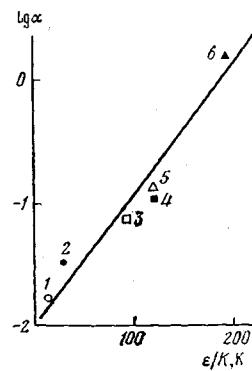
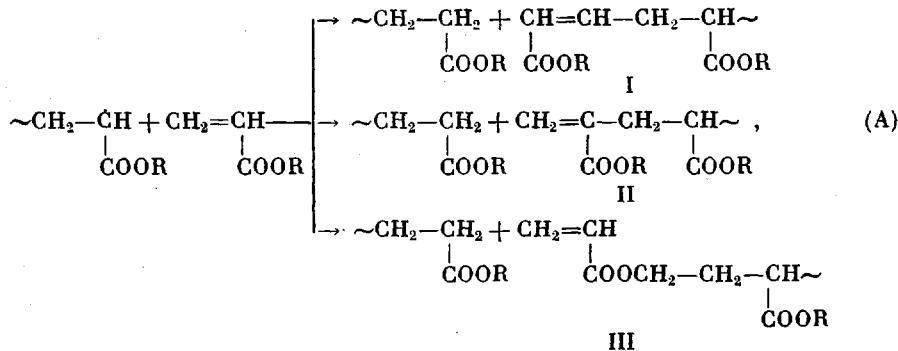


Рис. 2

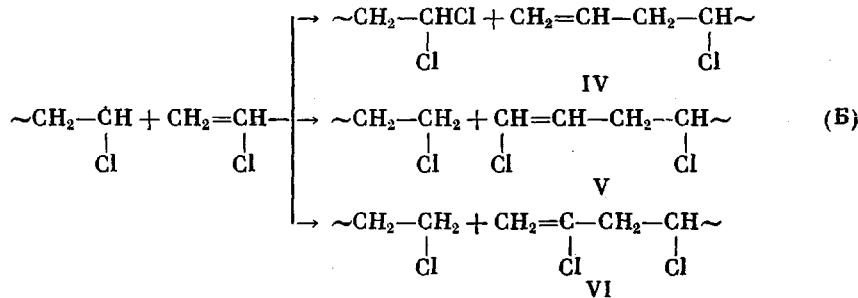
и ПМА (k_2'). Это, очевидно, свидетельствует о различном химическом строении полимеров.

Концевые ненасыщенные группы макромолекул ПАК и ПМА (таблица), а также низкомолекулярного модельного соединения — акриловой кислоты [10] — реагируют с озоном практически с одинаковой константой скорости ($k_2' = 0,5 \cdot 10^4$ кг/моль·с). Это с большей долей вероятности свидетельствует о том, что концевые связи $>\text{C}=\text{C}<$ макромолекул ПАК и ПМА имеют строение I—III



где R=H или CH₃.

Передача цепи на мономер при полимеризации винилхлорида может приводить к формированию в макромолекулах концевых связей строения IV–VI



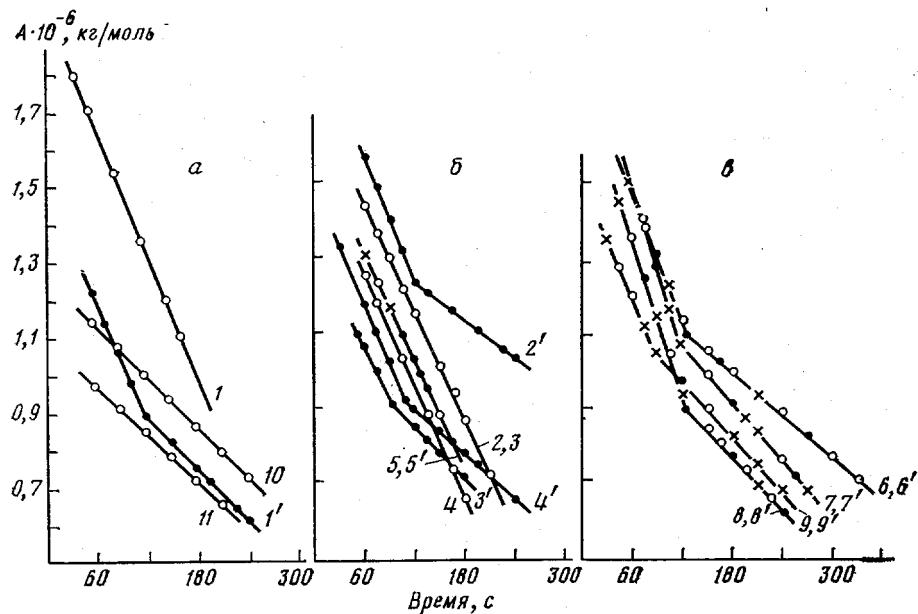


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых поглощения озона гомополимерами (а) и сополимерами ВХ – МА (б) и ВХ – БА (в) при 293К: 1–11 – исходные, 1'–11' – деструктированные образцы. $A = \lg (w_p/[O_3]_p)/[O_3]_p$

