

УДК 541.64:536.4:547(39+322)

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛХЛОРИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ**

*Минскер В.С., Берлин А.А., Лисицкий В.В.,
Панчешникова Р.Б., Заводчикова Н.Н., Яновский Д.М.,
Монаков Ю.Б.*

Химическими и масс-спектрометрическими методами показано, что при температуре ниже 458К основным и практически единственным продуктом термической деструкции сополимеров винилхлорида с метилакрилатом является HCl. Оценены константы скорости реакций элиминирования HCl из винилхлоридных звеньев, находящихся в окружении звеньев винилхлорида и метилакрилата.

Распад гомополимеров $\sim\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}\sim$ с элиминированием HX, например ПВХ, протекает как сложный процесс последовательно-параллельных реакций с образованием единичных внутренних группировок $\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHX}\sim$ с ненасыщенными связями $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ по закону случая со скоростью v_c и полисопряженных последовательностей двойных связей $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ со скоростью v_n [1]. Скорость v_c для различных образцов ПВХ постоянна, а скорость v_n определяется содержанием в составе макромолекулы сопряженных с $n \geq 2$ связей, в первую очередь кислородсодержащих аллилхлоридных группировок типа $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHX}\sim$ [2]. Скорость элиминирования HCl при термической деструкции ПВХ описывается уравнением

$$v_{\text{HCl}} = v_c + v_n = k_c a_0 + k_n \bar{v}_0, \quad (1)$$

где a_0 — содержание HCl в ПВХ до начала дегидрохлорирования, моль/моль ПВХ; \bar{v}_0 — содержание группировок $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ в макромолекулах, моль/моль ПВХ.

Разложение сополимеров винилхлорида (ВХ) протекает по более сложной схеме химических реакций и, как правило, с существенно большими скоростями по сравнению с ПВХ [3–5]. Однако подробно распад сополимеров не изучался. В настоящей работе на примере сополимеров ВХ с метилакрилатом (МА) ВХ — МА впервые изучено влияние звеньев $\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)\sim$ как эффекта соседа на кинетику реакций элиминирования HCl из звеньев ВХ при термическом распаде сополимерных продуктов ВХ — МА.

Использовали композиционно-однородные образцы ВХ — МА, содержащие от 1,55 до 41,6 мол.% МА в ВХ — МА (таблица). Гомо- и сополимеры на основе ВХ и МА получали методом суспензионной полимеризации при 326К в присутствии перекиси лаурилы (инициатор) и метоцелла (защитный коллоид) при соотношении мономер : вода = 1 : 2. Однородность состава сополимерных продуктов обеспечивали дозированием более реакционноспособного мономера — эфира акриловой кислоты — в ходе реакции не менее 6 раз по специальной программе. Состав сополимера в процессе полимеризации контролировали элементарным анализом. Фракционирование полимерных продуктов, содержащих 2,2; 15,4; 41,6 мол.% МА звеньев, по молекулярным

массам (10–15 фракций) в системе ТГФ – этиловый спирт показало, что соответствующие фракции с узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,05-1,1$) характеризуются идентичным составом в пределах ошибки эксперимента (не более $\pm 10\%$).

Относительные доли δ триад ВХ с различным окружением (ВХ–ВХ–ВХ, ВХ–ВХ–МА, МА–ВХ–ВХ и МА–ВХ–МА) и средние длины блоков ВХ звеньев \bar{l} в сополимере рассчитывали согласно работе [6], используя численные значения констант сополимеризации $r_1=0,06$ и $r_2=4,0$ [7], а также реальные концентрации мономеров в исходной смеси M_1 и M_2

$$\delta_{\text{ВХ-ВХ-ВХ}} = \frac{P_{11}^2 \cdot m_1^2}{L} \delta_{\text{МА-ВХ-ВХ}} = P_{11} \cdot P_{21} \cdot m_2 \cdot m_1 / L \quad (2)$$

$$\delta_{\text{ВХ-ВХ-МА}} = \frac{P_{11} \cdot P_{12} \cdot m_1^2}{L} \delta_{\text{МА-ВХ-МА}} = P_{21} \cdot P_{12} \cdot m_2 \cdot m_1 / L,$$

где P_{11} , P_{12} и P_{21} – вероятности присоединения ВХ- и МА-звеньев к ВХ и МА-звену соответственно; m_1 и m_2 – относительные доли ВХ- и МА-звеньев в сополимере, мол.%; $L = P_{11}^2 m_1^2 + P_{11} P_{12} m_1^2 + P_{21} P_{11} m_1 m_2 + P_{21} P_{12} m_1 m_2$.

