

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 12

УДК 541.65:547.322

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА, ВИНИЛАЦЕТАТА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ

Минскер К. С., Давиденко Н. В.

Тройные сополимеры винилхлорида, винилацетата и винилового спирта ($BX - BA - BC$) отличаются повышенной адгезионной способностью, термореактивностью, улучшенной совместимостью со многими полимерами, но имеют и традиционный для всех галоидсодержащих полимеров недостаток — низкую термическую стабильность. Дискуссия о причинах этого аномального явления, начатая много десятков лет назад, продолжается и по сей день, хотя можно констатировать, что для гомополимеров и двойных сополимеров BX создана достаточно стройная, на количественном уровне, теория [1], в основе которой лежат особенности макромолекулярных реакций [2]: скорость элиминирования HCl из полимеров BX определяется эффектом соседних звеньев ближнего и дальнего порядка.

Настоящая работа посвящена первому количественному изучению влияния химического строения тройных сополимеров на примере сополимеров $BX - BA - BC$ с учетом эффекта соседних звеньев на кинетические параметры реакции элиминирования HCl при термической деструкции в рамках общей теории распада полимеров BX .

Использовали композиционно-однородные по составу сополимеры $BX - BA$, содержащие 11,4 и 25,0 мол.% BA , что позволило варьировать композиционный состав тройного сополимера $BX - BA - BC$ в достаточно широких пределах 6–16 мол.% BC . Продукты получали методом сусpenзионной полимеризации смеси мономеров (343 К, 6 ч) в присутствии перекиси бензоила (инициатор) и стиромалеината натрия (защитный колloid) при соотношении мономер : водная фаза = 1 : 2. Композиционную однородность сополимеров $BX - BA$ обеспечивали дозированием BX в ходе реакции [3]. Полимерные продукты промывали последовательно водой и этанолом, после чего сушили в вакууме (10 Па) при 313–323 К до постоянного веса.

Тройные сополимеры $BX - BA - BC$ получали по полимераналогичным превращениям макромолекул гидролизом двойных сополимеров $BX - BA$. Реакцию гидролиза проводили при действии 5 н. раствора KOH в этаноле, содержащего 20% ацетона. Образующиеся тройные сополимеры промывали водой и этанолом, после чего сушили в вакууме (10 Па) при 313 К до постоянного веса.

Содержание звеньев винилового спирта в тройных сополимерах $BX - BA - BC$ определяли титрованием избытка уксусной кислоты, образовавшейся после этерификации полимерных продуктов смесью уксусного ангидрида и пиридина (1 : 5), 0,5 н. раствором KOH в метаноле в присутствии 1%-ного раствора фенолфталеина.

Термическую деструкцию сополимеров $BX - BA - BC$ в тонких пленках (~50 мкм) проводили в вакууме (10^{-4} Па) при 448 К. Выделяющийся HCl вымолягали жидким азотом, растворяли в бидистilledированной воде, после чего содержание Cl^- определяли меркуриметрическим титрованием (0,1 н. раствор $Hg(NO_3)_2$) с дифенилкарбазоном.

Использованные растворители очищали по методике, описанной в работе [4].

В соответствии с работой [2] ниже используются следующие обозначения: k_c , k_c' , k_c'' — константы скорости статистического элиминирования HCl по закону случая из гомотриад $BXBXB$ (A_0) и гетеротриад $2BXBXB$ (A_1) и $BXBXB$ (A_2) в сополимерах $BX - BA$; k_g , k_g' , k_g'' — константы скоростей реакции гидролиза винилацетатных звеньев в гетеротриадах $BXBAB$ (A_3) и $BABAB$ (A_4) и гомотриадах $BABABA$ (A_5); k_c^{BC} , $k_c'^{BC}$ — константы скорости статистического элиминирования HCl по закону случая из гетеротриад $BCBXB$ (A_6) и $BCBXBC$ (A_7) в сополимерах $BX - BA - BC$; k_n — константа скорости элиминирования HCl реакции прорастания полиеновых

