

УДК 541.64:543.422.6

**ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ  
ТЕРМОДЕСТРУКТИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Колесов С. В., Янборисов В. М., Уразбаев В. Н.,  
Никонов В. Н., Берлин Ал. Ал., Минскер К. С.*

Путем моделирования на ЭВМ экспериментальных спектральных кривых в УФ-видимой области показано, что абсорбционный спектр термодеструктированного ПВХ представляет собой суперпозицию спектров индивидуальных полиенов вида  $-(CH=CH-)_n$  и  $O=C-(CH=CH-)_n-$ .

Составной частью сложного процесса деструкции ПВХ является формирование в составе его макромолекул длинных последовательностей сопряженных  $\text{>C=C<}$ -связей полиенового типа  $-(CH=CH-)_n-$ . Как следствие образования хромофорных полиеновых группировок наблюдается характерное окрашивание полимера и появление у частично дегидрохлорированного ПВХ (ДПВХ) специфического электронного спектра поглощения в УФ-видимой области. В настоящее время спектральные данные являются основным источником информации о содержании и распределении по длинам полиенов, возникающих в процессе деструкции ПВХ [1-5].

Известны два принципиально различных подхода к интерпретации электронных спектров поглощения ДПВХ.

1. Отнесение полос поглощения в УФ-видимом спектре деструктированного полимерного продукта к индивидуальным полиенам определенной длины  $n$  по спектроскопическим характеристикам низкомолекулярных модельных полиеновых соединений [1, 2] или дегидратированного ПВС [3] и расчет на этой основе относительного содержания полиеновых участков разной длины. Такое отнесение (и соответственно расчет) не вполне правомерно, ибо не учитывает возможное случайное совпадение максимумов тонкой колебательной структуры полиенов, которые могут давать ложные максимумы в спектре полимера [4].

2. Представление спектра поглощения ДПВХ как суперпозиции сложных спектров полиеновых участков  $-(CH=CH-)_n-$  различной длины. Содержание различных полиенов находится в результате моделирования на ЭВМ спектральной кривой ДПВХ путем суперпозиции спектров индивидуальных низкомолекулярных соединений  $H-(CH=CH-)_n-H$  [5].

До настоящего времени при изучении формирования полиенов по данным спектрофотометрии в УФ-видимой области не принимался во внимание ряд важных фактов. Во-первых, не учитывалась причина низкой термической стабильности ПВХ и его относительно легкого дегидрохлорирования — наличие в составе макромолекул полимера карбонилаллильных группировок строения  $-C(O)-CH=CH-$ , активирующих реакцию образования полиеновых последовательностей [6]. Необходимо иметь в виду присутствие в ДПВХ полиенов двух типов —  $-(CH=CH-)_n-$  (I)

и  $O=C-(CH=CH-)_n-$  (II). Во-вторых, не учитывался сложный характер дегидрохлорирования полимера: наличие реакций формирования полиеновых последовательностей со скоростью  $V_n$  и образования статистически расположенных изолированных связей  $\text{>C=C<}$  со скоростью  $V_c$ .

[6]. Изолированные  $\beta$ -хлораллильные группировки  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$  относительно стабильны и на начальных стадиях термораспада ПВХ не вносят заметного вклада в формирование полиенов. Следует также отметить, что спектры ДПВХ плохо разрешены и достаточно сложны для интерпретации. Все это приводит к большим расхождениям в оценке длин полиенов по данным различных публикаций, например работ [2, 7, 8].

В настоящей работе анализ спектра ДПВХ в УФ-видимой области проведен путем моделирования на ЭВМ формы спектральной линии на основании известных спектров низкомолекулярных полиеновых соединений. Для моделирования спектральной кривой ДПВХ использованы данные о длинах волн  $\lambda$  и о коэффициентах экстинкции  $\epsilon$  главных максимумов поглощения полиенов, которые могут присутствовать в макромолекулах полимера. В области 300–520 нм, где располагается электронный спектр поглощения ДПВХ, поглощают полиены типа I с  $n=3-14$  и полиены типа II с  $n=2-11$ . Уменьшение длины карбонилполиенильных фрагментов, поглощающих в данной области, есть следствие батохромного эффекта C=O-групп, величина которого зависит от  $n$  [9]. Спектральные характеристики полиеновых соединений  $\text{H}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{H}$  с  $n=3, 5, 6, 7$  [10–12] и  $\text{CH}_3-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}=\text{O}$  с  $n=2-7$  [13, 14], полученные в сравнимых условиях (в одном растворителе), взяты из литературы. Данные для построения спектров недостающих модельных соединений получены расчетным путем на основании уравнения Левиса – Кельвина  $\lambda_{\text{макс}}^2 = k \cdot n$  и известной линейной зависимости  $\epsilon = f(n)$  [5]

