

УДК 541.64:539.199:536.4

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОЙ АГРЕГАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СКОРОСТЬ ТЕРМОРАСПАДА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В РАСТВОРЕ

© 2000 г. А. Э. Аринштейн*, Е. И. Кулиш**, С. В. Колесов**, К. С. Минскер**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

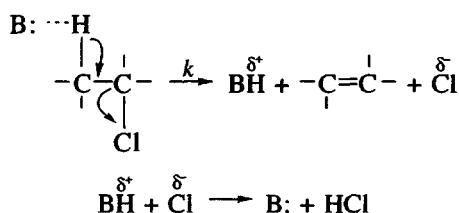
**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 09.09.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

В рамках модели обратимой агрегации макромолекул рассмотрены особенности кинетики термической деструкции ПВХ в растворе, связанные с изменяющейся доступностью звеньев полимерного клубка для взаимодействия с растворителем. Найдено соотношение между долей доступных звеньев и концентрацией полимерного раствора, определяющее концентрационную зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ. На примере двух растворителей (*o*-дихлорбензол, бензиловый спирт), качественно различающихся по влиянию на скорость термораспада полимера, показано хорошее согласие экспериментальных данных и предсказаний разработанной модели.

ВВЕДЕНИЕ

При термической деструкции (термическом распаде) ПВХ в растворе происходит необратимое эlimинирование группы HCl из BX-звеньев цепей (без их разрыва) по механизму E_2 под действием основания (растворителя) (этот процесс часто называют дегидрохлорированием ПВХ) [1]



В результате термической деструкции ПВХ его физико-химические свойства могут существенно меняться, поэтому изучение особенностей данного процесса имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение. Экспериментальное исследование кинетики термического распада ПВХ (в дальнейшем мы будем использовать все три термина: термодеструкция, термораспад и дегидрохлорирование) позволило установить два важных факта. Во-первых, скорость дегидрохлорирования ПВХ – v_{HCl} в разбавленном растворе

линейно зависит от показателя относительной основности растворителя B , оказываясь в зависимости от численного значения этого показателя выше (если $B > 50 \text{ см}^{-1}$) или ниже ($B < 50 \text{ см}^{-1}$) скорости термического дегидрохлорирования ПВХ в блоке; скорость деструкции ПВХ в блоке в соответствии с E_2 -механизмом следует относить к дегидрохлорированию BX-звеньев под действием других звеньев цепей (оснований с $B = 50 \text{ см}^{-1}$). Второй важный факт заключается в том, что при увеличении концентрации ПВХ в растворе кинетическое влияние различных растворителей существенно уменьшается и нивелируется, v_{HCl} стремится к предельному значению, всего на 10–20% отличающемуся от скорости распада чистого ПВХ [2, 3].

Последнее явление, на наш взгляд, связано с наличием в системе надмолекулярных структур. Для разбавленных растворов – это агрегаты отдельных полимерных клубков, а для полуразбавленных растворов – флуктуации плотности, по сути также являющиеся агрегатами сильно взаимодействующих звеньев полимерных цепей. Если в случае полуразбавленных растворов механизм уменьшения влияния растворителя на полимер по мере повышения концентрации полимера интуитивно понятен, то для разбавленных растворов, когда система представляет собой совокупность

изолированных клубков (и(или) их агрегатов), кажется, что с изменением концентрации влияние растворителя на полимер меняться не должно, особенно для хороших растворителей.

Однако эксперимент показывает, что влияние растворителя на скорость дегидрохлорирования полимера начинается с концентраций $\sim 0.5\text{--}0.8 \text{ г/дл}$, в то время как согласно значениям характеристической вязкости при температурах эксперимента ($150\text{--}170^\circ\text{C}$) перекрывание полимерных клубков наступает лишь при концентрации $\sim 1.8\text{--}2.8 \text{ г/дл}$.

Этот факт можно объяснить, предположив, что в разбавленном растворе происходит агрегация полимерных цепей, в результате чего меняется степень влияния растворителя на звенья полимера. Действительно, если состояние полимерной цепи является глобулярным, то растворитель преимущественно будет оказывать влияние только на поверхностный слой глобулы – ее опушку. При агрегации глобул относительная доля “внутренних” звеньев увеличивается. Так как степень агрегации полимера растет при увеличении его концентрации в растворе, влияние растворителя при этом будет уменьшаться. Именно таким образом, по нашему мнению, объясняются экспериментальные данные по скорости деструкции ПВХ в бензиловом спирте, являющемуся для данного полимера плохим растворителем, для которого $B = 208 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1а, кривые 1, 2 и рис. 2а, 2б).

