

УДК 541.64:539.2:542.944

РАСЧЕТ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ГОМОГЕННОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Брун Е. Б., Поволоцкая Е. С.

На основании известных данных спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H по микроструктуре образцов хлорированного в растворе поливинилхлорида и некоторых спектрально-подобных систем предложена кинетическая модель реакции хлорирования поливинилхлорида. В рамках этой модели выведены и решены кинетические уравнения для вероятностей различных последовательностей из хлорированных и нехлорированных звеньев. Сравнение расчетных и спектроскопических данных показало хорошее их совпадение и позволило найти численное значение единственного параметра теории.

В последние годы значительно возросла роль спектроскопических методов, особенно ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, при изучении микроструктуры полимерных молекул. Эти методы позволяют с большой точностью определять относительное содержание фрагментов полимерной цепи различных длии и конфигураций, например, измерять в сополимерах вероятности конечных последовательностей разнотипных звеньев. Большой интерес в связи с этим представляют исследования спектрально-подобных систем, имеющих общие структурные единицы [1]. Например, определив для полимера с заранее известной микроструктурой химические сдвиги содержащихся в нем фрагментов цепи с той или иной конфигурацией, можно заметно упростить расшифровку спектров других полимеров с аналогичными звеньями или того же полимера, но полученного в иных условиях. Такой комплексный подход использовали в работах [2–5] для изучения методом спектроскопии ЯМР распределения звеньев в некоторых хлорсодержащих полимерах. Полученные с его помощью данные о строении макромолекул позволяют глубже понять механизм процессов получения полимеров, а также провести количественный анализ кинетических закономерностей протекающих реакций.

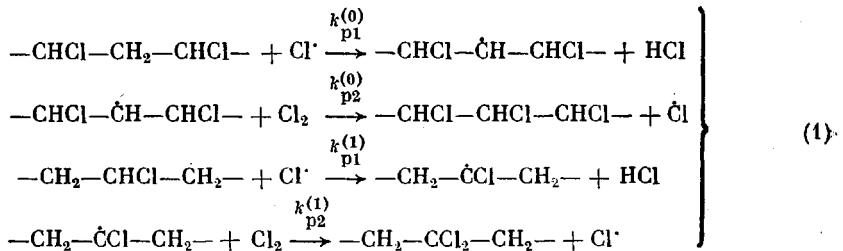
В данной работе на основании спектроскопических исследований Келлера с сотр. [6–9] и Колинского с сотр. [10–12] микроструктуры образцов хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и некоторых модельных спектрально-подобных сополимеров предложена кинетическая схема реакции жидкофазного хлорирования ПВХ. С ее помощью проведен расчет вероятностей различных последовательностей хлорированных и нехлорированных звеньев в полимерной цепи и найдено значение единственного параметра, определяющего строение макромолекул в рамках этой схемы.

Авторы работ [6–10] при обработке собственных экспериментальных спектроскопических данных полагали, что группы CHCl исходного ПВХ полностью нереакционноспособны, а образование групп CCl_2 они объясняли возможностью двойного замещения в них. Однако такие модельные предположения противоречат известным кинетическим закономерностям реакции жидкофазного хлорирования ПВХ, в том числе и установленным авторами работ [10, 11]. Так, в работе [11] для выяснения механизма этой реакции в качестве модельной системы использовали хлорированный $\beta, \beta\text{-D}_2$ ПВХ, в котором методом ЯМР-спектроскопии измеряли концентрацию групп CHCl в зависимости от общего содержания хлора. В других работах [6, 7, 10] тем же методом определяли относительные доли групп $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CCl}_2-$ в продуктах жидкофазного хлорирования ПВХ. Сравнивая эти данные, мы установили, что убыль CHCl -групп при хлорировании $\beta, \beta\text{-D}_2$ ПВХ в растворе практически совпадает с увеличением

концентрации групп CCl_2 в ХПВХ при одинаковой глубине хлорирования. Отсюда можно сделать вывод, что группы CCl_2 в ХПВХ могут образоваться лишь из групп CHCl исходного ПВХ, а вероятность двойного замещения в группах CH_2 пренебрежимо мала. Эти противоречия, по-видимому, связаны с тем, что при выборе кинетической схемы процесса авторы работ [6–10] основывались на результатах работы [10], согласно которым концентрация групп CDCl при хлорировании α -D ПВХ в суспензии практически не меняется. Однако известно [13], что микроструктура образцов ХПВХ и других хлорированных полимеров, полученных в растворе и суспензии, может заметно различаться из-за несоответствия механизмов хлорирования полимеров в жидкой и твердой фазах.

