

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников А. А. Вестн. АН СССР, 1983, № 1, с. 71.
2. Chance R. R., Shacklette L. W., Miller G. G., Baughman R. H. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, № 8, p. 348.
3. Baughman R. H. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1979, B. 83, № 4, S. 426.
4. Scherer O. J., Wolmershauser G., Jotter R. Z. Naturforsch., 1982, B. 37, № 2, S. 432.
5. Willstatter R., Mayer E. Ber., 1904, B. 37, S. 1494.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Пискунова Е. М., Коган А. С. Высокомолек. соед. Б. 1981, т. 23, № 5, с. 340.
7. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. А. с. 1154292 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1985, № 17, с. 90.
8. Huphrey R. E., Hawkins J. M. Analys. Chem., 1964, v. 36, № 10, p. 1812.
9. Оаз С. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 98.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейanova АН СССР

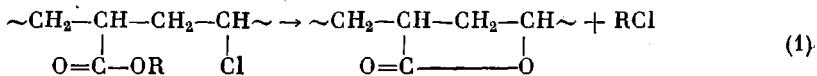
Поступила в редакцию
15.X.1984

УДК 541.64:547.322

РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОБРАМЛЯЮЩИХ ГРУППИРОВОК ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА И АЛКИЛАКРИЛАТОВ

*Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М.,
Уразбаев В. Н., Панчешникова Р. Б., Хамитова Р. Р.,
Берлин А.л. Ал.*

Термический распад всех без исключения сополимеров винилхлорида (ВХ) включает более или менее сложный (в зависимости от количественного состава сополимеров) комплекс реакций превращения ВХ-звеньев с элиминированием HCl [1, 2]. В зависимости от природы сомономерных звеньев первый процесс термораспада сополимеров ВХ может осложниться как параллельным превращением звеньев второго мономера (например, деацетилированием винилацетатных звеньев в сополимерах ВХ с винилацетатом [2]), так и прямым химическим взаимодействием в диадах разнородных мономерных звеньев с образованием продуктов деструкции, отличных от продуктов превращения собственно мономерных звеньев. В частности, термический распад сополимеров ВХ с алкилакрилатами включает наряду с дегидрохлорированием ВХ-звеньев реакцию лактонизации с образованием алкилхлоридов [1, 3].



Между тем кинетические закономерности реакции (1) практически не исследованы, а относительно ее вклада в общий процесс термораспада сополимеров ВХ с алкилакрилатами в литературе существуют разногласия [1, 3, 4].

Продукты термической деструкции (448 К, 10⁻² Па) сополимеров ВХ с метилакрилатом (МА) с содержанием метилакрилатных звеньев 1,6–41,6 мол. % или бутилакрилатом (БА) с содержанием последнего 0,4–10,5 мол. %, кроме HCl, связываемого акцептором – стеаратом бария, представлены практически полностью соответствующими алкилхлоридами. В случае сополимеров ВХ – МА метилхлорид идентифицирован хроматографически, ИК-спектроскопически в газовой фазе и ПМР-спектроскопически, в случае сополимеров ВХ – БА бутилхлорид идентифицирован по показателю преломления n_{D}^{20} 1,4028 (по литературным данным n_{D}^{20} 1,4015 [5]), ИК- и ПМР-спектроскопически. В ИК-спектрах деструктированных

полимерных продуктов имеются полосы поглощения при 1770 см^{-1} , характерные для γ -лактонных циклов. Следует отметить, что качественный состав летучих продуктов деструкции не зависит от температуры в интервале

