

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVI

1984

№ 2

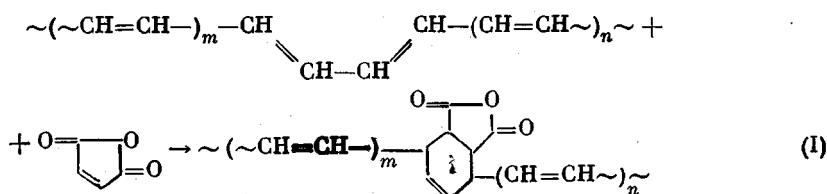
УДК 541.64:536.4

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ДИЕНОФИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Колесов С. В., Петров В. В., Янборисов В. М.,
Минскер К. С.*

Ингибирирование дегидрохлорирования ПВХ при термодеструкции в присутствии диенофильных соединений обусловлено дезактивацией активных центров термораспада полимера — группировок типа $O=C-CH=CH-$ при взаимодействии с диенофилами по реакции Дильса — Альдера, в которой они выступают в качестве сопряженных диенов.

Стабилизирующее действие диенофильных соединений (малеинового ангидрида, эфиров малеиновой и фумаровой кислот, малеинатов металлов и т. д.) при термораспаде ПВХ заключается в ингибирировании окрашивания полимера, спшивания макроцепей и элиминирования HCl и связывается с их участием в реакции Дильса — Альдера с последовательностями сопряженных связей $C=C$, возникающими при дегидрохлорировании полимера [1—5].



Замедление окрашивания при деструкции ПВХ в присутствии диенофилов, отбеливание предварительно деструктированного окрашенного ПВХ (ДПВХ) и в большей мере замедление спшивания макромолекул действительно обусловлено протеканием реакции (I). Это подтверждается уменьшением концентрации полиенов в деструктированном ПВХ, по данным спектроскопии в УФ- и видимой области спектра [5].

Таблица 1

Изменение вязкости ПВХ, модифицированного диенофилами,
после озонирования и щелочного гидролиза
($c_0=4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/моль ПВХ)

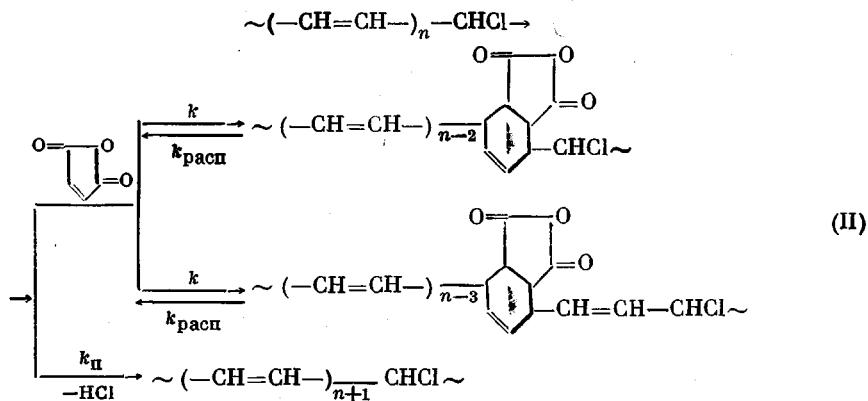
Образец, №	Условия модификации	Характеристическая вязкость, дL/g		
		до озонирования, гидролиза	после озонирования	после гидролиза
1	Без диенофила В присутствии малеинового ангидрида	1,07	1,02	1,02
2	393 K, 120 мин	1,07	1,06	1,07
3 *	353 K, 60 мин	1,07	1,07	1,07
4 *	353 K, 60 мин и 313 K, 120 мин	1,07	1,07	1,02 **
5 *	В присутствии <i>n</i> -бензохинона (333 K, 60 мин)	1,07	1,06	1,07
		1,07	1,07	1,06

* Полимер, пластифицированный диоктилфталатом (100 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ).

** Гидролиз озонированного ПВХ 1,8%-ной H₂SO₄ при 373 K в течение 6 ч.

В ингибирование окрашивания и спивания макромолекул, очевидно, вносят вклад любые присоединения (по закону случая) диенофилы к полиену, но преимущественно те, которые резко уменьшают длину сопряженных участков, например присоединение в середину полиеновой цепи.