В то же время установлено [14], что при хлорировании ПВХ в растворе невозможно получить более ~73 вес. % хлора в полимере, что соответствует одному атому хлора на мономерное звено исходного ПВХ. Кроме того, методом ЯМР-спектроскопии в ХПВХ не обнаружено диад $-\text{CHCl}-\text{CHCl}_2-$ и $-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-$ в отличие от наблюдавшихся в заметном количестве диад $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ [15, 16]. Все вышеприведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что группы CCl_2 в ХПВХ могут образоваться только из изолированных CHCl -групп, т. е. внутри триады $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$, причем крайние группы CH_2 в такой триаде после образования в ее центре группы CCl_2 полностью теряют активность и не принимают участия в дальнейшей реакции. Поэтому мы примем такую схему в качестве исходной для количественной обработки экспериментальных данных по микроструктуре продуктов хлорирования ПВХ в растворе.

Известно, что галогенирование карбоцепных полимеров протекает поцепному свободнорадикальному механизму, причем изучение кинетики хлорирования ПЭ и его низкомолекулярных аналогов показало, что на активность связи CH влияют лишь соседние к ней по цепи функциональные группы (эффект соседних звеньев) [1]. Учитывая эти, а также принятые выше допущения, стадию продолжения кинетической цепи в реакции хлорирования ПВХ можно представить в виде



Используя принцип квазистационарных концентраций, нетрудно показать, что независимо от механизмов зарождения и обрыва цепи для описания микроструктуры продуктов реакций (1) можно пользоваться формальной схемой двух реакций первого порядка



Здесь А, В и С обозначают соответственно группы $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CCl}_2-$, $\{\text{BAB}\}$, $\{\text{ABA}\}$ и т. д.— соответствующие триады из них, $k_i = k_{pi}^{(i)} - [\text{Cl}^{\cdot}]$ ($i=0, 1$). Квазистационарная концентрация $[\text{Cl}^{\cdot}]$ атомов хлора зависит от констант скоростей всех стадий цепной реакции, а также концентрации молекулярного хлора и не меняется со временем t лишь при избытке последнего в зоне реакции. Поэтому в общем случае только отношение $k = k_1/k_0 = k_{p1}^{(1)}/k_{p1}^{(0)}$ является постоянной величиной.

До сих пор попытки расчета вероятностей последовательностей звеньев (состояний) в цепях многокомпонентных сополимеров, в том числе и в

продуктах полимераналогичных реакций, содержащих более двух различных типов звеньев, относились лишь к случаю марковского распределения этих вероятностей, когда произвольные последовательности, разделенные одним или несколькими звеньями, независимы [1]. Однако ниже будет показано, что для продуктов реакций (2) такое свойство не выполняется и, следовательно, стандартная схема теории конечных цепей Маркова любого порядка [17] неприменима. Поэтому мы воспользуемся методом мультиплетов [1], с помощью которого ранее уже вычисляли вероятности различных последовательностей состояний в цепях с немарковским распределением звеньев А и В [1, 18], обобщив его на случай большего числа состояний.

Суть метода состоит в том, что для вероятностей определенного, обычно бесконечного, набора однотипных «базисных» последовательностей выводится и решается цепочка балансовых кинетических уравнений, отвечающая заданной кинетической схеме процесса. В рассматриваемом случае в качестве базисных удобно выбрать последовательности чередующихся состояний А и В, т. е. отрезки исходной полимерной цепи, ограниченные по краям звеньями В или С. Введем соответствующие обозначения $P_1(j)=P\{B(AB)^j A\}$, $P_2(j)=P\{B(AB)^j AC\}$, $P_3(j)=P\{C(AB)^j AC\}$, где $P\{U\}$ — вероятность последовательности $\{U\}$, $\{(AB)^j\}$ — последовательность из $j \geq 0$ диад АВ. Поскольку в рассматриваемом случае выделенное направление для случного процесса условного движения вдоль звеньев полимерной цепи отсутствует, в любой момент времени вероятности зеркально-симметричных последовательностей совпадают. Следовательно, $P\{C(AB)^j AB\}=P_2(j)$ для любого $j \geq 0$. Учитывая все возможные переходы между состояниями А, В и С, предусмотренные схемой (2), для вероятностей базисных последовательностей, получим систему кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dP_1(j)}{d\tau} &= -(k+j-1)P_1(j) - 2k[P_1(j+1) + P_2(j+1)] \\ \frac{dP_2(j)}{d\tau} &= -j(k+1)P_2(j) + k[P_1(j+1) - P_3(j+1)] \\ \frac{dP_3(j)}{d\tau} &= -(k+j-1+\delta_{j0})P_3(j) + 2k[P_2(j+1) + P_3(j+1)] \\ j &= 0, 1, 2, \dots, \tau = \int_0^t k_0 dt, \quad k = k_1/k_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку макромолекулы исходного ПВХ состоят из чередующихся звеньев А и В

