

**ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЕМ
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

Давиденко Н. В., Абдуллин М. И., Гринберг М. И.,
Гизатуллин Р. Р., Минскер К. С.

Скорость термического дегидрохлорирования ПВХ в среде органических растворителей, не вступающих в химическое взаимодействие с макромолекулами, линейно возрастает с увеличением основности B (или донорного числа D_N) растворителя, что является результатом сольватационного взаимодействия полимерных цепей с молекулами растворителя [1]. Роль растворителя в реакциях термической деструкции сополимеров винилхлорида (ВХ) не изучена. Между тем, имея в виду данные работы [1], следует ожидать существенно неадекватного влияния среды на деструктивные процессы при распаде гомо- и сополимеров ВХ, в первую очередь потому, что термостабильность сополимеров ВХ в отличие от ПВХ определяется при прочих равных условиях эффектом соседних звеньев ближнего порядка (зависит от природы, количества и распределения в макромолекулах сомономерных звеньев) [2]; растворитель, в различной степени сольватируя сомономерные звенья, способен изменять их взаимное влияние на скорость элиминирования боковых заместителей и как результат термостабильность сополимера.

В настоящей работе изложены первые результаты изучения жидкофазной термической деструкции сополимеров ВХ с винилацетатом (ВА) (содержание ВА в сополимерных продуктах от 3,8 до 40 мол.%) в среде органических растворителей, различающихся значениями B в пределах $28-202 \text{ см}^{-1}$.

Скорость элиминирования HCl v_{HCl} при термическом распаде сополимеров ВХ-ВА в растворе возрастает с увеличением содержания ВА-звеньев в макроцепях до ~ 25 мол.%, выше которого v_{HCl} с увеличением содержания ВА-звеньев, наоборот, уменьшается, т. е. качественно наблюдается такая же картина, как и в случае процесса деструкции сополимеров ВХ-ВА в твердой фазе (рис. 1, ср. кривые 1 и 2-4).

Из экспериментальных зависимостей $v_{\text{HCl}}=f([B])$ для термической деструкции сополимеров в твердой и жидкой фазах следует, что аналогично ПВХ [1] скорость термического распада сополимеров ВХ-ВА с любым содержанием ВА (по крайней мере в пределах 3,8–40 мол.%) существенно изменяется при переходе от деструкции в твердой фазе к процессу в среде растворителей (рис. 1). Скорость термодеструкции сополимеров ВХ-ВА в растворе, как и в случае ПВХ, зависит от нуклеофильности (основности B , донорного числа D_N) растворителя, т. е. специфических сольватационных взаимодействий между молекулами растворителя и макроцепями [1, 3]. Важно, что характер зависимости скорости жидкофазного брутто-дегидрохлорирования сополимеров ВХ-ВА v_{HCl} от основности растворителя изменяется с увеличением содержания винилацетатных звеньев в макромолекулах (рис. 2). При низких содержаниях ВА в сополимере (менее 15–20 мол.%) скорость v_{HCl} возрастает с увеличением основности среды, тогда как при высоком содержании ВА v_{HCl} , наоборот, уменьшается с ростом значения B (рис. 2), что принципиально отличает деструкцию таких сополимерных продуктов от термораспада ПВХ.

На начальных стадиях термической деструкции сополимеров ВХ-ВА скорость дегидрохлорирования описывается выражением [2]

$$v_{\text{HCl}} = k_c A_0 + k_c' A_1 + k_c'' A_2 + k_n \bar{\gamma}_0, \quad (1)$$

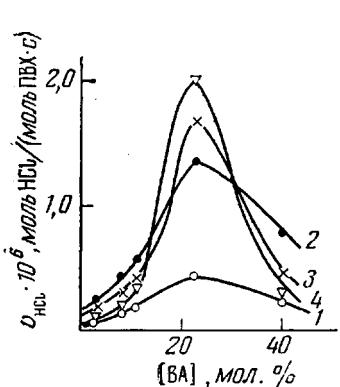


Рис. 1

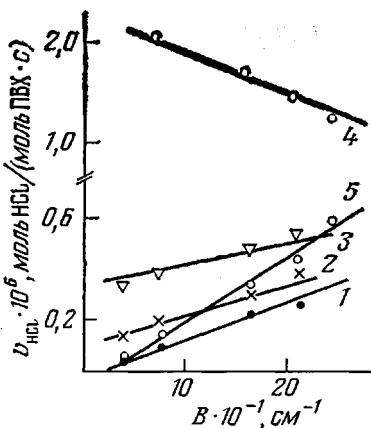


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости жидкотвердого термического брутто-дегидрохлорирования сополимеров BX-VA при 423 К в атмосфере Ar от содержания винилацетата в сополимере: 1 – без растворителя, 2 – ацетофенон, 3 – бензонитрил, 4 – нитробензол. Рис. 2. Зависимость v_{HCl} от основности растворителя для сополимеров BX-VA (1–4) и для ПВХ (5). Содержание звеньев ВА в сополимере 5 (1); 10,7 (2); 15 (3) и 32 мол. % (4). Атмосфера Ar, 423 К