Ингибирование дегидрохлорирования ПВХ по реакции (I), напротив, может иметь место только в случае взаимодействия диенофила с концевой или предконцевой диадой $C=C$ -связей в растущем полиене, так как последовательности сопряженных связей $\sim(CH=CH)_n \sim$ уже оказывают активирующее влияние на дегидрохлорирование полимера с формированием полиенов со скоростью v_n [6].



Если предположить, что: 1) диенофил может реагировать по закону случая с любой связью $C=C$ в полиене, 2) связи $C=C$ превращаются в насыщенные группировки по необратимой (обратимой) реакции второго порядка, 3) все связи $C=C$ в полиене обладают одинаковой реакционной способностью независимо от того, прореагировали соседние с ними звенья или нет, 4) константа скорости k реакции взаимодействия диенофила с $C=C$ -связями не зависит от концентрации реагентов и степени конверсии, то можно определить вероятность гибели (долю погибших) активных центров дегидрохлорирования полимера как функцию времени и кинетических параметров процесса. Значения кинетических параметров, обеспечивающих протекание реакции (II), можно найти моделированием случайного процесса взаимодействия добавки со связями $C=C$ в растущем полиене методом Монте-Карло.

Рассматривая поведение ансамбля из N_0 растущих полиенов, реагирующих с C_0 молекулами добавки с константой скорости k , можно оценить относительное количество «живых» концов полиенов $x(t)=N(t)/N_0$, а также содержание непрореагировавших связей $C=C$ в ансамбле (с учетом распада продуктов реакции с константой скорости $k_{\text{расп}}$ в случае обратимой реакции). Удовлетворительная воспроизводимость результатов при выбранных параметрах модели достигается при $N_0=5000$. Соответствие моделируемого процесса реальному устанавливается сравнением экспериментальных кинетических кривых элиминирования HCl в присутствии диенофильной добавки и кривых, рассчитанных в соответствии с уравнениями

$$v_{HCl}=v_c+v_n(t)=k_c a_0 + k_n x(t) \bar{\gamma}_0 \quad (1)$$

$$[HCl]=k_c a_0 t + \int_0^t k_n \bar{\gamma}_0 N(\tau) / N_0 d\tau, \quad (2)$$

где k_c — константа скорости статистического элиминирования HCl из любого звена полимерной цепи; $\bar{\gamma}_0$ — содержание группировок $-C(O)-CH=CH-$, инициирующих рост полиенов [6].

На рис. 1 приведены расчетные зависимости числа «живых» активных

центров дегидрохлорирования полимера и количества выделяющегося HCl от времени реакции для случаев обратимого (кривые 5–10) и необратимого (кривые 1–4) взаимодействия диенофилла со связями C=C в полиене при различных k и $k_{\text{расп}}$. Как видно, в случае обратимой реакции ингиби-рование дегидрохлорирования ПВХ наблюдается при выполнении условия $kC_0/k_{\text{расп}} > k_n$, при этом кинетические кривые реакции элиминирования HCl линейны. В случае необратимого взаимодействия при $kC_0 > k_n$ дегидрохло-рирование ПВХ должно протекать с автозамедлением.

Следовательно, взаимодействие диенофилов с полиенами по реакции (1) принципиально может привести к ингиби-рованию элиминирования HCl при термодеструкции ПВХ. Однако экспериментальные факты, полученные