В растворителе лучшего качества полимерные клубки частично набухают, в результате чего разница во влиянии растворителя на “внутренние” и “внешние” звенья полимерного клубка уменьшается (исчезает полностью для набухшего клубка). Это соответствует экспериментальным данным по скорости деструкции ПВХ в *o*-дихлорбензоле, для которого $B = 20 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1а, кривые 3, 4 и рис. 2в, 2г).

Количественно разницу в степени влияния растворителя на “внутренние” и “внешние” звенья полимерного клубка можно учесть, введя параметр

$$\vartheta = \frac{1 - v/v_{\text{кл}}}{1 - v_{\text{пл}}/v_{\text{кл}}}, \quad (1)$$

где v – скейлинговый показатель в зависимости размера клубка от длины цепи

$$R(N) \propto N^v \quad (2)$$

Здесь N – длина цепи (для полидисперсного полимера – средняя длина цепи) в единицах персистентной длины, т.е. число сегментов Куна. Показатель v характеризует степень набухания клубка: $v = v_{\text{пл}} = 1/3$ для глобулярного состояния цепей в плохом растворителе, $v = v_{\text{кл}} = 3/5$ для набухшего

клубка в хорошем растворителе и $v = v_0 = 1/2$ для гауссового клубка в θ -растворителе. При $v = v_{\text{кл}}$ получим $\vartheta = 0$, что соответствует одинаковому влиянию растворителя на “внутренние” и “внешние” звенья набухшего клубка, а при $v = v_{\text{пл}}$ имеем $\vartheta = 1$, и различие во влиянии растворителя на “внутренние” и “внешние” звенья максимально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для изолированной цепи количество внешних звеньев пропорционально произведению плотности звеньев в клубке на площадь сферы, заполненной цепочкой

$$N_{\text{внешн}} \propto \frac{N}{[R(N)]^3} [R(N)]^2 \propto \frac{N}{R(N)} \propto N^{1-v} \quad (3)$$

Учитывая, что внутренние звенья с некоторой вероятностью взаимодействуют с растворителем, общее количество звеньев, на которые оказывает влияние растворитель, будет равно

$$N_p = [1 - \phi(\vartheta)]N + a\phi(\vartheta)N^{1-v}, \quad (4)$$

где a – коэффициент пропорциональности в скейлинговой зависимости (3), $\phi(\vartheta)$ – некоторая безразмерная функция, удовлетворяющая условиям $\phi(0) = 0$ и $\phi(1) = 1$, которая характеризует вероятность взаимодействия внутренних звеньев полимера с растворителем и для простоты может быть взята в виде $\phi(\vartheta) = \vartheta$.

Итак, для разбавленных растворов доля полимера, на которую оказывает влияние растворитель, может быть представлена в виде

$$\theta = N_p/N = 1 - \phi(\vartheta) + a\phi(\vartheta)/N^v \quad (5)$$

В выражении (5) отсутствует зависимость от концентрации полимера в растворе. Однако если в силу межцепочных взаимодействий или вследствие высокой концентрации цепей в растворе начнут образовываться агрегаты макромолекул, то для определения N необходимо провести усреднение правой части выражения (5) по функции распределения агрегатов по размерам

$$\theta_{\text{аг}} = \frac{\sum_n \left[1 - \phi(\vartheta) + \frac{a\phi(\vartheta)}{(nN)^v} \right] u(n)}{\sum_n u(n)} \quad (6)$$

Здесь $u(n)$ – функция распределения агрегатов по размерам, нормированная на счетную концентрацию цепей в растворе c_c

$$c_c = \sum_n n u(n) = c_m / \mu N, \quad (7)$$

где c_m – массовая концентрация цепей, μ – молекулярная масса сегмента Куна цепи. Очевидно, что $\theta_{\text{аг}}$ будет меняться в зависимости от концентрации цепей в растворе. Распределение агрегатов по размерам $u(n)$ может быть получено из решения системы уравнений Смолуховского, описывающей кинетику обратимого агрегационного процесса [4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(n)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \sum_{m < n} p(m, n-m) u(m) u(n-m) - \\ & - \sum_{m \geq 1} p(n, m) u(n) u(m) - \sum_{m < n} q(n, m) u(n) + \\ & + 2 \sum_{m > n} q(m, n) u(m) \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $p(n, m)$ – константа скорости слипания агрегатов, состоящих из n и m цепей, в агрегат из $n+m$ частиц; $q(n, m)$ – константа скорости распада агрегата, состоящего из n цепей, на агрегаты из m и $n-m$ частиц.

