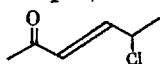


ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ В РАСТВОРЕ

Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р., Минскер К. С.

Характерная особенность термической деструкции ПВХ — более медленный распад полимера в среде инертных растворителей, чем в аналогичных условиях, но в твердой фазе [1, 2]. Сведения о кинетике жидкофазной деструкции сополимеров винилхлорида (ВХ) отсутствуют. Между тем представляется интересным экспериментально рассмотреть этот вопрос, имея также в виду, что термостабильность сополимеров ВХ в отличие от ПВХ определяется двумя основными факторами — эффектом ближнего порядка (зависит от количества и распределения в макромолекуле сомономера) и эффектом дальнего порядка (обусловлен наличием в макроцепях лабильных карбонилвиниленовых группировок строения



или полиеновых структур [3]). Можно ожидать, что роль

каждого из этих факторов в кинетике деструкции сополимера будет зависеть от того, в какой фазе (твердой или жидкой) протекает распад полимера.

В настоящей работе изложены результаты изучения жидкофазной термической деструкции сополимеров ВХ с метилакрилатом (МА) при содержании МА в сополимере 5,2 (МА-7), 15,3 (МА-20), 28,1 (МА-35), 41,6 (МА-50) мол. % в растворах в *o*-дихлорбензоле и циклогексаноне.

Кинетика деструкции сополимеров ВХ в жидкой фазе аналогично ПВХ [1, 2] характеризуется существенно более низкой скоростью дегидрохлорирования v_{HCl} полимерных молекул, чем распад в твердой фазе, причем такая закономерность обнаруживается для сополимера с любым содержанием второго мономера (рис. 1). Скорость элиминирования HCl при термодеструкции полимерных продуктов в растворе непрерывно возрастает с увеличением количества звеньев МА в макромолекулах сополимера, т. е. качественно наблюдается такая же картина, что и в случае процесса в твердой фазе (рис. 1, ср. кривые 1, 2 с 5 и 3 с 4). Однако при термической экспозиции сополимеров ВХ в жидкой фазе зависимость v_{HCl} от содержания МА в макромолекулах выражена слабее. Эффективная константа $k_{\text{эф}}$ (рассчитана из зависимостей, приведенных на рис. 1), характеризующая дестабилизирующее влияние сомономера на термостабильность винилхлоридных звеньев в сополимере [4], существенно уменьшается при переходе от твердой фазы к растворам, что видно из нижеприведенных данных.

Растворитель	—	—	<i>o</i> -дихлорбензол	<i>o</i> -дихлорбензол	циклогексанон
T, K	438	423	438	423	423
$k_{\text{эф}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	2,20	1,40	0,60	0,10	0,15

Следовательно, при термораспаде сополимеров ВХ в растворе эффект соседней группы ближнего порядка проявляется в существенно меньшей степени. На это указывает и тот факт, что параметр v_{HCl}/\bar{v}_0 (\bar{v}_0 — содержание в полимере карбонилвиниленовых группировок) с увеличением доли звеньев МА в макромолекулах сополимера нарастает в случае жидкофазной деструкции в значительно меньшей степени по сравнению с процессом в твердой фазе (рис. 2).

Торможение термического дегидрохлорирования сополимеров ВХ в среде инертных растворителей, очевидно, следует связывать с сольватацией макромолекул сополимеров молекулами растворителя и тем самым с устранением межмолекулярного взаимодействия между макроцепями.

Кинетические параметры термической (азот) деструкции сополимеров винилхлорида с метилакрилатом (423 К)

СОПОЛИМЕР	Y _c ·10 ⁴ , МОЛЬ/МОЛЬ ПОЛИМЕРА	Порошок			o-Дихлорбензол			Циклогексанон		
		v _{HCl} ·10 ⁶	v _c ·10 ⁶	v _п ·10 ⁶	v _{HCl} ·10 ⁶	v _c ·10 ⁶	v _п ·10 ⁶	v _{HCl} ·10 ⁶	v _c ·10 ⁶	v _п ·10 ⁶
		МОЛЬ/(МОЛЬ ВХ·С)								
ПВХ	0,9	15,7	2,2	13,5	3,0	2,0	1,0	30	3,0	27
МА-7	1,9	22,6	3,6	19,0	4,0	1,9	2,1	28	3,5	24,5
МА-20	1,2	30,6	18,6	12,0	6,0	4,6	1,3	32	16,6	15,4
МА-35	0,7	41,6	34,6	7,0	9,0	8,3	0,7	36	25,0	9,0
МА-50	0,5	84,2	79,2	5,0	11,0	10,5	0,5	40	34,0	6,0

В отличие от ПВХ [1, 2] следствием сольватационных эффектов является не только торможение процессов формирования полисопряженных систем связей >C=C< (табл. 1), но и замедление реакции статистического элиминирования HCl (характеризуются соответственно скоростями v_p и v_c), хотя, как и в случае термодеструкции в твердой фазе, скорость v_c закономерно возрастает с увеличением содержания МА в сополимере (табл. 1).

