

УДК 541.64:547.315

**ВЛИЯНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ НА РЕАКЦИЮ
СШИВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Минскер К.С., Колесов С.В., Петров В.В.

Показано, что сопряженные диены ингибируют процесс сшивания макроцепей при термодеструкции ПВХ. Уменьшение скорости накопления сшивок и увеличение индукционного периода гелеобразования обусловлено уменьшением содержания внутренних ненасыщенных карбонилаллильных группировок $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}\sim$ при взаимодействии с сопряженными диенами по реакции Дильса – Альдера. Особенности реакции сшивания ПВХ в присутствии сопряженных диенов обусловлены равновесным характером реакции диенового синтеза. Выведены уравнения, описывающие скорость накопления поперечных связей и величину индукционного периода до начала гелеобразования при термораспаде ПВХ в присутствии сопряженных диенов.

При термическом разложении ПВХ наряду с отщеплением обрамляющих группировок (дегидрохлорирование) наблюдается образование поперечных связей между макромолекулами полимера с формированием разветвленного и в конечном счете спирального нерастворимого полимерного продукта – геля [1].

Реакция сшивания макроцепей, так же как и скорость элиминирования HCl, определяется содержанием внутренних ненасыщенных карбонилаллильных группировок (КАГ) типа $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}\sim$ и протекает с участием блоков полисопряженных связей (ПСС) $\begin{array}{c} > \\ \text{C}=\text{C} \\ < \end{array}$ по реакции диенового синтеза [2].

В реакции Дильса – Альдера КАГ благодаря наличию электроноакцепторной группы $>\text{C}=\text{O}$ выступает в качестве диенофила, а диеном является система сопряженных связей $\begin{array}{c} > \\ \text{C}=\text{C} \\ < \end{array}$, образующаяся при термораспаде полимера.

Накопление поперечных межмолекулярных связей (С) и период гелеобразования τ_r описываются уравнениями

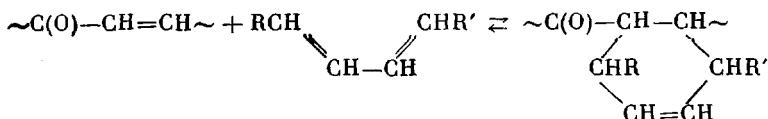
$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_{\text{сп}} [\text{ПСС}] [\text{КАГ}] \quad (1)$$

$$\tau_r = \frac{mZ}{2\bar{M}_v^0 k_{\text{сп}} [\text{ПСС}] [\text{КАГ}]}, \quad (2)$$

где $k_{\text{сп}}$ – константа скорости сшивания макроцепей ПВХ, моль ПВХ/моль·с; [ПСС] – концентрация блоков полисопряженных связей $\begin{array}{c} > \\ \text{C}=\text{C} \\ < \end{array}$, моль/моль ПВХ; [КАГ] – концентрация карбонилаллильных группировок, моль/моль ПВХ; m – осново-моль ПВХ; $Z = \bar{M}_v^0 / \bar{M}_n^0 = 1,86$ [1].

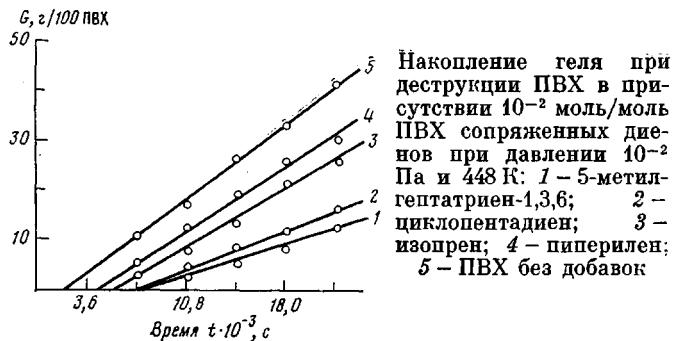
Как видно, уменьшение скорости накопления межмолекулярных связей и соответственно увеличение периода гелеобразования τ_r можно достичь уменьшением содержания КАГ в ПВХ за счет нарушения сопряжения по связи $\begin{array}{c} > \\ \text{C}=\text{C} \\ < \end{array}$.

