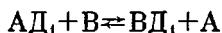


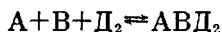
Ранее существование аналогичных зависимостей было установлено в работе [3].

В более плотном ПЭВП максимумы на кривых сорбций отсутствуют, вырождаясь в слабо выраженные волнобразные участки на монотонных кривых (рис. 2, в, г).

Как следует из данных настоящей работы, в ПЭ существуют центры сорбции двух типов — небольшие по объему центры  $D_1$ , сорбирующие по одной молекуле низкомолекулярного вещества, и более объемистые центры  $D_2$ , сорбирующие две молекулы. Второе вещество В при его внесении в полимер вытесняет первое А из центров  $D_1$  по схеме



и способствует его сорбции центрами  $D_2$



Наблюдаемые закономерности сорбции можно объяснить, если предположить, что концентрации ПЭНП и ПЭВП центров  $D_1$  практически одинаковы, тогда как концентрации центров  $D_2$  сильно различаются. Во всех случаях, когда в полимер вводится несколько различных низкомолекулярных добавок, следует учитывать возможность снижения их парциальных растворимостей в сложных смесях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1409.
2. Юшкевиччюте С. С., Шляпников Ю. А. Тр. АН ЛитССР Б, 1969, т. 3, № 58, с. 153.
3. Гедрайтите Г. Б., Юшкевиччюте С. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 514.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию  
20.IV.1983

УДК 541.64:536.4:547.322

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

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

Термическая деструкция ПВХ и ПВДХ имеет много общих черт: элиминирование HCl, формирование систем полисопряженных связей  $\text{>}C=C\text{<}$  сшивание макромолекул [1–3]. Однако термическая стабильность ПВХ и ПВДХ существенным образом различается. Если образцы ПВХ характеризуются различными значениями скорости брутто-дегидрохлорирования ( $V_{\text{HCl}} = 10^{-7} - 10^{-6}$  моль HCl/моль ПВХ·с) [4] с образованием уже на ранних стадиях деструкции полисопряженных систем двойных связей  $\text{>}C=C\text{<}$  с  $n > 7$  [1, 5], то ПВДХ характеризуется заметно большими значениями  $V_{\text{HCl}}$  с формированием даже на глубоких стадиях деструкции коротких полиеновых последовательностей [2, 3].

Естественно, что термическая деструкция сополимеров винилхлорида (ВХ) с винилиденхлоридом (ВДХ) будет характеризоваться как рядом общих черт, присущим обоим гомополимерам, так и некоторыми отличительными признаками, связанными с особенностями химических реакций на границе разнородных звеньев ( $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2\sim$ ).

Цель настоящей работы — изучение влияния звеньев ВДХ на кинетику

## реакций элиминирования HCl при термической деструкции сополимеров BX - ВДХ.

В работе использовали лабораторные образцы ПВХ, ПВДХ и композиционно однородные сополимеры BX - ВДХ, содержащие до 20 мол.% звеньев ВДХ, со следующими показателями: ПВХ -  $\bar{M}_v=1,04 \cdot 10^4$ ;  $\bar{\gamma}_0=1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ; BX - ВДХ = 2,5 (этот индекс указывает содержание ВДХ в сополимере, мол. %),  $\bar{M}_v=9,45 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера (содержание внутренних группировок, активирующих реакцию элиминирования HCl с формированием сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ ); BX - ВДХ = 2,9,  $\bar{M}_v=8,9 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 3,0,  $\bar{M}_v=7,3 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 3,5,  $\bar{M}_v=9,05 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 4,3,  $\bar{M}_v=7,55 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=-1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 4,5,  $\bar{M}_v=8,1 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=0,8 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 5,4,  $\bar{M}_v=8,4 \cdot 10^4$ ,  $\bar{\gamma}_0=1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX -

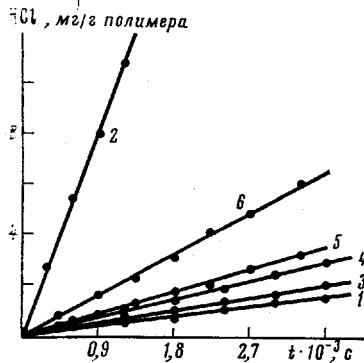


Рис. 1

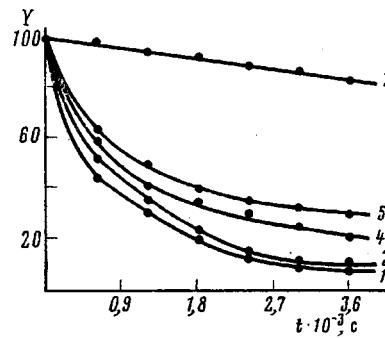


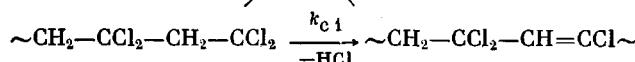
Рис. 2

Рис. 1. Элиминирование HCl при термической деструкции ПВХ (1), ПВДХ (2) и сополимеров BX - ВДХ, содержащих 2,9 (3), 5,5 (4), 10,1 (5) и 20,3 мол.% ВДХ (6). Здесь и на рис. 2-4 давление  $10^{-2}$  Па, температура 448 К

Рис. 2. Изменение светового коэффициента отражения Y при термической деструкции ПВХ (1), ПВДХ (2) и сополимеров BX - ВДХ, содержащих 2,9 (3), 10,1 (4) и 20,3 мол.% ВДХ-звеньев (5)

ВДХ = 5,5,  $\bar{M}_v=6,4 \cdot 10^4$ ;  $\bar{\gamma}_0=1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 9,2,  $\bar{M}_v=5,1 \cdot 10^5$ ,  $\bar{\gamma}_0=0,3 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 9,8,  $\bar{M}_v=5,3 \cdot 10^5$ ,  $\bar{\gamma}_0=0,3 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 10,1,  $\bar{M}_v=5,6 \cdot 10^5$ ,  $\bar{\gamma}_0=0,3 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера; BX - ВДХ = 10,5,  $\bar{M}_v=4,85 \cdot 10^5$ ,  $\bar{\gamma}_0=0,2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль сополимера. Для образцов ПВДХ и сополимера BX - ВДХ = 20,3,  $\bar{M}_v$  и  $\bar{\gamma}_0$  (содержание внутренних группировок, активирующих реакцию элиминирования HCl с формированием сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ ) не определяли ввиду плохой растворимости полимеров. Методика эксперимента описана в работах [6, 7].

Изучение термической деструкции образцов ПВДХ показало, что на начальных стадиях (<0,5 мол.% превращения HCl) наблюдается, аналогично ПВХ, линейная зависимость «выход HCl - время» (рис. 1), причем различные образцы ПВДХ характеризуются практически одним и тем же значением  $V_{\text{HCl}}$ , в то время как  $V_{\text{HCl}}$  ПВХ изменяется в широких пределах [1, 4]. Следует также отметить, что относительно высокие скорости  $V_{\text{HCl}}$  для ПВДХ не сопровождаются появлением заметного окрашивания полимера, в то время, как ПВХ темнеет уже на очень ранних стадиях термической деструкции (рис. 2). Это показывает, что основной вклад в процесс термической деструкции ПВДХ - реакция элиминирования HCl с образованием статистических связей  $\text{C}=\text{C}$   $V_c$



в то время как из ПВХ хлористый водород преимущественно выделяется вследствие реакции элиминирования с формированием полисопряженных систем двойных связей  $\text{C}=\text{C}$   $V_a$  [1, 4].

Следует также отметить, что высокие скорости выделения HCl при термической деструкции ПВДХ по сравнению с ПВХ связаны не с различием численных значений энергии активации  $E$  реакции дегидрохлорирования полимеров, а только с различием значений предэкспоненциального множителя. Так, для ПВХ в интервале температур 393–458 К  $E=30,0 \pm 1,0$  ккал/моль,  $\lg A=8,6$ , а для ПВДХ  $E=29,0 \pm 1,0$  ккал/моль,  $\lg A=9,6$ .

Отличительной особенностью термической деструкции сополимеров ВХ – ВДХ является тот факт, что в процессе деструкции может наблюдаться одновременное превращение обрамляющих групп (эlimинирование HCl) как из ВХ-звеньев, так и из ВДХ-звеньев, причем экспериментально нельзя различить HCl, выделяющийся при деструкции из ВХ- или ВДХ-звеньев.

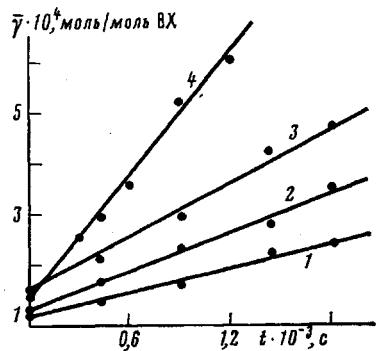


Рис. 3

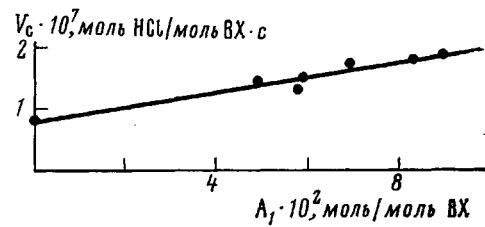


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания внутренних связей  $>\text{C}=\text{C}<$  при термической деструкции ПВХ (1), сополимеров ВХ – ВДХ, содержащих 2,9 (2), 3,5 (3) и 5,4 мол. % ВДХ-звеньев (4)

Рис. 4. Зависимость скорости статистического элиминирования HCl  $V_c$  от содержания триад ВХВХВДХ+ВДХВХВХ  $A_1$  при термической деструкции сополимеров ВХ – ВДХ, содержащих <5 мол. % ВДХ-звеньев

Согласно работе [7], на начальных стадиях термической деструкции сополимеров, когда сомономер также участвует в реакциях превращения обрамляющих групп, с учетом эффекта соседних групп ближнего и дальнего порядка скорость брутто-дегидрохлорирования  $V_{\text{HCl}}$  можно представить в виде

$$V_{\text{HCl}} = V_c + V_n = (V_c + V_n)_{\text{ВХ}} + (V_c + V_n)_{\text{ВДХ}} = \\ = k_c A_0 + k'_c A_1 + k''_c A_2 + k_n \bar{\gamma}_0 + k_{c1} B_0 + k'_{c1} B_1 + k''_{c1} B_2 + k_n' \bar{\gamma}_{01},$$

где  $k_c$ ,  $k'_c$ ,  $k''_c$  – константы скорости элиминирования HCl из ВХ-звеньев в триадах  $A_0$ (ВХВХВХ),  $A_1$ (ВХВХВДХ+ВДХВХВХ),  $A_2$ (ВДХВХВДХ);  $k_{c1}$ ,  $k'_{c1}$ ,  $k''_{c1}$  – константы скорости элиминирования HCl из ВДХ-звеньев в триадах  $B_0$ (ВДХВДХВДХ),  $B_1$ (ВДХВДХВХ+ВХВДХВДХ) и  $B_2$ (ВХВДХВХ) соответственно,  $k_n$  и  $k'_n$  – константы скорости элиминирования HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей  $>\text{C}=\text{C}<$ ;  $\bar{\gamma}_0$  и  $\bar{\gamma}_{01}$  – концентрации группировок, активирующих реакцию дегидрохлорирования с формированием полисопряженных систем двойных связей  $>\text{C}=\text{C}<$  в ВХ- и ВДХ-последовательностях соответственно;  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  – доли триад ВХ(А) и ВДХ(В) в макромолекулах сополимеров с различным окружением.

