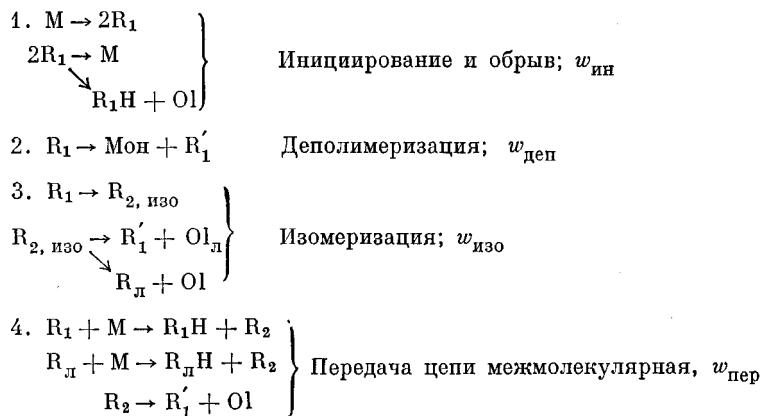


**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС, ЧИСЛО ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ И МЕХАНИЗМ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

B. D. Моисеев, M. B. Нейман

Имеются общепринятые представления (см., например, [1—3]) о том, что термическая деструкция винильных полимеров есть свободнорадикальный цепной процесс, состоящий из реакций инициирования, деполимеризации, изомеризации, межмолекулярной передачи цепи, обрыва. Изложим эти представления в виде следующей схемы, удобной для дальнейших рассуждений:



Здесь R ; R_1 — радикал со свободной валентностью на конце полимерной цепи, например $\sim CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - \dot{C}H(CH_3)$; $R_{л}$ — легкий радикал (до $C_{30} - C_{40}$); R_2 — радикал с валентностью в середине полимерной цепи, например $\sim CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - \dot{C}(CH_3) - CH_2 - CH(CH_3) \sim$; $R_{2,изо}$ — радикал со свободной валентностью близ конца полимерной цепи, например $\sim CH_2 - CH(CH_3) - \dot{C}H - CH_2(CH_3)$; Мон — мономер, например пропилен; M ; R_1H — высокомолекулярный полимер (парафин); OI — высокомолекулярный (моно) олефин; $OI_{л}$ — легкий олефин (до $C_{30} - C_{40}$); $R_{л}H$ — легкий парафин (до $C_{30} - C_{40}$).

Заметим, что символ молекулы, например R_1H , обозначает одновременно число таких молекул в реакционном сосуде.

Введем определения: отгон — все, что улетает из полимера и при нагревании и деструкции; твердый остаток — все, что остается в горячей зоне реакционного сосуда.

Ниже не рассматриваются такие винильные полимеры, как поливинилхлорид и политретичный бутилметакрилат — полимеры, главным направлением термической деструкции которых является отщепление легких молекул от полимерной цепи при сохранении числа углеродных атомов в основной цепи. Не рассматриваются также полимеры с большим количеством длинных (свыше $C_{30} - C_{40}$) боковых ветвей, т. е. полимеры, при деструкции которых изомеризация радикалов ведет со значительной

вероятностью к образованию тяжелых продуктов. Рассматриваются линейные и с короткими боковыми ветвями винильные полимеры — такие, какие получаются на катализаторах Циглера — Натта.

Рассматриваются только высокомолекулярные полимеры и такие степени деструкции, чтобы средняя длина молекулы полимера оставалась не менее 5000—10 000 звеньев. В этом случае передача цепи не ведет к образованию легких продуктов деструкции.

Предполагается, что при термической деструкции винильных полимеров кинетические цепи длинны. В пользу такого предположения говорит сравнительно низкая энергия активации процесса термической деструкции и возможность иногда тормозить процесс малыми добавками некоторых веществ.

Принимается, что кинетическая цепь короче материальной, т. е., что образовавшийся в ходе деструкции макрорадикал не распадается до конца, но превращается в более короткую стабильную макромолекулу.