Для определения характеристической вязкости полимерных продуктов использовали вискозиметр Уббелюде ($298 \pm 0,05$ К, циклогексанон). Молекулярную массу ПВХ и сополимеров ВХ – МА, содержащих < 4 мол. % МА-звеньев, оценивали из уравнения [8]

$$[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725} \quad (3)$$

Для сополимеров ВХ – МА-9,2 и ВХ – МА-15,4 предварительно были экспериментально определены коэффициенты поступательной диффузии узких фракций сополимеров с использованием поляризационного диффузомера системы Цветкова [9] и коэффициенты седиментации на ультрацентрифуге «МОМ-3170». На основании полученных данных выведено соотношение

$$[\eta] = 5,85 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,84} \quad (4)$$

Для сополимера ВХ – МА-41,6 с учетом экспериментально определенных в ходе работы значений \bar{M}_w для узких фракций методом светорассеяния уравнения Куна – Марка – Хаувинка имеет вид

$$[\eta] = 1,20 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,55} \quad (5)$$

Измерение интенсивности рассеянного раствором полимера света проводили на приборе ФПС-3 по методике [10] в вертикальнополяризованном свете с длиной волны $\lambda = 546$ нм (интервал углов $45-145^\circ$) для пяти различных концентраций раствора. Для сополимера ВХ – МА с 25,5 мол. % МА уравнение Куна – Марка – Хаувинка не получено.

Общее содержание двойных связей $>C=C<$ определяли озонированием полимерных продуктов в твердой фазе на приборе АДС-4 по методике [11]. Содержание внутренних ненасыщенных связей $>C=C<$ в ВХ-звеньях макромолекул \bar{v}_0 определяли по снижению характеристической вязкости после окислительного озонлиза образцов в растворе циклогексанола ($1,08 \cdot 10^4$ с, 298К) с использованием уравнения [12]

$$\bar{v} = \frac{mz}{\bar{M}_0^\alpha} \left[\left(\frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right] \quad (6)$$

или при пересчете на звено ВХ в сополимерах ВХ – МА

$$\bar{v}_{\text{ВХ}} = \frac{62,5z}{\bar{M}_0^\alpha m_1} \left[\left(\frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (7)$$

где 62,5 – средняя молекулярная масса ВХ-звена, m – средняя молекулярная масса звена полимерной молекулы, z – отношение средневязкостной (\bar{M}_v) к среднечисленной (\bar{M}_n) молекулярной массе полимерных продуктов; α – коэффициент в уравнениях (3)–(5) для соответствующих полимерных продуктов, который равен 0,725 при содержании в сополимере звеньев МА до 4 мол.%; 0,840 – для сополимеров, содержащих 9–20 мол. % звеньев МА, и 0,550 для сополимера, содержащего 41,6 мол. % звеньев МА соответственно.

На основании данных [12] для ПВХ и сополимеров ВХ – МА, содержащих до 4 мол. % МА, $z=1,86$; для ВХ – МА-9,2 и ВХ – МА-15,4–1,93, а для ВХ – МА-41,6–1,78.

Дифференциально-термический анализ полимерных продуктов проводили в атмосфере аргона при скорости подъема температуры 0,083 град/с на дериватографе фирмы «Паулик – Эрдей». Масс-спектры снимали при 404, 423 и 458К в вакууме (10^{-1} Па) на спектрометре МХ-1306 (ионизирующее напряжение $6,74 \cdot 10^3$ кДж/моль). Кристалличность полимерных продуктов определяли методом рентгенографии на приборе УРС-50ИМ с медным антикатодом и кварцевым монохроматором согласно работе [13].