Экспериментальные результаты по изменению содержания внутренних связей  $>\text{C}=\text{C}<$  в макромолекулах в процессе деструкции сополимеров ( $\bar{\gamma}=f(t)$ ) свидетельствуют о том, что увеличение содержания ВДХ-звеньев

в макроцепях приводит к закономерному увеличению скорости статистического элиминирования HCl (рис. 3).

Для сополимеров, содержащих <5 мол. % ВДХ-звеньев, вкладом реакции  $(V_c + V_n)_{\text{ВДХ}}$  в процесс брутто-элиминирования HCl можно пренебречь. В этом случае увеличение скорости статистического элиминирования HCl при термической деструкции сополимеров BX – ВДХ можно связать с «эффектом соседа» ближнего порядка – дестабилизирующим влиянием звеньев  $\sim \text{CH}_2-\text{CCl}_2 \sim$  на соседнее звено BX в триадах A<sub>1</sub>. Следовательно, по зависимости  $V_c = f(A_1)$  (рис. 4) можно оценить константу скорости реакции элиминирования HCl по закону случая из звеньев BX, находящихся по соседству с ВДХ-звеньями в триадах  $\sim \text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CCl}_2 \sim$  и  $\sim \text{CH}_2\text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl} \sim$ . При 448 K  $k_c' = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  моль HCl/моль A<sub>1</sub>·с. Константу скорости реакции элиминирования HCl из BX-звеньев в триадах ВДХBXВДХ  $k_c''$  при термической деструкции сополимеров BX – ВДХ, содержащих >5 мол. % ВДХ-звеньев, экспериментально оценить не представляется возможным ввиду заметного вклада в процесс брутто-элиминирования HCl термически нестабильных звеньев  $\sim \text{CH}_2-\text{CCl}_2 \sim$ , а хлористый водород, выделяющийся из звеньев  $\sim \text{CH}_2\text{CHCl} \sim$  и  $\sim \text{CH}_2\text{CCl} \sim$ , кинетически нерацедим. Действительно, для сополимеров BX – ВДХ, содержащих более 5 мол. % ВДХ-звеньев, наблюдается резкое увеличение скорости брутто-дегидрохлорирования (рис. 1) и скорости статистического элиминирования HCl (рис. 3).

Сопоставление экспериментальных значений констант реакций статистического элиминирования HCl из звеньев BX, не имеющих ( $k_c$ ) и имеющих ( $k_c'$ ) в качестве соседа звенья ВДХ, показывает, что группа  $\sim \text{CCl}_2 \sim$  оказывает существенное дестабилизирующее влияние на термический распад соседних звеньев BX ( $k_c : k_c' = 1 : 15$ ).

Что касается реакции элиминирования HCl с формированием полисопряженных систем двойных связей  $\text{>} \text{C=C} \text{<} V_n$ , то константа скорости реакции  $V_n$  при деструкции сополимеров BX – ВДХ ( $k_n = V_n / \bar{\gamma}_0 = (0,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, 448 K) имеет практически те же значения, что и  $k_n$  для ПВХ ( $0,75 \pm 0,10 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, 448 K) [1, 4]. Следовательно, структура и роль лабильных группировок  $\bar{\gamma}_0$  в составе макромолекул сополимеров BX – ВДХ аналогична влиянию  $\bar{\gamma}_0$  в ПВХ.

Таким образом, введение в цепь BX-звеньев сильнополярных звеньев ВДХ оказывает сильное дестабилизирующее действие на распад соседних звеньев BX.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1979, с. 26, 38, 46, 51.
2. Burnett G. M., Haldon R. A., Hay J. N. Europ. Polymer J., 1967, v. 3, N 3, p. 449.
3. Hay J. N. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, N 5, p. 1201.
4. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 483.
5. Abbas K. B. J. Macromolec. Sci. A, 1978, v. 12, N 3, p. 479.
6. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
7. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Давиденко Н. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1157.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
21.IV.1983