

УДК 541.64:539.199

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И КОНФИГУРАЦИОННОЙ  
ИЗОМЕРИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СТАБИЛЬНОСТЬ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Минскер К. С., Колесов С. В., Инборисов В. М.,  
Берлин Ал. Ал., Заиков Г. Е.*

Расчетами методом МО ЛКАО относительной стабильности различных группировок, содержащихся в макроцепях ПВХ, показано, что основной причиной низкой термической стабильности полимера являются карбонилаллильные  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$  и полиенильные  $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$  группировки. Образование коротких полиеновых последовательностей  $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$  ( $n=2, 3$ ) инициируется карбонилаллильными группировками уже при относительно низких температурах 373–413 К.

Низкая термоустойчивость ПВХ обусловлена наличием в макроцепях полимера дефектных структур, но до сих пор продолжается дискуссия о химическом строении лабильных группировок [1–5]. Проблема имеет два аспекта: наличие в макроцепях реального ПВХ аномальных группировок того или иного строения и их термостабильность. Первому аспекту – виду лабильных группировок в ПВХ и экспериментальным методам их определения – уделяют много внимания. К настоящему времени в ПВХ надежно идентифицированы карбонилаллильные (КАГ),  $\beta$ -хлораллильные (ХАГ) группировки, структуры с атомами хлора при третичном атоме углерода, концевые ненасыщенные группировки, а в ряде случаев полиеновые структуры [1–6]. Что касается второго аспекта, то проблема термоустойчивости различных хлорсодержащих группировок и их относительного влияния на скорость термораспада полимера не разрешена окончательно.

Из соотношения констант скорости дегидрохлорирования нормального участка макроцепи ( $\sim 10^{-7}$  с<sup>-1</sup> [5]),  $\beta$ -хлораллильной группировки ( $\sim 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> [10]), полиенилхлоридной ( $\sim 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> [5]) и карбонилаллильхлоридной ( $\sim 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> [5]) структур:  $k_c : k_{\text{c1}} : k_{\text{c2}} : k_n \approx 1 : 10^3 : 10^5 : 10^5$  (448 К, остаточные давления  $10^{-2}$  Па) следует, что наиболее нестабильны сопряженные полиенилхлоридные и карбонилаллильные группировки. Однако, причина низкой их термоустойчивости не ясна. Остается открытым также вопрос о зависимости подвижности атома хлора от длины сопряжения полиеновых последовательностей [11] и вопрос о влиянии стереоизомерии цепи ПВХ на реакцию элиминирования HCl [12].

С целью оценки дестабилизирующего влияния аномальных структур в ПВХ на устойчивость соседних винилхлоридных звеньев в отношении реакции элиминирования HCl методом МО ЛКАО в приближении ППДП/2 рассчитаны квантовохимические характеристики низкомолекулярных аналогов нормального участка цепи ПВХ и дефектных группировок, присутствие которых возможно в полимере.

Оценку термоустойчивости группировок проводили по статическому индексу реакционной способности, которым является порядок связи C–Cl ( $P_{\text{C-Cl}}$ ): чем ниже  $P_{\text{C-Cl}}$  (меньше электронная плотность на связи), тем менее термически устойчиво соединение в отношении реакции дегидрохлорирования [13].

При моделировании участка цепи ПВХ существенное влияние на квантовомеханические характеристики может оказывать величина модели, т. е.

Таблица 1

Порядок связи С–Cl и кинетические характеристики процесса дегидрохлорирования соединений, моделирующих различные структуры в реальных макромолекулах ПВХ

