

УДК 539.2:541.64:678.743

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
ПРИ НАГРЕВАНИИ ЕГО В ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ
РАСТВОРАХ*Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман*

При нагревании поливинилхлорида (ПВХ) в его диметилформамидных (ДМФ) растворах происходит автокаталитическое отщепление хлористого водорода [1]. Одновременно возрастает вязкость растворов вплоть до потери текучести и превращения в гель. В данной работе более подробно изучены структурные изменения, происходящие при нагревании ПВХ в ДМФ-растворах.

Методическая часть

Объектом исследования служили ДМФ-растворы ПВХ с концентрацией полимера $c_0 = 0.8\text{--}3.2 \text{ моль/л}$. Для получения растворов брали ПВХ с характеристической вязкостью в циклогексаноне $[\eta] = 1.15$ и ДМФ, свежеперегнанный в токе азота с $T_{кип} = 153^\circ$. Растворение проводили при 100° с перемещиванием в течение 15 мин. Готовые растворы заливали в вискозиметры Оствальда — Пинкевича (диаметры капиляров от 0,8 до 1,5 мм) и стеклянные ампулы, которые тотчас же запаивали. Вискозиметры и ампулы помещали в термостаты с температурой 110, 120 и $130 \pm 0.1^\circ$.

При нагревании концентрированных растворов ПВХ в ДМФ ($c_0 > 0.16 \text{ моль/л}$) вязкость растворов в течение определенного времени остается постоянной, а затем быстро возрастает, и раствор теряет текучесть, превращаясь в гель. Поэтому в качестве характеристик структурных изменений растворов условно были приняты: $\tau_{вязк}$ — время «постоянной вязкости» и $\tau_{гель}$ — время образования геля.

$\tau_{вязк}$ находили как среднеарифметическое из 5—6 параллельных определений, максимальные расхождения между которыми не превышали 7% от среднего значения. Измерение вязкости в вискозиметрах проводили непрерывно (без перерывов между последовательными измерениями) с начала термостатирования.

За время образования геля принимали время, когда раствор в ампуле, перевернутой на 180° , переставал течь. $\tau_{гель}$ определяли как среднеарифметическое из 7—10 опытов. Максимальные расхождения между параллельными измерениями не превышали 15% от среднего значения. Определяли также степень набухания полученных в ампулах гелей. Для этого навеску геля помещали в ДМФ и выдерживали в закрытом бюксе в течение суток, затем отжимали на центрифуге избыточный растворитель и взвешивали. Степень набухания полимера γ рассчитывали по формуле:

$$\gamma_{ПВХ} = \frac{P_{наб.геля} - P_{ПВХ}}{P_{ПВХ}}, \quad (1)$$

где $P_{наб.геля}$ — вес набухшего геля; $P_{ПВХ}$ — вес полимера в геле.

Определение растворимости полимера при набухании геля показало, что растворяется не более 2% ПВХ, содержащегося в геле. Поэтому практически $P_{ПВХ}$ до и после набухания одинаков. Для расчета $\gamma_{ПВХ}$ брали результаты 3—5 параллельных опытов.

После различного времени термостатирования растворов проводили осаждение полимера (этанолом) и определяли $[\eta]$ высаженного ПВХ в циклогексаноне и константу Хаггинса k' (приближенная оценка разветвленности полимера), которую рассчитывали по формуле:

$$\frac{\eta_{яд}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (2)$$

При нагревании ПВХ в ДМФ отщепляющийся хлористый водород весь остается в растворе. Количество HCl, выделившегося из ПВХ, определяли непосредственным титрованием термостатированных растворов, разбавленных до $c_0 = 0,08 - 0,16$ моль/л в азотнокислой среде 0,01 н. раствором Hg(NO₃)₂ с индикатором дифенилкарбозолом.

Значения $[\eta]$ и k' ПВХ, высаженного из растворов, и количество отщепляющегося HCl после нагрева в вискозиметрах и ампулах были практически одинаковы.