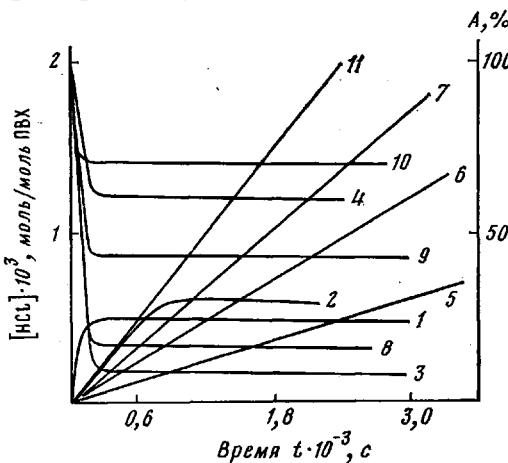


Рис. 1

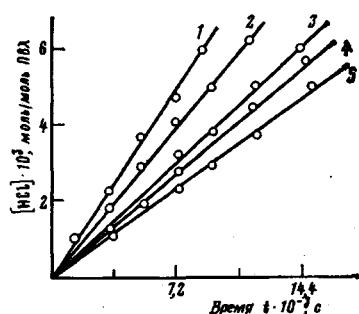


Рис. 2

Рис. 1. Расчетные зависимости количества выделяющегося HCl (1, 2, 5–7, 11) и числа «живых» активных центров дегидрохлорирования A (3, 4, 8–10) при термораспаде ПВХ для случая необратимого (1–4) и обратимого (5–10) взаимодействия диенофилла с ПВХ: 1, 3 – $k = 5 \cdot 10^1$ моль ПВХ/моль·с, $c_0 = 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; 2, 4 – $k = 5 \cdot 10^2$ моль ПВХ/моль·с, $c_0 = 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; 5, 8 – $k = 10^{-1}$ моль ПВХ/моль·с, $k_{\text{расп}} = 10^{-2}$ с⁻¹, $c_0 = 10^{-2}$ моль/моль ПВХ; 6, 9 – $k = 10^{-2}$ моль ПВХ/моль·с, $k_{\text{расп}} = 10^{-6}$ с⁻¹, $c_0 = 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; 7, 10 – $k = 10^4$ моль ПВХ/моль·с, $k_{\text{расп}} = 10^{-1}$ с⁻¹; $c_0 = 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; 11 – ПВХ без добавок

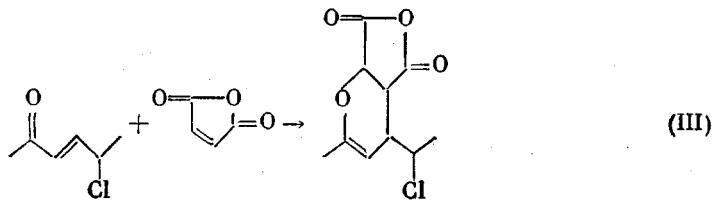
Рис. 2. Дегидрохлорирование ПВХ, стабилизированного малеиновым ангидрилом (448 K, 10^{-2} Па): 1 – ПВХ без добавок, 2 – в присутствии добавок. Концентрация диенофилла $c_d \cdot 10^2$, моль/моль ПВХ: 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0. 5 – ПВХ после деструкции в смеси с малеиновым ангидрилом ($4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/моль ПВХ, 448 K, $1,8 \cdot 10^3$ с) с последующим удалением диенофилла

ные при изучении дегидрохлорирования ПВХ в присутствии малеинового ангидрида, находятся в противоречии с рассмотренной моделью реакции. Во-первых, кинетические зависимости $HCl = f(t)$ в присутствии малеинового ангидрида линейны (рис. 2), как в случае обратимого взаимодействия диенофилла с полиеновыми последовательностями. В то же время распад аддуктов не наблюдается: после удаления из ПВХ остатков стабилизатора (последовательная отмыка водой, экстракция диэтиловым эфирем, пересаждение полимера) полимерный продукт сохраняет такую же пониженную скорость элиминирования HCl, как и с диенофилом (рис. 2).

Во-вторых, малеиновый ангидрид не ингибирует термораспад ДПВХ, хотя отбеливание окрашенного полимера, свидетельствующее о взаимодействии добавки с полиенами по реакции (1), наблюдается уже при температурах выше 393 K.

Между тем имеется другая возможность взаимодействия диенофилов с ПВХ, объясняющая наблюдавшие закономерности – необратимая реакция с карбонилаллильными группировками $O=C-\text{CH}=\text{CH}-$, присутствующими в макромолекулах исходного полимера и обусловливающими, как известно [6], его низкую термостабильность. Наличие системы сопряженных связей в карбонилаллильной группировке предопределяет ее участие в ре-

акции Дильса — Альдера не только в качестве диенофила, но и диена



Взаимодействие соединений с системой связей $O=C-CH=CH-$ в реакции диенового синтеза в качестве диенов хорошо известно в литературе [7, 8], причем отмечается, что при замене метиленовой группы в диене кислородным атомом активность диеновой системы значительно возрастает.

Таблица 2

Скорость термораспада ПВХ, модифицированного диенофилами
(448 К, 10^{-2} Па)

