

УДК 541.64:536.4

## ЕЩЕ РАЗ О ПРИЧИНЕ НИЗКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Минскер К.С., Колесов С.В., Янборисов В.М.,  
Берлин А.Л. А.Л., Заиков Г.Е.*

### Обзор

Рассмотрены методические аспекты исследований по причинам низкой термостабильности ПВХ. Приведены методики экспериментального определения и расчета содержания аномальных ненасыщенных группировок в макромолекулах полимера, скорости дегидрохлорирования ПВХ, проанализированы источники возможных ошибок. Результаты большого числа независимых экспериментов, кинетические закономерности термического распада ПВХ и низкомолекулярные модели различных структур в цепи полимера однозначно свидетельствуют о присутствии в макромолекулах ПВХ кислородсодержащих ненасыщенных группировок и их определяющей роли в инициировании термодеструкции полимера. Приведены результаты квантово-химических расчетов устойчивости различных аномальных группировок в цепи ПВХ.

До настоящего времени вопросам деструкции и стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) уделяется большое внимание. Это обусловлено существенно меньшей стабильностью реальных полимерных продуктов, чем можно было бы ожидать от того «идеального» полимера, строение которого традиционно записывается как  $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$ . Причины аномалии — основной вопрос, который стоит вот уже много десятков лет перед исследователями и практиками всех стран, где производится и перерабатывается ПВХ.

ПВХ относится к полимерам, у которых при всех видах воздействий основные химические превращения макроцепей при распаде связаны преимущественно с реакциями превращения заместителей (деструкция) и процессами сшивания (структурообразование). Разложение ПВХ с разрывом основной цепи (деградация) возможно, как правило, лишь в специальных условиях (присутствие кислорода, источников свободных радикалов и т. д.).

Низкая стабильность ПВХ при различного рода энергетических воздействиях обусловлена наличием в составе макромолекул некоторых лабильных группировок. Химическое строение этих дефектов в полимерных цепочках необходимо знать. Имеется очень большое число публикаций в этой важной для теории и практики области, например, работы [1–8], где обсуждается многообразие дефектных группировок, ответственных, по мнению авторов, за низкую стабильность ПВХ: ненасыщенные связи  $\text{C}=\text{C}$  внутри макромолекул —  $\beta$ -хлоралильные группировки  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$ , различные концевые группы, в частности  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , кислородсодержащие группы, в первую очередь кислородсодержащие виниленовые группировки, разветвления различного химического строения, вицинальные атомы хлора. Сложность формулирования однозначных выводов о связи термической стабильности ПВХ с наличием дефектов в полимерных цепях обусловлена не только многообразием возможных активных центров распада ПВХ в составе макромолекул, но и отсутствием во многих случаях надежных методов их идентификации и количественного определения. Необходимо иметь в виду также, что

скорость деструкции ПВХ может существенно зависеть от физического состояния исследуемых образцов, экспериментальных условий исследования и т. д.

Неправильная характеристика химического строения ПВХ, неучет сложного характера термораспада ПВХ, включающего ряд параллельно-последовательных реакций элиминирования HCl, в первую очередь реакции формирования полиенов и статистического выброса HCl из нормальных звеньев винилхлорида, условий энергетических воздействий, и некорректность расчетных формул содержания лабильных групп ведет к неверным трактовкам экспериментальных данных и ложным выводам. Как следствие, несмотря на наличие, на наш взгляд, достаточно однозначных и убедительных данных, позволяющих существенно упростить решение проблемы низкой стабильности ПВХ, задача часто искусственно усложняется.

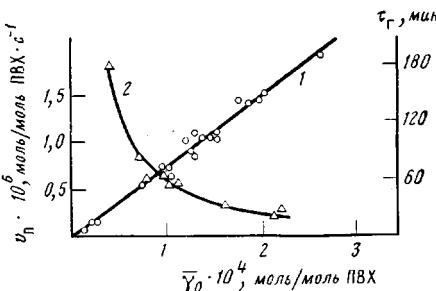


Рис. 1. Зависимость скорости дегидрохлорирования  $v_n$  (1) и времени начала гелеобразования  $t_r$  (2) при термической деструкции различных образцов ПВХ (448 К,  $10^{-2}$  Па) от содержания карбонилалильных группировок  $\bar{Y}_0$

ется. До сих пор продолжаются дискуссии о природе лабильных группировок [1–5]. В связи с важностью и сложностью проблемы в рамках IUPAC создана специальная международная группа, в которой осуществляется широкая программа исследований с целью выявления природы аномальных группировок, ответственных за низкую стабильность ПВХ.

В СССР также ведутся широкие исследования по деструкции и стабилизации ПВХ. Уже начиная с первой половины 70-х годов было показано, что стабильность ПВХ не связана ни с  $\beta$ -хлоралильной активацией полимера (в общепринятом понимании), ни с кооперативным действием всех известных дефектов цепи ПВХ [7–10].  $\beta$ -Хлоралильные группировки строения  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$  являются достаточно стабильными. Многие независимые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, хотя в составе макромолекул ПВХ действительно можно идентифицировать большое число дефектных структур, которые принципиально могут привносить тот или иной вклад в общую скорость брутто-элиминирования HCl из ПВХ, термостабильность полимерных продуктов определяется в основном двумя типами лабильных группировок: полиеновыми последовательностями  $-(-\text{CH}=\text{CH})_n-$  ( $n > 1$ ) и кислородсодержащими виниловыми группировками — карбонилалильными  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ .

Как правило, в исходных недеструктированных образцах полимеров, полученных в суспензии и в массе, а также в ряде сортов эмульсионного ПВХ в составе макромолекул нет полиеновых группировок [9], поэтому ситуация упрощается, и с достаточным приближением скорость разложения ПВХ (процессы дегидрохлорирования и сшивания макромолекул) аппроксимируется зависимостями (рис. 1) [7, 8]

$$v_{\text{HCl}} = v_c + v_n = k_c a_0 + k_n \bar{Y}_0 \quad (1)$$

$$v_{\text{сш}} = k_{\text{сш}} \bar{Y}_0^2, \quad (2)$$

где  $v_c$ ,  $v_n$ ,  $k_c$ ,  $k_n$  — скорости и константы скоростей реакций статистического дегидрохлорирования и роста полиеновых последовательностей соответственно;  $\bar{Y}_0$  — содержание карбонилалильных группировок;  $k_{\text{сш}}$  — константа скорости сшивания макроцепей ПВХ. Время начала гелеобразования определяется как  $\tau_r = c_{\text{кр}}/v_{\text{сш}}$ , где  $c_{\text{кр}}$  — критическое содержание сшивок, необходимое для формирования структуры геля. Незначительно

зависит от содержания карбонилаллильных группировок и температура  $T_c$ , при которой начинается эlimинирование HCl с заметной скоростью (например, достигается 0,01%-ная конверсия HCl за одинаковые промежутки времени). В частности, для ПВХ с  $\bar{\gamma}_0=10^{-4}$  моль/моль ПВХ –  $T_c=-450$  К, с  $\bar{\gamma}_0=1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ –  $T_c=445$  К, с  $\bar{\gamma}_0=2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ –  $T_c=440$  К.

На основе представлений об «эффекте карбонилаллильных» группировок была развита и экспериментально подтверждена не только количественная теория деструкции ПВХ, но и теория химической стабилизации его [11] с предсказанием ее новых возможностей [12, 13].