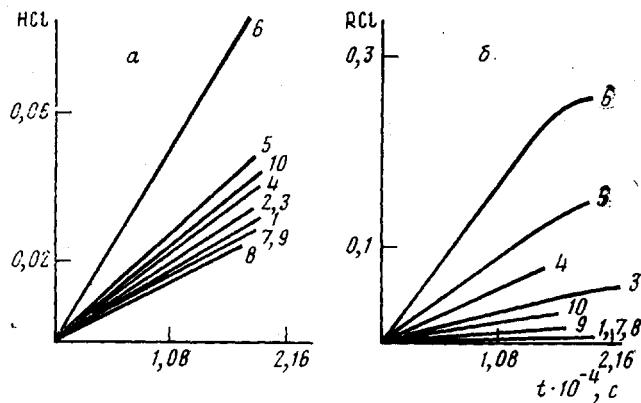


Рис. 1

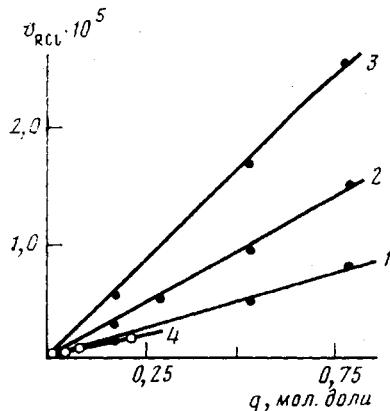


Рис. 2

439–458 К, от времени (до 8 ч при 448 К) деструкции, от состава сополимера, от наличия или отсутствия стабилизатора-акцептора HCl (стеараты Na, Ca, Ba). Зависимости $[RCl] = f(t)$, как и зависимости $[HCl] = f(t)$, на начальных стадиях деструкции сополимеров линейны (рис. 1). При этом начальные скорости выделения RCl, сравнимые по порядку величины с v_{HCl} , возрастают с увеличением содержания алкилакрилатных звеньев m_2 в сополимерах (по крайней мере, до содержания $m_2 \sim 40$ мол. %) (таблица) и линейно зависят от содержания гетеродиад мономерных звеньев (рис. 2). Судя по линейному характеру зависимости $v_{RCl}^H = f([M_1 M_2])$, можно в первом приближении полагать, что ближайшее окружение гетеродиад $M_1 M_2$ (наличие в качестве соседей звеньев BX или алкилакрилата) не влияет на скорость лактонации, т. е. эффект соседних групп ближнего порядка в этой реакции в отличие от реакции элиминирования HCl не проявляется.

В предположении, что на начальных стадиях деструкции сополимеров винилхлорида расходом звеньев BX и алкилакрилата Z можно пренебречь и кинетика реакций превращения сомономерных звеньев определяется только начальным строением полимерных цепей, скорости элиминирования HCl и алкилхлоридов описываются уравнениями

$$v_{HCl}^H = k_n \tilde{\gamma}_0 + k_c A_0 + k'_c A_1 + k''_c A_2 [1, 2] v_{RCl}^H = k B_0$$

Рис. 1. Зависимость выделившихся количеств (в молях на 1 моль сополимера) HCl (a) и RCl (б) от времени термодеструкции (448 К, давление 10^{-2} Па, акцептор HCl – стеарат Ba) сополимера BX с MA (1–6) и BA (7–10). Содержание второго мономера: 1 – 1,6; 2 – 2,2; 3 – 9,2; 4 – 15,4; 5 – 28,4; 6 – 41,6; 7 – 0,4; 8 – 2,5; 9 – 4,6; 10 – 11,2 мол. %

Рис. 2. Зависимость скорости элиминирования (в молях на 1 моль сополимера) CH_3Cl (1–3) и C_4H_9Cl (4) от количества гетеродиад q в сополимерах BX с алкилакрилатом при 439 (1), 448 (2, 4) и 458 К (3)

где k_c , k'_c , k''_c — константы скоростей реакции элиминирования HCl из триад мономерных звеньев BX — BX — BX, BX — BX — Z + Z — BX — BX, Z — BX — Z; A_0 , A_1 и A_2 — мольные доли этих триад в сополимере; k и B_0 — константа скорости лактонизации в гетеродиадах BX — Z + Z — BX и мольная доля этих диад в сополимере; k_n и $\tilde{\gamma}_0$ — константы скорости реакции

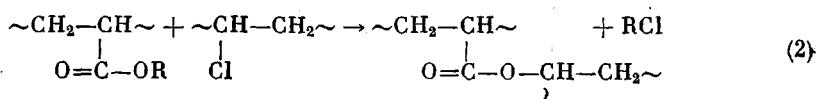
Некоторые характеристики процесса термодеструкции сополимеров BX с алкилакрилатами
(448 К, 10^{-2} Па, акцептор — HCl, 0,3 г/г сополимера)

| Сополимер | Стабилизатор | $\gamma_0 \cdot 10^4$, моль/моль BX | $v_{HCl}^H \cdot 10^6$, моль/моль BX·с | $v_{HCl}^H \cdot 10^6$, моль/моль сополимера·с | $\tau_r \cdot 10^{-8}$, с |
|----------------|--------------|--------------------------------------|---|---|----------------------------|
| BX — MA (1,6) | Стеарат Ba | 1,9 | 1,71 | 0,4 | — |
| BX — MA (2,2) | То же | 2,2 | 1,82 | — | 2,9 |
| BX — MA (9,2) | » | 1,4 | 1,91 | 3,1 | 3,6 |
| BX — MA (15,4) | » | 1,2 | 2,03 | 4,8 | 5,0 |
| BX — MA (28,1) | » | 0,7 | 2,46 | 8,8 | 6,2 |
| BX — MA (41,6) | » | 0,5 | 4,58 | 15,9 | 7,2 |
| BX — MA (41,6) | Стеарат Ca | 0,5 | 4,58 | 15,2 | 7,1 |
| BX — MA (41,6) | Стеарат Na | 0,5 | 4,58 | 15,3 | 7,2 |
| BX — BA (0,4) | Стеарат Ba | 1,8 | 1,57 | 0,1 | — |
| BX — BA (2,5) | То же | 1,7 | 1,45 | 0,4 | — |
| BX — BA (4,6) | » | 1,6 | 1,59 | 0,9 | — |
| BX — BA (11,2) | » | — | 2,28 | 2,1 | — |

образования полиенов в последовательностях BX-звеньев, активированной карбонилалильными группировками, и содержание этих группировок в полимере [1, 2].