Соотношение винилхлоридных триад, содержание связей $>C=C<$ и кинетические параметры процесса дегидрохлорирования гомо- и сополимеров винилхлорида с метилакрилатом (10^{-2} Па)

Образец	$\bar{M}_p \cdot 10^{-3}$	Доля триад ВХ в сополимерных продуктах				\bar{n}	$[>C=C<] \cdot 10^4$, моль/моль полимера			$\gamma_0 \frac{ВХ \cdot 10^4}{\text{моль ВХ}}$	$\nu_{HCl} \cdot 10^6$ (моль HCl/моль ВХ) $\cdot c^{-1}$						$\frac{E_a, \text{кДж}}{\text{моль}}$	lg A
		ВХ — ВХ — ВХ	ВХ — ВХ — МА	МА — ВХ — ВХ	МА — ВХ — МА		$\Sigma[>C=C<]$	γ_0	[КНГ] *		448К	438К	428К	418К	408К	398К		
ПВХ	125,0	0,00	0	0	0	1000	22	0,9	21,1	0,9	0,80	0,46	0,18	0,06	—	—	130	9,4
ВХ — МА-1,55	110,0	0,968	0,016	0,016	0	63,8	24	1,9	22,1	1,92	1,71	—	—	—	—	—	—	—
ВХ — МА-2,2	120,0	0,956	0,022	0,022	0	44,7	26	2,2	23,8	2,23	1,92	—	—	—	—	—	—	—
ВХ — МА-3,4	115,0	0,931	0,034	0,034	0,001	28,7	28	1,8	26,2	1,84	1,67	0,96	0,33	0,13	0,07	—	128	9,2
ВХ — МА-9,2	122,5	0,812	0,089	0,089	0,010	10,1	24	1,3	22,7	1,44	1,91	—	—	—	—	—	—	—
ВХ — МА-15,4	122,5	0,592	0,185	0,185	0,038	5,8	21	1,0	20,0	1,12	2,03	0,92	0,31	0,15	0,06	—	135	9,9
ВХ — МА-25,5	—	0,476	0,214	0,214	0,096	3,2	21	—	—	—	2,46	1,04	0,55	0,17	0,11	0,05	113	7,3
ВХ — МА-41,6	587,5	0,203	0,247	0,247	0,303	1,8	23	0,3	22,7	0,50	4,58	2,45	1,02	0,43	0,31	0,08	103	6,9
ПМА	120,0	—	—	—	—	—	24	0	24,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Содержание концевых ненасыщенных групп.

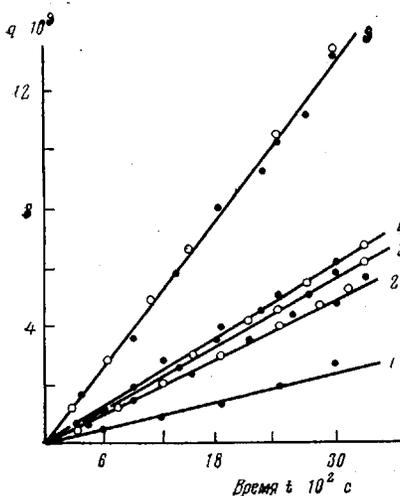


Рис. 1

Рис. 1. Элиминирование HCl (q в моль HCl/моль BX) при термической деструкции ПВХ (1) и сополимеров BX — МА, содержащих 3,4 (2); 9,2 (3); 15,4 (4) и 41,6 мол.% МА (5). Темные точки — экспериментальные значения, светлые — расчетные значения по уравнению (8). Здесь и на рис. 2, 5—7 температура 448 К, давление 10^{-2} Па

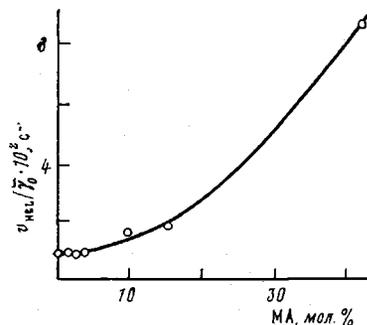


Рис. 2

Рис. 2. Влияние содержания МА-звеньев на термическую стабильность сополимеров BX — МА