В дальнейшем рассматривается термическая деструкция полимеров в глубоком вакууме, с замораживанием легких продуктов деструкции, чем исключается полимеризация олефинов в отгоне. Полимеризацией олефинов в твердом остатке в соответствии со схемой I пренебрегаем, так как при малых степенях деструкции концентрация олефинов в твердом остатке мала.

Введем еще следующие обозначения: N — число связей в g граммах полимера в момент t ; N_0 — то же в момент t_0 ; $\Delta N_{ин}$ — число связей, разорванных в процессах инициирования и обрыва; $\Delta N_{деп}$ — то же при деполимеризации; $\Delta N_{изо}$ — то же при изомеризации; $\Delta N_{пер}$ — то же при передаче; $\Delta N = N_0 - N = \Delta N_{ин} + \Delta N_{деп} + \Delta N_{изо} + \Delta N_{пер}$ — число связей, разорванных при деструкции; \bar{M} — средний вес в g молекулы твердого остатка в момент t ; \bar{M}_0 — то же в момент t_0 ; $\bar{M}_{л}$ — средний вес в g молекулы отгона; g_0 — вес твердого остатка в момент t_0 ; g — то же в момент t ; $g_{мон}$ — вес мономера в момент t (естественно, что в момент t_0 $g_{мон} = 0$); $g_{л}$ — вес отгона в момент t (при $t_0 g_{л} = 0$). Видно, что $g_{л} = g_0 - g - g_{мон}$ (а).

Наконец, уточним, что понимается под скоростью деструкции и степенью деструкции. Разные авторы под степенью деструкции понимают долю потерянного веса, конверсию (в %) до мономера и т. д., а под скоростью деструкции — скорость изменения веса или молекулярного веса, скорость накопления мономера или определенных групп в твердом остатке, и т. д. Такие величины трудно сравнивать между собой и они не учитывают всех реакций, имеющих место при деструкции. Поэтому введем более точные определения.

Скорость w процесса термической деструкции полимера есть число разорвавшихся связей или, что то же, число вновь образовавшихся молекул в единицу времени. Соответственно скорости процессов: $w_{ин}$ — инициирования и обрыва, $w_{деп}$ — деполимеризации, $w_{изо}$ — изомеризации, $w_{пер}$ — передачи цепи определяются как скорости разрыва связей (скорости изменения числа молекул) в этих процессах, т. е. $w_{ин} = dN_{ин}/dt$; $w_{деп} = dN_{деп}/dt$; $w_{изо} = dN_{изо}/dt$; $w_{пер} = dN_{пер}/dt$; $w = w_{ин} + w_{деп} + w_{изо} + w_{пер}$.

Степень термической деструкции s есть доля разорвавшихся при деструкции связей С—С в полимере. Можно определить степень деструкции через число вновь образовавшихся молекул, т. е. $S = \Delta N/N_0$.

Вернемся теперь к рассмотрению схемы I.

Иницирование заключается в том, что молекулы полимера рвутся с образованием двух радикалов. Если обрыв кинетической цепи происходит только в результате рекомбинации радикалов, то в сумме инициирование и обрыв не ведут, естественно, к изменению числа молекул ($w_{ин} = 0$) и к изменению \bar{M} — среднего веса молекулы. Если

же обрыв происходит путем диспропорционирования, то на каждую разорванную молекулу возникает две молекулы: парафин и олефин. Так же дело обстоит при передаче цепи (см. ниже). Поэтому то, что далее вычисляется как скорость передачи, на самом деле есть сумма $w_{\text{пер}} + w_{\text{изо}}$. Однако при длинных кинетических цепях имеем $w_{\text{пер}} \gg w_{\text{изо}}$, значит, доля $w_{\text{изо}}$ в указанной сумме мала.

Деполимеризация состоит в отщеплении молекулы мономера от полимерного радикала. Мономер в условиях опыта отгоняется и дальнейшего участия в реакции не принимает. Из сказанного ясно, что при деполимеризации, во-первых, не меняется число молекул в твердом остатке, во-вторых, молекулярный вес уменьшается пропорционально количеству улетевшего мономера.