$$P_1(j)|_{\tau=0} = 1/2, \quad P_2(j)|_{\tau=0} = P_3(j)|_{\tau=0} = 0, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

Решение уравнений (3) с начальными условиями (4) при $j \geq 1$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} P_i(j) &= P_i(0) \exp(-j(k+1)\tau), \quad i = 1, 2 \\ P_3(j) &= [P_2^2(0)/P_1(0)] \exp(-j(k+1)\tau) \end{aligned} \quad (5)$$

Подставив выражения (5) для $P_i(1)$ ($i = 1, 2, 3$) в уравнения (3) при $j = 0$, получим для определения $P_i(0)$ замкнутую систему из трех уравнений. Решение ее позволяет по формулам

$$\begin{aligned} P\{A\} &= P_1(0) + 2P_2(0) + P_3(0), \quad P\{C\} = P_2(0) + P_3(0) \\ P\{B\} &= 1 - P\{A\} - P\{C\} = 1 - P_1(0) - 3P_2(0) - 2P_3(0) \\ p &= P\{B\} + 2P\{C\} - 1/2 = 1/2 - P_1(0) - P_2(0) \end{aligned} \quad (6)$$

вычислить относительные доли групп $-CH_2-$, $-CHCl-$ и CCl_2 в полимерной цепи, а также глубину хлорирования p в любой момент времени.

Экспоненциальное представление (5) для вероятностей базисных последовательностей связано с тем, что любые две последовательности состояний $\{U\}$ и $\{V\}$, разделенные триадой $\{\text{BAB}\}$, в процессе условного движения вдоль звеньев образованной в результате реакций (2) полимерной цепи независимы, т. е.

$$P\{\text{UBABV}\} = P\{\text{UBAB}\} \cdot P\{\text{BABV}\}/P\{\text{BAB}\} \quad (7)$$

Равенство (7), очевидно, выполняется для цепей исходного ПВХ (т. е. при $t=0$), а справедливость его в любой последующий момент времени вытекает из того, что вероятности всех превращений (2), приведших к образованию последовательности $\{U\}$, не зависят от соответствующих переходов при формировании последовательности $\{V\}$, отделенной от $\{U\}$ триадой непрореагировавших звеньев $\{\text{BAB}\}$ и наоборот. Строгое доказательство соотношения (7) можно провести методом, использованным в работе [19] при теоретическом анализе строения продуктов полимераналогичных превращений $\text{A} \rightarrow \text{B}$ в модели «эффекта соседа» [1].

Используя свойство (7), можно получить замкнутые кинетические уравнения для вероятностей любых последовательностей из звеньев А, В и С, образующихся в ходе реакций (2). Так, например, для вероятностей непрерывных блоков из j звеньев В (В-блоков), окаймленных диадами АВ и АС

$$\begin{aligned} Q_1(j) &= P\{\text{BAB}^j \text{AB}\}, \quad Q_2(j) = P\{\text{BAB}^j \text{AC}\} = P\{\text{CAB}^j \text{AB}\}, \\ Q_3(j) &= P\{\text{CAB}^j \text{AC}\}, \end{aligned}$$

