

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVII

1985

№ 7

УДК 541.64:536.4:547.322

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА В РАСТВОРЕ

*Минскер Е.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р.,
Зайков Г.Е.*

Показано, что закономерности термодеструкции полимеров винилхлорида в растворе обусловлены сольватационными эффектами – специфическим (донорно-акцепторным) и неспецифическим (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием макромолекул с молекулами растворителя. Специфическое взаимодействие растворителя с аномальными структурами макроцепей гомо- и сополимеров в зависимости от основности растворителя вызывает уменьшение или увеличение скорости дегидрохлорирования полимера с образованием полисопряженных систем двойных углерод-углеродных связей в макромолекулах, тогда как неспецифическая сольватация во всех случаях интенсифицирует распад полимеров.

Основные аспекты теории деструкции и стабилизации гомо- и сополимеров винилхлорида (ВХ) в твердой фазе достаточно хорошо разработаны. Однако проблемам деструкции и стабилизации в жидкой фазе практически не уделялось внимания. Между тем изучение влияния фазового состояния полимеров ВХ на процессы их деструкции представляет большой интерес, поскольку широкий ассортимент промышленных полимерных продуктов получают в виде растворов (пластикаты, пластизоли) или из растворов (волокно и т. д.).

Скорость термического дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} , как правило, существенно меняется при переходе от деструкции полимера в твердой фазе к деструкции в относительно разбавленных растворах (таблица). В общем случае деструктивные процессы в ПВХ могут как ускоряться,

Влияние дипольного момента μ , диэлектрической проницаемости ϵ и основности B растворителя на скорость термической деструкции ПВХ в растворе ($[\text{ПВХ}] = 2 \text{ вес. \%}$)

T, K	Растворитель	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^4$, моль HCl моль ПВХ·с	μ	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$B, \text{ см}^{-1}$
423	ПВХ (порошок)	0,05	–	–	–
	<i>n</i> -Дихлорбензол	0,0072	0	0,24	17
	<i>o</i> -Дихлорбензол	0,022	2,16	0,43	28
	Нафталин	0,05	0	0,25	47
	Нитробензол	0,15	4,23	0,48	67
	Бензонитрил	0,35	4,59	0,47	155
	Ацетофеноны	0,44	3,0	0,46	202
	Трифенилfosфат	0,58	–	–	232
	Циклогексанон	0,60	2,9	–	242
	Трибутилfosфат	0,80	–	–	350
448	Динонилфталат	0,48	–	–	–
	Ди(2-этилгексил)адипинат	0,37	–	–	–
	Ди(2-этилгексил) себацинат	0,28	–	–	–

Примечание. Коэффициент корреляции для μ составляет 0,75, для $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ – 0,69 и для B – 0,99.

так и замедляться растворителями, хотя химическое взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует. Важно, что такая закономерность наблюдается не только для ПВХ, но и для сополимеров ВХ, причем изменение скорости элиминирования HCl наблюдается для сополимера с любым содержанием второго мономера [1].

Анализ литературных данных показывает, что не существует единой точки зрения о роли растворителя в дегидрохлорировании ПВХ и сополимеров ВХ. В работе [2] была сделана попытка связать скорость термодеструкции ПВХ с диэлектрической проницаемостью среды ϵ , однако скорости деструкции полимера в бензофеноне и бензиловом спирте, имеющих приблизительно одинаковые значения ϵ (11 и 13 соответственно), существенно различаются; наоборот, в тритолилфосфате и бензофеноне ($\epsilon=7$ и 11 соответственно) скорость распада ПВХ имеет близкие значения. Безуспешной была также попытка найти корреляцию между скоростью v_{HCl} и полярностью растворителя [3].

Особенности кинетики термической деструкции полимеров ВХ в среде органических растворителей, очевидно, связаны не столько с макроскопическими свойствами (диэлектрической проницаемостью ϵ , дипольным моментом μ и т. п.) растворителя, сколько с сольватационными эффектами, т. е. со специфическим (донарно-акцепторным) и неспецифическим (вандерваальсовым) взаимодействием макромолекул с молекулами растворителя. На это указывают и результаты экспериментов по деструкции ПВХ в среде смешанного растворителя.

Изменение состава смешанного растворителя подчиняется правилу аддитивности [4]

$$Z_{N_{ij}} = N_i Z_i + N_j Z_j, \quad (1)$$

где Z_i, Z_j — параметр, отражающий одно из свойств растворителя i или j ; N_i, N_j — мольная доля компонента (i, j) смешанного растворителя.

