

**СОДЕРЖАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГРУППИРОВОК $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**Минскер К. С., Лисицкий В. В., Гатаулин Р. Ф.,
Зайков Г. Е.**

К настоящему времени теоретическими расчетами [1] и экспериментально [2–7] установлено, что относительно высокая скорость бруттодегидрохлорирования ПВХ определяется содержанием в составе макромолекул внутренних связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$.

Однако вопрос о количестве и соотношении концевых и внутренних связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ в макромолекулах ПВХ до настоящего времени является дискуссионным.

Обычно общее содержание связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<} (\Sigma [\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}])$ в ПВХ определяют методом бромных паров [8]; концевые ненасыщенные группы – методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [9, 10]; внутренние связи $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ как в β -хлораллильных, так и в кетоаллилхлоридных группировках – методами, основанными на деградации макромолекул с последующим вискозиметрическим или гель-хроматографическим определением ММ полимера [2–7, 11–13]. Сопряженные связи $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<} (\text{CC})$ в виде блоков полиеновых последовательностей оценивают спектрофотометрически [6, 14] или из кинетических данных эксперимента [7].

Согласно [2–13], общее содержание связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$, количество концевых и внутренних ненасыщенных структур в макромолекулах ПВХ варьируются в достаточно широких пределах ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/осново-моль ПВХ).

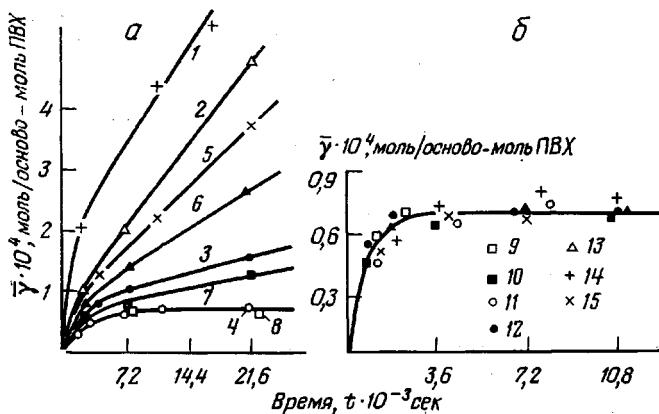
Если оценка общего содержания связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<} (10^{-3}$ моль/осново-моль ПВХ) [8, 15], как правило, не вызывает возражений, то относительно содержания в макромолекулах ПВХ внутренних структур $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ в настоящее время нет единой точки зрения.

Считая, что общее содержание связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ в ПВХ $\approx 10^{-3}$ моль/осново-моль ПВХ, и каждая цепь содержит по одной концевой связи $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ [7], авторы работы [16] простыми расчетами определили количество внутренних связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ в каждой макромолекуле ($\sim 1\text{--}3$). Ошибочность такого расчета не вызывает сомнения, поскольку не принималась во внимание полидисперсность ПВХ. В работах [2, 6, 13] при оценке содержания внутренних связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ по падению молекулярной массы при деградации полимерных цепей не учитывали влияние природы растворителя, температуры окисления и условий разложения полимера.

Более точную информацию о содержании концевых и внутренних связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ в макромолекулах ПВХ можно получить, используя способность двойных углерод-углеродных связей количественно и с большой скоростью взаимодействовать с озоном [15].

На рисунке приведены зависимости числа разрывов макромолекул ПВХ \bar{v} при озонировании ПВХ в тетрахлорэтане (ТХЭ), *o*-дихлорбензole (*o*-ДХБ), циклогексаноне (ЦГН) и тетрагидрофуране (ТГФ) при различной температуре. Озонированием растворов поливинилхлорида в ЦГН и ТГФ во всем интервале температур, а в ТХЭ и *o*-ДХБ при 258°K и ниже после определенного времени достигается конечное значение \bar{v} (численно равно содержанию единичных связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ [3]). Число разрывов макрочепей не изменяется даже в присутствии избытка окис-

лителя (O_3). Это является доказательством того, что распад ПВХ по насыщенным связям $\text{>}C=C\text{<}$ не происходит. Озонирование растворов ПВХ в ТХЭ или σ -ДХБ при температурах выше 258°K приводит к постоянному уменьшению значений характеристической вязкости во времени. Число разрывов $\bar{\gamma}$ в процессе озонирования (рисунок, б) непрерывно увеличивается. В этом случае результаты по определению количества внутренних связей $\text{>}C=C\text{<}$ в ПВХ, естественно, будут завышены.



Зависимость числа разрывов макромолекул ПВХ $\bar{\gamma}$ от времени озонирования при различных температурах:

а: 1—4 — тетрахлорэтан; 5—8 — о-дихлорбензол; б: 9—12 — циклогексанон; 13—15 — тетрагидрофуран; 1, 5, 9 — 353°K ; 2, 6, 10, 13 — 323°K ; 3, 7, 11, 14 — 293°K ; 4, 8, 12, 15 — 258°K

Температура озонирования и природа растворителя оказывают существенное влияние на характер взаимодействия озона с макромолекулами полимера, что следует учитывать при определении содержания внутренних связей $\text{>}C=C\text{<}$ в ПВХ.