В простейшем случае, когда константы скоростей p и q не зависят от размеров агрегатов, для системы уравнений (8) (точнее для ее непрерывной интегральной аппроксимации) хорошо известно решение [4]

$$\begin{aligned} u(n, t) = & \frac{q}{p} \operatorname{cth}^2 [(pq c_c)^{1/2} t] \times \\ & \times \exp \left\{ -n \left(\frac{q}{p} c_c \right)^{1/2} \operatorname{cth}^2 [(pq c_c)^{1/2} t] \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

которое при временах $t \gg (pqc_c)^{-1/2}$ переходит в стационарное распределение

$$u(n) = \frac{p}{q} \exp \left[-n \left(\frac{q}{p} c_c \right)^{1/2} \right] \quad (10)$$

Отметим, что при $p \rightarrow 0$ (агрегация отсутствует) переход к непрерывному пределу по n при выводе формулы (9) формально невозможен. Поэтому, выполняя усреднение в уравнении (6) при $p \rightarrow 0$, в допредельном выражении необходимо считать, что $u(n) = \delta_{n,1}$. Еще одно ограничение, связанное с переходом к непрерывному пределу,

относится к счетной концентрации цепей в растворе c_c , которая должна быть не слишком малой. Кроме того, мы не рассматриваем случай $q = 0$.

Подставляя распределение (10) в выражение (6) и переходя к непрерывному пределу, после соответствующих преобразований получаем концентрационную зависимость доли полимера, эффективно взаимодействующего с растворителем

$$\theta_{\text{аг}} = 1 - \phi(\vartheta) + \Gamma(1-v) \frac{a\phi(\vartheta)}{N^v} \left(\frac{q}{pc_c} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

где $\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} \exp(-x) dx$.

Концентрационная зависимость (11) получена в предположении, что константы p и q не зависят от размеров агрегатов, хотя плотность упаковки полимерных цепей определяется только параметром взаимодействия звеньев полимера друг с другом и с растворителем, т.е. показателем v , универсальным для различных агрегационных процессов. Универсальность показателя v не обеспечивает универсальность функции распределения $u(n)$ агрегатов по размерам. Действительно, интегральное уравнение, описывающее стационарное распределение агрегатов по размерам, в случае обратимой агрегации с константами скоростей, зависящими от размера агрегатов

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^n p(y, n-y) u(y) u(n-y) dy - u(n) \int_0^\infty p(n, y) u(y) dy - \\ - u(n) \int_0^n q(n, y) dy + 2 \int_0^\infty q(n, y) u(y) dy = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

дополненное непрерывной аппроксимацией условия (7)

$$\int_0^\infty y u(y) dy = c_c,$$

при произвольных $p(x, y)$ и $q(x, y)$ может иметь решения, не совпадающие с выражением (10). Более того, решение уравнения (12) может быть получено только для некоторых специальных видов констант скоростей p и q [5]. Однако в ряде физически интересных случаев можно получить исключительную зависимость, не решая уравнения (12) [6]. Дело в том, что если константы $p(x, y)$ и $q(x, y)$ обладают свойствами однородности

$$\begin{aligned} p(x, y) &= \lambda^\alpha p(x/\lambda, y/\lambda), \\ q(x, y) &= \lambda^\beta p(x/\lambda, y/\lambda), \end{aligned} \quad (13)$$