При 448 К для реакции элиминирования CH_3Cl при деструкции сополимеров BX — MA $k = 1,6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, для реакции элиминирования C_4H_9Cl при деструкции сополимеров BX — BA $k = 0,6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Следует отметить, что присутствие акцепторов HCl — стеаратов Na, Ca, Ba в концентрациях 0,025—0,3 г/г сополимера не влияет на скорость лактонизации полимерных продуктов.

Принципиально можно представить также образование алкилхлоридов при термодеструкции сополимеров BX с алкилакрилатом за счет взаимодействия BX и алкилакрилатных звеньев различных цепей с образованием межмолекулярных спивок и, в конечном счете, трехмерной структуры геля



Однако в ряду сополимеров BX — MA время начала гелеобразования τ_r при термодеструкции от содержания MA-звеньев не зависит, что должно было бы наблюдаться, если бы структурирование сополимеров проходило в соответствии с реакцией (2). В то же время τ_r четко связано с содержанием карбонилалильных группировок $\tilde{\gamma}_0$ в макромолекулах тех же сополимеров (таблица), подчиняясь установленной для ПВХ зависимости $\tau_r = f(\tilde{\gamma}_0)$ [6]. Можно заключить, что структурирование сополимеров BX с алкилакрилатами при термодеструкции протекает, как и в случае гомополимера ПВХ, в основном по межмолекулярной реакции Дильса — Альдера [6] и вкладом реакции (2) в образование спивок, и выделением алкилхлоридов можно пренебречь.

Таким образом, в качестве основных процессов превращения обрамляющих группировок на начальных стадиях термической деструкции сополимеров BX с алкилакрилатами, протекающими независимо и со сравнимыми скоростями, можно рассматривать дегидрохлорирование BX-звеньев в со-

ставе гомопоследовательностей и гетеротриад мономерных звеньев и образование γ -лактонных циклов в гетеродиадах мономерных звеньев с элиминированием соответствующих алкилхлоридов.

В работе использовали композиционно-однородные по составу сополимеры BX с MA и BA, полученные методом суспензионной полимеризации при 326 К в присутствии перекиси лаурила в качестве инициатора (0,3 мол.% от количества мономеров) и метилцеллюлозы в качестве защитного коллоида (0,4 вес.% от воды) при соотношении мономер:вода=1:2. Состав сополимеров охарактеризован методом масс-спектрометрии. Деструкцию сополимеров в смеси с рассчитанным количеством стабилизатора — акцептора HCl (стеарата Ba, Ca, Na квалификации ч.д.а.) проводили в запаянных ампулах, вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па. Выделяющийся HCl поглощался стабилизатором — акцептором и количественно определялся меркуриметрически. Остальные летучие продукты деструкции собирали в ловушки, охлаждаемые жидким азотом, их количество определяли гравиметрически. Время начала гелеобразования определяли согласно [6]. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, в случае продуктов деструкции сополимеров BX — MA в газовой кювете со стеклом NaCl, ПМР-спектры записывали на приборе «Tesla BS-487C», рабочая частота 80 МГц, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Биохром»; параметры колонки: длина 5 м, диаметр 3 мм; фаза: 3 м 6% вазелинового масла на трепеле Зиекеевского карьера и 1,5 м 15% эфира диэтиленгликоля и масляной кислоты на хезосорбе. Газ-носитель гелий, скорость подачи 60 мл/мин, 313 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982.
2. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Давиденко Н. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1157.
3. Zutty N. L., Welch F. J. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 7, p. 2289.
4. Johnston N. W. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 2, p. 1065.
5. Горововский И. Т., Назаренко Ю. П., Некрач Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974, с. 423.
6. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Колесов С. В., Баландина Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 132.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
18.X.1984

УДК 541.64:542.952:547.771

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛПИРАЗОЛА

Скушиникова А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г.

В работах [1—5] исследована гомополимеризация и совместная полимеризация метильных производных 1-винилпиразола (**ВПЗ**) и показано влияние положения заместителя в пиразольном цикле на их реакционную способность. Перспективность использования поливинилметилпиразолов в качестве селективных комплексообразователей и ионитов отмечена в работе [6]. Сведения о количественных закономерностях полимеризации незамещенного 1-винилпиразола в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование кинетики радикальной полимеризации ВПЗ в сравнении с 1-ванилимидацолом (**ВИМ**) в зависимости от их структуры и природы растворителя.

ВПЗ (т. кип. 336 К/6,67 кПа, n_D^{20} 1,5160) синтезирован взаимодействием пиразола с ацетиленом [7]. Очистку мономера, растворителей, заполнение реакционных сосудов в вакууме проводили по методике в работе [8]. Полимеризацию ВПЗ исследовали в бензоле и этаноле в условиях радикального инициирования ДАК при 323—343 К. Полимер высаживали из растворов петролейным эфиром. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом при степенях превращения мономера в полимер до 5—10%. Коэффициент контракции для ВПЗ при 333 К равен 0,1791.

В ИК-спектрах ПВПЗ сохраняются полосы поглощения в области 1400—1525 cm^{-1} , соответствующие колебаниям пиразольного цикла, и исчезают полосы при 1650 и 960 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями