

УДК 541.64:536.4:547 (313.3+322)

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА С ПРОПИЛЕНОМ

*Лисицкий В. В., Бронникова В. Н., Муллоянова Л. Ф.,
Кубовская Н. И., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М.*

Оценено влияние звеньев пропилена на термическую деструкцию сополимеров винилхлорида, содержащих до 9,2 мол.% звеньев пропилена. Соотношение констант скоростей формирования единичных двойных связей >C=C : $k_c : k_c' : k_c'' = 1 : 6,5 : 45$ свидетельствует о слабом дестабилизирующем влиянии CH_2 -групп звеньев пропилена, ускоряющем элиминирование HCl из соседних звеньев винилхлорида.

Способность ПВХ к переработке и качество получаемых изделий на его основе определяются не только его ММ, ММР, надмолекулярной структурой и физическими свойствами, но и химическим строением макромолекул [1], которое обуславливает такие важнейшие технологические свойства ПВХ, как термическую стабильность, температуру начала разложения, теплостойкость и т. д.

В практике для улучшения термической стабильности и физических свойств ПВХ часто винилхлорид сополимеризуют с небольшим количеством α -олефинов. Получающиеся сополимеры отличаются улучшенными физико-механическими свойствами и легко перерабатываются в жесткие и пластифицированные изделия [2, 3]. Между тем недавно показано [4], что введение в состав макромолекул ПВХ звеньев иной чем $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$ природы оказывает дестабилизирующее влияние на спад соседних BX-звеньев.

В настоящей работе впервые изучено влияние звеньев пропилена на кинетику реакций элиминирования HCl при термической деструкции композиционно-однородных сополимеров BX с пропиленом.

В работе использовали композиционно-однородные образцы, содержащие от 2,0 до 9,2 мол.% пропилена в сополимере. Полимерные продукты получали при 326 К сусpenзионной полимеризацией смеси мономеров в присутствии перекиси лаурила (инициатор) и метилцеллюлозы (защитный колloid) при соотношении мономеры: водная фаза = 1 : 3. Однородность состава сополимера обеспечивали дозированием BX в ходе реакции по специальной программе. Состав сополимера в процессе сополимеризации контролировали по содержанию хлора в полимерных продуктах. Полученный сополимер промывали H_2O , этиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса. Фракционирование сополимера с содержанием пропилена 5,8 мол.% по молекулярным массам в системе ТГФ – этанол (8 фракций) показало, что в соответствующих узких фракциях количество звеньев пропилена составляет $5,8 \pm 0,9$ мол.%. Содержание звеньев BX, находящихся в триадах с различным окружением (BX – BX – BX; BX – BX – пропилен; пропилен – BX – BX и пропилен – BX – пропилен) рассчитывали методом Монте-Карло по специальной программе в соответствии со значениями констант сополимеризации $r_1=2,27$ и $r_2=0,30$ [5] и концентраций мономеров в исходной смеси. Содержание, распределение и химическое строение ненасыщенных связей >C=C в макромолекулах сополимера оценивали сочетанием методов озонолиза и вискозиметрии [6], молекулярную массу определяли из вискозиметрических данных (циклогексанон, 298 К) по формуле [7]

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

Термическую деструкцию сополимера проводили в вакууме (10^{-2} Па) при 448 К в присутствии инертного термостабилизатора – стеарата бария, скорость брутто-дегидрохлорирования v_{HCl} оценивали меркуриметрическим титрованием (0,01 н. раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) с дифенилкарбазоном хлор-ионов, связанных термостабилизатором. Рас-

творители перегоняли в атмосфере N_2 над $CaCl_2$ и KOH для удаления перекисей и H_2O .