Соединение, №	Структура	$P_{C-Cl}$	Область распада, К	$\lg A$ , с <sup>-1</sup>	$E$ , кДж/моль	Литература
1	$CH_3-CHCl-CH_2-CHCl-CH_3$	1,060	563–593	14,5	199	[7]
2	$CH_3-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_3$	1,055	619–659	14,2	213	[7]
3	$CH_2Cl-C_2H_5-CHCl-C_2H_5-CH_2Cl$	1,055	503–533	4,9	95	[7]
4	$CH_2Cl-C_2H_5-CHCl-C_4H_9-CH_2Cl$	—	493–523	9,1	132	[7]
5	$-CH_2-CHCl-(\text{ПВХ})$	—	393–448	3,4	90	[5]
6	$CH_3-CH=CH-CHCl-CH_3$	1,034	529–570	4,3	92	[7]
7	$CH_3-CH=CH-CHCl-C_2H_5$	1,038	468–538	9,0	119	[8]
			433–463	3,3	57	[7]
8	$CH_3-CH=CH-CHCl-C_8H_{17}$	1,038	430–453	6,9	95	[9]
9	$C_8H_{11}-CH=CH-CHCl-C_2H_5$	1,039	438–469	8,1	105	[9]
10	$-CH=C(CH_3)-CHCl-(\text{ХБК})$	1,040	448–483	7,0	94	[10]
11	$-CH_2-C(CH_2)-CHCl-(\text{ХБК})$	1,045	448–483	10,1	140	[10]
12	$CH_3-(CH=CH)_2-CHCl-C_2H_5$	1,035	360–386	7,1	75	[9]
13	$C_2H_5-(CH=CH)_2-CHCl-C_2H_5$	1,035	342–369	8,0	81	[9]
14	$-(-CH=CH)_n-CHCl-(\text{ПВХ})$	1,028	393–448	14,9	146	[5]

\* Литературные ссылки относятся к кинетическим параметрам  $\lg A$  и  $E$ .

краевые эффекты, возникающие вследствие замены продолжения цепи атомами водорода. Среди рассмотренных (табл. 1, соединения 1, 2) наиболее адекватной моделью нормального участка цепи представляется 2,4,6-трихлоргептан. Исследование влияния краевых эффектов на характеристики моделей ненасыщенных группировок на примере  $\beta$ -хлораллильной группировки показало, что увеличение модели может приводить как к повышению, так и к понижению  $P_{C-Cl}$  (табл. 1, соединения 6, 7; табл. 2, модели 1, 4). Поскольку индекс реакционной способности наибольшей модели (табл. 2, модель 5) мало отличается от индекса наименьшей (модель 1), то, очевидно, достаточно рассматривать модели ненасыщенных группировок наименьшей величины (кроме группировок с ответвлениями). В моделях, содержащих карбонилаллильную группу, наблюдали еще меньшую зависимость  $P_{C-Cl}$  от величины модели (модели 14–17).

Индексы реакционной способности моделей  $\beta$ -хлораллильной, карбонилаллильной группировок и полиенов практически одинаковы у *цикло*- и *транс*-изомеров (табл. 2, модели 1, 2). При изучении влияния стереоизомерии нормального участка цепи ПВХ на примере 2,4,6-трихлоргептана на подвижность атома хлора выявлено, что стабильность связи С–Cl одинакова в *синдио*- ( $P_{C-Cl}=1,055$ ), *изо*- (1,054) и *гетеро*-триадах (1,056) винилхлоридных звеньев (в случае *изо*- и *гетеро*-триад рассматривали наиболее выгодные спиральные конформации, в случае *синдио*-триады – плоская конформация). Отсюда следует, что статистическое элиминирование HCl имеет место с любого участка нормальной цепи ПВХ о одинаковой скоростью независимо от его стереоизомерии. При моделировании ненасыщенных группировок необходимо иметь в виду, что для винилхлоридного звена, следующего за двойной связью  $\langle C=C \rangle$ , стереоизомерия макрочепи не оказывает никакого влияния на реакцию дегидрохлорирования, так как структуры А и Б зеркально симметричны и распадаются с одинаковой скоростью