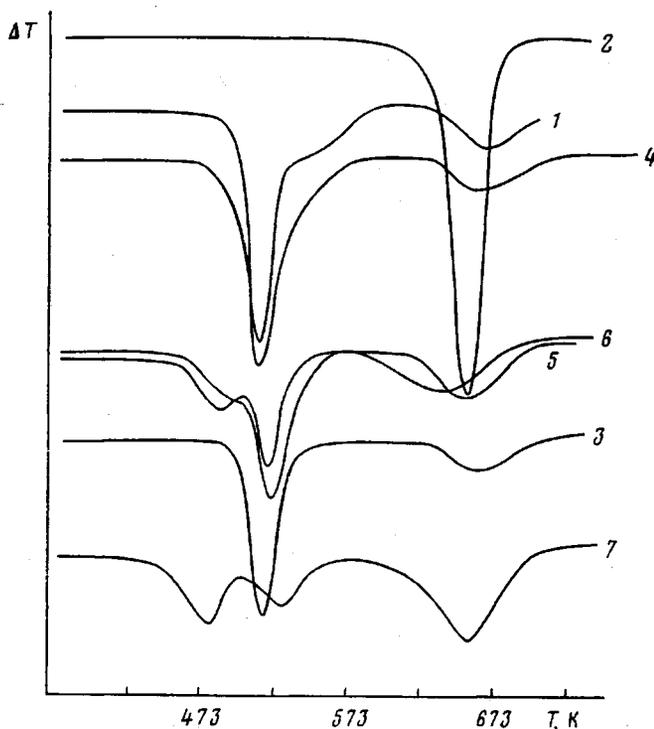


Рис. 3. Термограммы ПВХ (1), ПМА (2), ПВХ+ПМА (20 мол.%) (3) и сополимеров BX — МА, содержащих 3,4 (4); 15,4 (5); 25,5 (6) и 41,6 мол.% МА (7)

Термическую деструкцию полимерных продуктов проводили в вакууме (10^{-2} Па) при 398–458 К с использованием в качестве ловушки HCl стеарата бария. Содержание Cl^- оценивали меркуриметрическим титрованием соответствующих водных экстракций, а содержание бензола и CH_2Cl — масс-спектрометрически.

Световой коэффициент отражения деструктированных образцов оценивали визуально по цветовой шкале «Суптего» (ВНР).

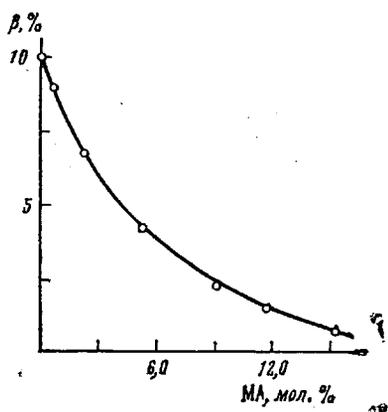


Рис. 4

Рис. 4. Влияние содержания звеньев МА на степень кристалличности сополимеров ВХ — МА

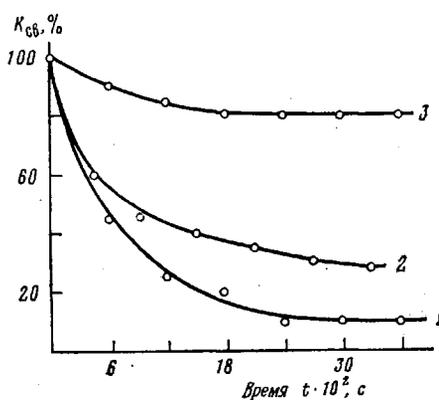


Рис. 5

Рис. 5. Изменение светового коэффициента отражения $K_{св}$ при термической деструкции образцов ПВХ (1) и сополимеров ВХ — МА, содержащих 15,4 (2) и 41,6 мол. % МА (3)

Изучение термической деструкции сополимеров ВХ — МА химическим и масс-спектрометрическим методами показало, что при температурах ниже 458К, по крайней мере до содержания в составе макромолекул звеньев МА 40 моль. %, основным и практически единственным продуктом реакции является HCl, причем на начальных стадиях процесса (<1 вес. % превращения обрамляющих групп) наблюдается аналогично ПВХ [14] характерная линейная зависимость выход HCl — время (рис. 1). Наряду с HCl идентифицированы и некоторые другие продукты термодеструкции, такие как бензол, хлористый метил, содержание которых не превышает 0,8 моль. % по отношению к HCl. Содержание CH_2Cl изменялось с увеличением мольной доли звеньев МА в сополимерах ВХ — МА (соотношение бензол : CH_2Cl для ВХ — МА-3 составляло 1 : 1, для ВХ — МА-15,4 и ВХ — МА-41,6 — 1 : 5).

Важно, что увеличение содержания акрилатных звеньев в макромолекулах сополимера приводит к заметному понижению термической стабильности полимерных продуктов, причем уже небольшое количество второго мономера резко увеличивает v_{HCl} сополимеров ВХ — МА по сравнению с v_{HCl} ПВХ (рис. 2).