$$\epsilon_{\text{макс}} = 32821,43 \cdot n - 52599,88 \quad (1)$$

Наблюдается значительное различие вида спектральных кривых полиенов I и II (рис. 1). Спектры полиенов  $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-$ , имеющие колебательную структуру, в полимерных молекулах, очевидно, хуже разрешены и отличаются от спектров соответствующих модельных соединений. В частности, изменение положения индивидуальных максимумов в электронных спектрах поглощения полиенов возможно вследствие влияния структурных, конформационных или конфигурационных факторов строения цепи. Соответственно при моделировании введена поправка путем уширения спектральных линий моделей аналогично работе [5]. Задано смещение спектральных кривых модельных полиенов, а результирующий спектр представлен как суперпозиция исходного спектра модели и его «двойников». В отличие от работы [5] задана фиксированная величина спектрального сдвига (6 нм), соответствующая смещению максимумов в спектре при переходе от неполярного растворителя к полярному, в котором обычно определяются спектральные характеристики ДПВХ.

Для оптической плотности  $A$  при длине волны  $\lambda_i$  справедливо соотношение

$$A(\lambda_i) = l \cdot \sum_n^N c_n \cdot \epsilon_n(\lambda_i), \quad (2)$$

где  $\epsilon_n(\lambda_i)$  — коэффициент экстинкции для модельного полиена с длиной  $n$  в точке  $\lambda_i$ ,  $c_n$  — концентрация индивидуальных полиенов с длиной  $n$ ,  $l$  — толщина слоя раствора,  $N$  — число полиенов. Варьируемыми параметрами в уравнении (2) являются неизвестные концентрации индивидуальных полиенов  $c_n$ . Задача моделирования сводится к поиску параметров  $c_n$  для наилучшего совпадения модельного  $A(\lambda)$  и экспериментального  $A_{\text{эксп}}(\lambda)$  спектров, т. е. к минимизации функции

$$F(c_n) = \sum_{i=1}^k [A(\lambda_i) - A_{\text{эксп}}(\lambda_i)]^2, \quad (3)$$

где  $k$  — число точек в табулированном спектре. Очевидно, при точном совпадении экспериментальной и расчетной кривых  $F(c_n)=0$ , мерой точности совпадения может служить среднее квадратическое отклонение  $\Delta A$

$$\Delta A = [F(c_n)/k^2]^{1/2} \quad (4)$$

Моделирование спектральной кривой ДПВХ с использованием в качестве моделей спектров полиенов типа  $\text{H}-(\text{—CH=CH—})_n\text{—H}$  с  $n=3-14$  не приводит к положительным результатам. Во всем рассмотренном интервале концентраций  $c_n$  не удается получить хорошее соответствие расчетного и экспериментального спектров (рис. 2, кривая 2);  $\Delta A=0,9 \cdot 10^{-2}$ . Увеличение точности и уменьшение шага счета не приводят к заметному