Хотя основополагающая роль карбонилаллильных группировок в деструкции и стабилизации ПВХ признается или по крайней мере не отвергается рядом известных специалистов в области химии ПВХ [1, 2, 14], некоторые исследователи все еще ставят ее под сомнение [3–5]. В этой связи нам представляется необходимым и важным еще раз акцентировать внимание исследователей на доказательстве присутствия в составе макроподцепей ПВХ сопряженных карбонилаллильных ( $\alpha$ ,  $\beta$ -еновых) группировок и их важной роли в процессе разложения полимера.

### Методические особенности экспериментальных исследований стабильности и химического строения макромолекул ПВХ

Связь между термической стабильностью и химическим строением макромолекул ПВХ удобно изучать, соотнося скорость дегидрохлорирования полимерных продуктов с содержанием аномальных группировок того или иного строения в составе макромолекул.

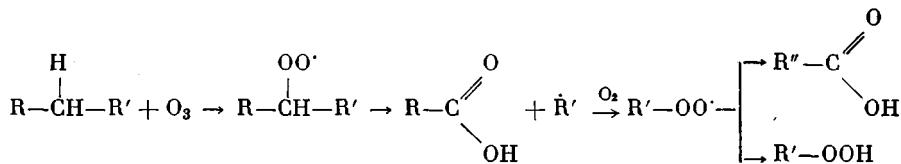
**Содержание ненасыщенных группировок в макромолекулах ПВХ.** Полимеры винилхлорида, синтезируемые обычными методами сусpenзионной, эмульсионной полимеризации и полимеризации в массе, содержат  $\sim 10^{-3}$  моль/моль ПВХ C=C-связей в составе концевых и внутренних ненасыщенных группировок. Общее содержание этих связей в ПВХ наиболее удобно определять методом озонирования, отличающимся высокой чувствительностью к непредельным соединениям ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  моль непредельных соединений в пробе) и высокой скоростью взаимодействия озона с C=C-связями ( $E_a=15$  кДж/моль,  $\lg A=7$ ), значительно превышающей скорость реакции с C–H-связями метиленовых групп макроподцепи ( $E_a=57$  кДж/моль,  $\lg A=10$ ). В соответствующих экспериментальных условиях, когда не происходит озонирования насыщенных звеньев макромолекул, количество поглощенного полимером озона эквивалентно общему содержанию C=C-связей.

Установлено, что концевые ненасыщенные группировки не оказывают влияния на термическую стабильность ПВХ [7, 15], и она определяется наличием только внутренних ненасыщенных групп, содержание которых на один–полтора порядка ниже. В каждом конкретном случае в макромолекулах ПВХ могут присутствовать индивидуально или совместно в любом соотношении два типа ненасыщенных дефектных (в том числе и разветвленных) структур: кислородсодержащие, с большей долей вероятности, карбонилаллильные группировки типа  $-\text{C}(\text{O})-\text{CR}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$  и  $\beta$ -хлораллильные группировки  $-\text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ , где R=H или разветвления любой длины. Обе группировки резко отличаются по реакционности в эlimинировании HCl [7, 8]. Неучет их относительного содержания в макромолекулах ПВХ ведет к существенно неверной интерпретации экспериментально наблюдаемых зависимостей скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания ненасыщенных C=C-связей. Количество активных центров, инициирующих эlimинирование HCl из ПВХ, во многих случаях может быть недопустимо завышено, в частности при работе со свежеполученными образцами ПВХ, особенно синтезированными в чистых или специальных (ПВХ марки «Tervil») условиях [9, 16].

Имеются две специфические реакции, использование которых позволяет с достаточной точностью количественно определять содержание карбонил- и  $\beta$ -хлораллильных группировок в составе макромолекул ПВХ. Об-

щее (суммарное) содержание внутренних ненасыщенных группировок  $S$ , равное количеству карбонил- и  $\beta$ -хлоралильных группировок, легко рассчитывается при использовании методов окислительного расщепления макромолекул по  $C=C$ -связям с корректным расчетом числа разрывов  $\gamma$  из экспериментальных данных по депрессии среднечисленной молекулярной массы  $\bar{M}_n$  полимера.

Наиболее удобен метод озонолитического расщепления макромолекул ПВХ по  $C=C$ -связям в растворе. При использовании таких растворителей, как тетрахлорэтан [4, 9, 17], *o*-дихлорбензол [9] или хлороформ (сuspензия полимера) [18], озонолиз макромолекул ПВХ необходимо проводить при температурах не выше 250–258 К. Выше 270 К наблюдается заметное увеличение числа разрывов макромолекул во времени [9], что свидетельствует о реакции озона с насыщенными винилхлоридными звеньями, сопровождающейся деградацией полимерных цепей, например по схеме



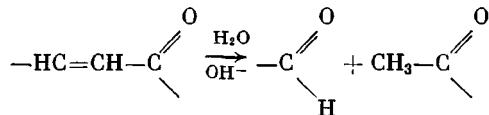
Более целесообразно использовать такие растворители, с которыми озон способен реагировать с большей скоростью, чем с насыщенными структурами полимерных молекул, в частности циклогексанон, ТГФ, диоксан, этилбензоат. Звенья основной цепи в этом случае надежно защищены от действия озона молекулами растворителя по механизму типа «жертвы»: при озонировании  $C=C$ -связей в полимерных молекулах одновременно имеет место окисление избытком озона растворителя с формированием соответствующих озонидов и пероксидов. В этом случае имеет место селективное окисление только  $C=C$ -связей. Как следствие, метод малочувствителен к изменениям рецептурных факторов и условиям эксперимента, в частности, к относительному избытку окислителя, к увеличению времени озонирования и температуры, и прост с препаративной точки зрения.

Число внутренних ненасыщенных группировок  $S$ , равное количеству разрывов макромолекул, приводящих к уменьшению ММ полимера, рассчитывается из соотношения [9]

$$S = \frac{62,5 \cdot 1,46}{\bar{M}_v^0} \left[ \left( [\eta]_0 / [\eta] \right)^{1,38} - 1 \right]$$

Ошибка в определении характеристической вязкости  $[\eta]$  не превышает 3%. Обычно в реальных образцах ПВХ содержится  $\sim 10^{-4}$  моль/моль ПВХ внутренних  $C=C$ -связей (табл. 1).

Определение и оценка содержания внутренних группировок типа  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$  в составе макромолекул ПВХ основано на протекании специфической для  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов реакции щелочного или кислотного гидролиза, сопровождающегося деградацией (расщеплением) полимерных цепей [9]



Важно, что  $\beta$ -хлоралильные группировки  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$  устойчивы к щелочному или кислотному гидролизу, поэтому по реакции гидролитического расщепления макромолекул ПВХ идентифицируются только кислородсодержащие винилевые группировки.