На спектрофотометре УФ-10 были сняты спектры поглощения растворов ПВХ в ДМФ в УФ- и видимой областях. Так как ДМФ поглощает в УФ-области, замерить поглощение растворов при длинах волн ниже 265 мкм не удалось.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что изменение вязкости происходит после отщепления определенного количества хлористого водорода на единицу объема раствора (c_{HCl} , моль/л), независимо от концентрации полимера в растворе.

Как видно из рис. 1, величина $1/\tau_{вязк}$ пропорциональна концентрации полимера в растворе: чем выше температура и концентрация полимера, тем раньше начинаются процессы гелеобразования в растворе. Резкое повышение вязкости ДМФ-растворов ПВХ при нагревании, по-видимому, связано со структурными изменениями в самом полимере. Определение констант Хаггинса (табл. 2) показывает, что образование разветвлений в полимере ускоряется при высоких температурах нагревания растворов. Из этой же таблицы видно, что величина k' также растет с увеличением концентрации полимера в растворе.

Характеристическая вязкость ПВХ, высаженного из нагретых растворов с различным содержанием полимера (табл. 2), меняется незначительно.

С ростом концентрации полимера в растворе уменьшается время, которое при одной и той же температуре необходимо для превращения ДМФ-раствора ПВХ в гель (табл. 1). Исходя из предположения, что превращение ДМФ-растворов ПВХ в гель обусловлено образованием разветвлений или сшивок, было применено уравнение [2], предложенное для расчета констант скорости образования сшивок в растворах ПВХ:

$$k_{сшив} = \frac{1}{2} \tau_{гель} (c / \bar{P}_n M)^{\theta-1} = \frac{1}{2} \tau_{гель} c_1^{\theta-1} \quad (3)$$

где $c / \bar{P}_n M = c_1$ — концентрация полимера моль/л; c — концентрация полимера в г/л; $\bar{P}_n M$ — среднечисленный молекулярный вес; θ — порядок реакции образования сшивок. Так как среднечисленный молекулярный вес не определялся, то был условно взят средневязкостный мол. вес 60 000.

Таблица 1

Концен- трация ПВХ в растворе, моль/л	110				120				130			
	$\tau_{вязк}$, мин.	$c_{HCl} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$\tau_{гель}$, мин.	$k_{сшив}$, мин ⁻¹ моль ⁻¹	$\tau_{вязк}$, мин.	$c_{HCl} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$\tau_{гель}$, мин.	$k_{сшив}$, мин ⁻¹ моль ⁻¹	$\tau_{вязк}$, мин.	$c_{HCl} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$\tau_{гель}$, мин.	$k_{сшив}$, мин ⁻¹ моль ⁻¹
0,80	130	2,30	330	5,75 · 10 ⁻²	65	2,35	170	12,3 · 10 ⁻²	30	2,40	90	23 · 10 ⁻³
1,14	86	2,35	—	—	45	2,40	—	—	21,5	2,35	—	—
1,60	60	2,35	230	—	28	2,35	120	—	15	2,35	60	—
2,40	43	2,30	180	—	21	2,35	95	—	10	2,40	48	—
3,20	40	2,30	160	—	15	2,40	83	—	—	—	42	—

Характеристики процессов структурных и химических изменений растворов ПВХ в ДМФ

Из рис. 2 видно, что $\operatorname{tg} \alpha = \theta - 1 = 0,5$; отсюда был определен порядок реакции $\theta = 1,5$ и рассчитаны константы скорости реакции гелеобразования ДМФ-растворов ПВХ при различных температурах (табл. 3).