Передача цепи состоит в том, что радикал отрывает водород от соседней полимерной молекулы; последняя рвется, давая радикал и олефин половинного молекулярного веса (в среднем). Очевидно, в каждом звене передачи цепи процесс по результату эквивалентен разрыву полимерной молекулы с образованием парафина и олефина. При передаче цепи почти не образуется легких молекул, т. е. не образуется радикалов $R_2^{\text{изо}}$ с валентностью около конца цепи. Действительно, вероятность отрыва водородного атома в интервале 1—30 углеродных атомов от конца полимерной цепи для полимера с коэффициентом полимеризации 6000 равна 10^{-8} .

Изомеризация состоит в том, что в радикале R_1 со свободной валентностью на конце полимерной цепи валентность переходит в середину цепи, затем макрорадикал рвется, образуя радикал и олефин меньшего молекулярного веса, чем исходный радикал. Если валентность переходит далеко в глубину цепи, процесс по результату и по кинетике эквивалентен передаче цепи и рассматривается как передача. Таким образом, в качестве изомеризации рассматривается только процесс, идущий с образованием лишь легких продуктов (до $C_{30} — C_{40}$), которые отгоняются.

Итак, рассмотрена физико-химическая картина процесса термической деструкции винильных полимеров. Из рассмотрения следует: 1) основной причиной уменьшения молекулярного веса при деструкции является процесс передачи цепи; 2) легкие продукты деструкции отгоняются, не подвергаясь дальнейшим изменениям; 3) легкие продукты деструкции образуются почти исключительно при изомеризации, а мономер — при деполимеризации; 4) пока полимерные цепи длинны (средний коэффициент полимеризации выше $5 — 10 \cdot 10^3$), механизм процесса не меняется в его ходе, следовательно, состав продуктов отгона и его средний молекулярный вес также не меняются (при постоянной температуре); 5) неучет возможной реакции полимеризации олефинов в твердом остатке ведет к ошибке в определении скорости передачи, но при малых степенях деструкции эта ошибка мала; 6) из представления о длинных кинетических цепях следует:

$$w = w_{\text{деп}} + w_{\text{изо}} + w_{\text{пер}} ; \quad S = \frac{\Delta N_{\text{деп}} + \Delta N_{\text{изо}} + \Delta N_{\text{пер}}}{N_0} .$$

Количественные следствия, вытекающие из изложенного выше, таковы. Очевидно, что число разорванных связей при деполимеризации равно числу образовавшихся молекул мономера:

$$\Delta N_{\text{деп}} = \text{Мон} \quad (1)$$

и

$$w_{\text{деп}} = \frac{dN_{\text{деп}}}{dt} = \frac{d \text{Мон}}{dt} , \quad (1')$$

т. е. скорость деполимеризации равна скорости образования мономера. Столь же очевидно, что число разорванных связей при изомериза-

ции равно числу образовавшихся молекул отгона:

$$\Delta N_{\text{изо}} = \text{Ol}_{\text{л}} + \text{R}_{\text{л}}\text{H} = \frac{g_{\text{л}}}{\bar{M}_{\text{л}}} = \frac{g_0 - g - g_{\text{мон}}}{\bar{M}_0}. \quad (2)$$

Отсюда

$$w_{\text{изо}} = \frac{dN_{\text{изо}}}{dt} = \frac{d}{dt} (\text{Ol}_{\text{л}} + \text{R}_{\text{л}}\text{H}) = -\frac{1}{\bar{M}_0} \frac{d}{dt} (g + g_{\text{мон}}), \quad (2')$$

т. е. скорость изомеризации равна скорости увеличения веса отгона, деленной на вес молекулы отгона.