В частности, при деструкции сополимеров ВХ — МА на термограммах наблюдаются два эндотермических пика при $483 \pm 5K$ и $523 \pm 5K$, соответствующих элиминированию HCl из сополимеров (рис. 3). С увеличением содержания акрилатных звеньев в полимерных продуктах имело место понижение интенсивности эндотермического пика при 523К (элиминирование HCl с формированием полисопряженных систем связей) и одновременно возрастал пик при 483К (дегидрохлорирование сополимеров по закону случая). Оба пика не связаны с принципиально возможным процессом плавления кристаллической фазы, ибо практически все сополимерные продукты являются аморфными, особенно образцы, содержащие >9–15 моль. % звеньев МА (рис. 4).

Следует также отметить, что введение МА в цепь ПВХ приводит к существенному возрастанию цветостойкости сополимеров ВХ — МА при деструкции (рис. 5) за счет уменьшения содержания триад ВХ — ВХ — ВХ и, как следствие, средней длины полисопряженных систем двойных связей >C=C< (таблица).

Пониженную термическую стабильность сополимера ВХ — МА (рис. 2) нельзя связать с влиянием молекулярной массы или концевых ненасы-

ценных связей >C=C< сополимерных продуктов (таблица). Существенное уменьшение термической стабильности сополимеров ВХ — МА обусловлено эффектом соседней группы, т. е. влиянием звеньев МА на скорость элиминирования HCl из соседних звеньев ВХ.

Расчет количества триад ВХ с различным окружением (таблица) в макроцепях сополимеров ВХ — МА показал, что для сополимерных продуктов, содержащих <4 мол. % звеньев МА, характерны длинные блоки звеньев ВХ с $n \geq 30$, разделенные единичными звеньями МА. Содержание триад МА — ВХ — МА составляет $<0,1$ мол. %.

В этом случае деструкция сополимеров ВХ — МА с содержанием звеньев МА до 4 мол. % протекает аналогично распаду ПВХ: а) элиминирование HCl по закону случая с образованием изолированных связей >C=C< со скоростью v_c и б) рост полисопряженных систем двойных связей >C=C< со скоростью v_n [1, 2, 12], при этом структура и роль единственных лабильных в составе макромолекул сополимеров группировок $\sim\text{C(O)-CH=CH-CHCl}\sim$ в концентрации \bar{v}_0 аналогична влиянию кислородсодержащих группировок в ПВХ [2]. Естественно, кинетические параметры деструкции сополимеров в триадах ВХ — ВХ — ВХ должны соответствовать кинетическим параметрам процесса элиминирования HCl из ПВХ.

Действительно, константы скоростей реакции формирования полисопряженных систем связей >C=C< k_n , оцененные из экспериментальных данных по дегидрохлорированию трех сополимерных продуктов ВХ — МА с содержанием звеньев МА 1,55; 2,20 и 3,40 мол. %, оказались равными $k_n' = (v_{\text{HCl}} - v_c) / \bar{v}_0 = (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что близко к значениям k_n для ПВХ ($k_n = (0,75 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [2, 12]).

Экспериментальные результаты по изменению содержания внутренних связей >C=C< в макромолекулах сополимеров ВХ — МА во времени при деструкции ($\bar{v} = f(t)$), обработанные с помощью ЭВМ по методу наименьших квадратов, дают характерную зависимость $v_c = d\bar{v}/dt = \text{const}$ для каждого образца сополимера. Однако с увеличением содержания звеньев МА в сополимерах значения v_c возрастают. Это позволяет определить из зависимости $v_c = f(\delta_{\text{МА-ВХ-ВХ}} + \delta_{\text{ВХ-ВХ-МА}})$ (рис. 6) константу скорости элиминирования HCl по закону случая из ВХ-звена, соседнего к звену МА в соответствующих триадах: $k_c' = (1,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-6} \text{ моль HCl/моль (ВХ-ВХ-МА+МА-ВХ-ВХ) \cdot с}$, т. е. оценить эффект соседа в сополимерах, синтезированных на основе ВХ и МА.

Сополимеры ВХ — МА, содержащие >4 мол. % МА (ВХ — МА-9,2; 15,4 и 41,6), характеризуются большим содержанием в макроцепях триад МА — ВХ — МА (таблица).

В этом случае существенное увеличение скорости дегидрохлорирования сополимеров ВХ — МА (рис. 2) связано не только с увеличением скорости элиминирования HCl из триад ВХ — ВХ — МА и МА — ВХ — ВХ, но и триад МА — ВХ — МА.