Для сополимеров ВХ – МА и ВХ – БА можно предположить формирование при синтезе как акрилатных (схема (А)), так и винилхлоридных ненасыщенных группировок (схема (Б)). Оказалось, что константы скорости взаимодействия O_3 с двойными связями сополимеров ВХ – МА независимо от состава полимерных продуктов имеют значения, практически равные k'_1 для ПВХ ($k'_1 = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^4$ кг/моль · с (таблица)). Поскольку в ПМА константы скорости реакции O_3 существенно ниже $k'_2 = (0,50 \pm 0,06) \cdot 10^4$ кг/моль · с, можно заключить, что при сополимеризации ВХ с МА, вероятно, имеет место передача цепи преимущественно на ВХ с формированием концевых винилхлоридных группировок [11].

По-иному ведут себя при озонировании сополимеры ВХ – БА, которые в отличие от ПВХ, ПАК, ПМА и сополимеров ВХ – МА на зависимостях $\lg \left(\frac{w}{[O_3]_p} \right) / [O_3]_p$ – время имеют излом (рис. 3). Так как содержание

Кинетические параметры реакции взаимодействия озона с некоторыми полимерами винилового ряда (293К)

Образец, №	Полимерный продукт	Содержание сомономера, мол. %	$k'_1 \cdot 10^{-4}$	$k'_2 \cdot 10^{-4}$	$k'_3 \cdot 10^{-4}$	k''
			кг/моль · с			
1	ПВХ	0	$1,3 \pm 0,4$	–	$0,47 \pm 0,08$	0,07
2	ВХ – МА	2,2	$1,4 \pm 0,3$	–	$0,51 \pm 0,08$	0,07
3		15,4	$1,1 \pm 0,2$	–	$0,44 \pm 0,08$	0,06
4		25,5	$1,3 \pm 0,2$	–	$0,55 \pm 0,05$	0,04
5		41,6	$1,3 \pm 0,2$	–	–	0,01
6	ВХ – БА	4,6	$1,4 \pm 0,2$	$0,48 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,07$	0,04
7		16,6	$1,5 \pm 0,2$	$0,59 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,03$	0,02
8		24,6	$1,6 \pm 0,3$	$0,56 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,04$	0,02
9		55,0	$1,3 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,05$	–	0,01
10	ПАК	0	–	$0,52 \pm 0,04$	–	0,01
11	ПМА	0	–	$0,43 \pm 0,04$	–	0,01

внутренних связей $>\text{C}=\text{C}<$ в макромолекулах ПВХ и, естественно, в макромолекулах сополимеров ВХ – МА и ВХ – БА составляет менее 10 мол. % от общего содержания этих связей, появление излома, очевидно, свидетельствует о двух типах концевых связей $>\text{C}=\text{C}<$ в макромолекулах сополимеров ВХ – БА. Один тип группировок соответствует, очевидно, концевым винилхлоридным группам ($k_1' = 1,4 \pm 0,3 \cdot 10^4$ кг/моль·с, другой ($k_2' = (5,4 \pm 0,6) \cdot 10^3$ кг/моль·с) следует отнести в соответствии со схемой (1) к группам $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOC}_4\text{H}_8)\sim$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_4\text{H}_8)\sim$ или $\text{CH}(\text{COOC}_4\text{H}_8)=\text{CH}\sim$. Последние, как известно, образуются по реакции передачи цепи на бутилакрилат [11].

Поскольку термораспад ПВХ и сополимеров ВХ с акрилатами сопровождается превращением обрамляющих групп (эlimинирование HCl) с формированием изолированных и полисопряженных связей $>\text{C}=\text{C}<$, представлялось возможным оценить и константу скорости взаимодействия O_3 со связями $>\text{C}=\text{C}<$ в полисопряженных системах различной длины.

Известно [12], что при термической деструкции (448К, 10^{-2} Па) содержание полиеновых последовательностей в макромолекулах ПВХ составляет 85–90 мол. % от общего количества внутренних связей $>\text{C}=\text{C}<$, формирующихся при эlimинировании HCl. В зависимости от состава сополимеров и констант сополимеризации r_1 и r_2 [13] в результате реакции эlimинирования HCl в макромолекулах сополимеров, содержащих менее 30–40 мол. % акрилата, должны формироваться преимущественно полисопряженные системы двойных связей $>\text{C}=\text{C}<$.