Общее содержание связей $\text{>}C=C\text{<}$ в ПВХ оценивали по количеству поглощенного озона полимером, нанесенным на аэросил.

Содержание связей $\text{>}C=C\text{<}$ в макромолекулах ПВХ $\bar{\gamma}$

$\bar{\gamma} \cdot 10^4$, моль/ осново-моль ПВХ	общее ко- личество внутренние	$V_{\text{HCl}} \cdot 10^4$, моль HCl моль ПВХ·сек	\bar{M}_v^c	$\bar{\gamma} \cdot 10^4$, моль/ осново-моль ПВХ		$V_{\text{HCl}} \cdot 10^4$, моль HCl моль ПВХ·сек	\bar{M}_v^c
				общее ко- личество	внут- ренние		
22	1,7	1,40	132 000	35	1,2	1,00	105 000
27	1,0	0,80	150 000	39	1,2	0,95	100 000
28	0,7	0,60	235 000	47	0,9	0,85	106 500
28	1,2	0,95	108 000	47	0,2	0,22	83 000
33	0,8	0,65	140 000	50	0,2	0,22	290 000
34	1,0	0,85	100 000	53	2,0	1,52	61 500

В таблице представлены результаты по определению содержания связей $\text{>}C=C\text{<}$ в суспензионных и блочных образцах ПВХ. Видно, что содержание внутренних связей $\text{>}C=C\text{<}$ (β -хлоралильные и кетохлоралильные группировки) составляет 10^{-4} — 10^{-5} моль/осново-моль ПВХ, т. е. более чем на порядок ниже общего их содержания ($\Sigma[\text{>}C=C\text{<}] \approx 5$.

$\cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль ПВХ). Содержание концевых ненасыщенных групп оценивали по разности между $\Sigma[\text{>C=C<}]$ и $\bar{\gamma}_0$. Важно, что эти группы практически не оказывают влияния на термическую стабильность полимера (таблица).

Что касается строения внутренних группировок >C=C< , то в отличие от широко распространенного мнения [2–4, 6, 7, 11–13] в макромолекулах промышленных сортов ПВХ β -хлораллильные группировки отсутствуют [5]. Все внутренние ненасыщенные группировки являются кетоаллихлоридными ($-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$) и образуются в процессе получения и хранения ПВХ при окислении водородных атомов в β -положении к связям >C=C< [5, 17].

Таким образом, следует признать неверными результаты по определению содержания внутренних связей >C=C< в работах [2, 6, 11, 13], и кинетические параметры реакции эlimинирования HCl из нормальных звеньев ПВХ и инициированных хлораллильными структурами [16], очевидно, ошибочны.

В работе использовали лабораторные образцы ПВХ, полученные полимеризацией винилхлорида в суспензии и массе; инициатор — перекиси бензола и лаурила. Регулирование ММ осуществляли изменением температуры полимеризации от 312 до 345° К. Полимеризацию винилхлорида проводили до падения давления на 10^5 Н/м^2 . ПВХ промывали бидистиллированной водой, абсолютированным спиртом и сушили под вакуумом (10 Н/м^2) до постоянного веса при 298–328° К. Растворители очищали, согласно [18].

Общее содержание ненасыщенных связей >C=C< в ПВХ определяли по количеству поглощенного озона, регистрируемого на автоматическом приборе АДС-2 (ИХФ АН СССР). 1–3%-ный раствор ПВХ в ТГФ при перемешивании наносили на аэросил ($S_{\text{уд}}=30 \text{ м}^2/\text{кг}$). Растворитель удаляли в вакууме $10 - 0,1 \text{ Н/м}^2$ при 298° К. Соотношение ПВХ:АЭС=1:2. Навеску полимера на носителе $(3-5) \cdot 10^{-5} \text{ кг}$ помещали в реактор барботажного типа и через систему продували озонированный кислород ($[\text{O}_3]=5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3$). Количество полимера на носителе определяли по снижению исследуемого образца. Относительная ошибка в оценке $\Sigma[\text{>C=C<}]$ не превышала 5%.

Содержание внутренних связей >C=C< в исходных образцах находили по падению молекулярной массы ПВХ при озонировании 2–5%-ного раствора полимера в ЦГН, ТГФ, ТХЭ или α -ДХБ током осущененного кислорода, содержащего 2–5 об. % озона (скорость подачи кислорода $(0,2-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сек}$ при 258–353° К). ПВХ после озонирования высаживали в 30%-ный раствор H_2O_2 (ЦГН, ТГФ) или гидролизовали этиловым спиртом (ТХЭ, α -ДХБ), многократно промывали бидистиллированной водой и абсолютированным спиртом, сушили под вакуумом (10 Н/м^2) до постоянного веса при 298–328° К.

Методика определения $[\eta]_0$, $[\eta]$, $V_{\text{нс}}$ и расчета $\bar{\gamma}_0$ описаны в работах [3, 5, 11].