На рис. 3 приведена зависимость $k_{\text{спшив}}$ от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. Из этих данных рассчитана энергия активации E процесса структурирования ДМФ-растворов ПВХ. При дальнейшем нагревании гелеобразные растворы ПВХ в ДМФ превращаются в резиноподобную массу. Степень

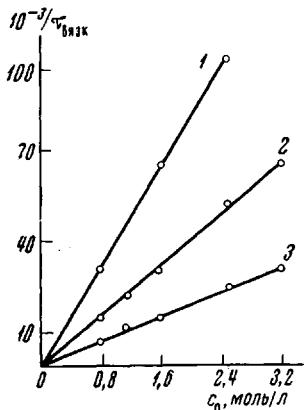


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени постоянной вязкости $t_{\text{виск}}$ от концентрации полимера в растворе при 130 (1), 120 (2) и 110° (3)

Рис. 2. Графическое определение порядка реакции по уравнению (3): 1 — при 130, 2 — 120, 3 — 110°; c_0 — начальная концентрация полимера в растворе

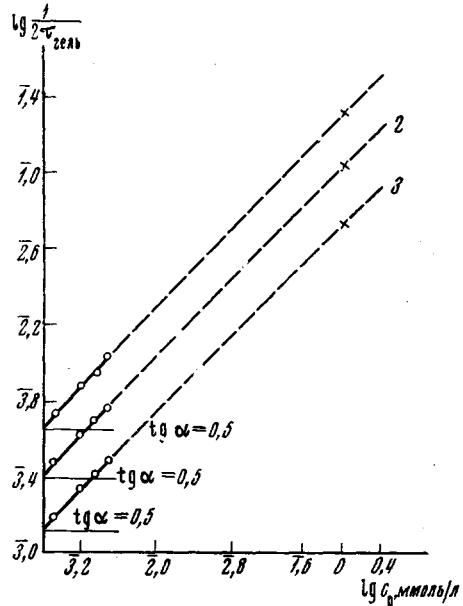


Рис. 2

набухания этих резиноподобных гелей в зависимости от времени нагревания геля представлена на рис. 4. Как видно из приведенных кривых, $\eta_{\text{ПВХ}}$ зависит от температуры, времени нагревания и начальной концентрации полимера в растворе. Из рис. 5 видно, что величина $\eta_{\text{ПВХ}}$ обратно пропорциональна исходной концентрации ПВХ в ДМФ-растворе. Таким образом, с ростом концентрации полимера в растворе степень структурирования ПВХ возрастает.

Таблица 2

[η] и k' полимера, высаженного из ДМФ-растворов разной концентрации после их нагревания

$c_0, \text{ моль/л}$	Температура, °С								
	110			120			130		
	время, мин.	[η], дЛ/г	k'	время, мин.	[η], дЛ/г	k'	время, мин.	[η], дЛ/г	k'
0,80	0	1,15	0,37	0	1,15	0,36	0	1,15	0,36
	60	1,15	0,36	60	1,15	0,40	60	1,16	0,47
	180	1,17	0,40	120	1,16	0,46	90	1,175	0,54
	360	1,19	0,50	180	1,18	0,52			
	0	1,15	0,36	0	1,15	0,36	0	1,15	0,36
1,60	60	1,15	0,38	60	1,16	0,42	60	1,16	0,54
	180	1,16	0,42	120	1,17	0,52			

Значения $\gamma_{\text{ПВХ}}$ были использованы для расчета числа спивок в полимерной сетке. Для сравнительной оценки эффективной плотности спивок было применено уравнение Флори — Ренера [3], которое выведено при рассмотрении набухания натурального каучука в низкомолекулярных

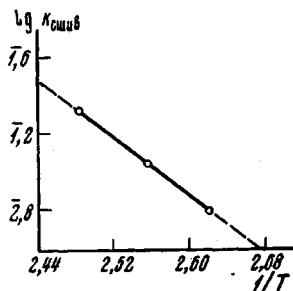


Рис. 3. Зависимость константы гелеобразования $k_{\text{спив}}$ от обратной температуры $E = 18 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$

жидкостях, но применяется исследователями для расчета плотности спивок различных неполярных полимеров:

$$\ln \left(1 + \frac{1}{Q} \right) - (Q + 1)^{-1} - \mu (Q + 1)^{-2} - \frac{1}{m_c} (Q + 1)^{1/2} + \frac{1}{2} (Q + 1)^{-1}, \quad (4)$$