Если бы не было деполимеризации и изомеризации, то молекулярный вес менялся бы только из-за передачи; легко показать, что в этом случае были бы справедливы формулы:

$$\Delta N_{\text{пер}} = \frac{g_0}{\bar{M}_{\text{пер}}} - \frac{g_0}{\bar{M}_0}, \quad (3)$$

откуда

$$w_{\text{пер}} = \frac{dN_{\text{пер}}}{dt} = -\frac{g_0}{\bar{M}_{\text{пер}}^2} \frac{d\bar{M}_{\text{пер}}}{dt}. \quad (3')$$

В действительности молекулярный вес меняется также из-за изомеризации и деполимеризации. Легко показать, что это изменение таково:

$$\frac{\bar{M}_{\text{изо+деп}}}{\bar{M}_0} = \frac{g}{g_0}. \quad (4)$$

Отсюда

$$d\bar{M}_{\text{изо+деп}} = \frac{\bar{M}_0}{g_0} dg. \quad (4')$$

Далее:

$$d\bar{M}_{\text{пер}} = d\bar{M} - d\bar{M}_{\text{изо+деп}} = dM - \frac{\bar{M}_0}{g_0} dg. \quad (5)$$

Интегрируя (5), получим:

$$\bar{M}_{\text{пер}} = \bar{M} - \bar{M}_0 \frac{g - g_0}{g_0}. \quad (5')$$

Из (3) и (5') получим:

$$\Delta N_{\text{пер}} = \frac{g_0}{\bar{M} - \bar{M}_0 ((g - g_0)/g_0)} - \frac{g_0}{\bar{M}_0}. \quad (6)$$

Из (3), (5) и (5') или, что то же, дифференцируя (6), получим:

$$w_{\text{пер}} = -\frac{g_0}{\left(\bar{M} - \bar{M}_0 \frac{g - g_0}{g_0}\right)^2} \left(\frac{d\bar{M}}{dt} - \frac{\bar{M}_0}{g_0} \frac{dg}{dt} \right). \quad (6')$$

Выражение (6') справедливо в общем случае (в рамках схемы и сделанных предположений); при $g = \text{const} = g_0$, что имеет место, например, при термической деструкции полипропилена при 250—300°, оно переходит в (3).

Итак, формулы (1'), (2') и (6') дают скорости деполимеризации, изомеризации и передачи цепи через величины, которые можно найти из опыта.

Рассмотрим теперь вопрос об образовании двойных связей при термической деструкции винильных полимеров.

Из приведенной схемы видно, что при передаче цепи каждому разрыву связи в твердом остатке соответствует образование в нем же двойной связи,

т. е.

$$\Delta N_{\text{пер}} = \text{OI}_{\text{пер}}. \quad (7)$$

Но двойные связи в твердом остатке образуются также при изомеризации. Очевидно, что

$$\Delta \text{OI} = \text{OI}_{\text{изо}} + \text{OI}_{\text{пер}}. \quad (8)$$

Из схемы видно, что каждой двойной связи в твердом остатке, возникшей в результате изомеризации, соответствует образование молекулы парафина в отгоне:

$$\text{OI}_{\text{изо}} = R_{\text{л}} H. \quad (9)$$

Из (8) и (9) имеем

$$\text{OI}_{\text{пер}} = \Delta \text{OI} - R_{\text{л}} H \quad (10)$$

и

$$w_{\text{пер}} = \frac{d}{dt} (\Delta \text{OI} - R_{\text{л}} H). \quad (10')$$

Формулы (6) и (10) являются независимыми выражениями для одной и той же величины — числа связей, разорванных при передаче. Приравнивая их, получим:

$$\bar{M} = \bar{M}_0 \left(\frac{g - g_0}{g_0} + \frac{1}{1 + \frac{\bar{M}_0}{g_0} (\Delta \text{OI} - R_{\text{л}} H)} \right). \quad (11)$$

Экспериментально определять число молекул парафина в отгоне трудно. Удобнее величину $R_{\text{л}} H$ выразить из уравнения (2):

$$R_{\text{л}} H = \frac{g_0 - g - g_{\text{мон}}}{\bar{M}_{\text{л}}} - \text{OI}_{\text{л}}, \quad (2'')$$

т. е. число молекул парафина в отгоне можно найти через средний вес молекулы отгона и число двойных связей в нем.