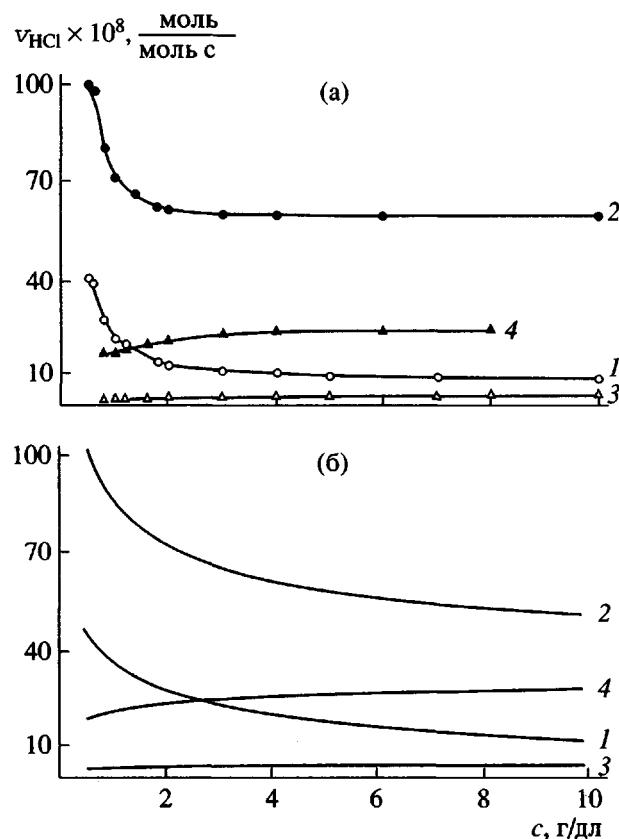


Рис. 1. Экспериментальные зависимости скорости дегидрохлорирования ПВХ в растворах бензилового спирта (1, 2) и \$o\$-дихлорбензола (3, 4) от концентрации ПВХ в растворе при температурах 150 (1, 3) и 170°C (2, 4) (а), а также соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные согласно выражению (18) (б).

то функция \$w(n) = \lambda^{\alpha-\beta} u(\lambda n)\$ также удовлетворяет уравнению (12), а условие нормировки (7) для этой функции имеет вид

$$\int_0^\infty x w(x) dx = \lambda^{\alpha-\beta-2} c_c \quad (14)$$

Пусть \$\lambda = c_c^{1/(2-\alpha+\beta)}\$, т.е. \$w(n)\$ нормирована на единицу и не зависит от \$c_c\$. Тогда распределение \$u(n)\$ зависит от массовой концентрации \$c_m\$ следующим образом:

$$u(n) = (c_m / \mu N)^{(\alpha-\beta)/(2-\alpha+\beta)} w[(\mu N / c_m)^{1/(2-\alpha+\beta)} n] \quad (15)$$

Перейдя в выражении (6) к непрерывному пределу и далее к безразмерной переменной интег-

рирования \$\zeta = (\mu N / c_m)^{1/(2-\alpha+\beta)}\$, получим выражение, аналогичное (11)

$$\theta_{\text{эфф}} = 1 - \varphi(\vartheta) + I(v) \frac{a\varphi(\vartheta)}{N^v} \left(\frac{\mu N}{c_m} \right)^{v/(2-\alpha+\beta)}, \quad (16)$$

$$\text{где } I(v) = \int_0^\infty \zeta^{-v} w(\zeta) d\zeta / \int_0^\infty w(\zeta) d\zeta.$$

Поскольку практически во всех физически интересных случаях константы \$p(x, y)\$ обладают свойством однородности [5] и если считать, что распад агрегатов обусловлен теми же взаимодействиями, что и их образование, т.е. константы \$q(x, y)\$ также обладают свойством однородности, то выражение (16) представляет собой практически универсальную концентрационную зависимость, которая с точностью до несущественного множителя совпадает с зависимостью (11).

Для сравнения количественных предсказаний модели с экспериментальными данными выразим скорость дегидрохлорирования ПВХ через концентрацию полимера в растворе. В соответствии с предложенными модельными представлениями скорость дегидрохлорирования ПВХ с учетом основных определяющих факторов будет описываться выражением

$$v_{HCl} = v_0 (1 - \theta_{\text{эфф}}) + [v_0 + (B - 50)\Delta] \theta_{\text{эфф}} = v_0 + (B - 50)\Delta \theta_{\text{эфф}}, \quad (17)$$

где \$v_0\$ — скорость дегидрохлорирования чистого ПВХ в блоке, \$\Delta\$ — изменение скорости распада ПВХ на единицу изменения основности растворителя.