Хлоралильные группировки не расщепляются при щелочном (кислотном) гидролизе ПВХ, поэтому их содержание  $A_1$  в исходных или предварительно деструктированных образцах легко определяется по разности между общим содержанием внутренних ненасыщенных группировок  $S$ ,

Таблица 1

## Содержание двойных связей в макромолекулах ПВХ (моль/моль ПВХ)

ПВХ	$\bar{M}_v^0 \cdot 10^{-3}$	$\sum (n=5)$		$S(n=6)$		$A_1(n=6)$		$\bar{v}_0(n=6)$		$\frac{A_2}{\bar{x} \cdot 10^4}$	$\frac{A_3}{\bar{x} \cdot 10^4}$	Примечание
		$\bar{x} \cdot 10^4$	$s \cdot 10^4$									
Полученный в массе	83,0	47	2,01	0,2	0,02	0	—	0,2	0,02	47	0	
	100,0	34	1,2	1,0	0,09	0	—	1,0	0,09	33	0	
	108,0	41	1,8	1,3	0,14	1,0	0,09	0,3	0,02	40	0	
	108,0	28	1,0	1,2	0,11	0	—	1,2	0,11	27	0	
	120,0	35	1,2	1,3	0,14	1,2	0,11	0,1	0,01	34	0	
	290,0	50	1,8	0,2	0,02	0	—	0,2	0,02	50	0	
	61,5	53	2,3	2,0	0,18	0	—	2,0	0,18	51	0	
	106,0	47	2,1	0,9	0,10	0	—	0,9	0,10	46	0	
Суспензионный	132,0	22	1,0	1,7	0,16	0	—	1,7	0,17	20	0	
	106,0	44	1,6	1,0	0,09	0	—	1,0	0,09	43	0	
	150,0	27	1,4	1,0	0,09	0	—	1,0	0,09	26	0	
	235,0	28	1,0	0,7	0,08	0	—	0,7	0,07	27	0	
	140,0	33	1,4	0,8	0,07	0	—	0,8	0,08	32	0	
	140,0	40	1,4	8,0	—	1,0	0,12	0	—	32	7,0	Деструкция 20 мин
	140,0	48	1,7	16,0	—	1,9	0,18	0	—	32	14,1	40 мин
	140,0	53	2,3	21,0	—	2,9	0,26	0	—	32	18,1	60 мин
	140,0	60	1,7	28,0	—	3,8	0,40	0	—	32	24,2	80 мин
Эмульсионный	68,8	20	2,0	2,3	0,12	0	—	2,3	0,18	18	0	
	96,0	15	1,3	1,5	0,11	0	—	1,5	0,16	13	0	
	125,0	20	1,0	0,5	0,07	0	—	0,5	0,03	19	0	
	106,0	20	1,0	1,2	0,09	0	—	1,2	0,10	18	0	
	106,0	21	0,8	—	—	—	—	—	—	18	3,0	Окрашенный продукт
	106,0	23	0,9	—	—	—	—	—	—	18	5,0	То же

Примечание.  $s$  — среднеквадратичная ошибка в определении величины  $\bar{x}$  для  $n$  измерений.

определеняемых по числу разрывов макромолекул при озонолизе, и содержанием карбонилалильных группировок  $\bar{\gamma}_0$ , определяемым по числу гидролитических разрывов полимерных цепей

$$A_1 = S - \bar{\gamma}_0$$

Содержание концевых C=C-связей  $A_2$  рассчитывается по разности между общим содержанием двойных связей в полимере  $\Sigma$  и содержанием внутренних C=C-связей  $S$

$$A_2 = \sum -S$$

В исходных образцах ПВХ сопряженные связи  $-(-\text{HC}=\text{CH}-)_n-$ , как правило, отсутствуют. В предварительно деструктированных образцах ПВХ количество таких связей определяли по разности между общим содержанием двойных связей и содержанием концевых C=C-связей и  $\beta$ -хлоралильных группировок, имея в виду, что на начальных стадиях термической деструкции образование сопряженных связей C=C инициируется только карбонилалильными группировками

$$A_3 = \sum -A_1 - A_2$$

Результаты определения содержания различных ненасыщенных группировок в лабораторных и промышленных образцах ПВХ приведены в табл. 1.

**Определение скорости дегидрохлорирования ПВХ.** Брутто-скорость дегидрохлорирования ПВХ  $v_{\text{HCl}}$  представляет собой сложную величину (уравнение (1)), включающую скорость элиминирования HCl при деструкции нормальных звеньев макроцепи ПВХ по закону случая  $v_c$  и скорость последовательного дегидрохлорирования звеньев винилхлорида с образованием полиенов  $v_n$ . В процессе статистического дегидрохлорирования все BX-звенья полимерной цепи участвуют равновероятно независимо от строения макромолекул, условий синтеза и других характеристик полимера, поэтому при данной температуре для различных образцов ПВХ величина  $v_c$  одинакова [7, с. 42]. Процесс формирования полиенов, напротив, обусловлен наличием дефектов в строении полимерных цепей, и величина  $v_n$  количественно зависит от их содержания. По этой причине при строгом установлении корреляции между химическим строением цепей ПВХ и его термостабильностью следует рассматривать величину  $v_n$ , а не брутто-скорость  $v_{\text{HCl}}$ . Это тем более необходимо, что в зависимости от условий эксперимента (наличие катализитических или ингибирующих примесей и добавок) значения  $v_c$  и  $v_n$  могут меняться неодинаково [11, 19] и поиск корреляционной зависимости на основании суммарной величины  $v_{\text{HCl}}$  становится некорректным. Например, присутствующий в зоне реакции кислород приводит к значительному увеличению  $v_c$  [19], и величина  $v_{\text{HCl}}$  уже не определяется однозначно собственной стабильностью полимера.

Существенные ошибки в определении  $v_{\text{HCl}}$  могут быть связаны с катализом дегидрохлорирования ПВХ выделяющимся HCl, что в большинстве работ не учитывается. Между тем в работах [20, 21] четко определены условия, при которых нельзя пренебрегать катализитическим влиянием HCl. Если HCl выводится из зоны реакции током инертного газа, то катализитическое влияние HCl проявляется независимо от воли исследователя, когда скорость диффузии HCl из образца соизмерима или меньше скорости некатализитического распада полимера [20]

$$v_{\text{HCl}} = \frac{8\bar{v}_{\text{HCl}}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \exp \left[ k_3 - \frac{\pi^2 D}{l^2} (2n-1)^2 \right] \cdot t}{\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{l^2} - k^3}$$

где  $D$  — коэффициент диффузии HCl,  $k_3$  — эффективная константа катализитического дегидрохлорирования ПВХ,  $l$  — линейные размеры полимер-

ного образца (толщина пленки). Условия перехода процесса элиминирования в автокаталитический режим из-за диффузионных затруднений удаления HCl определяются размерами исследуемых образцов. При 453 К критическая толщина ПВХ-пленки  $l_{kp}$  составляет  $2,7 \cdot 10^{-2}$  см и уменьшается в  $\sim 1,6$ –2 раза при увеличении температуры на 20°. Однако даже при размерах образца меньше  $l_{kp} v_{HCl}$ , оставаясь постоянной, может значительно превышать скорость первичного некatalитического дегидрохлорирования ПВХ. Обязательное условие при количественных исследованиях – применение образцов с размерами в 5–6 раз меньше критических [21].

При кинетическом изучении дегидрохлорирования твердого ПВХ необходимо следить, чтобы полимер не переходил в расплав. Высокая растворимость HCl и затруднение его диффузии из расплава (превышение критических размеров частиц полимера при сплавлении) легко становятся факторами, определяющими скорость реакции. В частности, прогревание ПВХ при 450–488 К приводит к частичному или полному плавлению кристаллической фазы и сплавлению первичных частиц между собой. По этой причине чем ниже температура эксперимента, тем меньше вероятность, что массопередача будет определять скорость реакции.

В общем случае при высоких конверсиях следует считаться с возможностью не только завышения величины  $v_{HCl}$  при соответствующих условиях эксперимента, но и ее занижения за счет потери части HCl при его химическом взаимодействии с деструктированным полимером, в частности при присоединении к сопряженным C=C-связям в полиенах [22, 23].