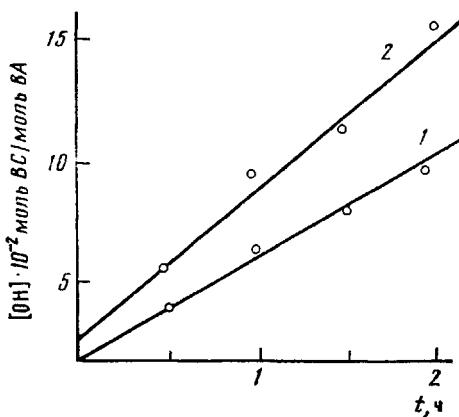


Рис. 1

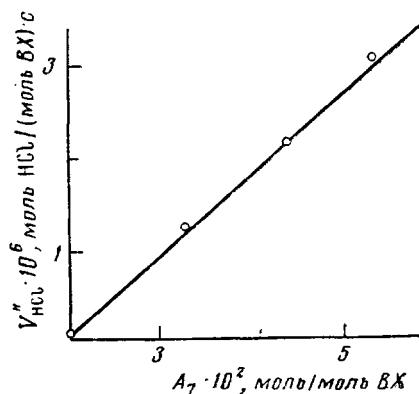


Рис. 3

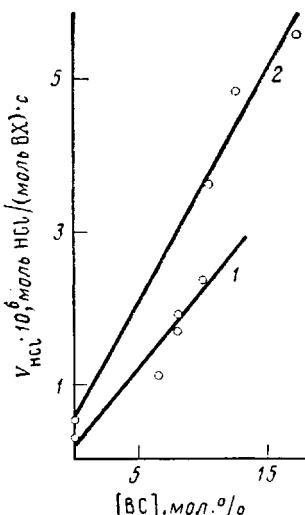


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени замещения ацетатных групп на гидроксильные группы в двойных сополимерах BX – BA, содержащих 11,4 (1) и 25 мол.-% BA (2), от времени гидролиза t (323 K)

Рис. 2. Зависимость скорости выделения HCl из тройных сополимеров BX – BA – BC с 11,4 (1) и 25 мол.-% BA (2) от содержания звеньев BC в составе макромолекул (423 K, 10^{-4} Па)

Рис. 3. Зависимость статистического элиминирования HCl от содержания триад BCBXBC (A_7) при термодеструкции тройных сополимеров BX – BA – BC (423 K, 10^{-4} Па)

последовательностей, рост которых инициируется аномальными группировками, в первую очередь карбонилаллильными $\sim \left[C(O)-CH=CH-CH_2-CH_2- \right] \sim$; $\bar{\gamma}_0$ – содержание Cl в макромолекулах полимеров лабильных карбонилаллильных группировок.

Распределение звеньев BC в макромолекулах тройных сополимеров BX – BA – BC соответствует распределению BA-звеньев в двойных сополимерах BX – BA в соответствии со стандартными значениями констант сополимеризации BX и BA: $r_1=1,68\pm 0,8$ и $r_2=0,23\pm 0,02$ [3].

Скорость реакции гидролиза V_r сополимеров BX – BA в общем случае описывается соотношением [2]

$$V_r = K_r [A_3] + K_r' [A_4] + K_r'' [A_5] \quad (1)$$

Расчет содержания триад A_3 , A_4 , A_5 методом Монте-Карло показал [3], что в двойных сополимерах BX – BA, содержащих 11,4 мол.-% винилацетатных звеньев, триады A_5 отсутствуют. Количество триад A_4 невелико (~8%). Содержание же звеньев BA, находящихся в окружении звеньев BX (A_3), составляет 92% от общего количества BA звеньев в сополимере. Поэтому в первом приближении скорость реакции гидролиза BA-звеньев