Полимер	Условия модификации			$\frac{v_{HCl} \cdot 10^4}{mol\ HCl/mol\ PVX \cdot s}$
	T, K	$c \cdot 10^2$, моль/моль ПВХ	время, мин	
ПВХ-1	448	—	—	0,67
ПВХ-2	448	—	—	1,10
Малеиновый ангидрид				
ПВХ-1	448	0,5	40	0,58
ПВХ-1	448	2,0	60	0,50
ПВХ-1	448	4,0	60	0,39
ПВХ-1	423	6,0	60	0,45
ПВХ-1	393	6,0	120	0,33
ПВХ-1	373	6,0	60	0,63
ПВХ-1 *	373	4,0	120	0,39
ПВХ-1 *	353	4,0	120	0,42
ПВХ-1 *	313	4,0	120	0,39
ПВХ-2 *	373	4,0	120	0,66
ДПВХ-1	448	2,0	40	0,65
ДПВХ-1	448	4,0	60	0,67
ДПВХ-1	448	6,0	40	0,65
n-Бензохинон				
ПВХ-1 *	333	1,0	120	0,51
ПВХ-2 *	333	1,0	120	0,84

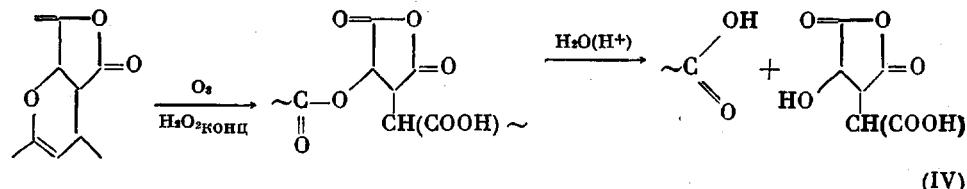
* Полимер, пластифицированный диоктилфталатом (100 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ).

Протекание реакции (III) подтверждается следующими данными.

В мягких условиях (313–353 К), когда практически не происходит распад ПВХ с образованием полиенов $\sim C(O)-(-CH=CH-)_n$ ($n > 1$), способных реагировать с диенофилами по реакции (I) ($k_c = 0,24 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$, $k_n = 0,24 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ при 313 К), наблюдается взаимодействие ПВХ с малеиновым ангидридом и n-бензохиноном. Это приводит к уменьшению содержания карбонилаллильных группировок, что легко контролируется по уменьшению количества разрывов макроцепей полимера (депрессия вязкости) после озонирования или щелочного гидролиза (табл. 1), как это имеет место в случае других химических стабилизаторов, реагирующих с группировками $O=C-CH=CH-$ подобным образом — органических фосфитов, сопряженных диенов и т. д. [9].

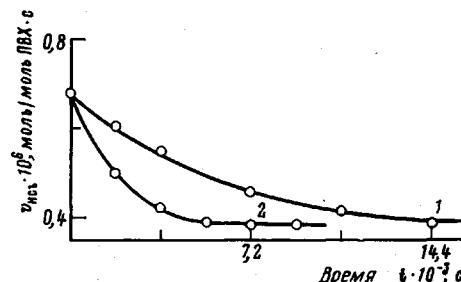
Примечательно, что в результате последовательного озонирования продукта взаимодействия ПВХ с малеиновым ангидридом, разложения озонадов концентрированной H_2O_2 и гидролиза в жестких условиях (5 вес. %; раствор ПВХ в циклогексаноне; 1,8 вес. % H_2SO_4 ; 373 К; 6 ч) количество разрывов макроцепей (численное значение $\bar{\gamma}_0$) восстанавливается за счет гидролитического расщепления образующихся в макромолекулах ПВХ

сложноэфирных группировок (табл. 1).



Как следствие уменьшения содержания в макромолекулах ПВХ карбонилаллильных группировок (активных центров дегидрохлорирования полимера) наблюдается уменьшение скорости элиминирования HCl при термодеструкции модифицированного полимера (табл. 2).

Рис. 3. Характер изменения скорости дегидрохлорирования ПВХ в ходе его модификации малеиновым ангидридом ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/моль ПВХ): 1 – 373, 2 – 393 К



Константы скорости псевдомономолекулярной реакции малеинового ангидрида с карбонилаллильными группировками в условиях значительного избытка малеинового ангидрида по отношению к $\bar{\gamma}_0$, определенные по уменьшению скорости дегидрохлорирования полимера (т. е. по уменьшению $\bar{\gamma}_0$) в зависимости от времени экспозиции с диенофилом составляют $1,67 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ при 373 К и $4,75 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ при 393 К (рис. 3). Оцененная по этим параметрам $E_a = 67,0 \pm 4,6$ кДж/моль хорошо соответствует значениям, известным для реакций Дильса – Альдера [7].