Подставив в уравнение (17) выражение для (16) \$\theta_{\text{эфф}}\$, получим, что

$$v_{HCl}(c_m) = v_0 + (B - 50)[1 - \varphi(\vartheta)]\Delta + (B - 50)\Delta \cdot I(v) \frac{a\varphi(\vartheta)}{N^v} \left(\frac{\mu N}{c_m} \right)^{v/(2-\alpha+\beta)} = (18)$$

$$= v_0 + (B - 50)[1 - \varphi(\vartheta)]\Delta + (B - 50)\Delta \cdot \varphi(\vartheta) b c_m^{-\gamma}$$

Теоретическая концентрационная зависимость \$v_{HCl}(c_m)\$ (18) качественно согласуется с экспериментальной концентрационной зависимостью скорости дегидрохлорирования ПВХ в растворе (рис. 1).

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Прежде чем переходить к количественному сравнению с экспериментом, отметим, что применимость предложенной модели ограничивается областью разбавленных растворов, точнее говоря, модель применима до тех пор, пока объем, приходящийся на один агрегат ПВХ в растворе, больше или того же порядка, что и объем самого агрегата.

Начиная с концентрации, при которой средний объем, приходящийся на один агрегат ПВХ в растворе, становится меньше объема самого агрегата, система переходит в состояние физического геля, образованного геометрически перекрывающимися цепями и их агрегатами (единий кластер). Это наблюдается при концентрациях полимера в растворе порядка $c \sim [\eta]^{-1}$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора [7]. В *o*-дихлорбензоле и в бензиловом спирте при температурах 150–170°C характеристическая вязкость ПВХ составляет ~0.35–0.55 дL/g, т.е. перекрывание полимерных клубков и их агрегатов в этих системах наступает при концентрациях ПВХ в растворе порядка 1.8–2.8 г/dL. При этом пороговом значении концентрации разница между внутренними и поверхностными звеньями полимерного клубка независимо от степени его набухания полностью нивелируется (практически все звенья цепи становятся внутренними), и степень влияния растворителя на звенья полимера будет определяться не геометрией агрегатов отдельных цепей, а плотностью упаковки цепей в сплошной сетке, точнее флуктуациями плотности этой сетки.

Результаты измерения скорости дегидрохлорирования ПВХ в растворах бензилового спирта и *o*-дихлорбензола в зависимости от концентрации ПВХ при 150 и 170°C приведены на рис. 1а.

Согласно выражению (18), экспериментальные данные по скорости деструкции ПВХ можно представить в виде линейной зависимости

$$\ln(\Delta v_{\text{HCl}}) = -\gamma \ln c_m + \text{const}, \quad (19)$$

где $\gamma = \frac{v}{2 - \alpha + \beta}$, $\Delta v_{\text{HCl}}(c_m) = v_{\text{HCl}}(c_m) - (v_0 + (B - 50)[1 - \phi(\vartheta)]\Delta)$. Это позволяет определить показатель γ по наклону прямой в координатах $\ln(\Delta v_{\text{HCl}}) - \ln c_m$ (рис. 2). Значения γ , вычисленные по методу наименьших квадратов, приведены в таблице.

К сожалению, данных только по скорости деструкции ПВХ недостаточно для определения показателя v , характеризующего состояние полимерных клубков, поскольку в показатель γ входят параметры α и β (точнее их разность), определить которые по имеющимся данным невозможно. Обойти эту трудность можно, используя результаты экспериментального исследования других свойств изучаемой системы, на которые оказывают влияние те же особенности надмолекулярной структуры полимерных растворов, что и при деструкции ПВХ.

Таким свойством является, например, вязкость полимерных растворов, дополнительный относи-