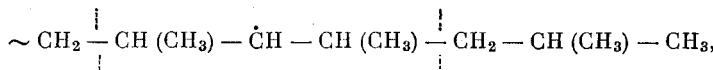
Из (2'') и (11) получаем:

$$\bar{M} = \bar{M}_0 \left(\frac{g - g_0}{g_0} + \frac{1}{1 + \frac{\bar{M}_0}{g_0} \left(\Delta \text{OI} + \text{OI}_{\text{л}} - \frac{g_0 - g - g_{\text{мон}}}{\bar{M}_{\text{л}}} \right)} \right). \quad (11')$$

Чтобы избежать экспериментального определения $\bar{M}_{\text{л}}$, сделаем предположение, что

$$R_{\text{л}} H = \text{OI}_{\text{л}}, \quad (12)$$

т. е., что в отгоне (исключая мономер) количество молекул олефина равно количеству молекул парафина. Это эквивалентно предположению, что радикал R_2 , изо, например, такой



с равной вероятностью разрывается справа и слева от места свободной валентности. Очевидно, это равенство вероятностей не вполне соблюдается лишь для радикалов R_2 , изо с валентностью на втором — четвертом от конца цепи углеродном атоме, т. е. предположение (12) верно для основной массы отгона и неточно лишь для самых легких газов отгона. Но для них в этом предположении нет нужды — число молекул парафина в них легко получить из данных газового анализа.

Из (2'') и (12) находим:

$$\bar{M}_{\text{л}} = \frac{g_0 - g - g_{\text{мон}}}{2 \text{OI}_{\text{л}}}. \quad (2''')$$

Опытное подтверждение справедливости уравнения (2'') явилось бы одновременно опытным подтверждением справедливости предположения (12).

Из (11) и (12) получим:

$$\bar{M} = \bar{M}_0 \left(\frac{g - g_0}{g_0} + \frac{1}{1 + (\bar{M}_0/g_0)(\Delta OI - OI_{II})} \right). \quad (11'')$$

Опытное подтверждение справедливости уравнения (11'') явилось бы одновременно подтверждением правильности изложенных выше представлений о механизме термической деструкции винильных полимеров.

Полученные выше уравнения и, в первую очередь, уравнения (1'), (2') и (6'), дающие абсолютные значения скоростей деполимеризации, изомеризации и передачи цепи при термической деструкции винильных полимеров, открывают полезные возможности для изучения механизма деструкции. Эти уравнения будут использованы в наших дальнейших работах.

Выводы

1. Получены формулы для определения абсолютных значений скоростей процессов деполимеризации, изомеризации и передачи цепи при термической деструкции винильных полимеров. Эти скорости находятся из величин, легко определяемых опытным путем.

2. Для скорости передачи цепи получены два независимых выражения, что дает связь между молекулярным весом полимера и другими опытными величинами в ходе деструкции.

3. Показано, что в легких продуктах деструкции (за вычетом самых легких газов) молярные количества олефинов и парафинов должны быть равны между собой.

4. Даны определения для скорости и степени термической деструкции, в которых учитываются все основные процессы, приводящие к разрыву полимерных молекул.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
2. H. H. G. Jellinek, Degradation of vinyl polymers, New York, 1955.
3. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., М., 1959.

MOLECULAR WEIGHT, NUMBER OF DOUBLE BONDS AND MECHANISM IN THE THERMAL DEGRADATION OF VINYL POLYMERS

V. D. Moiseev, M. B. Neiman

Summary

The thermal degradation (TD) of sparsely branched, high molecular weight vinyl polymers (VP) in vacuum has been investigated. The usual Simha radical chain scheme of TD has been assumed to hold and the practically possible case has been examined when the mean kinetic chain length is less than the mean degree of polymerization. The chain propagating reactions have been shown to lead to: formation of monomer (depolymerization), formation of volatile, non-monomolecular products (isomerization) and fall in molecular weight of the polymer (chain transfer). The given case has been subjected to quantitative treatment. A more precise definition has been given of the concepts of rate and degree of TD. Formulas have been derived for determination of the absolute rates of depolymerization, isomerization and chain transfer in TD of VP. The rates are calculated from quantities subject to experimental determination. Two independent expressions have been obtained for the rate of chain transfer, correlating thereby the molecular weight of the polymer and other experimental quantities in the course of TD. It has been shown that in the volatile degradation products (the lightest gases being subtracted) the molar quantities of olefins and paraffins should be equal.