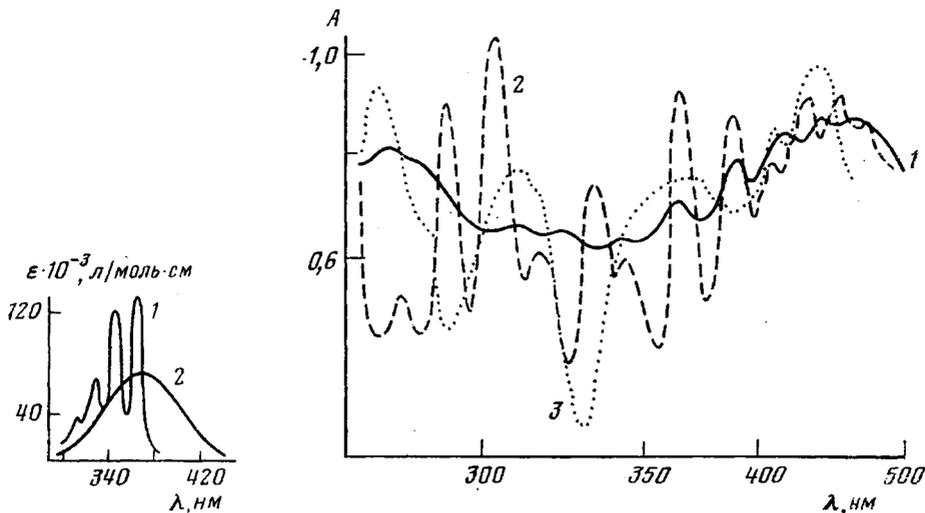


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры модельных полиенов  $\text{H}-(\text{—CH=CH—})_6\text{—H}$  (1) и  $\text{CH}_3-(\text{—CH=CH—})_5\text{—CH=O}$  (2)

Рис. 2. Экспериментальный (1) и расчетный (2, 3) спектр ДПВХ. 2 — полиены  $\text{H}-(\text{—CH=CH—})_n\text{—H}$ , 3 —  $\text{CH}_3-(\text{—CH=CH—})_n\text{—CH=O}$

улучшению вида моделируемой кривой. Таким образом, можно достоверно считать, что набор полиеновых последовательностей не может быть представлен только полиенами типа  $\text{CH}_2-(\text{—CH=CH—})_n\text{—CHCl—}$ , как это вытекает из распространенного в литературе предположения об активации элиминирования  $\text{HCl}$   $\beta$ -хлораллильными группировками [2, 7, 15].

При использовании модельных спектров только карбонилсодержащих полиенов типа  $\text{O=C}-(\text{—CH=CH—})_n\text{—CH}_3$  с  $n=2-11$  отклонения расчетного спектра от экспериментального также достаточно велики (рис. 2, кривая 3), хотя и достигается несколько лучшее совпадение, чем в первом случае;  $\Delta A=0,7 \cdot 10^{-2}$ .

Удовлетворительное совпадение экспериментального УФ-видимого спектра ДПВХ и расчетной спектральной кривой в широком интервале длин волн наблюдается лишь в том случае, когда моделируемый спектр представляется как суперпозиция спектров поглощения индивидуальных полиенов типа I и II (рис. 3);  $\Delta A=0,3 \cdot 10^{-2}$ . Удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных кривых имеет место для образцов ПВХ, деструктурированных в течение различного времени. Концентрации индивидуальных полиенов различной длины и вида находятся в этом случае как параметры «наилучшего» модельного спектра.