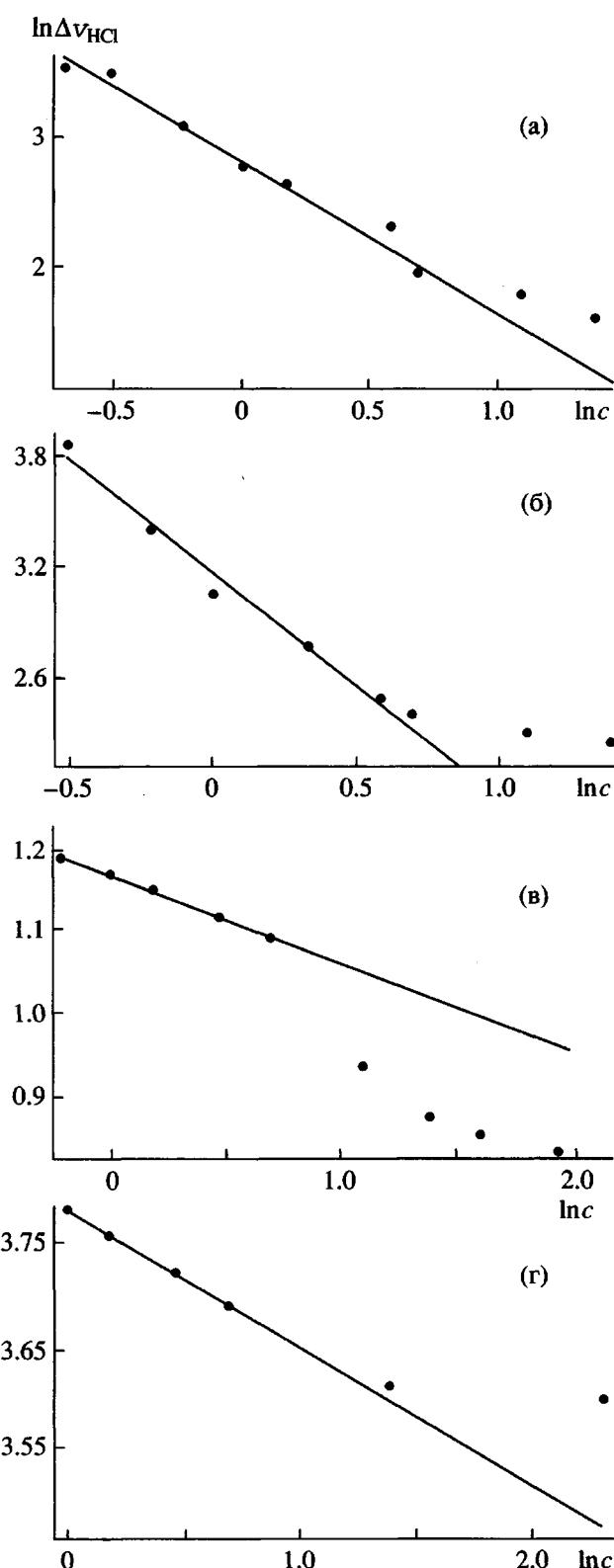


Рис. 2. Концентрационная зависимость скорости деструкции ПВХ в бензиловом спирте (а, б) и *o*-дихлорбензоле (в, г) при 150 (а, в) и 170°C (б, г) в двойных логарифмических координатах. Прямые линии – аппроксимации по методу наименьших квадратов.

Скейлинговые показатели, характеризующие скорость деструкции ПВХ

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	γ	δ	v
Бензиловый спирт	150	1.642	1.347	0.358
	170	1.308	1.187	0.35
<i>o</i> -Дихлорбензол	150	0.106	1.122	0.541
	170	0.178	1.206	0.543

тельный вклад в которую определяется объемом полимерных клубков и(или) их агрегатов:

$$\Delta\eta/\eta_0 \sim v_n \sim (nN)^{3v}, \quad (20)$$

где n – число полимерных молекул в агрегате.

Усреднив выражение (20) с функцией распределения (15), получим выражение для относи-

тельного приращения вязкости как функции концентрации полимера в растворе

$$\frac{\Delta\eta}{\eta_0} \sim \left(\frac{\mu N}{c_m}\right)^{(\alpha-\beta)/(2-\alpha+\beta)} \times \int_0^{\infty} (xN)^{3v} w\left(\left(\frac{\mu N}{c_m}\right)^{1/(2-\alpha+\beta)} x\right) dx \sim (c_m)^\delta \quad (21)$$

$$\text{Здесь } \delta = \frac{3v + 1 - \alpha + \beta}{2 - \alpha + \beta}.$$

Исключив из выражений для γ и δ параметры α и β , получим связь между показателем v и экспериментально определяемыми показателями γ и δ :

$$v = \frac{\delta}{3\delta + 1 - \gamma} \quad (22)$$

Экспериментальные данные по вязкости растворов ПВХ (полученные в группе исследования полимеров ИОХ УНЦ РАН) приведены на рис. 3.