Поскольку это относится к любому из параметров среды, то при соблюдении правила аддитивности характеристика элиминирования HCl из ПВХ в смешанном растворителе зависит от состава растворяющей смеси (в данном случае бинарной) следующим образом:

$$\lg v_{N_{ij}}^{\text{HCl}} = N_i \lg v_i^{\text{HCl}} + N_j \lg v_j^{\text{HCl}} = \lg v_i^{\text{HCl}} + N_j (\lg v_j^{\text{HCl}} - \lg v_i^{\text{HCl}}), \quad (2)$$

где $v_i^{\text{HCl}}, v_j^{\text{HCl}}$ — скорость дегидрохлорирования полимера ВХ отдельно в каждом из растворителей, т. е. для скорости деструкции следует ожидать линейную зависимость от мольной доли одного из компонентов смешанного растворителя, для которого имеем

$$\lg v_{\text{HCl}} = \sum N_i \lg v_i^{\text{HCl}} \quad (3)$$

Уравнения (1)–(3) не зависят от природы рассматриваемого процесса, а также от способности компонентов бинарной смеси к сольватации, которые могут участвовать либо только в неспецифической сольватации, либо и в том и другом виде сольватации (специфической и неспецифической).

Влияние второго растворителя на скорость термодеструкции ПВХ показано на рис. 1, где представлена зависимость $\lg v_{\text{HCl}} = f(N_i)$. Из рисунка видно, что линейной зависимости в координатах $\lg v_{\text{HCl}} - N_i$ не наблюдается. Следовательно, добавление полярного растворителя увеличивает скорость элиминирования HCl не только из-за изменения полярности среды, но, очевидно, и за счет специфического сольватационного взаимодействия. Следует также иметь в виду, что сдвиг сольватационного равновесия и вызванные этим отклонения от линейности в координатах $\lg v_{\text{HCl}} - N_i$ обусловлены только теми компонентами растворителя, которые способны к специфической сольватации макромолекул полимера [4].

Из рис. 2 следует, что скорость термического жидкофазного дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} линейно зависит от параметра B , характеризующего основность растворителя [4]; коэффициент корреляции равен 0,99. Хорошая зависимость обнаруживается также между v_{HCl} и донорным

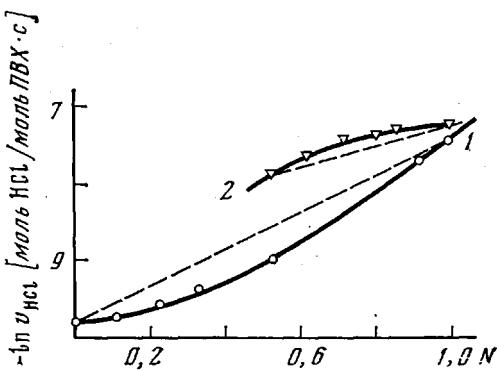


Рис. 1

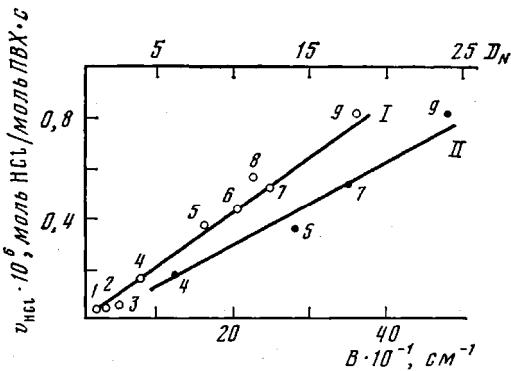


Рис. 2

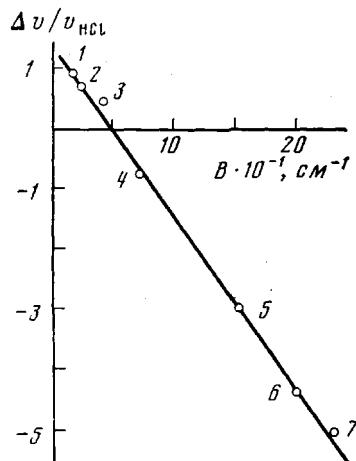


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости деструкции ПВХ (1) и сополимера ВХ с метилакрилатом МА-50 (2) и смешанном растворителе от мольной доли циклогексанона (1) и о-дихлорбензола (2). 1 – о-дихлорбензол + циклогексанон, 423 К; 2 – де-кан + о-дихлорбензол, 438 К