Средняя ошибка в определении концентрации полиенов  $\Delta c$  составляет

$$\Delta c = \Delta A/l \cdot \sum_n^N \epsilon_n(\lambda), \quad (5)$$

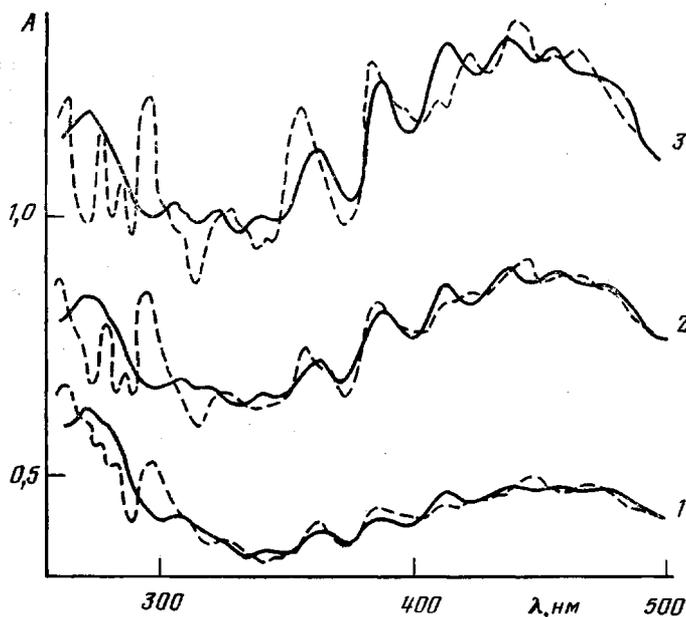


Рис. 3

$c \cdot 10^5$ , моль/моль ПВХ

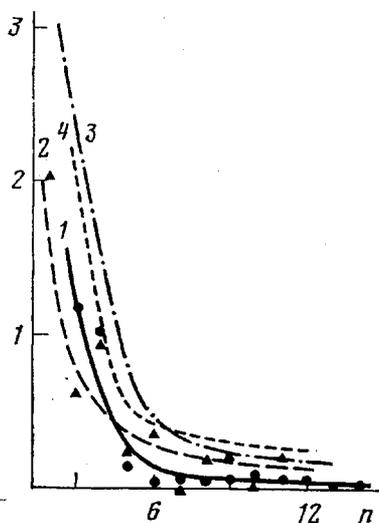


Рис. 4

Рис. 3. Моделирование экспериментальной кривой поглощения ДПВХ (сплошные кривые) суперпозицией спектров индивидуальных полиенов (штриховые). Время деструкции 1200 (1), 1800 (2) и 2400 с (3)

Рис. 4. Зависимость концентрации полиенов в ДПВХ от длины для времени деструкции 1200 с: 1 — полиены I, 2 — II, 3 — I+II; 4 — расчет по формуле (8)

где средняя сумма экстинкций полиенов различной длины рассчитывается по формуле

$$\overline{\sum_n \epsilon_n(\lambda)} = \sum_{i=1}^k \sum_n \epsilon_n(\lambda_i) / k \quad (6)$$

Однако выражение (5) пригодно лишь для оценки погрешности в определении содержания индивидуальных полиенов в составе макромолекул. При нахождении функций распределения полиенов по длинам следует иметь в виду, что при минимизации многомерной и достаточно сложной функции  $F(c_n)$  обнаруживаются обычно несколько близких минимумов. Вследствие этого возникает разброс значений  $c_n$ , и погрешность в определении концентраций полиенов возрастает. Зависимость  $c_n = f(n)$  для полиенов обоих типов наилучшим образом аппроксимируется по методу

наименьших квадратов функцией  $c_n^a = a + b/\bar{n}^n$ , где  $\bar{n} = \sum_n c_n \cdot n / \sum_n c_n$ ,  $a, b - \text{const}$  (рис. 4). Среднее квадратическое отклонение

$$\Delta c = \sum_n [(c_n^a - c_n)^2 / N(N-1)]^{1/2} \quad (7)$$

составляет  $\sim 10^{-6}$  моль/моль ПВХ.

Анализ зависимостей  $c_n = f(n)$  (рис. 4) показывает, что в деструктурированных образцах ПВХ присутствуют в основном относительно короткие полиены с  $n \leq 7$ . Содержание длинных полиеновых последовательностей мало и влияние их на вид спектральной кривой незначительно. В частности, учет при моделировании полиенов  $O=C-(-CH=CH-)_n-CH_3$  с  $n > 11$  и полиенов  $H-(-CH=CH-)_n-H$  с  $n > 14$  практически не изменяет вида расчетного спектра и функции  $c_n = f(n)$ .

Расчетное содержание  $\text{>C=C<}$ -связей в ДПВХ и концентрация HCl при различных временах деструкции ПВХ при 448 К и  $10^{-2}$  Па

Время, с	$[\text{>C=C<}] \cdot 10^3$ (моль/моль ПВХ) по формулам		[HCl] $\cdot 10^3$ , моль/моль ПВХ
	$\sum (a + b/\bar{n}^n)$	$\sum n A_n / \epsilon_n^{\text{макс}}$	
1200	0,24 ± 0,1	0,31	0,90
1800	0,42 ± 0,1	0,56	1,35
2400	0,56 ± 0,1	0,83	1,80

\* [HCl] =  $v_{\text{HCl}} t$ .

Содержание полиенов, определенное по найденной функции распределения  $c_n = f(n)$ , такое же, как и в случае принятого в литературе расчета по отнесению максимумов в УФ-видимом спектре ДПВХ к полиенам конкретной длины, например по формуле [16]

$$c_n = A_n / l \cdot \epsilon_n^{\text{макс}}, \quad (8)$$

где  $A_n$  — оптическая плотность главной полосы спектра полиена длины  $n$ ,  $\epsilon_{\text{макс}}$  — коэффициент экстинкции главной полосы поглощения (рис. 4). При этом, так же как и ранее [16], наблюдается несовпадение вычисленной суммарной концентрации  $\text{>C=C<}$ -связей в полиенах с количеством HCl, выделяющимся при их образовании в процессе деструкции ПВХ (таблица).