отличных от нуля только при нечетных значениях $j=1, 3, \dots$, получим

$$Q_i(1) = P_i(2), \quad i=1, 2, 3$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1(j)}{d\tau} &= -2Q_1(j) - 2ke^{-(k+1)\tau}Q_1(j) \left(1 + \frac{P_2(0)}{P_1(0)}\right) + \\ &\quad + \frac{1}{P_1(0)} \sum_{s=1}^{(j-1)/2} Q_1(2s-1)Q_1(j-2s) \\ \frac{dQ_2(j)}{d\tau} &= -Q_2(j) + ke^{-(k+1)\tau}(Q_1(j) - Q_2(j)) \left(1 + \frac{P_2(0)}{P_1(0)}\right) + \\ &\quad + \frac{1}{P_1(0)} \sum_{s=1}^{(j-1)/2} Q_1(2s-1)Q_2(j-2s) \\ \frac{dQ_3(j)}{d\tau} &= 2ke^{-(k+1)\tau}Q_2(j) \left(1 + \frac{P_2(0)}{P_1(0)}\right) + \\ &\quad + \frac{1}{P_1(0)} \sum_{s=1}^{(j-1)/2} Q_2(2s-1)Q_2(j-2s) \end{aligned}$$

$$Q_i(j)|_{\tau=0}=0, \quad j=3, 5, 7, \dots, \quad i=1, 2, 3 \quad (8)$$

При выводе формул (8) из соответствующих балансовых кинетических уравнений мы воспользовались свойством (7) для вероятностей последовательностей типа $\{\text{BAB}^s \text{AB}^t \text{AB}\}$, а также соотношениями (5) при $j=1, i=1, 2$. Интегрирование системы уравнений (8) совместно с уравнениями (3) для $P_i(0)$ с помощью ЭВМ позволяет находить вероятности $Q_i(j)$, последовательно увеличивая длину j В-блоков.

Если случайный процесс условного движения вдоль звеньев полимерной цепи описывается конечной цепью Маркова какого-либо порядка j_0 , то при $j \geq j_0$, вероятности $Q_i(j)$ должны иметь вид $Q_i(j) = a_i b^j$, где a_i и b — любые параметры, не зависящие от j [1, 17]. Однако прямой подстановкой в уравнения (8) нетрудно убедиться, что в рассматриваемом случае для величин $Q_i(j)$ такое представление не выполняется ни при каком j_0 в отличие от вероятностей базисных последовательностей $P_i(j)$, для которых,

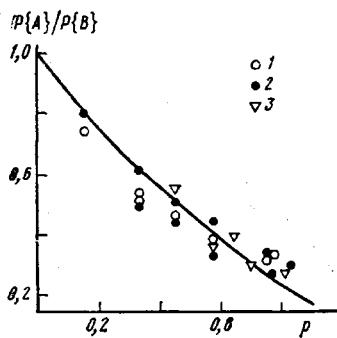


Рис. 1

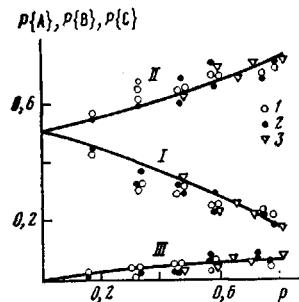


Рис. 2

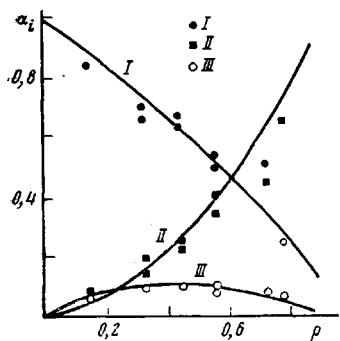


Рис. 3

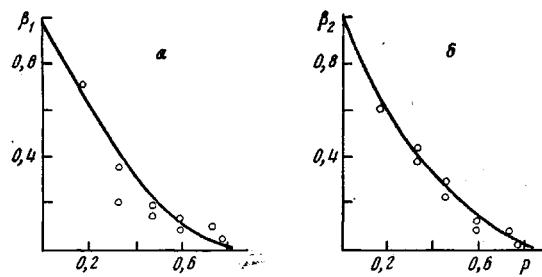


Рис. 4

Рис. 1. Отношение концентраций групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CHCl}-$ в ХПВХ разной глубины хлорирования p . На этом и остальных рисунках соответствующие расчетные кривые получены при $k=0,3$. 1 – ^{13}C -ЯМР [6], 2, 3 – ^1H -ЯМР [6, 10]

Рис. 2. Зависимости концентраций монад от глубины хлорирования p : I – $P\{\text{A}\}$, II – $P\{\text{B}\}$, III – $P\{\text{C}\}$; 1 – ^{13}C -ЯМР [6], 2, 3 – ^1H -ЯМР [6, 10]

Рис. 3. Сравнение теоретических, полученных по уравнению (9), и экспериментальных значений параметров α_i : I – α_1 , II – α_2 , III – α_3 . Спектроскопические ^{13}C -ЯМР данные получены в работе [9]

Рис. 4. Сравнение теоретических, полученных по уравнению (11), и экспериментальных значений параметров β_1 (а) и β_2 (б). Спектроскопические данные получены в работе [8] методом ^{13}C -ЯМР

согласно формуле (5), $j_0=1$, $b=e^{-(k+1)t}$. Следовательно, продукты реакции (2) не описываются цепью Маркова, за исключением тривиальных случаев $k=0$ и $k=\infty$.

Приведенные выше расчетные формулы использованы нами для сравнения теории с экспериментальными данными, полученными авторами работ [6–10] с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C . Результаты такого сравнения представлены на рис. 1–4. Численное значение единственного безразмерного параметра теории $k=0,3$ найдено с помощью регрессионного анализа из сопоставления расчетных и экспериментальных зависимостей отношения концентраций групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CHCl}-$ от глубины хлорирования p (рис. 1). Графики, приведенные на рис. 2–4, демонстрируют хорошее совпадение при $k=0,3$ теоретических значений вероятностей отдельных звеньев (рис. 2) и некоторых последовательностей из них (рис. 3, 4) с соответствующими экспериментальными величинами.

Келлер с сотр. [2–4] с помощью анализа ^{13}C -ЯМР-спектров сополимеров этилена с винилхлоридом и 1,2-дихлорэтиленом, а также винилхлорида с 1,2-дихлорэтиленом и трихлорэтиленом определили химические сдвиги пентад с центральной группой $-\text{CHCl}-$. Это позволило им при расшифровке аналогичных спектров ХПВХ разбить все такие пентады на следующие

три группы [9]:

I	II	III
{ABBA}	{BCBCB}	{CBBBB}
{ACBBC}	{BCBCA}	{BCBBC}
{ACBBB}	{ACBCA}	{BBBBA}
{ACBBA}		{ACBAC}
		{BCBAE}
		{CBBBA}
		{BCBBB}
		{BABAB}
		{CBBAC}
		{CBBBC}
		{CABAB}
		{BBBAB}
		{BBBAC}

и определить относительные суммарные вероятности α_i ($i=1, 2, 3$) последовательностей, входящих в каждую i -тую группу. Более тонкое разделение ^{13}C -ЯМР-спектров образцов ХПВХ для определения относительного вклада индивидуальных пентад авторам работы [9] провести не удалось. Экспериментальные значения вероятностей α_i представлены на рис. 3, там же нанесены соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные нами согласно развитой теории по формулам

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= [Q_1(3) + 2Q_2(3) + Q_3(3)]/P\{B\} \\ \alpha_2 &= [1 - 3P_1(0) - 5P_2(0) + 4P_3(0) + P_1(1) + 2P_2(1) + P_3(1)]/P\{B\} - \alpha_1 \quad (9) \\ \alpha_3 &= 1 - \alpha_1 - \alpha_2 \end{aligned}$$

В работе [8] определяли относительные доли β_1 и β_2 соответственно групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CHCl}-$, химические сдвиги которых в ^{13}C -ЯМР-спектрах характерны для аналогичных групп в исходном ПВХ, от полного числа таких групп в ХПВХ. Значения β_i всегда меньше единицы, т. е. введенные в цепь атомы хлора влияют на химический сдвиг соседних с ними групп. Однако при теоретической интерпретации этих данных возникает некоторая неопределенность в выборе «радиуса» такого влияния [8]. Мы приняли, что вклад в β_i вносят лишь группы, отделенные от введенного в цепь атома хлора, по крайней мере, одной непрореагировавшей группой $-\text{CH}_2-$. Тогда

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{P\{\text{ABABA}\}}{P\{\text{A}\}} = \frac{P_1(2) + 2P_2(2) + P_3(2)}{P_1(0) + 2P_2(0) + P_3(0)} \\ \beta_2 &= \frac{P\{\text{ABA}\}}{P\{\text{B}\}} = \frac{P_1(1) + 2P_2(1) + P_3(1)}{1 - P_1(0) - 3P_2(0) - 2P_3(0)} \quad (10) \end{aligned}$$

Сравнение соответствующих теоретических и экспериментальных значений представлено на рис. 4.

Хорошая корреляция расчета со спектроскопическими измерениями позволяет надеяться на применимость предложенной кинетической модели реакции и численного значения ее безразмерного параметра $k=0,3$ для описания продуктов жидкофазного хлорирования ПВХ, по крайней мере, в достаточно разбавленных растворах и не очень высоких температурах, когда возможные побочные реакции, ведущие к перераспределению атомов хлора в цепи и ее деструкции, практически не протекают. При этом способ инициирования и механизм обрыва кинетической цепи, а также особенности стереохимической конфигурации молекул исходного ПВХ не влияют на микроструктуру продуктов его хлорирования. В то же время при проведении процесса в «жестких» условиях, например в водной суспензии или порошке, способ хлорирования может заметно влиять на конфигурационную структуру образующихся продуктов благодаря диффузионным и другим факторам. В этих случаях, как и при хлорировании в концентрированном растворе, для адекватного описания кинетики процесса необходимо учитывать эффекты дальнего порядка, связанные с возможным влиянием межцепного взаимодействия и надмолекулярных структур на протекание химической реакции [20].

ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 255 с.
- Keller F. Plaste und Kautschuk, 1976, B. 23, № 10, S. 730.
- Höbelbarth B., Keller F. Faserforsch. und Textiltechn., 1978, B. 28, № 7, S. 325.
- Keller F., Zepnik S., Höbelbarth B. Faserforsch. und Textiltechn., 1978, B. 29, № 7, S. 491.

5. Келлер Ф., Росс Х. Междунар. симп. по макромолек. химии. Ташкент, 1978, т. 4, с. 50.
6. Keller F., Opitz H., Höbelbarth B., Beckert D. Faserforsch. und Textiltechn., 1975, B. 26, № 7, S. 329.
7. Keller F., Höbelbarth B. Faserforsch. und Textiltechn., 1976, B. 27, № 9, S. 453.
8. Keller F., Zepnik S., Höbelbarth B. Faserforsch. und Textiltechn., 1977, B. 28, № 6, S. 287.
9. Keller F., Höbelbarth B. Faserforsch. und Textiltechn., 1979, B. 299, № 2, S. 152.
10. Kolinsky M., Doskocilova D., Scheider B., Stoke J. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 19, № 4, p. 791.
11. Lukas R., Kalinsky M., Doskocilova D. J. Polymer Sci., A-1, 1978, v. 16, № 5, p. 889.
12. Колинский М., Лукаш Р. Междунар. симп. по макромолек. химии. Ташкент, 1978, т. 4, с. 171.
13. Schwind H., Keller F. Faserforsch. und Textiltechn., 1978, B. 29, № 2, S. 135.
14. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979, с. 36.
15. German H. Makromolek. Chem., 1965, B. 86, № 1, S. 89.
16. Berticat P. Europ. Polymer J., 1968, v. 4, № 3, p. 265.
17. Кемени Дж., Смэлл Дж. Конечные цепи Маркова. М.: Наука, 1970.
18. Брун Е. Б., Кучанов С. И. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 5, с. 1065.
19. Митюшин Л. Г. Проблемы передачи информации, 1973, т. 9, № 2, с. 81.
20. Лигманович А. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 111.

Поступила в редакцию
24 XII.1981

**CALCULATION OF MICROSTRUCTURE OF PRODUCTS
OF HOMOGENEOUS
CHLORINATION OF POLYVINYL CHLORIDE**

Brun Ye. B., Povolotskaya Ye. S.

S u m m a r y

The kinetic model of the reaction of chlorination of polyvinyl chloride is proposed basing on the known data of ^{13}C and ^1H NMR spectroscopy about the microstructure of PVC samples chlorinated in solution. In the framework of this model the kinetic equations for probabilities of various sequences of chlorinated and non-chlorinated units are derived and solved. The comparison of calculated and experimental spectroscopic data shows the good coincidence and permits to found the numerical value of the single parameter of the theory.