Такая возможность реализуется при термораспаде ПВХ в присутствии сопряженных диенов [3], вступающих в диеновую конденсацию с КАГ по реакции Дильса – Альдера и конкурирующих в этой реакции с



В присутствии 5-метилгептатриена-1,3,6 (I), циклопентадиена (II), изопрена (III), пиперилена (IV) заметно увеличивается индукционный период сшивания макроцепей (время до начала гелеобразования τ_r), одновременно уменьшается скорость накопления геля (рисунок) при термическом распаде полимера в инертной атмосфере или в вакууме.

Обратимость реакции в условиях деструкции полимера, обусловливающая особенности стабилизирующего действия сопряженных диенов при дегидрохлорировании ПВХ [3], оказывает влияние и на способность



диенов ингибировать сшивание полимера. При температуре деструкции ПВХ устанавливается равновесие между содержанием КАГ и продуктов конденсации диенов с КАГ в макромолекулах полимера, но поскольку τ_r и скорость накопления межмолекулярных связей в соответствии с уравнениями (1) и (2) количественно определяются содержанием карбонилаллильных группировок (в нестабилизированном исходном полимере — $\bar{\gamma}_0$), величина индукционного периода до начала гелеобразования и скорость сшивания будут зависеть от $[\text{КАГ}]_p$.

Равновесная концентрация КАГ легко определяется по начальной скорости дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl}^n (табл. 1). Если в начальный момент времени $[\text{КАГ}] = \bar{\gamma}_0$, а $[\text{КАГ}]_p = x$, то равновесное соотношение концентрации аддуктов и КАГ $\alpha = (\bar{\gamma}_0 - x)/x$, откуда $x = \bar{\gamma}_0/(\alpha + 1)$. Очевидно, чем больше сдвинуто равновесие в сторону образования аддуктов (больше величина α), тем выше эффективность диена как ингибитора эlimинирования HCl и сшивания макроцепей при термораспаде ПВХ. Подставляя в уравнения (1) и (2) значения $[\text{КАГ}]_p = \bar{\gamma}_0/(1+\alpha)$, имеем

$$d[C]/dt = k_{\text{сп}} \bar{\gamma}_0^2 / (\alpha + 1) \quad (3)$$

$$\tau_r = \frac{mZ}{2\bar{M}_v^n k_{\text{сп}} \bar{\gamma}_0^2 / (\alpha + 1)} \quad (4)$$

Значения τ_r , рассчитанные по уравнению (4), при деструкции ПВХ в присутствии диенов I–IV для двух образцов ПВХ с различным $\bar{\gamma}_0$ удовлетворительно совпадают с экспериментальными (табл. 1), а содержание поперечных связей, образующихся при сшивании ПВХ в присутствии диенов, рассчитанное по уравнению (3)¹, хорошо согласуется с экспериментальными данными по оценке степени набухания геля ПВХ в равновесных условиях (табл. 2).

$$\beta_c = M_m / \bar{M}_c, \quad (5)$$

¹ При расчете по уравнениям (3) и (4) использовали значение $k_{\text{сп}} = 17$ моль/моль·с (448 K), определенное по τ_r для деструкции ПВХ в данных экспериментальных условиях — в присутствии эффективного акцептора HCl стеарата бария.

Таблица 1

Влияние реагентов Дильса – Альдера на гелеобразование при термодеструкции ПВХ (448 К, 10^{-2} Па, содержание диена 10^{-2} моль/моль ПВХ)

Образец	Соединение	$v^H \cdot 10^3$, моль НCl/моль ПВХ·с			α	$\tau_g \cdot 10^{-3}$, с	
		v_{HCl}	v_c	$v_{\text{П}}$		экспери- мент	по уравне- нию (4)
ПВХ-1 *	–	0,68	0,08	0,60	–	3,6	–
	5-Метилгептатриен-1,3,6	0,23	0,08	0,15	2,8	12,0	14,9
	Циклопентадиен	0,24	0,08	0,16	2,7	12,0	14,6
	Изопрен	0,35	0,08	0,27	1,1	8,1	8,3
	Пиперилен	0,38	0,08	0,30	0,9	7,2	7,5
ПВХ-2 **	–	1,24	0,08	1,16	–	1,8	–
	5-Метилгептатриен-1,3,6	0,40	0,08	0,32	2,8	7,2	6,2
	Циклопентадиен	0,40	0,08	0,33	2,7	7,2	6,1
	Изопрен	0,65	0,08	0,57	1,1	5,4	3,4
	Пиперилен	0,71	0,08	0,63	0,9	4,5	3,1

* $\bar{M}_v^0 = 150\,000$, $\gamma_0 = 0,76 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ.