При формировании полиеновых последовательностей в макромолекулах ПВХ или сополимеров ВХ – МА, при озонировании полимерных продуктов на зависимостях $\lg \left(\frac{w}{[\text{O}_3]_p} \right) / [\text{O}_3]_p$ – время появляется излом

(рис. 3, а, б), обусловленный уменьшением константы скорости реакции O_3 с двойными связями $>\text{C}=\text{C}<$ за счет эффекта сопряжения (таблица).

При озонировании деструктированных сополимеров ВХ – БА константы скорости реакции озона с полисопряженными системами (k_3') и с концевыми связями $>\text{C}=\text{C}<$ строения I–III (k_2') практически одинаковы (таблица).

В деструктированных образцах ВХ – МА и ВХ – БА, содержащих 41,6 и 55,0 мол. % МА и БА соответственно, константа скорости реакции с озоном $k_4' = 1,2 \pm 0,3$ и аналогична константе k_1' (таблица). Это свидетельствует о том, что при термодеструкции формируются преимущественно внутренние изолированные связи $>\text{C}=\text{C}<$.

Что касается реакции O_3 с насыщенными $\text{C}-\text{H}$ -связями, то экспериментальные результаты показали, что аналогично ПВХ [1] константа скорости реакции озона с насыщенными связями $\text{C}-\text{H}$ k'' полимерных продуктов на 5–6 порядков ниже, чем с ненасыщенными связями $>\text{C}=\text{C}<$ (таблица).

Наличие заместителя $-\text{COOR}$ у углеродного атома оказывает заметное влияние на скорость взаимодействия O_3 с $\text{C}-\text{H}$ -связью (таблица). Экспериментальные данные свидетельствуют о более высокой озоностойкости ПАК, ПМА и сополимеров ВХ – МА и ВХ – БА по сравнению с ПВХ.

Таким образом, в зависимости от природы винилового мономера в ряду винилхлорид, акриловая кислота и ее эфиры формируются полимерные продукты с концевыми группировками $>\text{C}=\text{C}<$ различного строения. В сополимерах ВХ – МА независимо от состава образуются связи винильного строения, в то время как для сополимеров ВХ – БА характерными концевыми группировками являются как винильные, так и

группы $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOC}_4\text{H}_8)\sim$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_4\text{H}_8)\sim$ или $\text{CH}(\text{COOH}_4\text{H}_8)=\text{CH}\sim$. Используя метод озонирования полимерных продуктов, по кинетическим параметрам идентифицированы внутренние изолированные и полисопряженные ненасыщенные группировки $>\text{C}=\text{C}<$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин М. И., Гатауллин 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.
2. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. Определение содержания двойных связей в поливинилхлориде. – Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 308, 436.
4. Кефели А. А., Виницкая Е. А., Маркин В. С., Разумовский С. Д., Гуревич А. Я., Липкин А. М., Неверов А. Н. Кинетика реакции озона с каучуками. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2633.
5. Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. О соотношении скоростной реакции озона с полистиролом на поверхности и в объеме образца. – Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 609.
6. Кефели А. А., Разумовский С. Д., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Определение кинетических параметров взаимодействия озона с полизтиленом и полистиролом с учетом топохимических особенностей реакций. – Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2413.
7. Nakagawa T., Hopfenberg H. B., Stannet V. Transport of fixed gases in radiation-stabilized polyvinyl chloride. – J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 1, p. 231.
8. Barrer R. M., Mallinder R., Wong P. S.-L. Solution and Diffusion of Gases in Poly(vinylchloride). – Polymer, 1967, v. 8, № 6, p. 321.
9. Рейтлингер С. А. Прониаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 85.
10. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 78.
11. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 101.
12. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В. Кинетические константы скоростей процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида. – Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 54.
13. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 571.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1980

INTERACTION OF HOMO- AND COPOLYMERS OF VINYL CHLORIDE AND ACRYLIC ESTERS WITH OZONE

Minskier K. S., Lisitskii V. V., Pantcheshnitskova R. B.,
Kefeli A. A., Razumovskii S. D., Zaikov G. Ye.

Summary

The kinetics of the interaction of homo- and copolymers of vinyl chloride, acrylic acid and its esters with ozone has been studied. The formation of polymer products with the end unsaturated groups of various structure depending on the nature of vinylic monomer in the range: vinyl chloride, acrylic acid, methylacrylate, butylacrylate was shown. The rate constants of the reaction of O_3 with conjugated $>\text{C}=\text{C}<$ bonds of PVC and copolymers of vinyl chloride with methyl and butylacrylates were evaluated.