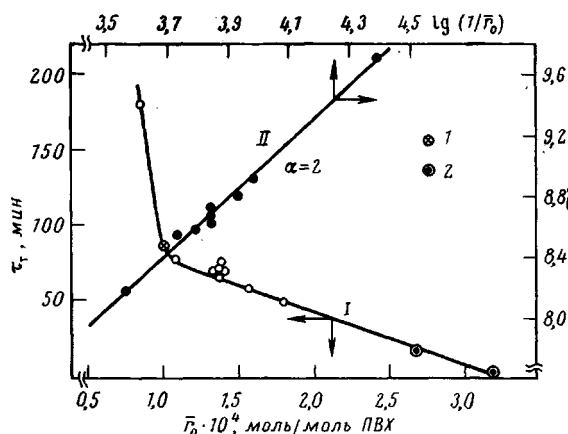


СПИВКА МАКРОЦЕПЕЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ал. Ал. Берлин, К. С. Минскер,
С. В. Колесов, Н. А. Баландина

Характерными реакциями, протекающими при терморазложении ПВХ, являются реакции превращения заместителей (дегидрохлорирование) и структурирования (сшивание). При умеренных ($<200^\circ$) температурах появлению геле-фракции в полимере предшествует индукционный период [1]. Скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ определяется скоростью формирования последовательностей полисопряженных связей



Зависимость времени начала гелеобразования τ_r от содержания кетоаллильных группировок $\bar{\nu}_o$ (I) и ее логарифмическая анаморфоза (II) для различных образцов ПВХ (175° , 10^{-4} тор):

I — исходный образец, 2 — предварительно деструктированный и окисленный образец (60° , 40 час., когда деструкция полимерных цепей не имеет места; $[\eta]_0 = -[\eta]_{\text{окисл}} = 1,40$ д.л./г)

(ПСС), которая зависит от содержания в составе полимерных цепей внутренних ненасыщенных кислородсодержащих группировок типа



Эти группировки всегда присутствуют в макромолекулах исходного полимера [3]. От значений $\bar{\nu}_o$ зависит величина индукционного периода, предшествующего появлению геля τ_r при термодеструкции полимера (рисунок). Увеличение содержания кетоаллильных группировок путем предварительной деструкции и мягкого окисления образцов на воздухе (70° , 40 час.; $\bar{\nu}_o = (1,0) - (2,7)$ и $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/основомоль ПВХ) приводит к закономерному уменьшению τ_r (86, 15 и ~ 0 мин. соответственно). Из возможных процессов, ведущих к образованию поперечных связей между макромолекулами ПВХ — диадегидрохлорирование, реакции изолированных (β -хлораллильные группы) и сопряженных (включая кетохлораллильные группировки) двойных связей [4] — только реакция с участием блоков ПСС связана с присутствием в полимере внутренних ненасыщенных группировок $\bar{\nu}_o$. Поскольку содержание формирующихся при термодеструкции блоков ПСС определяется только значением $\bar{\nu}_o$, уравнение, описывающее процесс накопления поперечных связей C , можно записать в виде

$$dC/dt = k_{\text{см}} [\bar{\nu}_o]^\alpha, \quad (1)$$

где $k_{\text{см}}$ — константа скорости образования сшивок между макроцепями. Используя известное условие Флори для начала гелеобразования [5], согласно которому в реальном полимере число сшивок в геле-точке $C_{\text{кр}} = 1/\bar{P}_v^0$, и имея в виду, что $\bar{M}_w^0/\bar{M}_n^0 = 1,86$ ($\bar{M}_w^0/\bar{M}_n^0 = 2$) [6], получаем

$$C_{\text{кр}} = \frac{1,86}{2\bar{M}_n^0} 62,5, \quad (2)$$

где \bar{M}_n^0 — средневязкостная молекулярная масса ПВХ. С другой стороны, если не учитывать расход блоков сопряжения, то

$$C_{кр} = k_{см} [\bar{\gamma}_0]^\alpha \tau_r \quad (3)$$

Таким образом, на основании (2) и (3) уравнение для расчета $k_{см}$ можно представить в виде

$$k_{см} = \frac{1,86 \cdot 62,5}{2 \bar{M}_n^0 [\bar{\gamma}_0]^\alpha \tau_r} \quad (4)$$

Так как в реакциях сшивания (образования геля) на начальной стадии участвуют лишь макромолекулы, имеющие внутренние кетохлораллильные группировки, условие гелеобразования должно иметь вид $C_{кр} = a(1/\bar{P}_w^0)$, где a — доля макромолекул с внутренними двойными связями. Поэтому получаемая константа скорости сшивки является эффективной.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции сшивки ПВХ при термодеструкции (вакуум 10^{-4} р)