** $\bar{M}_v^0 = 81\,500$, $\gamma_0 = 1,60 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ.

Таблица 2

**Содержание спивок при термодеструкции ПВХ
(Содержание диена 10^{-2} моль/моль ПВХ, 10^{-2} Па, 448 К)**

Образец	Диен	$t \cdot 10^{-3}$, с	$\bar{M}_c \cdot 10^{-4}$	$\beta_c \cdot 10^3$, моль/моль ПВХ	
				по уравне- нию (3)	по уравне- нию (5)
ПВХ-1	–	10,8	5,62	1,06	1,11
		14,4	4,11	1,41	1,52
		18,0	3,45	1,77	1,81
		21,6	3,23	2,12	1,93
		25,2	2,21	2,47	2,83
ПВХ-2	–	7,2	1,85	3,13	3,38
		10,8	1,10	4,70	5,68
		14,4	0,95	6,27	6,58
		18,0	0,72	7,83	6,68
		21,6	0,56	9,40	11,16
ПВХ-1	Пиперилен	10,8	13,10	0,56	0,48
		14,4	8,23	0,74	0,76
		18,0	6,21	0,93	1,00
		21,6	4,43	1,12	1,41
ПВХ-1	Изопрен	10,8	12,25	0,50	0,51
		14,4	8,54	0,67	0,73
		18,0	6,10	0,84	1,02
		21,6	4,27	1,01	1,46
ПВХ-2	Пиперилен	10,8	2,22	2,47	2,81
		14,4	1,84	3,30	3,40
		18,0	1,27	4,12	4,92
		21,6	1,12	4,26	5,58
ПВХ-2	Циклопентадиен	14,4	3,16	1,65	1,98
		18,0	2,87	2,06	2,18
		21,6	2,20	2,47	2,84
		25,2	2,00	2,88	3,13

где β_c — доля спищих звеньев на одну макромолекулу, M_c — среднечисловая молекулярная масса активной цепи, M_m — осново-моль ПВХ, равный 62,5.

Таким образом, существует еще одна принципиальная возможность ингибирования сшивания макроцепей ПВХ путем новой реакции химического блокирования диенофильных карбонилаллильных группировок при реакции с сопряженными диенами.

В работе использовали образцы суспензионного ПВХ с $K_\phi=70$ (ПВХ-1) и 58 (ПВХ-2), сопряженные диены: 5-метилгептатриен-1, 3, 6 (т. кип. 391–393 К; d_{277}^{293} 0,790; n_D^{293} 1,4635), циклопентадиен (т. кип. 314–315 К; d_{277}^{293} 0,805; n_D^{293} 1,4446), пиприлен (т. кип. 315–316 К; d_{277}^{293} 0,676; n_D^{293} 1,4301), изопрен (т. кип. 307–308 К; d_{277}^{293} 0,684; n_D^{293} 1,4219); акцептор HCl — стеарат бария марки ч.д.а.

Диены перед опытом перегоняли. Деструкцию ПВХ с сопряженными диенами проводили в присутствии стеарата бария при 443 К в вакууме (10^{-2} Па). Сшивание ПВХ исследовали, как в работе [2]. Плотность узлов полимерной сетки (\bar{M}_c) определяли по степени набухания геля в парах циклогексанона весовым методом [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 46.
2. Берлин А. Л., Минскер К. С., Колесов С. В., Баландина Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 132.
3. Минскер К. С., Колесов С. В., Петров В. В., Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 3, с. 627.
4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 295.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
7.VII.1984

INFLUENCE OF CONJUGATED DIENES ON THE REACTION OF CROSSLINKING OF POLYVINYL CHLORIDE

Minskher K. S., Kolesov S. V., Petrov V. V.

Summary

The inhibition of crosslinking of macrochains during thermal degradation of PVC by conjugated dienes has been shown. The decrease of the rate of accumulation of crosslinks and increase of induction time of gelation are related with decrease of content of internal unsaturated carbonyl-allyl $\sim \text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH} \sim$ groups during interaction with conjugated dienes following Diels-Alder reaction. The features of crosslinking of PVC in the presence of conjugated dienes are due to the equilibrium character of the reaction of diene synthesis. The equations describing the rate of crosslinks accumulation and the value of induction time before beginning of gelation during thermal degradation of PVC in the presence of conjugated dienes are derived.