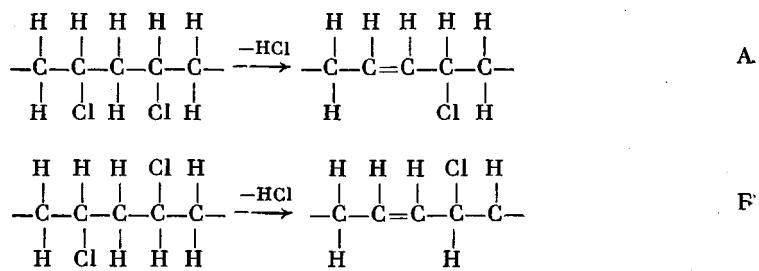


Таблица 2

Индексы реакционной способности моделей группировок, возможных в ПВХ

Модель, №	Строение	Конформация	$P_{C-Cl}$	Модель, №	Строение	Конформация	$P_{C-Cl}$
1		TT TG	1,034 1,052	14		TT TG	1,007 1,052
2		GT GG	1,034 1,053	15		TT	1,008
3		TTTT	1,038 * 1,060	16		TT GT	1,017 1,045
4		TTTT	1,023 * 1,063	17		TTTT	1,010 * 1,019
5		TTTT	1,032 *	18		TTTT	1,007 *
6		TTTT	1,037 *	19		TT	1,020
7		TTTT	1,023 *	20		TT	1,022 * 1,077
8		T	1,066 * 1,094	21		TT	1,050
9		TT	1,032 * 1,092	22		TT	1,036
10		TT	1,058 1,088 *	23		TT	1,048 * 1,067
11		T	1,033 * 1,108	24		TTT	1,026
12		TTTT TTTG	1,030 1,052	25		—	0,993
13		TGTT	1,028	26		TT	1,045
				27		TTTT	1,037

\* Цифра со звездочкой относится к атому, помеченному звездочкой.

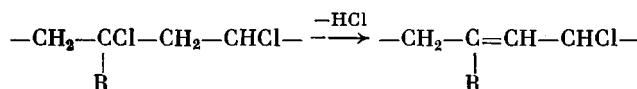
Поэтому более низкую термостабильность синдиотактических фракций полимера по сравнению с изотактическими нельзя однозначно связывать со стереорегулярностью цепи [12] без анализа других факторов строения цепи (содержание дефектных структур) и отличий в физическом состоянии образцов (кристалличность полимера).

Расчет порядка связи C—Cl, моделей ненасыщенных группировок ПВХ различных конформаций показал, что стабильность цисоидных и трансоидных структур (табл. 2, модели 12–15) практически одна и та же. В случае гом-конформаций (G) цепи стабильность связи C—Cl очень высока и не зависит ни от присутствия карбонилаллильной группы, ни от наличия со-пряжения (модели 1, 2, 12, 14). Но это не лимитирует реакцию дегидро-

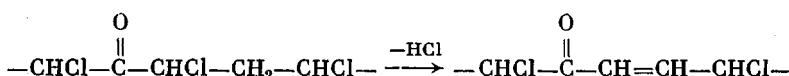
хлорирования, так как *цис*- и *транс*-конформеры быстро переходят друг в друга и отщепление HCl имеет место при *транс*-конформации цепи.

Расчеты моделей концевых группировок, содержащих, согласно данным ЯМР [4], аллильный или вицинальный атом хлора (табл. 2, модели 8–11), показали, что концевые группировки достаточно устойчивы и не могут определять стабильность ПВХ.

В качестве основной причины низкой термостабильности ПВХ иногда рассматривают ответвления цепи с атомом хлора в точке ветвления [4]. Действительно, расчет *трет*-хлорбутила ( $P_{C-Cl}=0,991$ ) и 2,4,6-трихлор-4-метилгептана ( $P_{C-Cl}=1,020$ ) показал, что атом хлора при третичном атоме углерода достаточно лабилен, однако  $\beta$ -хлораллильные группировки при ответвлениях, формирующиеся при элиминировании HCl, не менее стабильны, чем  $\beta$ -хлораллильные группировки в линейном участке цепи (модели 6, 7)

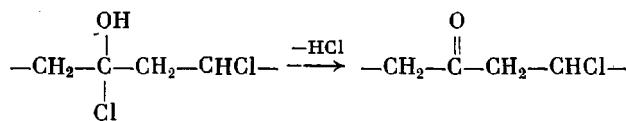


Расчеты характеристик ряда модельных соединений показали (табл. 2), что карбонилаллильные группировки в наибольшей степени активируют как процесс дегидрохлорирования ПВХ, так и рост полиеновых последовательностей. Ответвления у двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  карбонилаллилхлоридной группировки практически не влияют на индекс реакционной способности (модель 18). Рост полиеновых последовательностей, активируемый карбонилаллильной группировкой, происходит преимущественно в сторону двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  (модели 14–17), а сами карбонилаллильные группировки могут образоваться путем отщепления HCl, активированного карбонильной группой, по отношению к которой атом хлора находится в  $\alpha$ -положении (модель 19)



Группировки с атомом хлора в  $\beta$ -положении к карбонилаллильной группе (модель 21) более устойчивы. Существенно, что подвижность атома хлора, находящегося в  $\alpha$ -положении к группе C=O, одинакова как для кетонной, так и енольной формы (модели 19, 20).

Группировки, содержащие гидроксильную группу и атом хлора в  $\beta$ -положении к ней (модель 23), не могут являться причиной низкой термостабильности ПВХ. Группировки с атомом хлора в  $\alpha$ -положении (модель 25) весьма неустойчивы, но распадаются с образованием стабильных структур (модель 20)



Следует обратить внимание на то, что группировки строения  $-\text{HC(OH)}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2$  (модель 24) могут вносить заметный вклад в снижение термостабильности ПВХ. В процессе синтеза ПВХ при сополимеризации винилхлорида с O<sub>2</sub> (при существенно малом содержании кислорода) могут возникать пероксидные группировки (модель 26), которые могут переходить в оксогениленовые структуры (модель 27) [14]. Обе эти группировки в соответствии с индексом реакционной способности достаточно устойчивы в отношении реакции элиминирования HCl.

Расчетные данные для структур  $-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$  (III) не подтверждают вывода [11] о том, что стабильность этих структур увеличивается с ростом длины сопряжения  $n$ . Проведенные расчеты показали, что в ряду винилогов III стабильность полиенилхлоридных последователь-

ностей падает с увеличением длины сопряжения до значения  $n=2, 3$  (рис. 1, III). Иную картину наблюдали при увеличении длины сопряжения в кислородсодержащих полиенах вида  $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$  (рис. 1, IV), где происходит постепенное повышение стабильности до уровня структур III при значении  $n=5$ . Дальнейший рост полиенов независимо от природы инициирующей группировки, очевидно, происходит с постоянной скоростью.

Уменьшение стабильности ненасыщенных группировок III и IV по сравнению с нормальным винилхлоридным звеном связано с проявлением

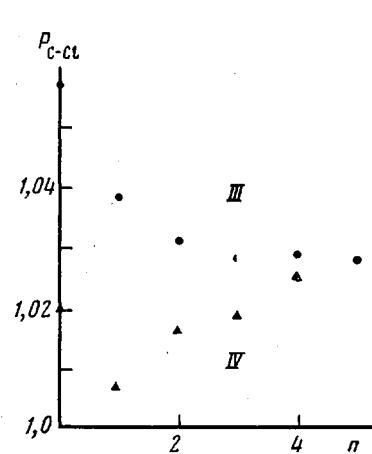


Рис. 1

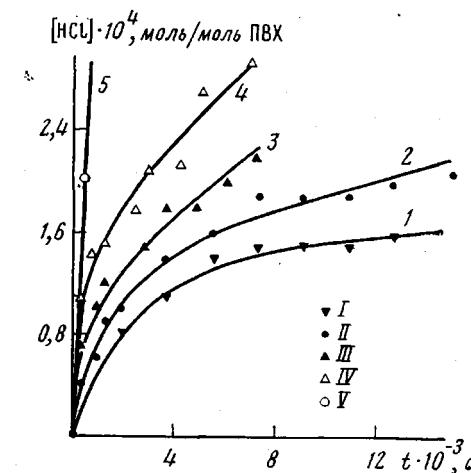


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость порядка связи  $\text{C}-\text{Cl}$  от длины сопряжения  $n$  в ряду винилогов  $\text{CH}_3-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}-\text{CH}_3$  (III) и  $\text{O}=\text{CH}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}-\text{CH}_3$  (IV)

Рис. 2. Кинетика выделения  $\text{HCl}$  при дегидрохлорирования ПВХ при 373 (1), 393 (2), 403 (3), 413 (4) и 448 К (5). Сплошные линии построены по формуле (3); точки - эксперимент

электронодонорного эффекта атома  $\text{Cl}$ , донорные свойства которого проявляются тем в большей степени, чем сильнее выражены акцепторные свойства соседних групп. С этой точки зрения можно объяснить падение стабильности в ряду винилогов III с увеличением длины сопряжения (табл. 3 и рис. 1).