где $Q = \gamma_{\text{ПВХ}} \frac{\rho_p}{\rho_r}; m_c = \frac{M_c}{\rho_p v_p}; n_c = \frac{N}{2m_c v_p}$ (Q — объемная степень набухания; m_c — объем участка цепи между узлами пространственной сетки, M_c — молекулярный вес участка цепи между узлами пространственной сетки; μ — термодинамический параметр взаимодействия полимер — растворитель; v_p — мольный объем растворителя; ρ_p , ρ_r — плотность по-

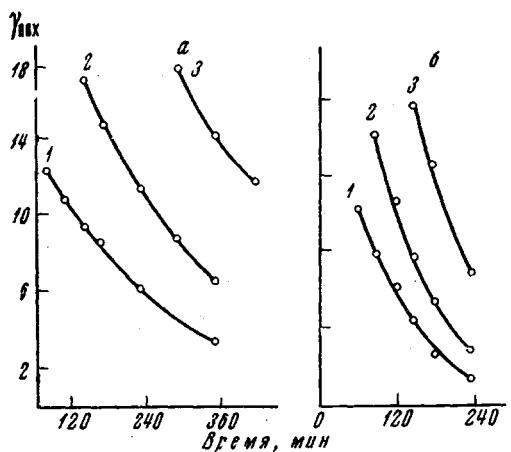


Рис. 4. Зависимость степени набухания ПВХ гелей в ДМФ-растворах различной концентрации от времени нагревания:

а — при 120°; б — при 130°, $c_0 \cdot 10^{-3}$ моль/л:
1 — 0,83; 2 — 1,67; 3 — 3,34

лимера и растворителя; n_c — концентрация поперечных связей в 1 см^3 ; N — число Авогадро). Зная $\mu = 0,38—0,40$ [4] и экспериментально определенную равновесную степень набухания полимера, по формуле (4) можно рассчитать плотность спивок. В табл. 3 приведен пример результата расчета плотности спивок, образующихся при нагревании ДМФ-раствора

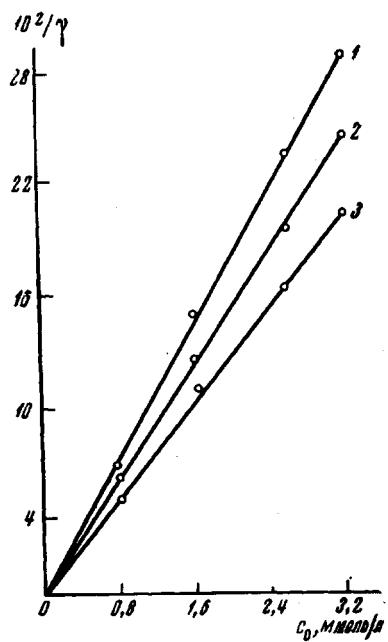


Рис. 5. Зависимость степени набухания ПВХ гелей от начальной концентрации полимера в растворе:

1 — 120°, 360 мин.; 2 — 130°, 150 мин.;
3 — 120°, 300 мин.

ПВХ с содержанием полимера $c_0 = 3,2$ моль/л. Из полученных данных видно, что частота сшивок ПВХ при нагревании в ДМФ-растворах заметно растет, особенно при высоких температурах (130°) и длительности времени нагревания.

Структурирование растворов обусловлено химическими изменениями ПВХ. К моменту начала роста вязкости, соответствующего отщеплению определенного количества HCl, наблюдается, во-первых, изменение окраски растворов до темнобордовой и, во-вторых, наличие 0,5—0,7% азота (по Дюма) в полимерах, высаженных из этих растворов.

Изменение окраски растворов является следствием образования в молекулах ПВХ цепей с сопряженными двойными связями различной длины (рис. 6). В силу различного сродства к электрону между такими цепями могут происходить взаимодействия с передачей электрона от одной молекулы к другой, что ведет к образованию разветвлений и поперечных связей. Эти взаимодействия облегчаются также тем, что образующиеся полиеновые цепи из-за жесткости снижают растворимость полимера в ДМФ.