В существенной мере всех указанных недостатков лишено определение  $v_{HCl}$  при связывании выделяющегося HCl металлоксодержащими стабилизаторами – акцепторами HCl. Во-первых, при наличии стабилизатора-акцептора HCl резко уменьшаются требования к  $l_{kp}$  при выполнении опытов как в динамических, так и в статических (замкнутая система) условиях. Во-вторых, эффективные акцепторы связывают HCl с существенно большой скоростью – при 448 К  $k_2 \geq 10^2$ – $10^3$  (моль/моль ПВХ) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [7].

Следует учесть, что при использовании акцепторов HCl возможны ошибки в определении  $v_{HCl}$ , если: 1) металлоксодержащий стабилизатор и соответствующие ему хлориды металлов оказывают каталитическое действие на дегидрохлорирование ПВХ (карбоксилаты Zn, Fe, Li); 2) стабилизатор ингибирует распад полимера (карбоксилаты Pb, Cd, Sn); 3) реакция связывания HCl обратима, и свободный HCl появляется в объеме над полимером еще до израсходования стабилизатора (стеарат Li) [7]; 4) стабилизатор связывает намного меньше HCl, чем можно ожидать по стехиометрическому уравнению (стеараты Mg, Ca) и быстро перестает работать даже при относительно большом содержании в полимере. Одним из наиболее удобных акцепторов для исследования скорости распада ПВХ является стеарат бария (инертен в отношении распада полимера, обратимость и большая скорость взаимодействия с HCl, высокая эффективность связывания HCl (98–99%)).

При деструкции ПВХ в растворе  $v_{HCl}$  может существенно отличаться от скорости распада полимера в твердой фазе из-за специфического влияния растворителей на процесс. В зависимости от природы растворителя может иметь место как катализ (ДМФ [24]), так и существенное ингибирование дегидрохлорирования ПВХ (*o*-дихлорбензол, бензиловый спирт, диоктилфталат, циклогексанон, декалин [25]). Все это следует учитывать, когда опыты по определению собственной стабильности полимера проводят в растворах.

Таким образом, при определении скорости дегидрохлорирования ПВХ следует строго выполнять требования критических размеров образцов, в частности использовать пленки толщиной не более 20–30 мкм или порошки ПВХ с теми же размерами гранул. Температура ниже 450 К, когда полимер не переходит в расплав, представляется наиболее приемлемой. Достаточно удобной и надежной является методика с применением акцептора HCl.

## Доказательства присутствия карбонилаллильных группировок в макромолекулах ПВХ

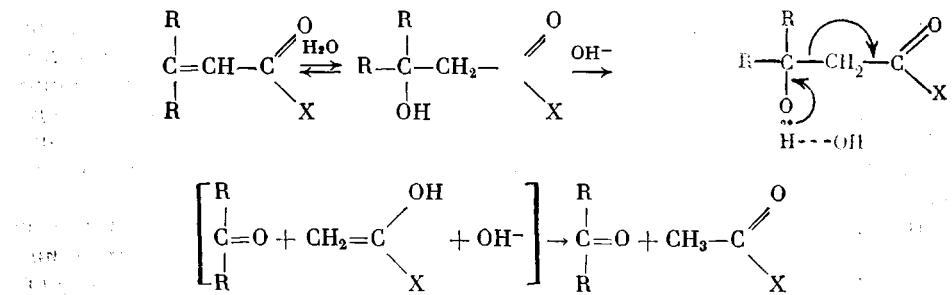
Главная трудность, с которой приходится сталкиваться при идентификации и доказательстве химической структуры группировок, активирующих распад ПВХ,— их крайне малое содержание в макромолекулах полимера. Это делает весьма затруднительным применение обычных приемов физико-химического и органического анализа и интерпретацию их результатов. Тем не менее к настоящему времени уже получено достаточно много данных, свидетельствующих о присутствии карбонилаллильных группировок в макромолекулах ПВХ, чтобы считать это достоверно доказанным фактом. Наличие карбонилаллильных группировок в ПВХ и их определяющая роль в процессах термодеструкции полимера доказывается рядом независимых и хорошо воспроизводимых химических экспериментов, кинетическими данными и результатами квантово-химических расчетов.

1. Имеются результаты прямого спектрального наблюдения карбонилаллильных группировок в ПВХ. В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах (200 МГц) ПВХ обнаруживаются слабые пики при 6,33; 6,5 и 7,28 м.д., которые автор работы [4] относит к протонам двойной связи группировки  $-\text{CH}^1=\text{CH}^2-\text{C}=\text{O}$ :

$\delta_{\text{H}^1}=7,1$  и  $\delta_{\text{H}^2}=6,5$  м.д. Химические сдвиги соответствуют величинам, найденным для протонов 3-пентен-2-она  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}^1=\text{CH}^2-\text{CH}_3$ :  $\delta_{\text{H}^1}=5,99$  и  $\delta_{\text{H}^2}=6,79$  м.д. Авторы считают, что оцененное ими по спектральным результатам содержание карбонилаллильных группировок  $<0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ ( $<0,05/1000$  BX) пренебрежимо мало и не дает основания считаться с присутствием этих группировок в полимере. Однако они не учитывают известный факт: для обычных лабораторных и промышленных образцов ПВХ  $\bar{\gamma}_0$  лежит именно в пределах  $(0,5-2,0) \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ.

2. Широкие возможности для идентификации кислородсодержащих группировок в составе макромолекул ПВХ связаны с высокой реакционной способностью структур типа  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ . Кроме реакций, характерных для олеиновых связей  $\text{C}=\text{C}$ , двойная связь в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении к карбонильной группе обладает особыми свойствами.

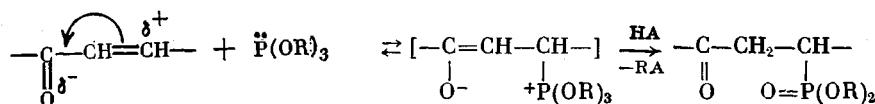
Под влиянием кислот и щелочей по месту такой связи легко протекает гидролиз с распадом молекулы [26, 27]



Чем сильнее поляризована  $\text{C}=\text{C}$ -связь, тем легче осуществляется гидролиз. ПВХ в растворе (циклогексанон) достаточно легко подвергается гидролизу под действием разбавленного водного раствора KOH. О протекании этой специфической для  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов реакции свидетельствует уменьшение ММ гидролизованного полимера и появление в ИК-спектрах интенсивных полос поглощения в области  $1715 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания концевых  $\text{C}=\text{O}$ -групп). Важно, что  $\beta$ -хлораллильные группировки  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$  устойчивы к гидролизу, поэтому по реакции гидролитического расщепления макроцепей ПВХ могут идентифицироваться только карбонилаллильные группировки.