**Содержание гомо- и гетеротриад, содержащих звенья BX, и кинетические параметры процесса элиминирования HCl при термодеструкции тройных сополимеров BX – BA – BC
(423 К, 10⁻⁴ Па)**

Содержание BC-звеньев, мол. %	Доли триад BX в сополимерах с различным окружением					$V_{HCl} \cdot 10^6$, моль HCl моль BX	$\bar{v}_0 \frac{\text{моль}}{\text{моль сополимера} \cdot 10^4}$
	BXBXBX A_0	2BABXBX A_1	2BCBXBX A_6	BABXBA A_2	BCBXBC A_7		
6,3	0,767	0,097	0,119	0,007	0,008	1,06	7,1
6,8	0,767	0,088	0,129	0,006	0,009	1,78	11,4
9,8	0,767	0,031	0,186	0,002	0,013	2,36	10,2
10	0,509	0,272	0,161	0,048	0,032	3,50	13,5
12,9	0,509	0,196	0,208	0,039	0,041	4,82	18,0
16,2	0,509	0,142	0,262	0,028	0,052	5,50	18,3

на начальных стадиях процесса определяется в основном скоростью гидролиза звеньев BA в триадах $[A_3]$ ($V_r = K_r [A_3]$). В этом случае, по данным рис. 1 (кривая 1), легко оценить K_r

$$K_r = \frac{V_r}{[A_3]} = (1,85 \pm 0,35) \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль BC}}{\text{моль BX} - \text{BA} - \text{BX} \cdot \text{с}}$$

В сополимере BXBA с 25 мол.% звеньев BA содержание триад BABABX (A_4) составляет уже 25%, а BXBABC – 75%. В этом случае уравнение скорости гидролиза двойных сополимеров запишется в виде

$$V_r = K_r [A_3] + K'_r [A_4] \quad (2)$$

Отсюда, зная K_r , по данным рис. 1 (кривая 2), легко оценить константу скорости гидролиза BA-звеньев в триадах BABABX (A_4) K'_r

$$K'_r = \frac{V_r - K_r [A_3]}{[A_4]} = (1,94 \pm 0,28) \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль BC}}{\text{моль BABABX} \cdot \text{с}}$$

Обращает на себя внимание равенство констант скорости гидролиза BA-звеньев в различных триадах (A_3 и A_4) $K_r = K'_r$, показывающее, что процесс химического превращения группировок $\sim \text{OC(O)CH}_3$ по реакции гидролиза в HO-группы протекает по закону случая и не зависит от эффекта соседней группы ближнего порядка.

На основании полученных значений констант скорости гидролиза BA-звеньев в двойных сополимерах BX – BA $K_r = (1,89 \pm 0,31) \cdot 10^{-5}$ нетрудно оценить, используя метод Монте-Карло, распределение OH-группировок в макромолекулах тройных сополимеров BX – BA – BC и рассчитать содержание соответствующих триад в составе макромолекул тройных сополимеров (таблица).

В сополимерах BX – BA – BC, полученных гидролизом сополимера BX – BA с 11,4 мол.% BA-звеньев, образуются триады BXBXBC (A_6) до 55–90 вес.% от общего количества триад, содержащих BA-звено. Сочетаний BCBXBC (A_7) существенно мало (4–6 вес.%), поэтому их содержанием при соответствующих расчетах процесса дегидрохлорирования тройных сополимеров BX – BA – BC можно пренебречь.

При гидролизе же сополимера BX – BA, содержащего 25 мол.% BA-звеньев, появляются триады BCBXBC в значимом количестве (до 30 вес.%).

Имея в виду реальное содержание различных триад в составе макромолекул сополимеров BX – BA – BC (таблица), можно рассчитать по значению брутто-скорости элиминирования HCl (V_{HCl}) вклад различных

группировок, определяющих эффект соседних групп ближнего порядка в процессе деструкции конкретных полимерных продуктов и соответственно константы скорости эlimинирования HCl из триад, содержащих звенья BX и BC в различных сочетаниях.