Наиболее сильными акцепторными свойствами среди рассмотренных структур обладает карбонильная группа, находящаяся в сопряжении со связью  $\text{C}=\text{C}$ . Соответственно, карбонилаллилхлоридная группировка самая неустойчивая. Повышение стабильности в ряду винилогов (рис. 1, IV) связано с уменьшением дестабилизирующего влияния карбонильной группы по мере удаления от нее винилхлоридного звена (табл. 3). Оценка

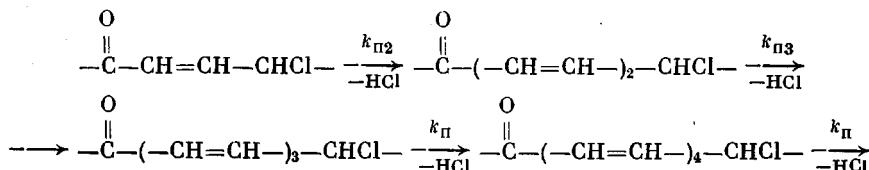
Таблица 3

Распределение электронной плотности в моделях ненасыщенных группировок

$n$	$P_{\text{C}=\text{C}}$	$P_{\text{C}-\text{C}}^*$	$n$	$P_{\text{C}=\text{O}}$	$P_{\text{C}=\text{C}}$	$P_{\text{C}-\text{C}}^*$
$-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$			$-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$			
1	1,786	0,946	1	1,829	1,684	0,964
2	1,737	0,950	2	1,838	1,684	0,949
3	1,729	0,952	3	1,838	1,687	0,947
4	1,724	0,951	4	1,834	1,720	0,945
5	1,723	0,952				

\* Порядок связи  $\text{C}-\text{C}$  во фрагменте  $=\text{CH}-\text{CHCl}-$ .

значения константы скорости распада КАГ, в соответствии с работой [13], составляет  $10^6$ – $10^2$  с<sup>-1</sup> при 448 К, что много выше, чем предполагали ранее ( $k_{n_2} \sim 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> [5]). Следовательно, вполне вероятно, что КАГ элиминирует HCl с заметной скоростью при более низких температурах, чем ожидали ранее, причем в соответствии с отличающейся реакционной способностью полиенилхлоридных структур с различной длиной сопряжения (рис. 1) зависимость количества выделившегося HCl от времени должна иметь нелинейный характер. В этом случае процесс дегидрохлорирования можно описать схемой



и т. д., где  $k_{n_2} > k_{n_3} > k_n$ . Этой схеме соответствует система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} d\gamma/dt &= -k_{n_2}\gamma \\ dx_2/dt &= -k_{n_3}x_2 + k_{n_2}\gamma \\ dx/dt &= k_{n_3}x_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\gamma$ ,  $x_2$  и  $x$  – содержание соответственно КАГ, кетодиенов и кетополиенов с длиной сопряжения  $n \geq 3$ . Решение системы (1) имеет вид

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 e^{-k_{n_2}t} \\ x_2 &= k_{n_2}\gamma_0 (e^{-k_{n_3}t} - e^{-k_{n_2}t}) / (k_{n_2} - k_{n_3}) \\ x &= \frac{k_{n_2}k_{n_3}\gamma_0}{k_{n_2} - k_{n_3}} \left[ \frac{1}{k_{n_3}} (1 - e^{-k_{n_3}t}) - \frac{1}{k_{n_2}} (1 - e^{-k_{n_2}t}) \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\gamma_0$  – содержание КАГ в исходном недеструктированном ПВХ. Количество выделившегося за время  $t$  HCl описывается формулой

$$\text{HCl}(t) = \int_0^t k_n x(\tau) d\tau + x_2(t) + 2x(t) + a_0 k_c t, \quad (3)$$

первый член которой описывает выделение HCl в результате дегидрохлорирования кетополиенов с  $n \geq 3$ , второй и третий – образование HCl при термораспаде соответственно кетодиенов и КАГ, четвертый – статистическое элиминирование HCl из нормальных участков цепи. Подставляя решение системы (2) в выражение (3), получим

$$\begin{aligned} \text{HCl}(t) &= (a_0 k_c + k_n \gamma_0) t + \frac{\gamma_0}{k_{n_2} - k_{n_3}} \left\{ (1 - e^{-k_{n_2}t}) \left( k_n \frac{k_{n_3}}{k_{n_2}} + k_{n_2} - 2k_{n_3} \right) + \right. \\ &\quad \left. + (1 - e^{-k_{n_3}t}) \left( k_{n_2} - k_n \frac{k_{n_2}}{k_{n_3}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

Экспериментальные данные по дегидрохлорированию ПВХ в вакууме (рис. 2) хорошо аппроксимируются выражением (4), что позволяет определить истинные значения констант  $k_{n_2}$  и  $k_{n_3}$  (табл. 4). При больших временах деструкции (или при высоких температурах  $k_{n_2}t \gg 1$  и  $k_{n_3}t \gg 1$ , значения экспонент в выражении (1) малы, поэтому

$$\text{HCl}(t) \approx 2\gamma_0 + (a_0 k_c + k_n \gamma_0) t \approx (a_0 k_c + k_n \gamma_0) t,$$

что полностью соответствует экспериментальным данным (рис. 2, V) и ранее опубликованным результатам [5]. Параметры Аррениуса для реакции распада КАГ (с константой скорости  $k_{n_2}$ ) в температурном интервале 373–413 К составляют:  $\lg A = 11,7 \pm 1$ ;  $E = 110 \pm 10$  кДж/моль. Экстраполя-

Таблица 4

Константы скорости реакции дегидрохлорирования при низкотемпературной деструкции ПВХ

$T, K$	$k_{\text{п2}} \cdot 10^3$ $\pm 20\%$ , $c^{-1}$	$k_{\text{п3}} \cdot 10^4$ $\pm 100\%$ , $c^{-1}$	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	$\frac{k_{\text{п2}}}{k_{\text{п3}}} \cdot 10^3$	$T, K$	$k_{\text{п2}} \cdot 10^3$ $\pm 20\%$ , $c^{-1}$	$k_{\text{п3}} \cdot 10^4$ $\pm 100\%$ , $c^{-1}$	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	$\frac{k_{\text{п2}}}{k_{\text{п3}}} \cdot 10^3$
413	70	5	2,6	8,8	393	1,5	3	0,3	2,2
403	5,4	4	0,9	4,5	373	0,9	2	0,03	0,5

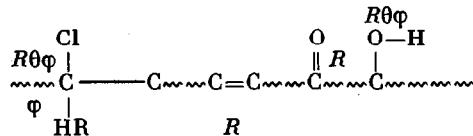
\* Вычислено в соответствии с табл. 2.

ция к 448 К дает  $k_{\text{п2}} \sim 10^{-1} - 10^0 \text{ с}^{-1}$ , что удовлетворительно соответствует величине, оцененной по корреляционной зависимости константы скорости от индекса реакционной способности — порядка связи C—Cl [13], найденной в результате квантовохимических расчетов. Оценка  $k_{\text{п2}}$  при комнатной температуре дает значение  $\sim 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ , т. е. время термостабильности при этой температуре, за которое начальная концентрация КАГ уменьшится в  $e$  раз, составляет  $\sim 2-3$  года. Эта цифра занижена, так как не учтено влияние изменения физической структуры полимерной матрицы (переход через температуру стеклования) на протекание элементарных актов химического превращения.

Таким образом, результаты настоящей работы однозначно показывают, что термоустойчивость группировок в реальных образцах ПВХ понижается в ряду  $-\text{CH}=\text{CHCl} \geq -\text{CH}_2-\text{CHCl} \geq -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl} \geq -\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_{n>1}-\text{CHCl} \geq -\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_{n>3}-\text{CHCl} \geq -\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CHCl} \geq -\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}$ .

Уменьшение прочности связи C—Cl в этом ряду обусловливается дестабилизирующим эффектом соседних группировок в отношении элиминирования HCl, что объясняет экспериментально наблюдаемые при термодеструкции ПВХ факты относительной стабильности  $\beta$ -хлораллильных группировок и наибольшего дестабилизирующего действия кислородсодержащих и полиенильных структур. Следует заметить, что в ПВХ могут содержаться внутренние пероксидные группировки, которые в принципе могут вступать в ряд реакций, характерных для КАГ (гидролиз, взаимодействие с органическими фосфитами и пр.). Но данные реакции с участием этих группировок обычно протекают в более жестких условиях. Кроме того, по результатам квантовохимических расчетов во фрагментах цепи ПВХ с кислородсодержащими обрамляющими группами  $-\text{C}(\text{O})-\text{CHCl}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$  и т. п. атом хлора, как правило, более подвижен, чем в пероксидных группировках внутри цепи  $-\text{O}-\text{O}-\text{CHCl}-$  и  $-\text{O}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$ . Поэтому вопрос о пероксидных и других кислородсодержащих структурах, отличных от КАГ, как о причине низкой термостабильности ПВХ требует специального глубокого изучения. В настоящее же время предпочтение следует отдать карбониль-аллильной группировке  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$ , отвечающей наибольшему числу экспериментальных фактов и результатам квантовохимических расчетов.

При расчетах проводили неполную оптимизацию геометрии моделей методом сопряженных градиентов [15]: варьировали все длины углерод-кислородных и углерод-углеродных связей, длину связи  $R$ , валентный угол  $\theta$  и угол внутреннего вращения  $\phi$  связей C—Cl и O—H, а также угол внутреннего вращения связи C—H<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Принято: валентные углы между связями у атома углерода при  $SP^3$ -гибридизации  $109,5^\circ$ , при  $SP^2$ -гибридизации  $120^\circ$ , длина связи C—H при  $SP^3$ -гибридизации 0,112 нм, при  $SP^2$ -гибридизации 0,111 нм (по аналогии с рассчитанными значениями в  $C_2H_6$  и  $C_2H_4$ ); в метильной группе  $CH_3$  угол CCH  $112,3^\circ$  (по аналогии с  $C_2H_6$ ).

Термодеструкция ПВХ в порошке проведена по ампульной методике. Навески, содержащие по 5 г ПВХ и по 0,1415 г BaSt<sub>2</sub>, помещали в ампулы, вакуумированные в течение 2 ч при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па, и запаивали. Термическую экспозицию проводили в интервале температур  $373\text{--}413 \pm 0,5$  К. Количество HCl, выделившегося во время деструкции и связанного стеаратом бария, определяли методом меркуриметрического титрования после экстракции хлорид-ионов водой (50 мл дистиллированной воды, 1–1,5 ч при  $350 \pm 5$  К) из деструктированных образцов ПВХ.

## 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. Ayrey G., Head B. C., Poller R. C. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1974, v. 12, № 1, p. 1.
4. Hiertberg T., Sörvik E. M. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. Göteborg: Chalmers University of Technology, 1982.
5. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979. 272 с.
6. Michel A., Schmidt G., Guyot A. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 665.
7. Mayer Z. J. Macromolec. Sci. C, 1974, v. 10, № 2, p. 263.
8. Asahina M., Onozuka M. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 8, p. 3515.
9. Mayer Z., Obereigner B., Lim D. J. Polymer Sci. C, 1971, № 33, p. 289.
10. Минскер К. С., Гатауллин Р. Ф., Янборисов В. М., Краснова Т. А., Сальников С. Б., Шмарлин В. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 781.
11. Haddon R. C., Starnes W. H. In: Stab. and Degradat. Polymer Symp. (173<sup>rd</sup> Meet. Amer. Chem. Soc.). Washington: D. C., 1978, p. 333.
12. Millan J., Martinez G., Mijangos C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 505.
13. Колесов С. В., Янборисов В. М., Берлин А.Л. А.Л., Минскер К. С. Докл. АН ССРР, 1983, т. 272, № 2, с. 398.
14. Разуваев Г. А., Минскер К. С. Журн. общ. химии, 1958, т. 28, № 4, с. 983.
15. Fletcher R., Reeves C. M. Computer J., 1964, v. 7, № 2, p. 149.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
18.X.1983

Институт химической физики  
АН ССРР

## INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE AND CONFIGURATIONAL ISOMERISM OF MACROMOLECULES ON STABILITY OF POLYVINYL CHLORIDE

*Minskher K. S., Kolesov S. V., Yanborisov V. M., Berlin A. L. A. L., Zaikov G. Ye.*

### Summary

The calculations of relative stability of various fragments of PVC macrochains by MO LCAO method show that the main reason of low thermal stability of PVC are carbonylallyl  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$  and polyenyl  $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$  fragments. The formation of short polyene sequences  $-\text{C}(\text{O})-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}-$  ( $n=2, 3$ ) is initiated by carbonylallyl groups already at relatively low temperatures 353–413 K.