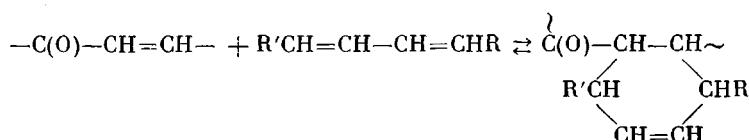
Атом углерода в  $\beta$ -положении к углероду  $\text{C}=\text{O}$ -группы имеет значительный положительный заряд. Это обуславливает его электрофильность

и способность к взаимодействию с реагентами, имеющими атомы с неподеленными парами электронов. Например, в сравнительно мягких экспериментальных условиях в реакцию с группой  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$  вступают эфиры фосфористой кислоты [28]. Реакция включает нуклеофильную атаку атома фосфора на  $\beta$ -углеродный атом карбонилаллильной группировки с формированием биполярного иона, протонирование которого приводит к образованию устойчивого кетофосфоната



$\beta$ -Хлораллильные группировки в реакции не участвуют. Это, в частности, подтверждено методом конкурирующих реакций органических фосфитов (предпочтительны триалкил- и алкиларилфосфиты; триарилфосфиты менее активны) с эквимольной смесью метилвинилкетона и 4-хлорпентена-2. При 353 К в качестве основного продукта реакции (65–70%) идентифицирован диалкил-3-оксобутилфосфонат, продуктов фосфорилирования 4-хлорпентена-2 не обнаружено [28]. Указанныя реакция в полимере приводит к полной ликвидации внутренних ненасыщенных группировок в составе макромолекул ПВХ при его обработке органическим фосфитом (содержание фосфита  $10^{-2}$  моль/моль ПВХ, время 1 ч, 353 К), что легко фиксируется по сохранению значения  $M_w$  фосфорилированного полимера после его озонирования в циклогексановом растворе с последующим разложением озонидов концентрированной перекисью водорода [11] (табл. 2). Реакция протекает с высокой скоростью ( $E_a = 71 \pm 8$  кДж/моль;  $\lg A = 10 \pm 1$  в интервале температур 289–313 К для три-(2-этилгексил)фосфита). Аналогичное сохранение величины  $M_w$  фосфорилированного ПВХ после щелочного гидролиза его циклогексанонового раствора указывает на то, что все исходные исследуемые образцы ПВХ содержат внутренние ненасыщенные группировки только карбонилаллильного типа и практически не содержат  $\beta$ -хлораллильных группировок (табл. 1).

Характерной для карбонилаллильных группировок реакцией является диеновый синтез. Благодаря наличию обрамляющих электроноакцепторных группировок  $C=C$ -связь фрагмента  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$  проявляет четко выраженные диенофильные свойства и легко вступает в реакцию с сопряженными диеновыми соединениями [11].



Образование аддуктов при термической экспозиции ПВХ с циклопентадиеном, пентадиеном-1,3 и другими сопряженными диенами (содержание сопряженных диеновых соединений  $10^{-2}$  моль/моль ПВХ, время 1 ч, 353 К) приводит к насыщению С=С-связей в макроцепях ПВХ. Как и в случае органических фосфитов, это обнаруживается по сохранению значения  $\bar{M}_n$  ПВХ после озонолиза модифицированного диенами полимерного продукта (табл. 2). Скорость взаимодействия сопряженных диенов с карбонилаллильными группировками в ПВХ достаточно высока. Например, для циклопентадиена при 448 К  $k = (1,58 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$  (моль/моль ПВХ) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

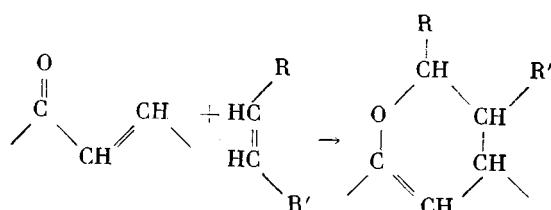
Наличие системы сопряженных связей в карбонилаллильной группировке предопределяет ее участие в реакции Дильса – Альдера не только

Таблица 2

## Изменение числа внутренних С=С-связей в макромолекулах ПВХ при взаимодействии с добавками

Добавка	Мольное отношение добавка : ПВХ	Время, ч	T, K	$\frac{[\eta]_0}{M_v^0 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{[\eta]}{M_v \cdot 10^{-3}}$ после озонолиза	$\frac{\bar{v}_0 \cdot 10^4}{\text{моль ПВХ}}$
-	-	-	-	1,23 127,1	1,10 109,0	1,52
Три(2-этилгексил)fosфит	0,01	8	298	1,23 127,1	1,23 127,1	0
	0,01	2	313	1,23 127,1	1,23 127,1	0
-	-	-	-	0,84 75,1	0,80 70,2	1,08
Дифенил(2-этилгексил)fosфит	0,015	2	353	0,84 75,1	0,83 73,9	0
	-	-	-	1,03 99,5	0,92 85,2	1,40
Ди( $\alpha$ -нафтил)циклогексил-fosфит	0,02	2	353	1,03 99,5	1,03 99,5	0
-	-	-	-	1,24 128,6	1,17 118,7	0,75
Цикlopентадиен	0,02	2	353	1,24 128,6	1,24 128,6	0
5-Метилгептатриен-1,3,6	0,02	2	353	1,24 128,6	1,23 127,1	0
-	-	-	-	0,84 75,1	0,80 70,2	1,08
2,6-Диметилоктатриен-1,3,7	0,015	2	353	0,84 75,1	0,83 73,9	0
-	-	-	-	1,07 105,0	1,02 98,2	0,76
1,3-Пентадиен	0,02	2	353	1,07 105,0	1,07 105,0	0
Малеиновый ангидрид	0,04	2	313	1,07 105,0	1,06 103,6	0
	0,04	1	353	1,07 105,0	1,07 105,0	0

в качестве диенофила, но и диена



Взаимодействие соединений с системой связей  $O=C-CH=CH-$  в реакции диенового синтеза в качестве диенов хорошо известно [29], причем отмечается, что замена метиленовой группы в диене кислородом повышает

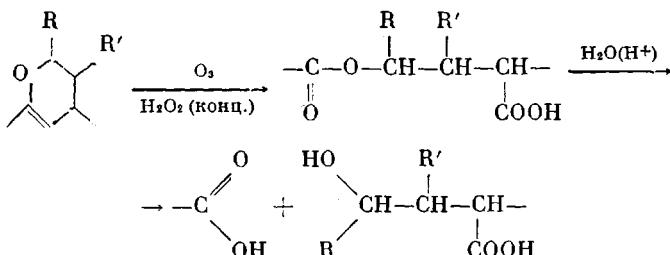
Таблица 3

Квантовохимические и кинетические характеристики соединений, моделирующих различные структуры в реальных макромолекулах ПВХ

Образец, №	Химическая формула	$P_{C-Cl}$	Температурная область распада, К	$E_a$ , кДж/моль	$\lg A$ , с <sup>-1</sup>	Литература
1	$CH_3-CHCl-CH_2-CHCl-CH_3$	1,060	563-593	199	14,5	[32]
2	$CH_3-(CHCl-CH_2)_2-CHCl-CH_3$	1,055	619-659	213	14,2	[32]
3	$CH_2Cl-C_2H_4-CHCl-C_2H_4-CH_2Cl$	1,055	503-533	95	4,9	[32]
4	$CH_2Cl-C_2H_4-CHCl-C_2H_4-CH_2Cl$	—	493-523	132	9,1	[32]
5	$-CH_2-CHCl-$ (ПВХ)	1,055	393-448	90	3,4	[7]
6	$CH_3-CH=CH-CHCl-CH_3$	1,034	529-570	92	4,3	[32]
7	$CH_3-CH=CH-CHCl-C_2H_5$	1,038	468-538	119	9,0	[32]
8	$CH_3-CH=CH-CHCl-C_6H_5$	1,038	433-463	57	3,3	[32]
9	$C_6H_{11}-CH=CH-CHCl-C_2H_5$	1,039	430-453	95	6,9	[30]
10	$-CH=C(CH_3)-CHCl-$ (ХБК)	1,040	438-469	105	8,1	[30]
11	$-CH_2-C(CH_3)-CHCl-$ (ХБК)	1,045	448-483	94	7,0	—
12	$CH_3-(CH=CH)_2-CHCl-C_2H_5$	1,035	448-483	140	10,1	—
13	$C_2H_5-(CH=CH)_2-CHCl-C_2H_5$	1,035	360-386	75	7,1	[30]
14	$-(CH=CH)_n-CHCl-$ (ПВХ)	1,028	343-369	81	8,0	[30]
			393-448	146	14,9	[7]

Примечание. ХБК — хлорированный бутилкаучук.