$\bar{M}_n^0 \cdot 10^{-3}$	$\bar{\gamma}_0 \cdot 10^4$, моль/ осново-моль ПВХ	T, °C	$\tau_r \cdot 10^{-3}$, сек.	$k_{см}$ (моль/ осново-моль ПВХ) $^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
116	1,8	165	4,20	3,7
140	0,7	175	10,74	7,1
152	1,0	175	5,16	7,4
92	1,4	175	3,96	7,2
95	1,4	175	4,56	6,9
116	1,8	175	2,70	5,7
115	1,4	175	4,32	6,7
103	1,6	175	3,36	6,8
152	2,7	175	0,90	5,9
152	3,3	175	0,04	—
116	1,8	185	2,40	6,5
116	1,8	195	1,68	9,2

Таблица 2

Содержание сшивок в термодеструктированном ПВХ *

($\bar{M}_n^0 = 116\ 000$; $\bar{\gamma}_0 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/осново-моль ПВХ)

T, °C	Время деструк- ции, мин.	$M_c \cdot 10^{-3}$	$n_c = \frac{N}{2M_c} \cdot 62,5 \cdot 10^{-20}$	$n'_c = \frac{N}{2} k_{см} [\bar{\gamma}_0]^2 \cdot t \cdot 10^{-20}$
165	150	1,12	4,7	3,2
	300	0,42	4,4	6,4
185	80	0,99	1,9	3,0
	90	0,46	4,0	3,5
195	30	0,59	3,2	1,6
	60	0,25	0,8	1,7

* n_c, n'_c — число сшивок на осново-моль ПВХ, определенное по набуханию и по уравнению (3) соответственно; N — число Авогадро.

Порядок реакции сшивки α по концентрации блоков ПСС равен 2 (рисунк).

Рассчитанные по уравнению (4) значения $k_{см}$ для исследованных образцов ПВХ приведены в табл. 1.

При 175° $k_{см} = 6,8 \pm 1,1$ (моль/осново-моль ПВХ) $^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, а эффективные параметры Аррениуса равны: $E_a = 12,5 \pm 2$ ккал/моль, $\lg A = 6,3 \pm 0,5$

(165–195°). Близость E_a процесса сшивки ПВХ при термодеструкции в вакууме к значениям, известным для реакций типа Дильса-Альдера (10–20 ккал/моль), свидетельствует в пользу протекания сшивки по схеме реакций диенового синтеза. Это тем более вероятно, что присутствие кислородсодержащих группировок ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$) увеличивает диенофильность

смежных связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$.

Расчитанное по уравнению (3) содержание сшивок в ПВХ по ходу деструкции (табл. 2) удовлетворительно совпадает с числом сшивок, определенным независимым методом по степени равновесного набухания Q геля в циклогексаноне (25°) из уравнения $n_c = (N/2M_c) \cdot 62,5$, в котором M_c – среднечисленная молекулярная масса сегмента между узлами сшивки, определяемая из соотношения Флори-Ренера [7]

$$M_c = \frac{2\rho V_1}{V_2^{2/3}(1-K)}; \quad V_2 = \frac{1}{1 + Q \frac{\rho}{d}}$$

где V_1 и d – мольный объем и плотность циклогексанона соответственно; K – константа, характеризующая взаимодействие полимера с растворителем (в первом приближении $K=0$); V_2 – объемная фракция полимера в набухшем геле; ρ – плотность полимера.

Таким образом, реакция сшивки макроцепей, так же как и скорость дегидрохлорирования ПВХ, определяется содержанием в макромолекулах полимера кетоаллильных группировок \bar{v}_0 и, очевидно, протекает по блокам полисопряженных систем по схеме реакции Дильса-Альдера.

В работе использовали образцы суспензионного ПВХ ($\rho=1,41$ г/см³ с $M_n^0=77\,000-152\,000$). Содержание внутренних кетохлораллильных группировок \bar{v}_0 рассчитывали по падению $[\eta]$ полимера при щелочном гидролизе (2,5%-ный водный KOH, 25°, 4–6 час.) 5%-ных растворов ПВХ в циклогексаноне [2]. Полимер (0,05–0,1 г) деструктировали при заданной температуре $\pm 0,5^\circ$ в вакууме (10^{-4} тор) при постоянном откачивании HCl. Гель отделяли отмывкой растворимой фракции циклогексаноном. Время начала гелеобразования t_g определяли из зависимостей «выход геля» – «время» способом наименьших квадратов на ЭВМ «Напри-2». Набухание геля исследовали, измеряя количество циклогексанона, равновесно поглощаемого при 25°.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
6 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Imoto, T. Otsu, J. Inst. Polytechn, Osaka Sity Univ., 54, 771, 1951; 4С, 269, 1953.
2. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Высокомолек. соед., А19, 32, 1977.
3. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. П. Шварев, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.
4. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 141.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1956.
6. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., Б18, 54, 1976.
7. P. J. Flory, J. Renher, J. Chem. Phys., 11, 52, 1943.