где k_c , k'_c , k''_c – константы скорости элиминирования HCl из триад BX-BX-BX, BA-BX-BX (BX-BX-BA), BA-BX-BA соответственно; A_0 , A_1 , A_2 – доли соответствующих триад; k_n – константа скорости выделения HCl с формированием в макромолекулах полисопряженных систем связей $\text{C}=\text{C}$; $\bar{\gamma}_0$ – содержание в полимерных цепях внутренних лабильных дефектных структур.

Для определения индивидуальных констант скорости k_c , k'_c , k''_c , k_n по данным кинетических опытов использовали метод, описанный в работе [4]. Значения k_c , k'_c , k''_c и k_n были найдены путем решения системы из четырех уравнений вида (1), включающих наряду с неизвестными значениями указанных кинетических параметров известные величины A_0 , A_1 , A_2 и $\bar{\gamma}_0$ для четырех сополимеров с различным содержанием второго мономера, а также значения скорости термодеструкции сополимерных продуктов в одном и том же растворителе.

Из результатов, суммированных в таблице, видно, что при деструкции сополимеров BX-VA в растворе для константы скорости элиминирования HCl из гомотриад BX-BX-BX k_c проявляется такая же закономерность, что и для ПВХ: увеличение основности растворителя сопровождается возрастанием значения k_c .

Существенно иные закономерности наблюдаются для процессов, характеризуемых константами скорости k'_c и k''_c . Во-первых, изменяются значения указанных кинетических параметров при переходе от термодеструкции сополимеров BX-VA в твердой фазе к реакциям в среде растворителей (таблица). Во-вторых, в противоположность k_c заметно уменьшаются значения констант скорости k'_c и k''_c с увеличением основности растворителя.

Антибатный характер зависимости k'_c и k''_c , в сравнении с k_c , от параметра B следует связывать с неадекватным сольватационным взаимодействием растворителя с компонентами триад, т. е. с BX- и BA-звеньями ввиду их существенно неодинаковой собственной основности и как следствие изменением влияния винилацетатных групп на термостабильность соседних BX-звеньев макромолекул с изменением основности растворителя, в котором протекает деструкция сополимерного продукта.

Влияние природы функциональных групп на константу скорости реакции можно интерпретировать на основе корреляционного уравнения

**Константы скорости k_c , k_c' , k_c'' и k_{π} для термической (423 К, аргон)
деструкции сополимеров BX-ВА в растворителях с различной основностью
и расчетные значения параметра ρ^* для реакционных центров макромолекул
сополимерных продуктов**

Растворитель	B , см^{-1}	$k_c \cdot 10^7$	$k_c' \cdot 10^6$	$k_c'' \cdot 10^6$	$k_{\pi} \cdot 10^5$	ρ^* в триадах	
		с^{-1}				BХ-BХ-ВА	ВА-ВХ-ВА
—	—	$0,45 \pm 0,06$	$0,49 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,1$	0,70	1,16
Нитробензол	67	$0,83 \pm 0,1$	$0,53 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,2$	$0,81 \pm 0,1$	0,53	1,40
Бензонитрил	155	$2,0 \pm 0,2$	$0,48 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,2$	$0,19 \pm 0,2$	0,26	1,1
Ацетофенон	202	$2,8 \pm 0,25$	$0,40 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$	0,11	0,91

Тафта [5]

$$\lg(k_i/k_0) = \rho^* \Delta \sigma^*, \quad (2)$$

где k_i и k_0 — константы скорости реакции; ρ^* — постоянная, характеризующая чувствительность данной реакционной серии к индукционным эффектам заместителей; $\Delta \sigma^*$ — алгебраическая сумма индукционных постоянных заместителей в реакционном центре.

При обработке экспериментальных результатов по уравнению (2) в качестве стандартного реакционного центра выбраны центральные группы $\sim \text{CH}_2 - \text{CHCl} \sim$ в триадах BХ-BХ-BХ (I), BХ-BХ-ВА (II), ВА-BХ-ВА (III) и использованы полученные в настоящей работе значения констант скорости элиминирования HCl k_c , k_c' , k_c'' в конкретном ряду растворителей (таблица), при этом значения $\Delta \sigma^*$ заимствованы из работы [5].

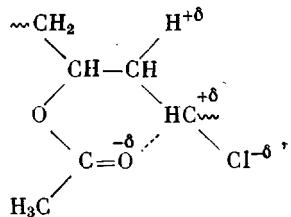
Константа ρ^* , характеризующая в данном случае чувствительность реакции дегидрохлорирования стандартного реакционного центра (относительно дегидрохлорирования центральной BХ-группы в гомотриаде) к структурным изменениям в триадах, существенно изменяется при переходе от триад типа II к триадам типа III. Важно, что величина ρ^* зависит от нуклеофильности растворителя (таблица) — с увеличением основности растворителя указанный параметр уменьшается, т. е. чувствительность реакции элиминирования HCl из BХ-звеньев триад к индукционному эффекту соседних винилацетатных групп ослабевает с увеличением основности растворителя.

Учитывая, что основность растворителя определяет его специфическое сольватационное взаимодействие с растворенным веществом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что специфическое взаимодействие растворителя с гетеротриадами макромолекул сополимера BХ-ВА вызывает ослабление дестабилизирующего влияния винилацетатных групп на BХ-звенья в процессе жидкофазной деструкции сополимерного продукта по сравнению с реакцией в твердой фазе, причем усиление специфической сольватации сопровождается уменьшением промотирующего действия ВА-групп на дегидрохлорирование сополимера BХ-ВА.

Необходимо отметить, что специфическое взаимодействие возможно не только между молекулами сополимера и растворителя, но и непосредственно между мономерными звеньями макромолекул. С увеличением содержания в сополимере BХ-ВА звеньев ВА увеличивается вероятность межмолекулярных специфических взаимодействий триад с обладающими более высокой нуклеофильностью ацетатными группировками ВА-звеньев макромолекул, что существенно отражается на кинетике дегидрохлорирования сополимерного продукта. При содержании ВА более 25 мол. % такое взаимодействие становится значительным, в результате общее дестабилизирующее действие сомономера на BХ-звенья падает, что, по-видимому, и является причиной появления экстремума на зависимости $v_{\text{чис}} = f([VA])$ (рис. 1).

Промотирующее действие ВА-звеньев макромолекул на дегидрохлорирование соседних BХ-групп, вероятно, связано с образованием шестичлен-

ного переходного комплекса строения [6]



предшествующего отщеплению HCl от соседнего BX-звена. Учитывая изложенное и принимая во внимание тот факт, что усиление специфического сольватационного взаимодействия между макромолекулами и растворителем вызывает замедление процесса статистического дегидрохлорирования сополимера, характеризуемого константами скорости k'_c и k''_c , следует заключить, что сольватационное взаимодействие ослабляет дестабилизирующее действие ВА-звеньев на соседние BX-группы макромолекул благодаря тому, что сольватная оболочка у триад затрудняет образование указанного переходного комплекса.

Таким образом, жидкофазная термическая деструкция сополимеров BX с ВА характеризуется рядом общих и отличительных черт по сравнению с процессом деструкции ПВХ. Важно, что в отличие от ПВХ в случае сополимеров BX-ВА с относительно высоким содержанием звеньев ВА (более 20 мол. %) усиление специфического сольватационного взаимодействия растворителя с макромолекулами благоприятно влияет на термостабильность сополимерного продукта, что в конечном итоге обусловлено эффектом разнородных соседних групп в дегидрохлорировании BX-звеньев макромолекул сополимера. В общем случае скорость жидкофазной термической деструкции сополимеров BX-ВА определяется тремя основными факторами: дестабилизирующими действием сомономера, сольватационным взаимодействием мономерных звеньев с растворителем и межмолекулярным взаимодействием макрочепей.

В работе использовали композиционно-однородные сополимеры BX, содержащие 3,2–40 мол. % ВА. Сополимеры BX-ВА получали методом суспензионной полимеризации смеси мономеров при 343 К в течение 5–7 ч в присутствии перекиси бензоила (инициатор) и стиромалеината натрия (защитный коллоид) при соотношении мономер : водная фаза = 1 : 2. Однородность состава сополимеров BX-ВА обеспечивали дозированием BX в ходе реакции. Состав сополимеров контролировали по содержанию хлора. Растворители очищали согласно работе [7]. Жидкофазную термическую деструкцию сополимеров BX-ВА проводили в токе аргона (3 л/ч) при 423 К. Выделяющийся при деструкции сополимерного продукта HCl поглощали в ловушке с бидистиллированной водой. Содержание ионов Cl^- определяли с помощью высокочувствительной потенциометрической установки, подключенной к мини-ЭВМ, которая обеспечивала непрерывную регистрацию и обработку результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р., Бучаченко А. Л. Докл. АН СССР, 1984, т. 276, № 5, с. 1181.
2. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982, с. 100.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 273, 274.
4. Литманович А. Д., Платэ Н. А., Агасандян В. А., Ноа О. В., Юн Э., Крыштоб В. И., Лукьянова К. А., Лелюшенко Н. В., Крешетов В. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1112.
5. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. 470 с.
6. Grassy N., McLaren J., McNeill J. Europ. Polymer J., 1970, № 6, р. 679.
7. Вайсбергер А., Проккаузэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 362.