Рис. 2. Влияние основности B (I) и донорного числа D_N (II) растворителя на скорость термического дегидрохлорирования ПВХ в растворе при 423 К: 1 – о-дихлорбензол, 2 – о-дихлорбензол, 3 – нафталин, 4 – нитробензол, 5 – бензонитрил, 6 – ацетофенон, 7 – циклогексанон, 8 – трифенилfosфат, 9 – трибутилfosфат

Рис. 3. Зависимость относительного изменения скорости дегидрохлорирования ПВХ от параметра B при 423 К: 1 – о-дихлорбензол, 2 – о-дихлорбензол, 3 – нафталин, 4 – нитробензол, 5 – бенzonитрил, 6 – ацетофенон, 7 – циклогексанон

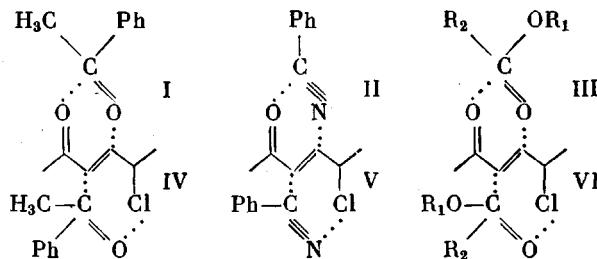
числом растворителя D_N [5]. Это вполне закономерно, поскольку B и D_N связаны между собой линейной зависимостью.

Корреляция с дипольным моментом и диэлектрической постоянной значительно хуже; коэффициенты корреляции составляют 0,69 и 0,75 соответственно (таблица).

Относительное изменение скорости термической деструкции ПВХ

$\Delta v/v_{\text{HCl}}$ (где $\Delta v = v_{\text{HCl}} - v_{\text{HCl}^*}$; v_{HCl} и v_{HCl^*} – скорости элиминирования НСl из ПВХ при термодеструкции полимера в твердой и жидкой фазе соответственно) в растворителях, имеющих $B < 50$ см⁻¹, ниже, чем в твердой фазе, а в растворителях с $B > 50$ см⁻¹ выше, чем при деструкции полимера в твердой фазе (рис. 3). Прямая зависимости $\Delta v/v_{\text{HCl}} = f(B)$ пересекает ось абсцисс при $B = 50$ см⁻¹, что, очевидно, соответствует основности самого ПВХ. Следовательно, скорость дегидрохлорирования ПВХ имеет одинаковую величину как при деструкции полимера в твердой фазе, так и в растворителях, основность которых соответствует $B = 50$ см⁻¹. Следует отметить, что параметр основности B для низкомолекулярных алифатических хлоруглеводородов имеет значения, близкие к 50 см⁻¹ [6].

Хорошая корреляция между v_{HCl} и B , а также D_N растворителя свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между макромолекулами ПВХ и молекулами растворителя. Поскольку при переходе от деструкции полимера в твердой фазе к деструкции в среде растворителей изменяется прежде всего скорость реакции образования полисопряженных систем (ПСС) связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах, функциональные группировки растворителя, видимо, взаимодействуют в основном с лабильными структурами макроцепей ПВХ, определяющими кинетику формирования ПСС, с образованием соответствующих сольватных комплексов. К таким структурам макромолекул относятся прежде всего группировки типа $\sim \text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl} \sim$ и $\sim (\text{CH}=\text{CH})_{n-1}-\text{CHCl}$ [7]. Имея в виду высокую деформируемость электронной системы аномальных структур макроцепей под действием полярных молекул растворителя, образование комплексов следует связывать с электромерными эффектами [8]. С учетом распределения зарядов на атомах аномальной группы вероятно образование комплексов следующего строения:



Наличие структур I–III в комплексе способствует уменьшению подвижности аллильного атома хлора и, следовательно, приводит к замедлению эlimинирования HCl. Взаимодействие аномальных группировок с молекулами растворителя с формированием структур IV–VI сопровождается ослаблением связи $\text{C}-\text{Cl}$, что вызывает увеличение скорости дегидрохлорирования макромолекул. Для растворителей с основностью $B > 50 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, преобладает второй тип взаимодействия, а для растворителей с $B < 50 \text{ см}^{-1}$ – первый тип.