активность диеновой системы. Реакция карбонилаллильной группировки в ПВХ с малеиновым ангидридом или *n*-бензохиноном протекает уже при 313 К и приводит к уменьшению числа разрывов макроцепей после озонолиза или щелочного гидролиза, проведенных как описано выше (табл. 2). Однако последовательное проведение озонолиза и гидролиза в более жестких условиях (20 вес. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 ч, 373 К) приводит к разрыву макромолекул.



Это подтверждает строение образующихся аддуктов карбонилаллильных группировок с диенофилами. Константа скорости взаимодействия малеинового ангидрида с карбонилаллильными группировками в ПВХ составляет  $1,67 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> при 373 К ( $E_a = 67 \pm 4,6$  кДж/моль).

3. Наличие карбонилаллильных группировок в макромолекулах ПВХ вытекает из результатов кинетических исследований дегидрохлорирования полимера и низкомолекулярных соединений, моделирующих дефектные группировки. Константа скорости дегидрохлорирования ПВХ с образованием полиеновых последовательностей  $k_a = (0,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> (448 К), определенная по экспериментальной зависимости  $v_{HCl} = f(\bar{v}_0)$  (рис. 1), хорошо соответствует константам дегидрохлорирования низкомолекулярных β-хлордиенов [30] и отражает, очевидно, активирующее влияние на дегидрохлорирование полимера сопряженных структур, в первую очередь дефектных группировок типа  $-C(O)-CH=CH-CHCl-CH_2-$ . Очень низкая термоустойчивость сополимера винилхлорида с фенилацетиленом, скорость дегидрохлорирования которого возрастает пропорционально содержанию фенилацетилены [15], является прямым доказательством дестабилизирующего влияния группировок с сопряженными связями.

С другой стороны, концепция «β-хлораллильной активации» термораспада ПВХ противоречит следующим экспериментальным фактам: а) нахождение изолированных C=C-связей в результате статистического

элиминирования HCl из нормальных звеньев цепи должно приводить к автокатализу реакции дегидрохлорирования ПВХ, в то время как экспериментально наблюдается постоянная скорость реакции и постоянная концентрация центров, инициирующих рост полиеновых последовательностей [7]; б) двойные связи, возникающие в сополимерах BX в результате статистического элиминирования HCl из триад ZBXBX (Z – сомономер), не активируют рост полиеновых последовательностей [8, 31]; в) константа скорости дегидрохлорирования ПВХ с образованием полиеновых последовательностей  $k_n$  не согласуется с константами скоростей элиминирования HCl из низкомолекулярных аналогов  $\beta$ -хлораллильной группировки ( $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> при 448 К (табл. 3)). В то же время значения констант скоростей элиминирования HCl из  $\beta$ -хлораллильных группировок, близкие к литера-

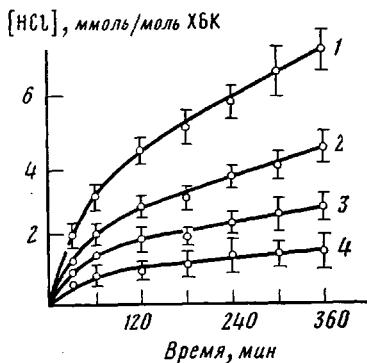


Рис. 2

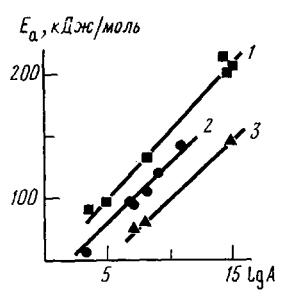


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика дегидрохлорирования хлорированного бутилкаучука (ХБК) (пленка 20–60 мкм, вакуум  $10^{-2}$  Па, непрерывное откачивание HCl):  
1 – 483, 2 – 473, 3 – 463, 4 – 448 К

Рис. 3. Компенсационная зависимость параметров уравнения Аррениуса для дегидрохлорирования соединений, моделирующих нормальный участок цепи ПВХ (1), хлораллильную группировку (2), группировку с системой сопряженных связей C=C (3)

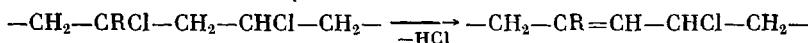
турным, получены для термической деструкции хлорированного бутилкаучука, термическая стабильность которого определяется наличием и количественным содержанием структур двух типов  $\text{CH}_2=\overset{\text{+}}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$  (I) и  $-\text{CH}=\overset{\text{+}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$  (II).

Кинетика дегидрохлорирования хлорированного бутилкаучука (рис. 2) достаточно строго описывается выражением

$$[\text{HCl}] = a_1 [1 - \exp(-k_1 t)] + a_2 [1 - \exp(-k_2 t)],$$

где  $a_1$ ,  $k_1$  и  $a_2$ ,  $k_2$  – содержание и константы скоростей дегидрохлорирования структур I и II соответственно. В образцах хлорированного бутилкаучука содержится  $\sim 10^{-2}$  моль/моль каучука структур I и  $10^{-3}$  моль/моль каучука структур II. Численные значения констант при 448 К равны:  $k_1 = (9 \pm 3) \cdot 10^{-7}$  и  $k_2 = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

Гипотеза об активации дегидрохлорирования ПВХ группировками с атомами хлора при третичном углеродном атоме также не согласуется с указанными экспериментальными данными, так как после отщепления HCl трет-хлоридные группировки переходят в  $\beta$ -хлораллильные структуры



4. Соответствующее эксперименту принципиально важное доказательство превалирующей роли карбонилаллильной группировки и полисопряженных систем связей  $-(\text{HC}=\overset{\text{+}}{\text{C}}\text{H})_n-$  в процессе термораспада ПВХ получено при теоретической количественной оценке дестабилизирующего влияния возможных структурных дефектов на устойчивость соседних с ними винилхлоридных звеньев в цепи ПВХ. Методом МО ЛКАО в прибли-

Таблица 4

Порядок связи C—Cl в моделях различных группировок

Образец, №	Химическая формула	$P_{C-Cl}$
1	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,020
2	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CCl}^*-\text{CH}_3$	1,022 1,077*
3	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,050
4	$\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,036
5	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHCl}^*-\text{CH}_3$	1,048 1,067*
6	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1,035
7	$\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2-\text{CH}}}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,026
8	$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{OH}$	0,993
9	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}^*-\text{CH}_3$	1,023*
10	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}=\text{CH}-\text{CHCl}^*-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,023*
11	$\text{CH}_3-\text{CHCl}^*-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,010 1,017*
12	$\text{CH}_3-\text{CHCl}^*-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,007 1,015*
13	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,045
14	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	1,037

жении ППДП/2 [33] рассчитаны квантовохимические характеристики моделей нормальной последовательности винилхлоридных звеньев  $\text{CH}_3-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)_n-\text{H}$ ,  $n=2, 3$ , ненасыщенных структур  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ ,  $n=1,5$  (III) и  $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ ,  $n=1-4$  (IV), а также некоторых других кислородсодержащих и разветвленных структур (табл. 3, 4).