В общем случае на начальных стадиях термической деструкции скорость брутто-дегидрохлорирования сополимеров ВХ — МА можно представить в виде соотношения

$$v_{\text{HCl}} = v_c + v_n = k_c \cdot \delta_{\text{ВХ-ВХ-ВХ}} + k_c' (\delta_{\text{МА-ВХ-ВХ}} + \delta_{\text{ВХ-ВХ-МА}}) + k_c'' \cdot \delta_{\text{МА-ВХ-МА}} + k_n' \cdot \bar{v}_0, \quad (8)$$

где k_c , k_c' , и k_c'' — константы скорости реакции элиминирования HCl из ВХ — ВХ — ВХ, МА — ВХ — ВХ и ВХ — ВХ — МА, МА — ВХ — МА триад соответственно.

Имея в виду, что $k_c = 0,08 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; $k_c' = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль HCl/моль (MA - VX - VX + VX - VX - MA) \cdot с}$ и $k_p' = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ с учетом экспериментальных результатов по скорости дегидрохлорирования сополимеров и содержанию \bar{v}_0 в макромолекулах VX — MA-3,4; 9,2; 15,4 и 41,6 (таблица) легко оценить $v_c'' = k_c'' \cdot \delta_{\text{MA-VX-MA}}$, а следовательно, и константу скорости реакции элиминирования HCl из VX звеньев, находящихся в окружении звеньев MA. По данным рис. 7 найдено, что $k_c'' = (13 \pm 8) \cdot 10^{-6} \text{ моль HCl/моль MA - VX - MA} \cdot \text{с}$.

Хотя в общей схеме распада сополимеров VX — MA следует учитывать реакцию прекращения роста полисопряженных систем двойных связей >C=C< на MA-звене, однако для сополимера VX — MA с 41,6 мол. % MA

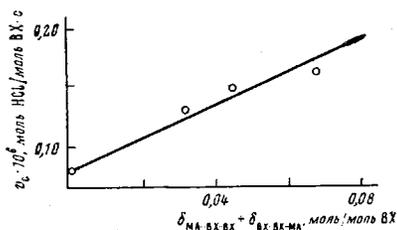


Рис. 6

Рис. 6. Анхимерное содействие звеньев MA в триадах MA — VX — VX и VX — VX — MA на скорость статистического элиминирования HCl сополимеров VX — MA, содержащих < 4 мол. % MA

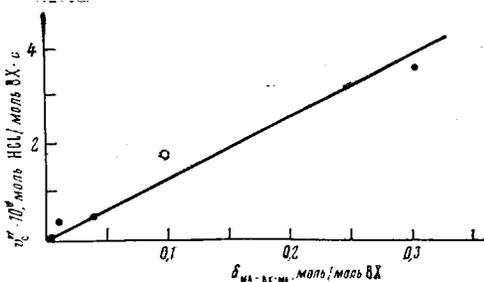


Рис. 7

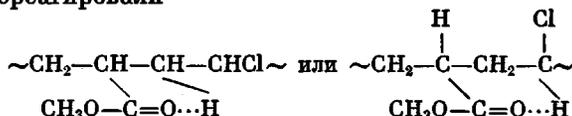
Рис. 7. Анхимерное содействие звеньев MA на скорость статистического элиминирования HCl из триад MA — VX — MA (светлая точка соответствует 25,5 мол. % MA в сополимере)

полиеновые системы перестают расти уже через 5 мин, поэтому для этого образца при расчете k_c'' и скорости v_c'' можно не учитывать v_p .

Сопоставление экспериментально найденных значений констант реакций элиминирования HCl из винилхлоридных звеньев, находящихся в соседстве со звеньями MA (VX — VX — VX, VX — VX — MA и MA — VX — VX, MA — VX — MA), показывает, что метилакрилатная группа оказывает сильное ускоряющее влияние на дегидрохлорирование сополимеров VX — MA по закону случая. Соотношение констант скоростей элиминирования HCl с формированием единичных двойных связей >C=C< в макромолекулах сополимеров VX — MA соответствует

$$k_c : k_c' : k_c'' = 1 : 18 : 160, \quad (9)$$

что характерно для анхимерного содействия по нуклеофильному механизму [15] в случае превращения функциональных групп, ближайшие соседи которых не прореагировали



Анхимерное содействие звеньев MA в отношении статистического дегидрохлорирования триад VX — VX — MA, MA — VX — VX и MA — VX — MA в сополимерах VX — MA находит отражение в соответствующих изменениях значений E_a и $\lg A$ брутто-процесса элиминирования HCl из полимерных продуктов.