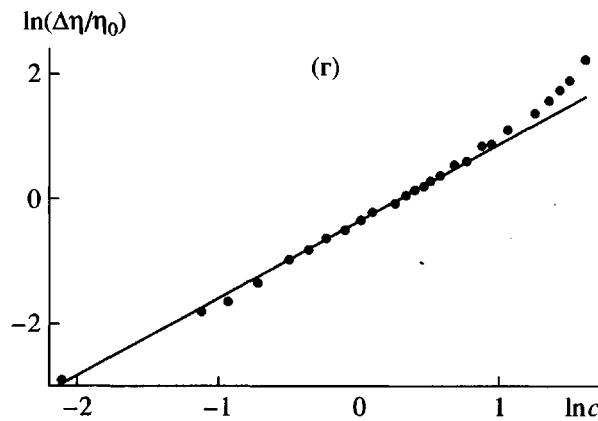
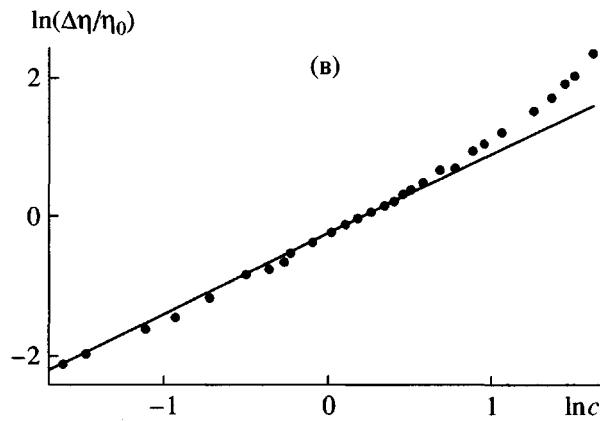
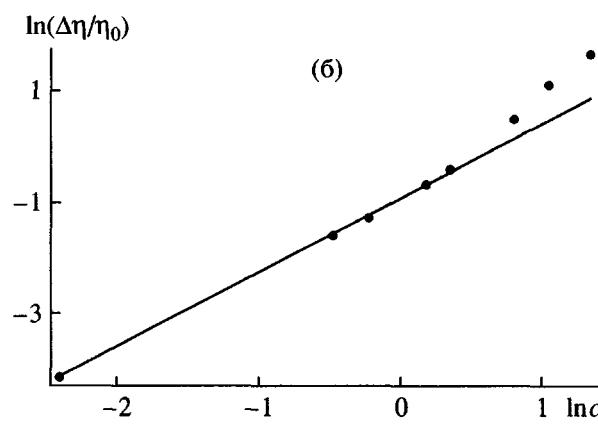
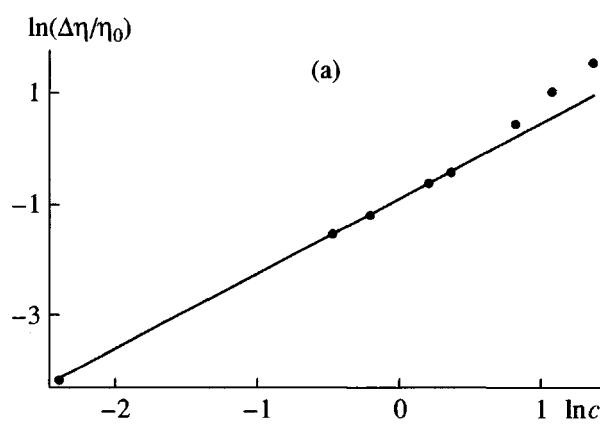


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов ПВХ в бензиловом спирте (а, б) и *o*-дихлорбензоле (в, г) при 150 (а, в) и 170 °С (б, г) в двойных логарифмических координатах. Прямые линии – аппроксимации по методу наименьших квадратов.

При обработке этих данных по методу наименьших квадратов были найдены значения показателей δ , которые приведены в таблице. Там же даны величины показателя v , вычисленные из экспериментальных значений показателей γ и δ по формуле (22).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПВХ марки С-5870 (ГОСТ 14332-69) с $M_\eta = 115 \times 10^3$, а также органические растворители – бензиловый спирт ($T_{\text{кип}} = 203^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.5385$) и *o*-дихлорбензол ($T_{\text{кип}} = 180^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.5515$).

Растворители очищали перегонкой. Вязкость измеряли по стандартной методике с помощью вискозиметра Убелоде. Сольватирующую способность растворителей, характеризуемую параметром основности B , оценивали по сдвигу характеристической полосы поглощения группы OH фенола ($\lambda = 3600 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектре [8].

Термическое дегидрохлорирование ПВХ проводили при 150 и 170°C в реакторе барботажного типа, снабженном обратным холодильником, по методике [9].