Расчеты выполнены в приближении изолированной молекулы [34] с оптимизацией геометрии моделей методом сопряженных градиентов [35]. Анализ кинетических данных (табл. 3) по дегидрохлорированию низкомолекулярных соединений, а также различных структур, содержащихся в полимерах (ПВХ, хлорированный бутилкаучук) показывает, что имеет место компенсационный эффект (рис. 3): с изменением условий проведения реакции согласованно меняются значения предэкспоненты и энергии активации. При этом в рассматриваемом диапазоне температур (420–460 К) соотношение констант скоростей элиминирования HCl из нормальных винилхлоридных последовательностей  $k_c$  и также из винилхло-

ридных звеньев, соседних с изолированными  $k_{\alpha_1}$  и сопряженными  $C=C$ -связями  $k_{\alpha_2}$ , не зависит от температуры и составляет  $k_c : k_{\alpha_1} : k_{\alpha_2} = 1 : 10^{2.5} : 10^5$ . Таким образом, константа скорости дегидрохлорирования соединения (группировки полимерной цепи) однозначно определяет его термоустойчивость. Для порядка связи  $C-Cl$ :  $P_{C-Cl} = \sum_i \sum_j P_{ij}^2 (P_{ij}^2 - \text{элементы матрицы электронной плотности, вычисленной в приближении ППДП/2; суммирование ведется по всем атомным орбиталям атомов хлора и углерода})$

обнаружена удовлетворительная корреляция (коэффициент корреляции  $r=0.94$ ) с логарифмом константы скорости (рис. 4). В этом смысле порядок связи  $P_{C-Cl}$  является индексом реакционной способности соединения

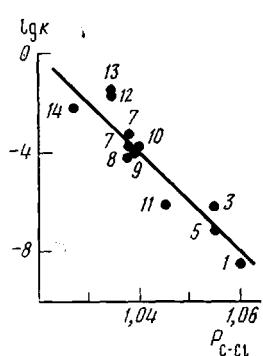


Рис. 4

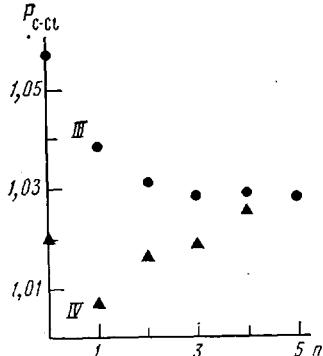


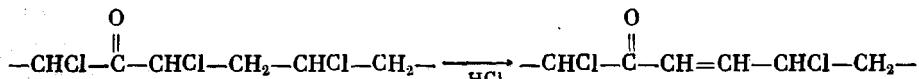
Рис. 5

Рис. 4. Зависимость между порядком связи  $C-Cl$  и экспериментальными константами дегидрохлорирования модельных соединений при 448 К. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 3

Рис. 5. Зависимость порядка связи  $C-Cl$  от длины сопряжения  $n$  в ряду винилогов III и IV

в отношении реакции элиминирования  $HCl$ : чем ниже  $P_{C-Cl}$ , тем более термически неустойчиво соединение. В соответствии с найденным индексом реакционной способности наиболее устойчива связь  $C-Cl$  в моделях нормального участка цепи ПВХ (табл. 3). Изолированная связь  $C=C$  в  $\beta$ -хлораллильной группировке оказывает слабое дестабилизирующее влияние на связь  $C-Cl$ , но при переходе к сопряженной диеновой системе  $CH_3-(CH=CH)_2-CHCl-CH_3$  дестабилизирующий эффект заметно увеличивается, не меняясь далее в ряду винилогов III при увеличении длины сопряжения (рис. 5).

Наименьшую стабильность в рассматриваемом ряду соединений имеет связь  $C-Cl$  в винилхлоридных звеньях, соседних с карбонилаллильными группировками, однако в ряду винилогов IV она возрастает с увеличением длины сопряжения, приближаясь к стабильности связи в сопряженных модельных соединениях III (рис. 5). Другие кислородсодержащие структуры, в частности  $OH$ -содержащие соединения, оказывают заметно меньшее дестабилизирующее влияние, чем карбонилаллильная группировка (табл. 4). Тем не менее, группировки  $OH-CH-CH=CH-$  (табл. 4, образец 7) в большей степени активируют дегидрохлорирование соседних винилхлоридных звеньев, чем изолированные  $C=C$ -связи (табл. 3, образцы 6–9). Обращает внимание достаточно сильный дестабилизирующий эффект карбонильных групп, которые могут присутствовать в цепи ПВХ (табл. 4, образец 1). Группировки с атомами хлора в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе могут легко элиминировать  $HCl$  с образованием карбонилаллильных структур

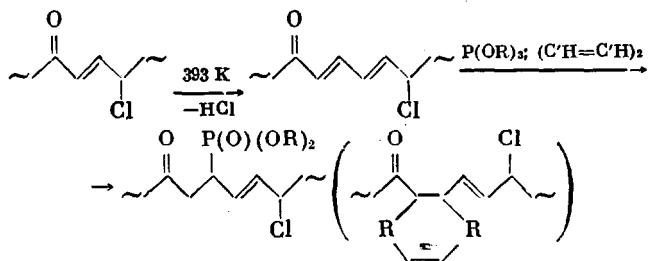


Атомы хлора при третичном атоме углерода действительно достаточно лабильны (*трет*-хлорбутил:  $P_{C-Cl}=0,99$ ; 2,4,6-трихлор-4-метилгептен:  $P_{C-Cl}=1,02$ ), но образующиеся из *трет*-хлоридных структур  $\beta$ -хлораллильные группировки при разветвлении так же стабильны, как и в линейном участке цепи (табл. 4). Поэтому *трет*-хлоридные группировки не могут оказывать влияния на термостабильность ПВХ.

Уменьшение стабильности структур III и IV по сравнению с нормальным винилхлоридным звеном, вероятно, связано с проявлением электроно-донорного эффекта связи C—Cl, причем он проявляется в тем большей степени, чем сильнее выражены акцепторные свойства соседних групп. Отсюда понятно уменьшение стабильности соединений в ряду винилогов III. Наиболее сильными акцепторными свойствами обладает группа C=O, со-



ответственно карбонилаллилхлоридная группировка является самой неустойчивой в отношении элиминирования HCl. Уменьшение дестабилизирующего влияния групп C=O по мере удаления ее от винилхлоридного звена (увеличения цепи сопряжения) приводит к повышению стабильности в ряду винилогов IV. Проведенные расчеты неожиданно показали, что в соответствии с зависимостью  $lg k=f(P_{C-Cl})$  (рис. 4) стабильность карбонилаллилхлоридной группировки должна быть ниже, чем предполагалось ранее [7], т. е.  $k \gg 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (448 K). Как следствие карбонилаллильная группировка даже при относительно низких температурах должна активировать образование кетодиенов. Действительно, эксперимент показывает, что уже при 393 K ( $10^{-2}$  Па, 1-2 ч) наблюдается выделение HCl в количестве, пропорциональном внутренней ненасыщенности в исходном ПВХ  $\bar{\gamma}_0$ . Статистическое дегидрохлорирование нормальных участков цепи ПВХ в этих условиях не наблюдается (рис. 6). Прямыми доказательством образования кетодиенов является отсутствие характерного эффекта насыщения макрочепей ПВХ по реакциям с эфирами фосфористой кислоты или сопряженными диенами



При этом сохраняется количество внутренних C=C-связей, равное  $\bar{\gamma}_0$  (рис. 6).