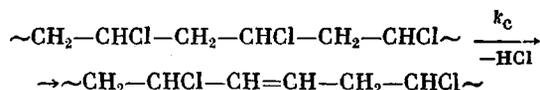
При изменении содержания MA в сополимерах VX — MA от 15,4 до 41,6 мол. % E_a и $\lg A$ понижаются с $135 \pm 6,3$ до $105 \pm 6,3$ кДж/моль и с 9,2 до 6,9 соответственно (таблица).

Принимая во внимание, что E_a и $\lg A$ суммарного процесса элиминирования HCl из ПВХ определяются соотношением скоростей реакций v_c ($E_a^c=90\pm 6,3$ кДж/моль, $\lg A_c=3,4\pm 0,7$) и v_n ($E_a^n=146,6\pm 6,3$ кДж/моль, $\lg A_n=14,9\pm 0,8$) [16], подобное уменьшение E_a и $\lg A$ брутто-процесса элиминирования HCl для сополимеров ВХ — МА, очевидно, связано с возрастанием вклада анхимерного содействия МА на ВХ-звеньях с увеличением содержания звеньев МА в сополимерах ВХ — МА.

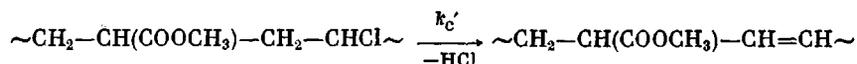
Следовательно, термическое разложение сополимеров строения $\sim(\text{CH}_2-\text{СНХ})_n-(\text{CH}_2-\text{СНУ})_m\sim$, протекающее с элиминированием обрамляющих групп НХ, является существенно более сложным, чем распад гомополимеров $\sim(\text{CH}_2-\text{СНХ})_n\sim$ [2].

Для сополимеров типа ВХ — МА элиминирование HCl включает несколько последовательно-параллельных реакций.

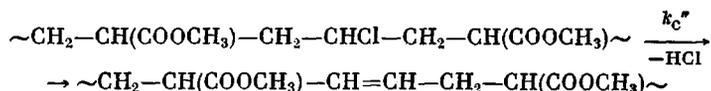
1. Статистическое элиминирование HCl из ВХ-звеньев, окруженных звеньями ВХ, с $k_c=(0,08\pm 0,01)\cdot 10^{-6}$ с $^{-1}$ (448К)



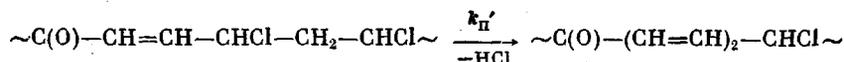
2. Статистическое элиминирование HCl из ВХ-звеньев, соседних с МА-звеном, с $k_c'=(1,4\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$ моль HCl/моль (ВХ — ВХ — МА + МА — ВХ — ВХ) · с (448К)



3. Статистическое элиминирование HCl из ВХ-звеньев, окруженных звеньями МА, с $k_c''=(13\pm 8)\cdot 10^{-6}$ моль HCl/моль МА — ВХ — МА · с (448К)



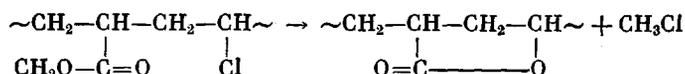
4. Элиминирование HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей $\text{>C}=\text{C}<$, активированное внутренними группировками $\sim\text{C}(\text{O})-\text{СН}=\text{СН}-\text{СНСл}\sim$ с $k_n'=(0,8\pm 0,2)\cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ (448К)



5. Прекращение роста полиеновых систем двойных связей $\text{>C}=\text{C}<$ на метилакрилатном звене.

Эту схему можно дополнить еще одной реакцией, связанной с отщеплением атомов Cl от макромолекул сополимеров ВХ — МА.