Таким образом, кинетика термической жидкофазной деструкции ПВХ при прочих равных условиях зависит от основности растворителя, в котором протекает распад полимера. При этом скорость дегидрохлорирования ПВХ определяется взаимодействием функциональных группировок молекул растворителя и полимера, т. е. специфической сольватацией макромолекул полимера растворителем.

Указанные закономерности жидкофазной деструкции гомо- и сополимеров ВХ присущи не только разбавленным, но и высококонцентрированным растворам полимеров. Последнее характерно при использовании растворителей, хорошо совмещающихся с полимером. С практической точки зрения важно, что к таким растворителям относятся прежде всего сложные эфиры ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, являющиеся пластификаторами ПВХ. Введение в ПВХ уже относительно небольших количеств ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ) таких растворителей существенно понижает скорость термораспада полимера (рис. 4, кривые 1–4).

При деструкции ПВХ в растворах химически однотипных растворителей, например в сложных эфирах, энергия специфической сольватации не будет существенно различаться, ибо функциональные группы, взаимодействующие с лабильными структурами макромолекул, одинаковы. Поэтому можно ожидать, что предельные значения скорости термического дегидрохлорирования полимеров ВХ в таких растворителях также будут одинаковы. Однако экспериментально такая закономерность не обнаруживается. Скорость эlimинирования HCl при деструкции ПВХ в эфирах дикарбоновых кислот имеет заметно неодинаковые значения (рис. 4).

Такая картина, очевидно, связана с тем, что наряду со специфической сольватацией на деструкцию полимеров ВХ в растворе оказывает влияние

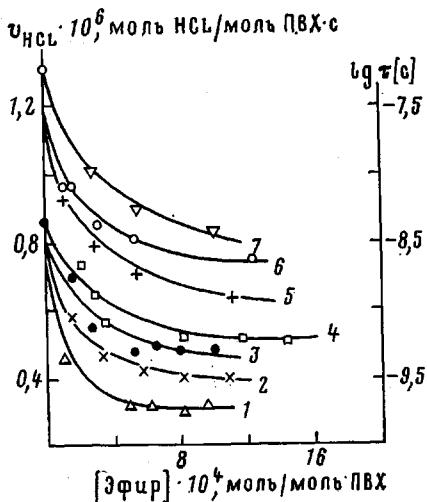


Рис. 4

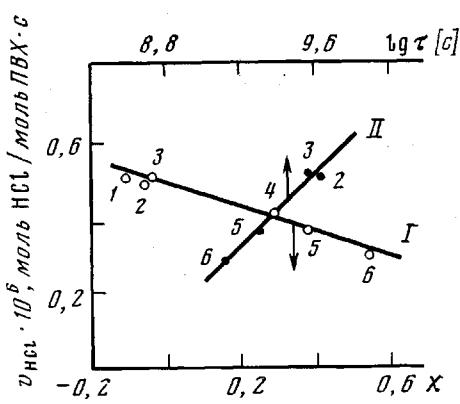


Рис. 5

Рис. 4. Влияние сложноэфирных пластификаторов на скорость термического (423 К) дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} (1-4) и на время корреляции стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксида-1 в полимерной матрице (5-7): 1, 7 - ди(2-этилгексил) себацинат, 2, 6 - ди(2-этилгексил)адипинат, 3 - дибутилфталат, 4, 5 - ди(2-этилгексил) фталат

Рис. 5. Зависимость скорости элиминирования HCl из ПВХ от параметра Флори-Хаггинаса χ (I) и от времени корреляции спинового зонда τ (II) при термической (448 К) деструкции полимера в среде эфиров дикарбоновых кислот: 1 - динонилфталат, 2 - ди(2-этилгексил)фталат, 3 - дибутилфталат, 4 - дигексилсебацинат, 5 - ди(2-этилгексил)адипинат, 6 - ди(2-этилгексил) себацинат

и неспецифическое сольватационное взаимодействие. Так, сложные эфиры дикарбоновых кислот, хотя и имеют одинаковую химическую природу, однако характеризуются существенно различными значениями параметра Флори - Хаггинаса χ [9], характеризующего неспецифическое взаимодействие растворителя с макромолекулами ПВХ. При прочих равных условиях чем меньше значение χ , тем быстрее протекает деструкция ПВХ (рис. 5, прямая I), т. е. усиление неспецифического взаимодействия между молекулами полимера и сложноэфирного растворителя сопровождается возрастанием скорости элиминирования HCl. Важно, что корреляция между v_{HCl} и параметром Флори - Хаггинаса при термодеструкции ПВХ в растворителях, относящихся к различным классам химических соединений, не обнаруживается, т. е. зависимость v_{HCl} от χ соблюдается лишь в ряду химически однотипных растворителей. Это обусловлено тем, что при переходе к другому типу растворителей наряду с изменением ван-дер-ваальсового (неспецифического) взаимодействия между полимером и растворителем изменяется и специфическая сольвация макромолекул благодаря изменению природы функциональных групп растворителя, реагирующих с аномальными фрагментами молекул полимера.