Таким образом, можно констатировать, что в электронный спектр поглощения ДПВХ в УФ-видимой области вносят вклад полиены двух видов:  $-(-CH=CH-)_n-$  и  $O=C-(-CH=CH-)_n-$ , спектральные характеристики которых существенно различны. Естественно, теряет смысл любое отнесение полос поглощения в спектре ДПВХ к индивидуальным полиенам и основанный на этом расчет относительного содержания полиеновых участков различной длины.

Полученные результаты являются независимым подтверждением определяющей роли карбонилаллильных группировок в формировании последовательностей сопряженных  $\text{>C=C<}$ -связей при деструкции ПВХ.

Ближайшего рассмотрения, очевидно, требует вопрос о причинах формирования наблюдаемого набора полиенов различной длины и различного химического строения.

В работе использовали суспензионный ПВХ марки С-70 с  $\bar{M}_v=110\ 000$  и содержанием карбонилаллильных группировок  $9,6 \cdot 10^{-5}$  моль/моль ПВХ. Деструкцию ПВХ проводили в присутствии акцептора HCl – стеарата бария (2,5 ммоль/моль ПВХ) при  $448 \pm 5$  К в вакууме  $10^{-2}$  Па. Для спектральных исследований готовили растворы ПВХ в ТГФ, очищенном согласно [17], с концентрацией 19 г/л. Чистоту ТГФ проверяли спектрофотометрически. Спектры ДПВХ в УФ-видимой области записывали на спектрографе «Spesord UV-VIS» (толщина кюветы 2 см).

Моделирование спектральных кривых ДПВХ проводили на ЭВМ. Программа расчета реализована на языке «ФОРТРАН-4». Поиск минимума функций многих переменных осуществляли по алгоритму наилучшей пробы со спуском [18].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Braun D., Thallmaier M. Makromolek. Chem., 1966, В. 99, № 1, S. 59.
2. Geddes W. C. Europ. Polymer. J., 1967, v. 3, № 2, p. 747.
3. Смирнов Л. В., Платонова Н. В., Куликова Н. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. 8, № 2, с. 308.
4. Минскер К. С., Крац Э. О. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1205.
5. Daniels W. D., Rees N. H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 9, p. 2115.
6. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979. 272 с.
7. Abbas K. B. J. Macromolec. Sci. A, 1978, v. 12, № 3, p. 479.
8. Peitscher G., Holtrup W. Angew. Makromolek. Chemie, 1975, В. 47, S. 111.
9. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. 295 с.
10. Sondheimer F., Ben Efrain D. A., Wolowsky R. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 7, p. 1975.
11. Woods G. F., Schwartzman L. H. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 4, p. 1396.
12. Mebane A. D. J. Amer. Soc., 1952, v. 74, № 20, p. 5227.
13. Blout R., Fields M. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 1, p. 189.
14. Krauss W., Crund H. Z. Elektrochem., 1955, В. 59, S. 872.
15. Arey G., Head B. C., Poller R. C. J. Polymer Sci., Macromolec. Rev., 1974, v. 12, p. 1.
16. Смирнов Л. В., Платонова Н. В., Попов К. Р. Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т. 7, № 1, с. 94.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 443.
18. Алгоритмы и программы случайного поиска / Под ред. Растрюгина Л. А. Рига: Зинатне, 1969, с. 167.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
19.VII.1982

#### ON INTERPRETATION OF ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRUM OF THERMODEGRADATED POLYVINYL CHLORIDE

Kolesov S. V., Yanborisov V. M., Urazbaev V. N.,  
Nikonov V. N., Berlin Al. Al., Minsker K. S.

#### Summary

By computer simulation of experimental spectral curves in UV-visible region it has been shown that the absorptional spectrum of thermodegradated PVC is the superposition of spectra of individual polyenes of  $-(CH=CH-)_n-$  and  $O=C-(CH=CH-)_n-$  type.