Скорость эlimинирования HCl из сополимерных продуктов V_{HCl} заметно возрастает при введении в макромолекулу сополимеров BX – BA звеньев BC (рис. 2), при этом скорость дегидрохлорирования тройных сополимеров BX – BA – BC всегда выше скорости эlimинирования HCl как из гомополимеров BX, так и из двойных сополимеров BX – BA.

Для описания процесса дегидрохлорирования тройных сополимеров BX – BA – BC, содержащих менее 10 мол.% звеньев BC, справедливо уравнение

$$V_{\text{HCl}} = k_c [A_0] + k_c' [A_1] + k_c^{\text{BC}} [A_6] + k_n \bar{v}_0 \quad (3)$$

Проводя процесс термического распада тройных сополимеров BX – BA – BC с различным содержанием звеньев BC и решая систему уравнений с двумя неизвестными k_c^{BC} и k_n , оценили искомые величины (при 423 К)

$$k_c^{\text{BC}} = (2,1 \pm 0,18) \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль HCl}}{\text{моль BX – BX – BC} \cdot \text{с}}$$

$$k_n = (0,10 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$$

С учетом экспериментальных результатов по скорости статистического эlimинирования HCl V_c'' (рис. 3), доли триад, содержащих различные сочетания звеньев BX, BA и BC (таблица), а также найденных значений k_c^{BC} и k_n , для сополимеров, содержащих > 10 мол.% BC, нетрудно оценить константу скорости реакции эlimинирования HCl из звеньев BX, находящихся в окружении звеньев BC, т. е. триад BCBXBC (A_7) из соотношения

$$V_c'' = k_c' \text{BC} [A_7] = V_c^{\text{HCl}} - k_c [A_0] - k_c' [A_1] \pm k_c^{\text{BC}} [A_6] \quad (4)$$

$$k_c' \text{BC} = (5,5 \mp 0,3) \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль HCl}}{\text{моль BCBXBC} \cdot \text{с}}$$

Сопоставление экспериментальных значений констант реакций статистического эlimинирования HCl из звеньев BXBXBC (A_6) и BCBXBC (A_7) показывает, что группа ~OH в тройных сополимерах BX – BA – BC действительно оказывает существенно более сильное дестабилизирующее действие в отношении реакции эlimинирования HCl из соседних звеньев BX, чем звенья BA при разложении двойных сополимеров BX – BA [3].

Сополимер	Тройной сополимер BX – BA – BC	Двойной сополимер BX с метил-акрилатом	Двойной сополимер BX с бутил-акрилатом	Двойной сополимер BX – BA
$k_c : k_c' \text{BC} : k_c^{\text{BC}}$	1 : 47 : 1200	1 : 18 : 160	1 : 16 : 130	1 : 10 : 100

Сравнение индивидуальных констант реакции дегидрохлорирования гомотриад BX в тройных сополимерах BX – BA – BC k_c и константы скорости прорастания полиеновых последовательностей, инициированных дабильными карбонилалильными группировками k_n ($k_c : k_n = 1 : 20\,000$), свидетельствует о том, что дестабилизирующий эффект соседних групп дальнего порядка имеет место и при деструкции сополимеров BX – BA – BC. При этом соотношение $k_c : k_n$ того же порядка, что и для ПВХ и сополимеров BX – BA, а именно $1 : (8-10) \cdot 10^4$ [1].

Таким образом, одним из главных факторов, определяющих низкую термическую стабильность сополимеров BX – BA – BC, является относительно сильное по сравнению с другими изученными сополимерами BX дестабилизирующее влияние звеньев BC на распад звеньев BX, т. е. эффект соседних звеньев ближнего порядка. При этом как общий для всех полимеров BX наблюдается и эффект соседних групп дальнего порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Деструкция и стабилизация полимеров винилхлорида. М., 1982.
2. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977, с. 190.
3. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Давиденко Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1157.
4. Вайсбергер А., Проксгаузэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М., 1969, с. 308, 362.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
16.XI.1986

УДК 541(15+46)

ВТОРАЯ ПОРОГОВАЯ ДОЗА ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОГО СШИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Дакин В. И., Шмакова Н. А.