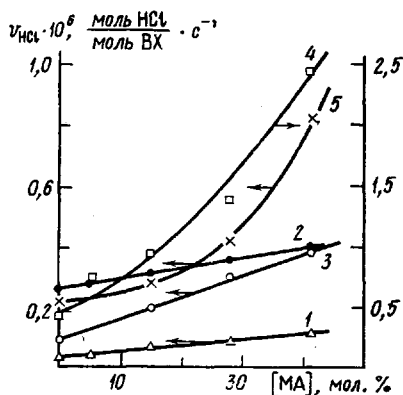


Рис. 1

Рис. 1. Влияние содержания метилакрилатных звеньев в сополимере с винилхлоридом на скорость жидкофазного термического дегидрохлорирования сополимера в *o*-дихлорбензоле (1, 3), циклогексаноне (2) и в твердой фазе (4, 5) при 423 (1, 2, 5) и 438 К (3, 4)

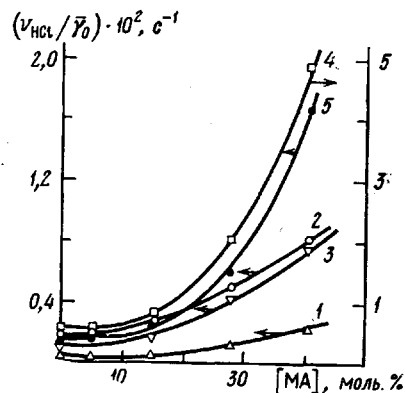


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость отношения v_{HCl}/v_0 от содержания метилакрилатных звеньев в сополимере при термодеструкции в *o*-дихлорбензоле (1, 3), циклогексаноне (2) и в твердой фазе (4, 5) при 438 (3, 4) и 423 К (1, 2, 5)

В общем случае кинетика процесса статистического элиминирования HCl из сополимеров ВХ с МА описывается суммой скоростей процессов статистического дегидрохлорирования триад различного состава [4]

$$v_c = k_c \cdot A_0 + k_c' A_1 + k_c'' A_2, \quad (1)$$

где k_c , k_c' , k_c'' — константы скорости реакции элиминирования HCl из триад ВХ-ВХ-ВХ, (МА-ВХ-ВХ+ВХ-ВХ-МА) и МА-ВХ-МА соответственно; A_0 , A_1 , A_2 — доли соответствующих триад. Значение k_c в уравнении (1) совпадает с ее значением для ПВХ; кроме того, в сополимерах с малым содержанием МА (≤ 5 мол.%) практически отсутствуют гетеротриады строения МА-ВХ-МА, поэтому для таких сополимерных продуктов значением A_2 в уравнении (1) можно пренебречь. Основываясь на этих предположениях и используя экспериментальные значения k_c , полученные в работе [1] при изучении жидкофазной деструкции ПВХ, были расчи-

Характеристика полимерных продуктов

Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Доли триад			$\left[\text{>C=C<} \right] \cdot 10^4$, моль/осново-моль полимера		
		VX-VX-VX	VX-VX-MA	MA-VX-MA	>C=C<	КНГ *	\bar{v}_0
ПВХ	125	1	0	0	22	21,1	0,9
МА-7	120	0,9	0,05	0,006	25	25,2	1,9
МА-20	122	0,592	0,185	0,038	21	20,0	1,2
МА-35	320	0,476	0,214	0,096	21	20,5	0,7
МА-50	587,5	0,203	0,247	0,303	23	22,7	0,5

* КНГ — концевые ненасыщенные группировки.

таны константы скорости k_c' и k_c'' (в с^{-1}) для деструкции сополимеров VX с МА в растворе в *o*-дихлорбензоле и циклогексаноне при 423 К.

Растворитель	—	<i>o</i> -дихлорбензол	циклогексанон
$k_c \cdot 10^8$	2,2±0,5	2,2±0,5	2,2±0,5
$k_c' \cdot 10^6$	0,4±0,10	0,1±0,05	0,15±0,05
$k_c'' \cdot 10^6$	2,0±0,9	0,6±0,3	1,8±0,7

Согласно полученным результатам, константы скорости k_c' и k_c'' , характеризующие влияние соседних групп ближнего порядка на распад звеньев VX макромолекул сополимера, понижаются при переходе от деструкции в твердой фазе к процессу в среде инертных растворителей. Имен в виду, что константы k_c' и k_c'' описывают реакцию образования статистических связей >C=C< в гетеротриадах VX-VX-MA (MA-VX-VX) и MA-VX-MA, уменьшение указанных кинетических параметров при термической деструкции сополимерных продуктов в жидкой фазе, очевидно, обусловлено ослаблением дестабилизирующего действия звеньев MA на элиминирование HCl из группировок VX в гетеротриадах за счет изменения фазового состояния сополимера и сольватационного взаимодействия макромолекул с растворителем.

Таким образом, жидкофазная термическая деструкция сополимеров VX с метилакрилатом характеризуется существенно более низкой скоростью элиминирования HCl по сравнению с распадом сополимеров в аналогичных условиях, но в твердой фазе. Важной особенностью сополимеров, отличающей их от ПВХ, является торможение реакции статистического дегидрохлорирования макромолекул в растворе благодаря изменению фазового состояния и влиянию растворителя на эффект соседних групп ближнего порядка.

В работе использовали композиционно-однородные сополимеры VX с МА с различным содержанием второго мономера, полученные методом дробного дозирования наиболее активного мономера при полимеризации. Характеристики полимеров представлены в табл. 2. Методика изучения деструкции гомо- и сополимеров VX подробно описана в работе [2]. Растворители подвергали очистке согласно методике [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Манушин В. И., Малышев Л. И., Аржаков С. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 366.
2. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
3. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1419.
4. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б., Загодчикова Н. Н., Яновский Д. М., Монаков Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1636.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 43.

Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
23.II.1983