

УДК 541.64:547.321

ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА
С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Минскер К.С., Лисицкий В.В., Давиденко Н.В.

Показано, что введение звеньев винилацетата в цепь ПВХ приводит к увеличению скорости выделения HCl по закону случая, так как группы $\sim\text{OCOCH}_3$ оказывают дестабилизирующее влияние на распад соседних винилхлоридных звеньев. На начальных стадиях деструкции скорость образования HCl и CH_3COOH является функцией трех индивидуальных констант скоростей, которые характеризуют реакционную способность звеньев винилхлорида, не имеющих и имеющих одно или два соседних звена винилацетата соответственно и констант скоростей реакции формирования полисопряженных систем двойных связей $\text{C}=\text{C}$.

Установление количественных параметров, показывающих влияние соседних звеньев на реакционную способность функциональных групп (X) в макромолекулах виниловых гомо- и сополимеров ($\sim\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}\sim$), является чрезвычайно важной задачей как с теоретической, так и с практической точки зрения. На примере ПВХ и ПВА в работах [1, 2] показано, что на начальных стадиях деструкции кинетика процесса выделения HCl из ПВХ является функцией двух индивидуальных констант скоростей дегидрохлорирования k_c и k_a , которые характеризуют реакционную способность звеньев винилхлорида (ВХ), не имеющих (k_c) и имеющих в качестве соседа сопряженные связи $\text{C}=\text{C}$ (k_a) — преимущественно группировки $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ (эффект соседней группы дальнего порядка), в то время как скорость деацетилирования ПВА является функцией одной константы — k_c , ибо эффект соседней группы как ближнего, так и дальнего порядка отсутствует.

В этом плане является весьма неожиданным тот факт, что сополимеры (СПЛ) ВХ с винилацетатом (ВА) отличаются аномально высокой скоростью образования кислот как HCl, так и CH_3COOH [3—7], что обычно связывают либо с наличием примесей в СПЛ [4], либо с взаимным дестабилизирующим влиянием звеньев ВХ и ВА, ускоряющим выделение кислот [6, 7]. Предполагается [6], что термическая стабильность СПЛ является функцией состава СПЛ, что, очевидно, связано не только с содержанием, распределением и химическим строением формирующихся при получении и распаде полимерных продуктов ненасыщенных группировок $\text{C}=\text{C}$, но и с содержанием, а также с характером распределения звеньев ВХ и ВА в макромолекулах СПЛ.

В настоящей работе изучено влияние эффекта соседа $\sim\text{OCOCH}_3$ групп звеньев ВА на кинетику реакций выделения HCl из звеньев ВХ при термической деструкции СПЛ.

СПЛ получали при 326—343 К согласно методике, описанной в работе [8]. Использовали композиционно-однородные образцы, содержащие от $2,7 \pm 0,1$ до $11,8 \pm 0,3$ мол.% ВА в СПЛ. Ошибка элементного анализа в оценке содержания хлора в СПЛ составляет не более 0,5 вес.%. Фракционирование СПЛ по ММ в системе ТГФ — этанол (на семь фракций) показало, что в соответствующих узких фракциях содержание звеньев ВА составляет $11,0 \pm 0,3$ мол.% при исходном содержании ВА, равном 11,0 мол.%.

Содержание звеньев ВХ, находящихся в триадах с различным окружением (ВХВХВХ, ВХВХВА, ВАВХВХ и ВАВХВА), рассчитывали методом Монте-Карло по программе в соответствии со значениями констант сополимеризации $r_1=1,68$ и $r_2=$

Соотношение винилхлоридных триад, содержание связей $\text{C}=\text{C}$ и кинетические параметры процесса образования кислот при термической деструкции СПЛ ВХ с ВА

Содержание звеньев ВА в СПЛ, мол. %	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	Доли триад ВХ в СПЛ с различным окружением			Содержание связей $\text{C}=\text{C}$, 10^4 моль/моль СПЛ			$v_{\text{HX}} \cdot 10^6$ моль НХ/моль СПЛ·с						$k_\text{II} \cdot 10^2$, c^{-1}	
		A_0	A_1	A_2	$\sum [\text{C}=\text{C}]$	$\bar{\gamma}_0$	КНГ *	v_{HX}	v_{HCl}	$v_{\text{c, HCl}}$	$v_{\text{II, HCl}}$	$v_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$v_{\text{c, CH}_3\text{COOH}}$	$v_{\text{II, CH}_3\text{COOH}}$	
2,7	89,0	0,946	0,054	0	22	1,0	27,0	0,80	0,80	0,11	0,69	0	0	0	0,69
3,2	85,5	0,935	0,064	0,001	27	0,9	26,1	1,00	1,00	0,14	0,86	0	0	0	0,96
3,8	92,0	0,921	0,076	0,001	27	1,2	25,8	0,95	0,95	0,13	0,82	0	0	0	0,68
8,0	82,0	0,840	0,153	0,007	27	4,6	22,4	0,98	0,80	0,25	0,55	0,18	0	0,18	0,19
9,8	50,0	0,805	0,184	0,011	36	2,3	33,7	1,01	0,89	0,28	0,61	0,12	0	0,12	0,32
10,3	37,0	0,792	0,196	0,012	40	5,7	34,3	1,60	1,27	0,33	0,94	0,33	0	0,33	0,19
11,0	38,0	0,778	0,208	0,014	30	5,4	24,6	1,48	1,30	0,35	0,95	0,18	0	0,18	0,21
11,4	35,0	0,767	0,217	0,016	38	3,3	34,7	1,34	1,17	0,38	0,79	0,17	0	0,17	0,29
11,8	37,0	0,758	0,224	0,018	39	4,5	34,5	1,35	1,24	0,36	0,88	0,11	0	0,11	0,22

* КНГ — концевые ненасыщенные связи $\text{C}=\text{C}$.

=0,23 [9] и концентрацией мономеров BX и BA в исходной смеси. Содержание и распределение ненасыщенных связей >C=C< в макромолекулах СПЛ оценивали сочетанием методов озонолиза и вискозиметрии [10]. Ошибка в оценке содержания внутренних связей >C=C< $\bar{\gamma}_0$ составляет $\pm 13\%$ [10].

Термическую деструкцию тонких пленок (~ 50 мк) СПЛ проводили в вакууме (10^{-2} Па) при 448 К. Выделяющиеся кислоты вымораживали жидким азотом, поглощали H_2O , после чего определяли содержание ионов Cl^- и $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{H}^+)$ титрованием 0,01 н. раствором NaOH в присутствии метилоранжа и фенолфталеина. Цикло-

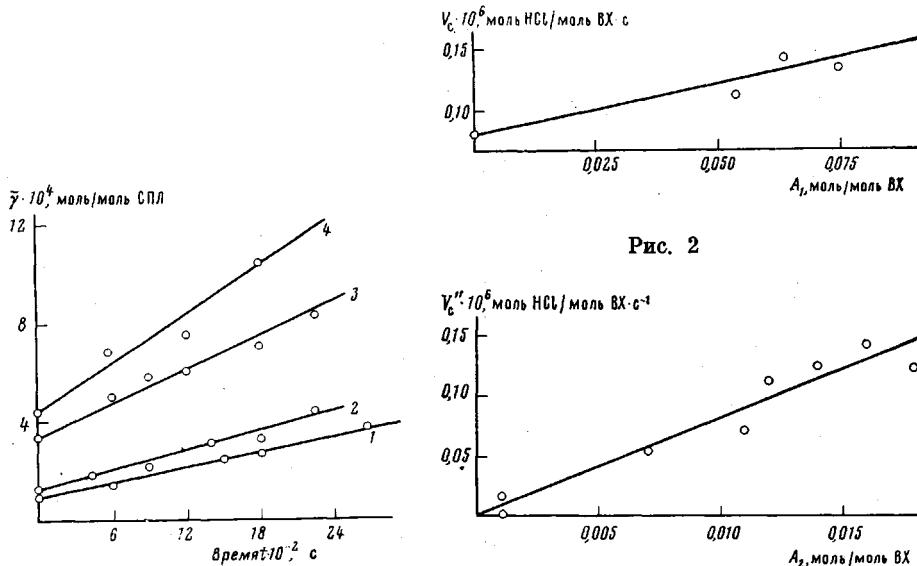


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Изменение содержания внутренних связей >C=C< при термической деструкции СПЛ, содержащих 2,7 (1); 3,8 (2); 9,8 (3) и 11,8 (4) мол.% ВА (448 К, 10^{-2} Па)

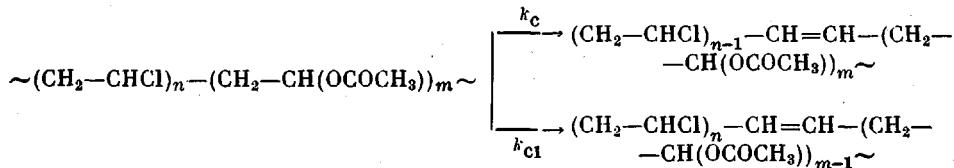
Рис. 2. Зависимость скорости статистического выделения $\text{HCl}(V_c)$ от содержания триад $\text{BABXB-XB+BXBXA}(A_1)$ при термической деструкции СПЛ, содержащих 2,7; 3,2 и 3,8 мол.% ВА (448 К, 10^{-2} Па)

Рис. 3. Зависимость скорости статистического выделения $\text{HCl}(V_c'')$ от содержания триад $\text{BABXBA}(A_2)$ при термической деструкции СПЛ (448 К, 10^{-2} Па)

гексанон и ТГФ перегоняли в атмосфере N_2 над CaCl_2 и KOH для удаления перекисей и влаги.

Изучение термической деструкции композиционно-однородных СПЛ, содержащих от 2,7 до 11,8 мол.% звеньев ВА, показало, что скорость брутто-деацетилирования (V_{HAc}) заметно ниже, чем скорость дегидрохлорирования V_{HCl} , причем с увеличением $\bar{\gamma}_0$ термическая стабильность СПЛ, как правило, уменьшается (таблица).

Экспериментальные результаты по изменению содержания внутренних связей >C=C< в макромолекулах во времени $\bar{\gamma}=f(t)$ в процессе деструкции дают аналогично ПВХ и ПВА [1, 2] линейную зависимость $V_c=d\bar{\gamma}/dt$ (рис. 1), причем с увеличением содержания звеньев ВА в СПЛ скорость статистического процесса выделения кислот возрастает (таблица). Это действительно является следствием дестабилизирующего влияния звеньев BX и(или) ВА на кинетику образования CH_3COOH и/или HCl из соседних звеньев ВА и(или) BX, что отмечалось в работах [6, 7]



В общем случае на начальных стадиях термической деструкции СПЛ с учетом эффекта соседних групп ближнего (звенья ВА) и дальнего (сопряженные группировки $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}\sim$ или $\sim(\text{CH}=\text{CH})_{n>1}\sim$) порядка скорость брутто-образования обеих кислот V_{HX} можно представить в виде суммы скоростей статистического процесса образования НХ с формированием связей $\text{C}=\text{C}$ (V_c) и выделения НХ с формированием полисопряженных систем двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (V_n)

$$V_{\text{HX}} = V_{\text{HCl}} + V_{\text{HAc}} = (V_c + V_n)_{\text{HCl}} + (V_c + V_n)_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \\ = k_c A_0 + k_c' A_1 + k_c'' A_2 + k_n \bar{\gamma}_0, \text{HCl} + k_{c1} B_0 + k_{c1}' B_1 + k_{c1}'' B_2 + k_n' \bar{\gamma}_0, \text{CH}_3\text{COOH},$$

где k_c , k_c' , k_c'' – константы скорости выделения HCl в триадах BXBXBX (BABXBХ и BXBXBA), BABXBA; k_{c1} , k_{c1}' и k_{c1}'' – константы скорости выделения CH₃COOH в триадах BABABA (BXBABA и BABABX) и BXBABAХ соответственно; k_n и k_n' – константы скорости образования HCl и CH₃COOH с формированием полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$, активированные внутренними $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ ($\bar{\gamma}_0, \text{HCl}$) и $\sim(\text{CH}=\text{CH})_{n>1}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\sim$ ($\bar{\gamma}_0, \text{CH}_3\text{COOH}$) группировками соответственно; A₀, A₁, A₂, B₀, B₁, B₂ – доли триад BX(A) и BA(B) в макромолекулах СПЛ с различным окружением.

Поскольку ПВХ с более подвижными обрамляющими группами Cl выделяет HCl по закону случая с существенно более высокой константой скорости ($k_c=0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ при 448 К [1, 11]), чем ПВА с более стабильной группировкой $\sim\text{OCOCH}_3$ ($k_c=0,07 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ при 448 К [2]), а также учитывая, что содержание звеньев ВА в макромолекулах СПЛ не превышает 12 мол.%, вкладом реакции (V_c)_{CH₃COOH} в брутто-процесс образования НХ по закону случая $V_{\text{c, HX}}$, очевидно, можно пренебречь. Тогда скорость реакции деацетилирования СПЛ будет определяться соотношением $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}=V_{n, \text{CH}_3\text{COOH}}$. В этом случае увеличение скорости процесса статистического образования НХ при термической деструкции СПЛ следует связать только с эффектом соседа ближнего порядка – дестабилизирующим влиянием сложноэфирной группировки звеньев ВА на соседнее звено BX в триадах $\sim\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CH}-(\text{OCOCH}_3)\sim$, $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl}\sim$ и $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\sim$. Расчет содержания звеньев BX, находящихся в триадах с различным окружением (A₀, A₁, A₂) показывает, что в СПЛ, содержащих 2,7; 3,2 и 3,8 мол.% ВА, триад BABXBA(A₂) практически нет (таблица). Следовательно, по зависимости $V_c=f(A_1)$ (рис. 2) легко оценить константу скорости образования HCl по закону случая из звеньев BX, соседних к звеньям ВА в триадах BABXBХ и BXBXBA. При 448 К $k_c'=(8,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-7}$ моль HCl/моль (BABXBХ+BXBXBA) · с.

С учетом экспериментальных результатов по скорости статистического эlimинирования HCl (V_c, HCl), доли триад BX с различным окружением (A₀, A₁ и A₂) (таблица), а также значений $k_c=0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и $k_c'=8,0 \cdot 10^{-7}$ моль HCl/моль (BABXBХ+BXBXBA) · с (при 448 К) для СПЛ, содержащих от 3 до 11,8 мол.% звеньев ВА, нетрудно определить из соотношения

$$V_c''=k_c''A_2=V_{c, \text{HCl}}-k_cA_0-k_c'A_1$$

константу скорости реакции эlimинирования HCl из звеньев BX, находящихся в окружении звеньев ВА: $k_c''=(7,8+1,6) \cdot 10^{-6}$ моль HCl/моль BABXBA · с при 448 К (рис. 3).

Сопоставление экспериментальных значений констант реакций статистического образования HCl из звеньев BX, находящихся в соседстве или окружении звеньев ВА, показывает, что группа $\sim\text{OCOCH}_3$ оказывает существенное дестабилизирующее (типа анхимерного) влияние на термо-распад соседних звеньев BX – $k_c : k_c' : k_c''=1 : 10 : 100$, т. е. в чистом виде проявляется эффект соседней группы ближнего порядка: $(k_c'/k_c)^2=k_c''/k_c$.

Что касается реакции образования НХ с формированием системы полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ($V_{n, \text{HX}}$), то константа скорости

реакции V_n ($k_n = V_n / \bar{V}_0$) с увеличением содержания звеньев ВА в СПЛ уменьшается с $(0,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ для СПЛ, содержащих 2,7; 3,2; 3,8 мол. % ВА до $(0,24 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ для СПЛ, содержащих 11,0; 11,4; 11,8 мол. % ВА (таблица).

Сопоставление значений констант реакции образования НХ с формированием полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в ПВХ ($k_n = (0,75 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ при 448 К [1, 11]) и СПЛ, содержащих менее 4 мол. % звеньев ВА ($k_n = (0,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$ с⁻¹), показывает, что структура и роль лабильных группировок $\sim \text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl} \sim$ в составе макромолекул СПЛ аналогична влиянию этих группировок в ПВХ [1]. Следовательно, снижение значений константы k_n при термической деструкции СПЛ с увеличением содержания звеньев ВА в макромолекулах (см. таблицу) можно связать с замедлением скорости формирования полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ при встрече по закону случая со звеньями ВА и формированием относительно стабильных β -ацетополиенильных группировок $\sim (\text{CH}=\text{CH})_{n>1}-\text{CH}(\text{OCOCN}_3) \sim$. С учетом экспериментальных результатов скорости реакции образования HCl и CH₃COOH с формированием полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ($V_n, \text{HCl}; V_n, \text{HAc}$), содержания \bar{V}_0 в макромолекулах и значения k_n для СПЛ ($0,8 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹) удается оценить константу скорости реакции образования CH₃COOH с формированием системы полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ k'_n , активированную внутренними группировками $\sim (\text{CH}=\text{CH})_{n>1}-\text{CH}(\text{OCOCN}_3) \sim$, т. е. оценить эффект соседней группы дальнего порядка при термической деструкции макромолекул ПВА

$$k'_n = \frac{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\bar{V}_0, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\bar{V}_0 - (V_{\text{n}, \text{HCl}}/k_n)} = (5,6 \pm 2,4) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Следует отметить, что при изучении термической деструкции ПВА константу скорости реакции формирования системы полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (k'_n) оценить практически невозможно из-за спивки макромолекул ПВА уже на ранних стадиях деацетилирования [2].