Интенсификацию дегидрохлорирования ПВХ за счет неспецифической сольвации макромолекул следует связывать с увеличением подвижности макромолекул. Введение растворителя в ПВХ уменьшает время корреляции спинового зонда τ (временной интервал между двумя переориентациями спина), например стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, в полимерной матрице (рис. 4, кривые 5-7). Это свидетельствует об увеличении масштабной (сегментальной) динамики макроцепей. Подвижность полимерных молекул значительно увеличивается с усилением неспецифической сольвации полимера, т. е. неспецифическое сольватационное взаимодействие определяет сегментальную динамику макромолекул. Следовательно, при одинаковом специфическом взаимодействии, которое реализуется в случае химически однотипных растворителей (в частности, сложных диэфиров), чем лучше растворитель

совмещается с ПВХ (меньше значение χ), тем выше скорость дегидрохлорирования полимера (рис. 5).

Таким образом, изменение кинетики термической деструкции ПВХ и сополимеров ВХ при переходе от твердого полимера к растворам является фундаментальным свойством полимеров ВХ и, очевидно, других полимерных продуктов, распадающихся с элиминированием боковых заместителей, и обусловлено эффектами специфической и неспецифической сольватации макромолекул молекулами растворителя. Специфическое взаимодействие растворителя с аномальными структурами макромолекул ПВХ в зависимости от основности растворителя вызывает замедление или ускорение дегидрохлорирования полимера, тогда как неспецифическая сольватация во всех случаях имеет тенденцию увеличивать скорость распада полимерных продуктов на основе ВХ.

Использовали ПВХ марки С-70 с $M_w = 157\ 000$ (ГОСТ 14332-69). Сложноэфирные пластификаторы отвечали требованиям ГОСТ 8728-77 (высший сорт). Пластификаторы предварительно очищали двукратным фильтрованием через колонку длиной 120 см, наполненную окисью алюминия. В качестве парамагнитного зонда применяли стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксид-1, который для ввода в исследуемую систему испаряли при 323 К.

Методики изучения кинетики дегидрохлорирования ПВХ и его растворов аналогичны описанным в работе [10]. Спектры ЭПР спинового зонда в ПВХ-композициях регистрировали с помощью радиоспектрометра РЭ-1038. Время корреляции нитроксильного радикала в полимерной матрице вычисляли по формуле

$$\tau = 6,65 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H \left[\left(\frac{I_+}{I_-} \right)^{\frac{1}{4}} - 1 \right],$$

где I_+ и I_- – интенсивности компонент спектра ЭПР в слабом и сильном магнитном поле, соответственно; ΔH – ширина компонент спектра в слабом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 195.
2. Mukherjee A. K., Gupta A. J. Macromolec. Sci., 1982, v. C20, № 2, p. 309.
3. Agostini D. E., Gatke A. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 4, p. 649.
4. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 114.
5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977, с. 277.
6. Макитра Р. Г., Пирит Я. Н. Журн. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, № 6, с. 1071.
7. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982, с. 107.
8. Матвеев Н., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975, с. 110.
9. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 35.
10. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Манушин В. И., Малышев Л. И., Аржаков С. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 366.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20.XI.1983

THERMAL DEGRADATION OF HOMO- AND COPOLYMERS OF VINYL CHLORIDE IN SOLUTION

*Minskher K. S., Abdullin M. I., Cizatullin R. R.,
Zaikov G. Ye.*

Summary

The regularities of thermodegradation of vinyl chloride polymers in solution are shown to be related with solvational effects – specific (donor-acceptor) and non-specific (Van der Waals) interaction of macromolecules with solvent molecules. Specific interaction of a solvent with anomalous structures of homo- and copolymers macrochains depending on basicity of the solvent results in decrease or increase of the rate of dehydrochlorination of the polymer accompanied by formation of polyconjugated systems of double carbon-carbon bonds in macromolecules, while non-specific solvation always intensifies the decay of polymers.