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Valko, I. Tvaroska, P. Kovarik, *Europ. Polymer J.*, **11**, 411, 1975.
2. D. Braun, W. Quarg, *Angew. Makromol. Chemie*, **29/30**, 163, 1973.
3. K. C. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., **B18**, 54, 1976.
4. K. B. Abbas, E. M. Sörvik, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2395, 1976.
5. K. C. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. С. Корнева, Докл. АН СССР, **232**, 93, 1977.
6. D. Braun, *Pure Appl. Chem.*, **26**, 173, 1971.
7. K. C. Минскер, А. А. Берлин, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Докл. АН СССР, **203**, 881, 1972.
8. Е. Н. Зильберман, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Гетманенко, *Пласт. массы*, 1972, № 4, 67.
9. M. Carregal, C. Bonnebat, G. Zednik, *Analyt. Chem.*, **42**, 1807, 1970.
10. E. C. Bezdedea, E. C. Buruiana, A. A. Caraculacu, *Europ. Polymer J.*, **7**, 1649, 1971.
11. A. Michel, G. Schmidt, A. Guyot, *Polymer Preprints*, **14**, 665, 1973.

12. K. B. Abbas, M. Erling, E. M. Sörvik, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3577, 1973.
13. G. Lindenschmidt, Angew. Makromolek. Chemie, 47, 79, 1975.
14. R. C. Минскер, Э. О. Крау, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A12, 483, 1970.
15. М. И. Абдуллин, Р. Ф. Гатауллин, К. С. Минскер, А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A19, 1143, 1977.
16. В. В. Troitskiy, V. A. Dotorov, F. F. Minchuk, L. S. Troitskaya, Europ. Polymer J., 11, 277, 1975.
17. M. Onogiwa, M. Asahina, J. Macromol. Sci., C3, 235, 1969.
18. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 308, 362, 399, 401.

УДК 541.64:543.544

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛКИЛОЛИГОСТИРОЛОВ

*Беленъкий Б. Г., Ганкина Э. С., Згонник В. Н.,
Краснова Т. П., Меленевская Е. Ю., Нефедов П. П.*

Хроматографическая подвижность олигомера R_f зависит от его коэффициента межфазного распределения K_d , определяемого связанным с ним изменением свободной энергии $-\Delta F$, и соотношения объемов неподвижной (порового пространства адсорбента) и подвижной фаз V_p/V_0 .

$$R_f = \frac{1}{(1 + (V_p/V_0)K_d)} = \frac{1}{(1 + (V_p/V_0)\exp(-\Delta F/kT))}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

В работах [1, 2] рассмотрены закономерности адсорбционной хроматографии олигомеров и показано, что зависимость R_f олигомеров от степени полимеризации N определяется соотношением адсорбционной энергии концевых $-\varepsilon_k$ и центральных звеньев $-\varepsilon_c$ и критической энергии адсорбции центральных звеньев $-\varepsilon_{c^0}$. Критическая энергия $-\varepsilon_{c^0}$ — это адсорбционная энергия сегмента, при которой энталпийные приращения при адсорбции полимера полностью компенсируют энтропийные потери и изменение свободной энергии $-\Delta F$ равно нулю. Ввиду малости энтропийных потерь при адсорбции олигомеров $-\varepsilon_{c^0} \rightarrow 0$. При этом в случае $-\varepsilon_c > -\varepsilon_{c^0}$ и $-\varepsilon_k > -\varepsilon_{c^0}$ можно говорить о положительной, а в случае $-\varepsilon_c < -\varepsilon_{c^0}$ и $-\varepsilon_k < -\varepsilon_{c^0}$ — об отрицательной адсорбции

$$-\Delta F = (-\varepsilon_c - (-\varepsilon_{c^0}))n + (-\varepsilon_k - (-\varepsilon_{c^0}))(N-n), \quad (2)$$

здесь N — число звеньев в олигомере (степень полимеризации), n — число концевых групп. В работах [1, 2] изучали тонкослойную хроматографию олигомеров, у которых адсорбционная энергия концевых звеньев больше, чем у центральных звеньев: $-\varepsilon_k > -\varepsilon_c$, и в зависимости от соотношения $-\varepsilon_c$ и $-\varepsilon_{c^0}$ наблюдались три случая молекулярно-массовой зависимости R_f

$$\begin{aligned} &\text{при } -\varepsilon_c > -\varepsilon_{c^0}, \quad \partial R_f / \partial N < 0 \\ &\text{при } -\varepsilon_c < -\varepsilon_{c^0}, \quad \partial R_f / \partial N > 0 \\ &\text{при } -\varepsilon_c = -\varepsilon_{c^0}, \quad \partial R_f / \partial N = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Представляло интерес исследовать влияние изменения адсорбционной энергии концевых звеньев на R_f при условии $-\varepsilon_k < -\varepsilon_c$ и, разумеется, $-\varepsilon_c > -\varepsilon_{c^0}$, т. е. при $\partial R_f / \partial N < 0$. Из уравнения (2) видно, что с уменьшением $-\varepsilon_c$ будет уменьшаться и $-\Delta F$ и адсорбция олигомера будет падать (R_f увеличиваться). Это явление связано с отрицательной адсорбцией концевых групп, и оно, вообще говоря, описано в литературе [3], где по-