

УДК 541.64:536.4:532.77

## РОЛЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В РАСТВОРЕ

© 1994 г. С. В. Колесов, Е. И. Кулиш, К. С. Минскер

Башкирский государственный университет  
450047 Уфа, ул. Фрунзе, 32

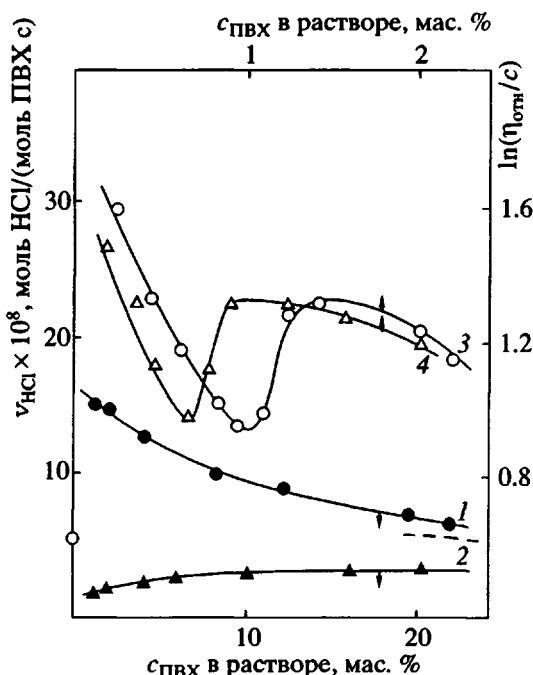
Поступила в редакцию 06.11.93 г.

Рассмотрена концентрационная зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ в растворителях различной основности. Результаты интерпретированы в рамках влияния надмолекулярной структуры, возникающей при ассоциации макромолекул в растворе, на скорость реакции дегидрохлорирования ПВХ.

В разбавленных растворах ПВХ в зависимости от сольватирующей способности растворителя, определяемой параметром основности  $B$  [1], скорость дегидрохлорирования ПВХ может быть выше (в растворителях с  $B > 50 \text{ см}^{-1}$ ) или ниже (в растворителях с  $B < 50 \text{ см}^{-1}$ ) скорости дегидрохлорирования ПВХ в отсутствие растворителя. При незначительных содержаниях ПВХ в растворе (порядка 0.1 - 0.8 мас. %) в циклогексаноне,  $B = 242 \text{ см}^{-1}$  и 0.1 - 0.5 мас. % в 1,2,3-трихлорпропане,  $B = 20 \text{ см}^{-1}$ ) скорость дегидрохлорирования ПВХ остается постоянной и равной  $15.1 \times 10^{-8}$  и  $2.2 \times 10^{-8}$  моль НCl/(моль ПВХ с) соответственно. При увеличении концентрации растворов ПВХ наблюдается изменение скорости распада ПВХ, причем в растворителях с разной сольватирующей способностью тенденция изменения скорости различна. В растворителях с высокой основностью (циклогексанон) скорость дегидрохлорирования ПВХ уменьшается с ростом концентрации, а в растворителях с низкой основностью (трихлорпропан), наоборот, увеличивается и в обоих случаях стремится к значению скорости распада ПВХ в отсутствие растворителя (рисунок, кривые 1, 2 соответственно).

При концентрации разбавленных растворов полимеров при некоторой критической концентрации начинается взаимодействие макромолекул между собой [2]. Согласно работе [3], в результате такого взаимодействия молекулы растворителя в объеме макромолекулярного клубка заменяются мономерными звенями соседних макромолекул с соответствующим повышением локальной плотности звеньев в клубке; имеет место ассоциация макромолекул в растворе. О наличии ассоциации макромолекул ПВХ в растворе свидетельствуют данные вискозиметрии: концентрация, при которой макромолекулы в растворе начинают существовать в виде ассоциатов, характеризуется скачкообразным изменением вязкости [4]. Значение концентрации раствора ПВХ в термодинами-

чески "хорошем" растворителе (циклогексаноне), при которой наблюдается переход в полностью ассоциированное состояние, соответствует 0.9 мас. % (кривая 3), в "плохом" (трихлорпропане) – при 0.6% (кривая 4). Для ассоциатов макромолекул ПВХ в растворе отмечается, что их размеры мало отличаются от размеров изолированных клубков, следовательно, упаковка полимерных звеньев является плотной [5]. Дальнейшее



Зависимости скорости дегидрохлорирования ПВХ (1, 2) и логарифма приведенной вязкости растворов (3, 4) от концентрации ПВХ в циклогексаноне (1, 3) и трихлорпропане (2, 4) ( $N_2$ , 423 K). Штриховая линия соответствует значению скорости дегидрохлорирования ПВХ в отсутствие растворителя.

структуро<sup>вание</sup> раствора идет с образованием пространственной флюктуационной сетки, состоящей из плотных агрегатов макромолекул, надмолекулярная структура ПВХ в которых подобна структуре ПВХ в блоке. Соответственно и скорость дегидрохлорирования ПВХ в концентрированных растворах стремится достичь значения скорости распада ПВХ в отсутствие растворителя. Тот факт, что даже при достаточно высоких концентрациях ПВХ в растворе (порядка 20 мас. %) скорость его распада становится близкой к скорости деструкции в твердой фазе ( $5.5 \times 10^{-8}$  моль НCl/(моль ПВХ с), рисунок), связан, вероятно, с влиянием растворителя на деструкцию макромолекул ПВХ, находящихся на поверхности ассоциатов и проходных цепей.

Таким образом, топологически процесс дегидрохлорирования ПВХ в рассматриваемых системах, по-видимому, разделяется на две составляющие: дегидрохлорирование макромолекул в ассоциатах под действием звеньев соседних полимерных цепей и дегидрохлорирование ПВХ на поверхности ассоциатов под влиянием молекул растворителя. В работе [6] подобные структурно-

физические закономерности при химических превращениях полимера в растворе определены как надмолекулярный эффект. Вероятно, и в случае макромолекулярной реакции дегидрохлорирования ПВХ имеет место аналогичный эффект, оказывающий влияние на стабильность ПВХ в растворе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Бучаченко А.Л. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1181.
2. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
4. Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 881.
5. Штаркман Б.П. // Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е.Н. М.: Химия, 1968.
6. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.

## Role of Supermolecular Structure in Degradation of Poly(vinylChloride) in Solution

S. V. Kolesov, E. I. Kulish, and K. S. Minsker

Bashkortostan State University, ul. Frunze 32, Ufa, Bashkortostan, 450047 Russia

**Abstract** – The concentration dependence for the rate of dehydrochlorination of PVC in solvents of various basicities is considered. The results are interpreted in terms of the effect of supermolecular structure, which arises upon association of macromolecules in solution, on the reaction rate of dehydrochlorination of PVC.