Растворы полимера готовили растворением порошка твердого ПВХ в соответствующем растворителе и разбавлением концентрированных растворов при длительном (до 10 ч) перемешивании при 100–120°C. Это дает основание полагать, что деструкции подвергались растворы с установившимся (стационарным) распределением агрегатов по размерам, и позволяет не принимать в расчет разницу скоростей процессов дегидрохлорирования ПВХ и агрегации цепей, т.е. относить измеряемые значения v_{HCl} к стационарной стадии процесса, как это предполагалось в теоретической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предложенной теоретической модели не были учтены некоторые довольно тонкие эффекты. В частности, известно, что степень набухания полимерных клубков в разбавленных растворах меняется по мере их концентрирования. На наш взгляд, количественный вклад данного эффекта в экспериментальные результаты незначителен, и в первом приближении им можно пренебречь. Полученные в работе показатели v являются усредненными по некоторому интервалу концентраций ПВХ в растворе. Эти значения хорошо коррелируют с общепринятыми представлениями о состоянии полимерного клубка в растворе. Так, бензиловый спирт явля-

ется для ПВХ плохим растворителем, в котором цепи полимера при концентрациях разбавленного раствора должны находиться в глобулярном состоянии. Значение показателя $v \sim 0.35\text{--}0.36$ для этого растворителя как раз и соответствует глобулярному состоянию цепей. Второй используемый растворитель (*o*-дихлорбензол) является при температурах эксперимента достаточно хорошим. Именно об этом свидетельствует значение показателя $v \sim 0.54$ для данного растворителя, которое близко к $1/2$, следовательно, полимерный клубок – практически гауссов.

В настоящей работе мы не анализировали геометрическую структуру возникающих агрегатов, считая, что их объем определяется количеством сегментов Куна в эффективной линейной цепи, эквивалентной агрегату нескольких цепей. Вопрос об истинной структуре полимерных агрегатов требует дополнительного исследования.

В соответствии с выражением (18) должна иметь место зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от степени полимеризации. К сожалению, отсутствие достаточного количества экспериментальных данных не позволяет проверить этот вывод, который, на наш взгляд, кажется вполне естественным, хотя и требует дополнительной экспериментальной проверки. Впрочем, для обычно исследуемых промышленных образцов ПВХ такая зависимость может и не проявляться, так как их степени полимеризации меняются в нешироких пределах: $M_\eta \sim (9\text{--}16) \times 10^4$ [1].

Основной вывод данной работы заключается в том, что наблюдаемое изменение скорости деструкции ПВХ в разбавленных растворах при их концентрировании определяется изменением (вследствие обратимой агрегации) степени влияния растворителя на звенья полимерных цепей.

В заключение мы хотели бы выразить свою благодарность Н.Н. Сигаевой и В.П. Володиной за предоставленные данные по вязкости растворов ПВХ, а также В.И. Иржаку за многочисленные и плодотворные дискуссии и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minsker K.S., Kolesov S.V., Zaikov G.E. Degradation and Stabilisation of Vinylchloride Based Polymers. London: Pergamon Press, 1988. P. 30, 134.
2. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 1428.
3. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1383.

4. Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. С. 177.
5. Ernst M.N. // Fractals in Physics / Ed. by Pietronero L., Tosatti E. North-Holland, Amsterdam; Oxford; New York; Tokio: Elsevier, 1986. Р. 289.
6. Аринштейн А.Э. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1992. Т. 101. № 4. С. 1209.
7. Бирштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарiban А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 63.
8. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
9. Небойкова И.В., Владычина С.В., Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 49.

The Effect of Reversible Aggregation of Macromolecules on the Rate of Poly(vinyl chloride) Thermal Degradation in Solution

A. E. Arinshtein*, E. I. Kulish**, S. V. Kolesov**, and K. S. Minsker**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

Abstract—The peculiarities of the kinetics of PVC thermal degradation in solution that are related to a variable accessibility of the polymer coil units by solvent were considered within the framework of the model of reversible aggregation of macromolecules. The relationship between the fraction of accessible units and the polymer solution concentration was obtained. This relationship determines the concentration dependence of the PVC dehydrochlorination rate. It was shown on the example of two solvents (*o*-dichlorobenzene and benzyl alcohol), exhibiting a qualitatively different effect on the PVC thermal degradation rate, that the predictions of the developed model agree well with the experimental data.