Наличие азота в ПВХ, высаженном из структурированных ДМФ-растворов, можно объяснить взаимодействием ПВХ с ДМФ или аминами (продукты деструкции ДМФ) с замещением части атомов хлора на аминные группы [5, 6] или же присоединением амина к α -метиленовым группам полиеновых структур в дегидрохлорированном ПВХ [7]. Не исключено, что молекулы ПВХ, содержащие реакционноспособные азотсодержащие группы, также вступают в реакции внутри- и межмолекулярного взаимодействия с образованием поперечных связей.

Вероятность образования сшивок тем больше, чем выше содержание полимера в растворе (табл. 3, рис. 4), а частота сшивок определяется температурой и временем нагревания растворов.

Таким образом, процессы химических и структурных изменений растворов ПВХ в ДМФ взаимосвязаны и проходят в две стадии. В начальной стадии нагревания ПВХ в ДМФ скорость дегидрохлорирования прямо пропорциональна концентрации полимера в растворе, а вязкость

Таблица 3

Частота полимерной сетки, образующейся при нагревании ПВХ в ДМФ-растворах ($c_0 = 3,2$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Время нагревания, мин.	Q	$M_c \cdot 10^3$	$n_c \cdot 10^{18}$	$T, ^\circ\text{C}$	Время нагревания, мин.	Q	$M_c \cdot 10^3$	$n_c \cdot 10^{18}$
110	240	17,0	42,0	1,63	130	300	7,4	13,0	5,2
	300	14,8	31,5	2,17		360	5,2	7,9	8,7
	360	13,5	22,0	3,10		90	14,8	31,5	2,17
	120	16,3	38,0	1,80		120	9,5	16,8	4,05
	150	14,0	28,4	2,4		150	6,6	11,5	5,9
120	180	12,6	19,0	3,6		180	4,3	6,8	9,6
	240	9,2	15,7	4,3		240	2,2	2,6	26

растворов постоянна. При определенной степени дегидрохлорирования, т. е. после достижения определенной концентрации сопряженных двойных связей, вязкость растворов резко растет и происходят структурные изменения в полимере.

Выводы

1. Изучены структурные изменения, происходящие при нагревании поливинилхлорида (ПВХ) в диметилформамиде (ДМФ); вязкость ДМФ-растворов ПВХ резко возрастает после отщепления определенного количества хлористого водорода (на единицу объема раствора) и образования системы сопряженных двойных связей.

2. Высказано предположение, что эти изменения происходят вследствие ухудшения растворимости химически модифицированного ПВХ в ДМФ, возможности взаимодействия полиеновых цепей друг с другом и наличия реакционноспособных групп, вызывающих образование разветвлений и поперечных связей в полимере.

3. Показано, что химические и структурные изменения ПВХ при нагревании в растворах ДМФ взаимосвязаны.

Поступила в редакцию
20 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. W. I. Bengough, G. F. Grant, *Europ. Polymer J.*, 4, 521, 1968.
2. W. I. Bengough, H. M. Sharpe, *Makromolek. Chem.*, 66, 45, 1963.
3. P. E. Flory, *J. Chem. Phys.*, 11, 521, 1943.
4. L. Menck, *Chem. Zvesty*, 9, 165, 1955.
5. Е. И. Зильберман, А. Е. Кулакова, Э. Г. Померанцева, *Высокомолек. соед.*, 8, 256, 1966.
6. Н. М. Тепляков, А. Е. Кулакова, Е. П. Зильберман, *Труды по химии и химической технологии*, Горький, вып. 3, 1965, стр. 138.
7. L. Wolkofer, *Mag. Kemi dapja*, 1963, № 7, 343.

STRUCTURAL CHANGES IN POLYVINYLCHLORIDE AT HEATING IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

E. Ya. Vaiman, A. B. Pakshver, V. D. Fikhman

Summary

Structural changes in polyvinylchloride (PVC) at heating its solutions in dimethylformamide (DMF) have been studied. Changing in viscosity and gelation are due to PVC dehydrochlorination to the products with conjugated double bonds. The amount of crosslinks in PVC after heating has been calculated. The latter is increased with the polymer concentration and temperature of the treatment. The activation energy of PVC structuration in DMF $E_a = 18 \pm 0,5$ kcal/mole.