Свойства радиационно-сшитых аморфных полимеров зависят от двух основных факторов: увеличения ММ полимера и образования сетчатой структуры. Цель настоящей работы — определение условий формирования макромолекул максимальных ММ и трехмерной сетки при радиационном сшивании полимера с учетом одновременно протекающей деструкции.

В работе [1] показано (в шкале поглощенных доз излучения R), что пороговой (критической) дозе начала гелеобразования (гель-доза R_g) соответствует очень большая средневесовая ММ полимера: $(\bar{M}_w)_R \rightarrow \infty$. При R_g некоторые свойства полимера (растворимость, текучесть) резко изменяются. Используем выражение для среднечисленной ММ облученного полимера $(\bar{M}_n)_R = (\bar{M}_n)_0 / [1 - (0,5 - \Delta)\gamma]$ [1], где $(\bar{M}_n)_0$ — среднечисленная ММ необлученного полимера, Δ — отношение радиационно-химических выходов деструкции и сшивания, γ — индекс сшивания, т. е. количество сшитых звеньев на среднечисленную макромолекулу, а также выражение для ММР полимера (по работе [2]) $w(M)dM = M^m \lambda^{m+1} e^{-\lambda M} \times \Gamma(m+1)^{-1} dM$, где M — ММ макромолекулы, $w(M)$ — весовая доля макромолекул с ММ, равной M , m — положительное число (характеристика ММР), $\lambda = m/\bar{M}_n = (m+1)/\bar{M}_w = (m+2)/\bar{M}_z$, Γ — гамма-функция. Это позволяет получить выражение для среднечисленной ММ облученного полимера при R_g : $(\bar{M}_n)_R = (\bar{M}_n)_0 / [1 - (0,5 - \Delta)K^{-1}]$, где показатель полидисперсности необлученного полимера $K = (m+1)m^{-1} = (\bar{M}_w)_0(\bar{M}_n)_0^{-1}$. Следовательно, $(\bar{M}_n)_R \xrightarrow{\Gamma} \infty$, так как $K \geq 1$ и $\Delta \geq 0$. Условием $(\bar{M}_n)_R \rightarrow \infty$ является $\gamma = (0,5 - \Delta)^{-1}$, откуда

$$R_{\bar{M}_n \rightarrow \infty} = \frac{k}{(\bar{M}_n)_0 G_c (0,5 - \Delta)}, \quad (1)$$

где $k = 0,96 \cdot 10^4$ при R , выраженному в МГр.

Рассмотрим условие формирования непрерывной системы эффективных (упругоактивных при температуре $T > T_c$ необлученного полимера) цепей трехмерной сетки при облучении полимера. Определение эффективных цепей сетки и понятие о непрерывности системы цепей рассмотрены в работах [3, 4]. Используем выражение для «мгновенной» ММ полимера, получающейся в результате деструкции при дозе R [1], $(\bar{M}_n')_R = (\bar{M}_n)_0 / [1 + (\bar{M}_n)_0 G_d R / k] = (\bar{M}_n)_0 / [1 + (\bar{M}_n)_0 G_c R \Delta / K]$, где G_d и G_c — радиационно-химические выходы соответственно деструкции и сшивания, а также выражения для доли эффективных цепей сетки (по работе [3]) $n_c/n_e = 1 - 2\bar{M}_c(\bar{M}_n')_R^{-1}$ и для $\bar{M}_c = k/G_c R$. Тогда из уравнения $1 - 2\bar{M}_c(\bar{M}_n')_R^{-1} = 0$ следует пороговое условие сеткообразования при $R \geq R_c$, где R_c — доза сеткообразования, т. е. доза начала формирования сетки упруго активных