Сравнение соответствующих индивидуальных констант реакций дегидрохлорирования ПВХ $k_c : k_n = 1 : 100\,000$ и деацетилирования ПВА (при 448 К) $k_c : k'_n = 1 : 80\,000$ свидетельствует о том, что дестабилизирующий эффект соседних групп дальнего порядка при деструкции ПВХ и ПВА имеет практически один и тот же порядок, несмотря на существенное различие в численных значениях индивидуальных констант k_c и k'_n .

Таким образом, низкая термическая стабильность СПЛ, в отличие от гомополимера ПВХ, определяется эффектом соседних групп как ближнего, так и дальнего порядка. На начальных стадиях деструкции СПЛ кинетика процесса образования кислот (HCl и CH₃COOH) является функцией трех индивидуальных констант скоростей соответствующих реакций k_c , k'_n и k''_c , которые характеризуют реакционную способность звеньев ВХ, не имеющих (k_c) и имеющих одно (k'_n) или два (k''_c) соседних звена ВА соответственно (эффект соседней группы ближнего порядка) и двух констант скоростей реакции формирования системы полисопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ k_n и k'_n , характеризующих реакционную способность звеньев ВХ и ВА соответственно, имеющих в качестве соседа сопряженные связи $\text{C}=\text{C}$, в том числе группировки $\sim \text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHX} \sim$ (эффект соседней группы дальнего порядка).

Следует иметь в виду также, что уже на начальных стадиях термической деструкции СПЛ, содержащих 1–20 мол. % звеньев ВА, процесс об-

разования HCl и CH₃COOH является сложным и описывается уравнением

$$V_{HX} = V_c + V_n = k_c A_0 + k_c' A_1 + k_c'' A_2 + k_n \bar{\gamma}_{0, HCl} + k_n' \bar{\gamma}_{0, CH_3COOH},$$

которое находится в удовлетворительном согласии с экспериментом как для гомополимеров на основе ВХ и ВА, так и для их сополимеров при варьировании содержания ВА в широком диапазоне значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Лисицкий В. В., Колесов С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 32.
2. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Кронман А. Г., Гатаулин Р. Ф., Чекушина М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1117.
3. Emmer E. J., Bankoff S. G. Ind. Engng Chem., 1954, v. 46, № 4, p. 673.
4. Vymazal Z. Gummi, Asbest, Kunstst., 1967, v. 20, № 5, p. 514, 516, 518, 520, 522.
5. Grassie N., McLaren I. F., McNeill I. C. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 5, p. 679.
6. Grassie N., McLaren I. F., McNeill I. C. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 6, p. 865.
7. Троицкий В. Б., Доворов В. А., Минчук Ф. Ф., Хохлова Л. В. В кн.: Тр. по химии и хим. технол. Горький. 1974, вып. 2(37), с. 109.
8. Кронман А. Г., Федосеев Б. И., Чекушина М. А., Архипова Л. И., Лепаев А. Ф. Пласт. массы, 1976, № 7, с. 48.
9. Mayo F. R., Walling C., Lewis F. M., Hulse W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 4, p. 1523.
10. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатаулин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
11. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Лисицкий В. В. Высокомолек. соед., 1976, т. 18, № 1, с. 54.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
23.XI.1980

NEIGHBORING GROUPS EFFECT IN THE PROCESS OF THERMAL DEGRADATION OF COPOLYMERS OF VINYL CHLORIDE WITH VINYL ACETATE

Minskher K. S., Lisitskii V. V., Davidenko N. V.

Summary

An increase of the rate of random elimination of HCl from the PVC chain containing vinyl acetate units as a result of the destabilizing action of -OCOCH₃ groups on the neighboring vinyl chloride groups has been shown. On the initial stage of the degradation the rate of HCl and CH₃COOH formation is a function of three individual rate constants characterizing the reactivity of vinyl chloride units having zero, one and two neighboring vinyl acetate groups and rate constants of the reaction of formation of polyconjugated systems of double $\begin{array}{c} > \\ \text{C}=\text{C} \\ < \end{array}$ bonds.