Как следствие разрушения карбонилаллильных группировок в ПВХ при взаимодействии с диенофилами имеет место и ингибирование спивания макроцепей полимера, протекающего как диеновый синтез между группировками $\sim C(O)-CH=CH-$ и полиеновыми последовательностями [10]. Уменьшение $\bar{\gamma}_0$ в ПВХ, модифицированном малеиновым ангидридом, приводит к увеличению индукционного периода, предшествующего появлению геля τ_r в соответствии с уравнением

$$\tau_r = 62,5 \cdot 1,86 / 2 \bar{M}_v k_{sp} \bar{\gamma}_0^2, \quad (3)$$

где $k_{sp} = 17 \pm 1$ моль ПВХ/моль с $^{-1}$ – константа скорости образования спивок при 448 К, до 200 мин (расчет по уравнению (3) дает значение 225 мин). Значение τ_r для нестабилизированного ПВХ составляет 60 мин.

Таким образом, ингибирование термического распада поливинилхлорида диенофильными соединениями обусловлено их взаимодействием по реакции Дильса – Альдера не только с последовательностями сопряженных связей C=C, возникающими при термодеструкции полимера, но и с карбонилаллильными группировками, которые выступают в этом случае как сопряженные диены.

Использовали суспензионный ПВХ марки С-7058-М: ПВХ-1 с $\bar{M}_v = 150\,000$ и содержанием карбонилаллильных группировок $\bar{\gamma}_0 = 0,76 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; ПВХ-2 с $\bar{M}_v = 95\,000$ и $\bar{\gamma}_0 = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ. Малеиновый ангидрид очищали возгонкой ($T_{пл} = 326,5$ К), *n*-бензохинон – перекристаллизацией из воды ($T_{пл} = 389$ К). Деструкцию ПВХ проводили в запаянных ампулах, вакуумированных до 10^{-2} Па, в присутствии в качестве акцептора HCl стеарата бария (5 ммоль/моль ПВХ) и рассчитанного количества добавки. Модификацию полимера малеиновым ангидридом или *n*-бензохиноном осуществляли при термической экспозиции ПВХ или пластифицированного ПВХ (100 вес. ч. диоктилфталата на 100 вес. ч. ПВХ) с диенофилом при 313–423 К в течение 60–120 мин. Модификацию при 423 К проводили в присутствии стеарата бария. Удаление остатков диенофила из полимера последовательно осуществляли многократной промывкой горячей водой, экстракцией диэтиловым эфи-

ром в аппарате Сокслета в течение 8–10 ч, переосаждением полимера из 5%-ного раствора в циклогексаноне этанолом. Озонирование и щелочной гидролиз ПВХ и модифицированного ПВХ проводили как в работе [11].

Вязкость измеряли в циклогексаноне при $298 \pm 0,5$ К в вискозиметре Уббелоде. Степень гелеобразования при деструкции ПВХ определяли как в работе [10]. Моделирование процесса взаимодействия диенофила с полиеном проводили методом Монте-Карло на ЭВМ. Программа реализована на языке «Фортран».

ЛИТЕРАТУРА

1. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 234.
2. Разуваев Г. А., Троицкая Л. С., Мяков В. Н., Троицкий Б. Б. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6, с. 1342.
3. Razuvayev G. A., Troitskaya L. S., Troitskii B. B. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 8, p. 2673.
4. Varma I. K. Patmaik S., Sahoo J. C. Prepr. II Internat. Symp. on PVC. Lyon, 1976, p. 309.
5. Tüdös F., Kelen T., Nagy J. T., Turcsányi B. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1–2, p. 201.
6. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В., Колесов С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 32.
7. Вассерман А. Реакция Дильса – Альдера. М.: Мир, 1968, с. 10.
8. Пагай С. Химия алканов. М.: Химия, 1969, с. 538.
9. Minsker K. S., Lisitsky V. V., Kolesov S. V., Zaikov G. E. J. Macromolec. Sci. C, 1981, v. 20, № 2, p. 243.
10. Берлин А. А., Минскер К. С., Колесов С. В., Баландина Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 132.
11. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гагауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 11, с. 2202.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
21.VI.1982

INHIBITION OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYVINYLCHLORIDE WITH DIENOPHYLIC COMPOUNDS

Kolesov S. V., Petrov V. V., Yanborisov V. M., Minsker K. S.

Summary

Dehydrochlorination of PVC during thermodestruction in the presence of dienophytic compounds is inhibited due to deactivation of active sites for thermal decomposition of the polymer, when the latter, which are the groupings of the type $O=C^{\cdot}-CH=CH-$, interact, as conjugated dienes, with dienophiles via Diels-Alder reaction.