## Заключение

Таким образом, результаты большого числа независимых экспериментов, кинетические закономерности термического распада ПВХ и низкомолекулярных моделей различных дефектных структур в полимерных цепях, а также результаты квантовохимических расчетов однозначно свидетельствуют о присутствии в макромолекулах ПВХ кислородсодержащих ненасыщенных группировок и их определяющей роли в инициировании термодеструкции полимера. В настоящее время отдается предпочтение карбонилалильной ( $\alpha, \beta$ -еноновой) структуре  $O=C-CH=CH-$ , отвечающей наибольшему числу экспериментальных фактов. Однако результаты квантовохимических расчетов заставляют считаться с возможностью активации термодеструкции ПВХ группировками типа  $OH-CH-CH=CH-$ .

Следует также считаться с тем, что в составе макромолекул ПВХ принципиально могут присутствовать кислородсодержащие группировки перекисного типа  $CH_2-O-O-CHCl-CH_2-$ , формирующиеся в процессе получения полимера за счет сополимеризации винилхлорида с кислородом при существенно малом содержании  $O_2$  в полимеризационной среде [36]. В результате последующих превращений перекисных групп возможно формирование других кислородсодержащих группировок, в частности  $--CH_2-O-CH=CH-CHCl-CH_2-$  и  $--CH_2-O-O-CH=CH-CHCl-CH_2-$ , которые принципиально могут вступать в ряд реакций, характерных для карбонилалильных группировок (в реакцию гидролиза с расщеплением макрочепей ПВХ, в реакции с органическими фосфитами, сопряженными диенами и т. д.). Однако реакции этих ненасыщенных кислородсодержащих группировок обычно протекают в более жестких условиях, чем соответствующие полимераналогичные реакции в ПВХ. В этой связи вопрос о перекисных и производных от них группировок как о причине низкой термостабильности ПВХ требует специального глубокого изучения.

Мы будем считать достигнутой цель, которую ставили при написании этой статьи, если исследователи, которые до сих пор ставят концепцию о «карбонилалильной активации» термораспада ПВХ под сомнение, еще раз внимательно рассмотрят всю совокупность известных результатов и теоретических выводов. Несомненно, в своих собственных результатах они найдут новые подтверждения присутствия карбонилалильных группировок в поливинилхлоридных цепях, как это сделал Сорвик, опубликовав чрезвычайно интересные, на наш взгляд, данные по ЯМР-спектроскопии ПВХ [4].

Безусловно, здесь еще имеются нерешенные вопросы. Например, имея ввиду мнение Брауна [1], а также экспериментальные результаты Сорвика [4] об окислительной устойчивости метиленовых групп, соседних с изолированной  $C=C$ -связью, мы считаем вопрос об образовании структур  $O=C-CH=CH-CHCl-$  на сегодняшний день открытым. Вполне допустимо, что первичным актом может быть образование карбонильных групп в полимерной цепи ( $\alpha$ -хлоркетонов), которые, согласно приведенной оценке, существенно ускоряют элиминирование  $HCl$  с образованием карбонилалильных структур.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Braun D. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, № 2, p. 549.
2. Caraculacu A. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, № 2, p. 385.
3. Guyot A., Bert M., Burille P., Llauro M.-F., Michel A. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, № 2, p. 401.
4. Hjertberg T., Sörvik E. M. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. Goteborg: Chalmers Univ. of Technol., 1976.
5. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1443.
6. Augrey G., Head B. C., Poller R. C. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1974, v. 8, p. 1.
7. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979. 272 с.
8. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982. 272 с.
9. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.

10. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Гатауллин Р. Ф., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 571.
11. Minsker K. S., Kolesov S. V., Zaikov G. E. J. Vinyl Technol., 1980, v. 2, № 3, p. 141.
12. Минскер К. С., Колесов С. В., Петров В. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 3, с. 632.
13. Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М., Адлер М. Э., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1983, т. 263, № 6, с. 1415.
14. Svetly J., Lukas K., Kolinsky M. Makromolek. Chem., 1979, B. 180, № 5, S. 1363.
15. Braun D., Michel A., Sonderhof D. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 1, p. 49.
16. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Колински М., Вымазал З., Борт Д. И., Лебедев В. П., Песина А. Я., Ильяева Э. М. Пласт. массы, 1977, № 9, с. 44.
17. Michel A., Castaneda E., Guyot A. J. Macromolec. Sci. A, 1978, v. 12, № 2, p. 227.
18. Abbas K. B., Sorvik E. M. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 9, p. 2395.
19. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Абдуллин М. И. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 439.
20. Пудов В. С., Папко Р. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 218.
21. Пудов В. С. Пласт. массы, 1976, № 2, с. 18.
22. Олейник Э. П., Василейская Н. С., Разуваев Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 482.
23. Tudos F., Kelen T., Nagy J. T., Turscanyi B. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1/2, p. 201.
24. Фихман В. Д., Вайман Э. Я., Пакшвер А. Б., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2376.
25. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин Б. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
26. Шемякин М. М., Щукина А. А. Успехи химии, 1957, т. 26, № 5, с. 528.
27. Темников Т. И. Курс теоретических основ органической химии 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1968, с. 500.
28. Pobedimskii D. G., Mukmeneva N. A., Kirpichnikov P. A. In: Developments in Polymer Stabilization. / Ed. Scott G. L.: Appl. Sci. Publ., 1980, p. 125.
29. Вассерман А. Реакция Дильтса – Альдера. М.: Мир, 1968. 133 с.
30. Mayer L., Obereigner B., Lim D. J. Polymer Sci. C, 1971, № 33, p. 289.
31. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1419.
32. Mayer Z. J. Macromolec. Sci. C, 1974, v. 10, № 2, p. 263.
33. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полузэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976. 219 с.
34. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Наука, 1976. 180 с.
35. Fletcher R., Reeves C. M. Computer J., 1964, v. 7, № 2, p. 149.
36. Разуваев Г. А., Минскер К. С. Ж. общ. химии, 1958, т. 28, № 4, с. 983.

Башкирский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
29.III.1983

## ONCE MORE ON THE REASON OF LOW STABILITY OF POLYVINYL CHLORIDE

*Minsker K. S., Kolesov S. V., Yanborisov V. M.,  
Berlin Al. Al., Zaikov G. Ye.*

### Summary

The methodological aspects of studies of reasons of low thermal stability of PVC are discussed. The techniques of experimental determination and calculation of content of anomalous unsaturated fragments in macromolecules and of the rate of dechlorination of PVC are described and sources of possible errors are analysed. Results of many independent experiments, kinetic regularities of thermal degradation of PVC and low-molecular models of various structures in a polymer chain point out evidently the presence of oxygen-containing unsaturated fragments in PVC molecules and their determinant role in initiation of thermal degradation of the polymer. The results of quantum-chemical calculation of stability of various anomalous fragments in PVC chain are presented.