Экспериментальные результаты по озонированию сополимера BX – пропилен в твердой и жидкой фазах показали, что макромолекулы содержат $(2-4) \cdot 10^{-3}$ моль/моль сополимера ненасыщенных связей $>C=C<$ в основном концевых. Содержание внутренних связей $>C=C<$ аналогично ПВХ на порядок меньше, чем концевых, и практически не зависит от количества звеньев пропилена в макромолекулах (таблица). Изучение кинетики взаимодействия озона с ненасыщенными связями в сополимере BX – пропилен показало, что имеется одна константа реакции взаимодействия O_3 с концевыми связями $>C=C<$ макромолекул ($k_t' = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^4$ кг/моль·с), близкая к константе скорости реакции O_3 с концевыми ненасыщенными связями ПВХ ($k_t' = 1,3 \pm 0,4 \cdot 10^4$, кг/моль·с [8]). Это свидетельствует о том, что обрыв материальной цепи при сополимеризации BX с пропиленом приводит к формированию концевых ненасыщенных группировок строения $CH_2=CH\sim$.

Расчет содержания триад BX и пропилена с различным окружением показал, что независимо от состава сополимера практически все звенья пропилена в макромолекулах находятся в окружении BX-звеньев. Следовательно, макромолекулы в основном представляют собой блоки звеньев BX с $v_1 = 1 + r_1 [M_1] / [M_2]$ (таблица), разделенные единичными звеньями пропилена. Следует также отметить, что в среднем одна из 5-10 макромолекул содержит внутреннюю группировку $>C=C<$.

Увеличение содержания пропилена в макромолекулах сополимера закономерно снижает ММ (таблица) и увеличивает гибкость макромолекул. Например, T_c полимерных продуктов снижается с 353 (ПВХ) до 340 К (сополимер, содержащий 6,3 мол. % пропилен) и до 326 К (сополимер с 9,2 мол. % пропилен).

На начальных стадиях (превращение $HCl < 0,5$ мол. %) термической деструкции сополимера BX – пропилен наблюдается аналогично ПВХ характерная линейная зависимость «выход HCl – время», причем скорость брутто-эlimинирования HCl практически не зависит от содержания пропилена в макромолекулах. Следует также отметить, что отсутствует зависимость между термической стабильностью сополимера и значением ММ полимерных продуктов (таблица). Экспериментальные результаты по изменению содержания внутренних связей $>C=C<$ в макромолекулах в процессе деструкции сополимера ($\bar{v} = f(t)$) свидетельствуют о том, что увеличение количества звеньев пропилена приводит к закономерному повышению скорости статистического эlimинирования HCl из BX-звеньев (рис. 1).

В работе [4] показано, что на начальных стадиях деструкции сополимеров винилхлорида скорость брутто-эlimинирования HCl с учетом эффекта соседних групп ближнего (звено сомономера) и дальнего порядка (внутренние кислородсодержащие группировки) следует представить в виде суммы скоростей статистического эlimинирования HCl с формированием изолированных связей $>C=C<$ v_c и эlimинирования HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей $>C=C<$ v_n

$$v_{HCl} = v_c + v_n = k_c [A_0] + k_c' [A_1] + k_c'' [A_2] + k_n \bar{v}_0,$$

где k_c , k_c' , k_c'' – константы скорости эlimинирования HCl в триадах BX – BX – BX, BX – BX – пропилен+пропилен – BX – BX, пропилен – BX – пропилен; k_n – константа скорости эlimинирования HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей $>C=C<$, активированного внутренними кислородсодержащими группировками (\bar{v}_0); $[A_0]$, $[A_1]$, $[A_2]$ – доли триад в макромолекулах сополимера с различным окружением.

Таким образом, увеличение скорости статистического эlimинирования HCl при термической деструкции сополимеров BX с пропиленом следует связать с эффектом соседа ближнего порядка – дестабилизирующим влиянием метильной группировки звеньев пропилена на соседнее звено винил-