6. Элиминирование $\text{СН}_2\text{Сл}$ с внутримолекулярной лактонизацией [17]



Однако, как было отмечено выше, вклад этой реакции в общий процесс термической деструкции сополимеров ВХ — МА невелик. Экспериментальные зависимости $[\text{HCl}]=f(t)$ при термической деструкции сополимеров ВХ — МА удовлетворительно описываются уравнением (8) при соответствующих значениях \bar{v}_0 и численных значениях констант формирования единичных связей ($k_c=0,8\cdot 10^{-7}$ с $^{-1}$; $k_c'=1,4\cdot 10^{-6}$ моль HCl/моль (ВХ — ВХ — МА + МА — ВХ — ВХ) · с; $k_c''=1,3\cdot 10^{-5}$ моль HCl/моль МА — ВХ — МА · с) и блоков полисопряженных систем двойных связей $\text{>C}=\text{C}<$ ($k_n'=0,8\cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$) (рис. 1). При этом, так же как и для ПВХ,

концевые ненасыщенные связи >C=C< и образующиеся при статистическом элиминировании HCl внутренние группировки >C=C< не активируют процесс элиминирования HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей >C=C< .

В соответствии с вышеизложенным следует, что определяющим фактором в механизме распада сополимеров на основе ВХ является содержание и распределение в макромолекулах второго мономерного звена, в частности МА. При содержании в сополимерах ВХ — МА < 4–5 мол. % звеньев МА термическая стабильность продуктов определяется главным образом количеством внутренних группировок $\sim\text{C(O)-CH=CH-CHCl}\sim$ в макромолекулах. Для сополимеров ВХ — МА, содержащих > 8–10 мол. % звеньев МА, существенное влияние на стабильность сополимеров оказывает содержание и распределение звеньев МА в макроцепях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1979, с. 10, 38.
2. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В., Колесов С. В. Механизм и кинетика процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 32.
3. Grassie N., McLaren J. F., McNeill J. C. Thermal degradation of vinyl chloride-vinyl acetate copolymers. 1. Bulk degradation studies by thermal volatilization analysis.— Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 5, p. 679.
4. Троицкий Б. Е., Дозоров В. А., Минчук Ф. Ф., Хозлова Л. В. Кинетические закономерности термораспада сополимера винилхлорида с винилацетатом.— Труды по химии и химической технологии, Горький, 1974, вып. 2(37), с. 109.
5. Kolinsky M. Effect of Vinyl Chloride Polymerization Conditions on Polymer Thermal Stability.— J. Macromolek. Sci.— Chem., 1977, v. 11, № 8, p. 1411.
6. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 198.
7. Ткаченко Г. В., Ступень Л. В., Кофман Л. П., Фролова Л. З. Совместная полимеризация хлористого винила с эфирами акриловой кислоты.— Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 12, с. 2676.
8. Vries A. J., de Bonnebat C., Carrega M. Dilute solution properties and molecular characterization of polyvinyl chloride.— Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, № 2, p. 209.
9. Цветков В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 360.
10. Шагерштейн А. И., Вирский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров. М.—Л.: Химия, 1964, с. 123.
11. 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.
12. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В. Кинетические константы скоростей процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида.— Высокомолек. соед., 1976, т. 18, № 1, с. 54.
13. Лебедев В. П., Окладнов Н. А., Шлыкова М. Н. Определение степени кристалличности полимеров на основе винилхлорида и винилиденхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 495.
14. Vymazal Z., Czako E., Meissner B., Stepek J. Dehydrochloruration du PVC en utilisant une correction pour des conditions isothermes.— J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 9, p. 2861.
15. Плагэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 201.
16. Minsker K. S., Berlin A. A., Lisitskii V. V., Kolesov S. V., Gataullin R. F., Mukmeneva N. A., Zaikov G. E. Recent Advances in the Degradation of Polyvinyl Chloride.— Chem. Kunstst. Act., 1978, Sonderdruck, S. 73.
17. Johnston N. W., Harwood H. J. Intersequence Cyclization Reactions in Methyl Methacrylate-Vinyl Halide Copolymers and Terpolymers.— J. Polymer Sci. C, 1969, № 22, p. 591.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
2.VI.1980

**FEATURES OF THERMAL DEGRADATION OF COPOLYMERS
OF VINYL CHLORIDE WITH METHYLACRYLATE**

*Minsker K. S., Berlin Al. Al., Lisitskii V. V.,
Pantcheshnikova R. B., Zavodchikova N. N., Yanovskii D. M.,
Monakov Yu. B.*

S u m m a r y

It has been shown by chemical and mass spectrometric methods that HCl is the main and practically only product of thermal degradation of copolymers of vinyl chloride with methylacrylate below 458K. The rate constants of the elimination of HCl from vinyl chloride units bordered by vinyl chloride and methylacrylate units are evaluated.