**Молекулярные характеристики и кинетические параметры деструкции сополимеров ВХ с пропиленом
(448 К, 10^{-2} Па)**

Содержание виньев пропилена в сополимере, мол. %	Содержание хлора в сополимере, вес. %	[η_0], дл/г	[η]	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{\tau}_0 \cdot 10^4$, моль/моль ВХ	Содержание триад ВХ в сополимере, моль/моль ВХ			v_1	$v \cdot 10^6$, моль HCl/моль ВХ·с			$k_{\text{H}} \cdot 10^8$, с ⁻¹
		[η_0], дл/г	[η]			[A ₀]	[A ₁]	[A ₂]		v_{HCl}	v_c	v_{II}	
2,0	56,05	1,040	0,985	101,5	0,9	0,962	0,038	0	50	0,80	0,09	0,71	0,8
3,2	55,53	0,930	0,870	87,0	1,3	0,936	0,063	0,001	30	1,00	0,13	0,87	0,7
3,9	55,30	0,780	0,740	68,5	1,3	0,920	0,079	0,001	25	1,10	0,13	0,97	0,8
4,2	55,18	0,670	0,640	55,0	1,1	0,917	0,082	0,001	24	0,96	0,14	0,82	0,8
4,3	55,12	0,975	0,920	93,0	0,9	0,914	0,084	0,002	23	0,95	0,13	0,82	0,9
4,6	55,02	0,765	0,735	67,0	1,0	0,907	0,091	0,002	21	0,95	0,10	0,85	0,8
4,9	54,90	0,965	0,915	91,0	1,0	0,903	0,095	0,002	20	0,76	0,13	0,63	0,6
5,6	54,58	0,760	0,740	66,0	0,8	0,891	0,106	0,003	18	0,87	0,14	0,73	0,9
5,8	54,53	1,060	1,000	104,0	0,9	0,886	0,110	0,004	17	0,76	0,13	0,63	0,7
6,3	54,30	0,690	0,660	57,0	1,3	0,876	0,120	0,004	15	1,20	0,16	1,04	0,8
6,9	54,10	0,630	0,605	50,0	1,3	0,868	0,127	0,005	14	1,29	0,15	1,14	0,9
7,2	54,00	1,195	1,070	122,0	1,4	0,859	0,136	0,005	14	1,15	0,15	1,00	0,7
7,5	53,86	1,110	1,040	111,0	1,0	0,852	0,142	0,006	13	0,95	0,16	0,79	0,8
7,6	53,81	0,815	0,775	72,5	1,1	0,849	0,144	0,007	13	1,10	0,17	0,93	0,8
9,2	53,21	0,520	0,500	39,0	1,7	0,822	0,169	0,009	11	1,20	0,16	1,04	0,6

хлорида в триадах $\sim\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\sim$, $\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl}\sim$ и $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\sim$ (таблица)

В макромолекулах сополимера, содержащих до 5 мол. % звеньев пропилена, триад типа A_2 (пропилен – BX – пропилен) практически нет (таблица). Следовательно, из зависимости $v_c=f[A_1]$ (рис. 2) легко определить константу скорости элиминирования HCl по закону случая из звеньев BX, соседних со звеньями пропилена в триадах BX – BX – пропилен и пропилен – BX – BX. При 448 K $k_c'=(0,50\pm 0,10)\cdot 10^{-6}$ моль HCl/моль $A_1\cdot$ с. Для сополимеров, содержащих более 5 мол. % звеньев пропилена, с учетом экс-

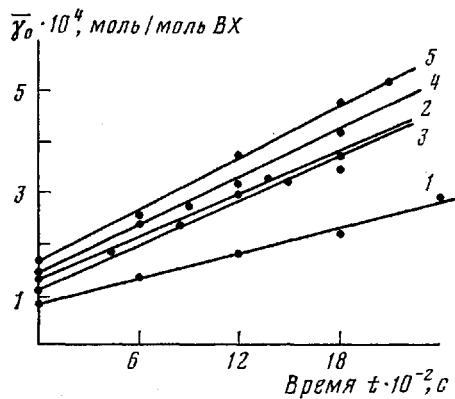


Рис. 1

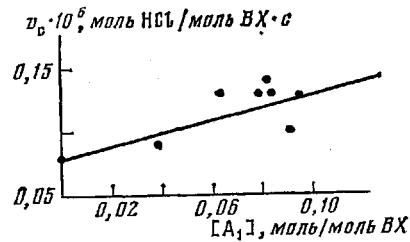


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания внутренних связей $\langle\text{C}=\text{C}\rangle$ при термической деструкции ПВХ (1) и сополимеров BX, содержащих 3,2 (2), 4,2 (3), 7,2 (4) и 9,2 мол. % пропилена (5)

Рис. 2. Зависимость скорости статистического элиминирования от содержания триад BX – BX – пропилен + пропилен – BX – BX при деструкции сополимера BX с пропиленом

периментальных результатов по скорости статистического элиминирования HCl v_c , количества триад BX с различным окружением ($[A_0]$, $[A_1]$, $[A_2]$), а также значений $k_c=(0,08\pm 0,01)\cdot 10^{-6}$ с⁻¹ (для ПВХ) [1] и $k_c'=(0,50\pm 0,10)\cdot 10^{-6}$ моль HCl/моль $A_1\cdot$ с⁻¹ (для сополимеров BX с пропиленом) из соотношения

$$v_c''=k_c''[A_2]=v_c-k_c[A_0]-k_c'[A_1]$$

легко оценить в первом приближении константу скорости элиминирования HCl из звеньев BX, находящихся в окружении звеньев пропилена: при 448 K $k_c''=(3,6\pm 1,5)\cdot 10^{-6}$ (моль HCl/моль $A_2\cdot$ с⁻¹).

Сопоставление экспериментальных значений констант скоростей статистического элиминирования HCl из BX-звеньев, находящихся в соседстве или в окружении звеньев пропилена, показывает, что звенья пропилена в макромолекулах оказывают слабое дестабилизирующее влияние на распад соседних BX-звеньев ($k_c : k_c' : k_c'' = 1 : 6,5 : 45$).

Константа скорости элиминирования HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей $\langle\text{C}=\text{C}\rangle$ при термической деструкции сополимера BX с пропиленом $k_n=v_n/\bar{Y}_0=(0,8\pm 0,2)\cdot 10^{-2}$ с⁻¹ (448 K) практически не зависит от содержания пропиленовых звеньев в сополимере и имеет те же значения, что и k_n для ПВХ $(0,75\pm 0,15)\cdot 10^{-2}$ с⁻¹ [1, 4]. Следовательно, структура и роль лабильных кислородсодержащих группировок в макромолекулах сополимера BX-пропилен аналогична их влиянию в ПВХ.

Таким образом, термическая стабильность сополимеров BX с пропиленом определяется эффектом соседних групп ближнего и дальнего порядка. На начальных стадиях деструкции сополимера кинетика элиминирования HCl является функцией трех констант скоростей статистического элиминирования HCl k_c , k_c' , k_c'' и константы скорости элиминирования HCl с

формированием полисопряженных систем двойных связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<} k_{\alpha}$. Следует также отметить, что для сополимеров, содержащих до 10 мол. % звеньев пропилена термическая стабильность полимерных продуктов определяется главным образом количеством внутренних кислородсодержащих группировок в макромолекулах, ибо дестабилизирующее влияние звеньев $\sim \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\sim$ на кинетику элиминирования HCl из соседних BX-звеньев проявляется слабо — $k_c : k_c' : k_c'' = 1 : 6,5 : 45$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1979, с. 18, 195.
2. Зильберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968, с. 78.
3. Pungs W. Kunststoffe, 1967, B. 57, № 5, S. 317.
4. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1419.
5. Takemoto K. Kunststoffe, 1967, B. 57, № 9, S. 697.
6. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гагаулин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
7. De Vries A. I., Vollebat C., Carrega M. Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, № 2, p. 209.
8. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б., Кебели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1546.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
27.XII.1982

THERMAL DEGRADATION OF COPOLYMERS OF VINYL CHLORIDE WITH PROPYLENE

*Lisitskii V. V., Bronnikova V. N., Mulloyanova L. F.,
Kubovskaya N. I., Zavodchikova N. N., Yanovskii D. M.*

Summary

The effect of propylene units on thermal degradation of copolymers of vinyl chloride containing up to 9.2 mol% of propylene units has been evaluated. The ratio of rate constants of formation of isolated double bonds $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<} k_c : k_c' : k_c'' = 1 : 6,5 : 45$ points out the slight destabilizing action of CH_3 groups of propylene units accelerating elimination of HCl from neighboring vinyl chloride units.