

## ЛИТЕРАТУРА

1. Krasnoselskaya I. G., Erussalimsky B. L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. S. 191.
2. Krasnoselskaya I. G., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica, 1986. B. 37. № 2. S. 72.
3. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1961.
4. Berger W., Steinbrecher K., Adler H.-J., Krasnoselskaya I. G., Ljubimova G. V., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 7. S. 396.
5. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Штейнбрехер К., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1009.
6. Красносельская И. Г., Ганкина Э. С., Беленъкий Б. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 999.
7. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto Y., Murata H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. № 3. P. 439.
8. Boyes A. G., Strauss U. P. // J. Polymer Sci. 1956. V. 22. № 102. P. 463.
9. Cletland R., Stockmayer W. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. № 90. P. 473.
10. Spiegelman P. P., Parrawano G. // J. Polymer Sci. A-2. 1964. № 5. P. 2245.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VIII.1986

УДК 541.64:542.944

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Уразбаев В. Н., Панчешникова Р. Б., Минскер К. С.

Термические и некоторые эксплуатационные свойства хлорсодержащих полимеров в значительной степени определяются содержанием и химическим строением дефектных группировок в составе макромолекул [1]. Настоящая работа посвящена изучению химического строения аномальных группировок и установлению их влияния на термостабильность хлорированного полиэтилена (ХПЭ).

Использовали ХПЭ с содержанием хлора 34–40 вес.%, полученный хлорированием аналогично [2] ПЭНП ( $[C=C]=6 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПЭ, количество разветвлений  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$   $C_3H_3$ /моль полимера) как в растворе тетрахлорэтана, так и в водной суспензии. Фракционирование ХПЭ по ММ осуществляли методом дробного осаждения в системе толуол – гексан. Средневесовую ММ определяли для узких фракций ХПЭ методом светорассеяния (растворитель – ТГФ,  $298 \pm 0,1$  К). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Уббеледе при малом напряжении сдвига. Методики фракционирования, а также оценки  $[\eta]$  и  $M_w$  приведены в работе [3]. ММ ХПЭ определяли по уравнению [4]

$$[\eta] = 1,72 \cdot 10^{-3} M_{\eta}^{0,51} \quad (1)$$

Кинетику реакции озона с ХПЭ изучали в растворах  $CCl_4$  в барботажном реакторе, измеряя концентрацию  $O_3$  на входе и выходе из реактора на приборе АДС-4 при концентрации  $O_3$  в кислороде  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  моль/л. Общее содержание связей  $C=C$  и константу скорости реакции взаимодействия  $O_3$  с ненасыщенными группировками  $C=C$  оценивали согласно [5].

Содержание внутренних ненасыщенных связей  $C=C$  в макромолекулах  $\bar{\gamma}$  определяли по снижению  $[\eta]$  после окислительного озонолиза образцов в растворе циклогексанона аналогично [6] с использованием уравнения

$$\bar{\gamma} = \frac{M_z}{M_{\eta}} \left[ \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (2)$$

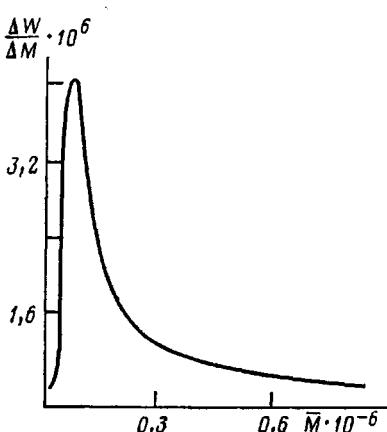


Рис. 1. Кривая ММР образца ХПЭ

## Некоторые характеристики ХПЭ

Образец №	Образец ПЭ	Cl, вес. %	$M \cdot 10^{-5}$	$\Sigma [C=C] \cdot 10^4$	$\bar{\gamma} \cdot 10^4$	$[C=C] \cdot 10^4$
1	ХПЭ (сuspension)	35	3,7	9,9	1,9	8,0
2	ХПЭ (сuspension)	34	5,6	4,9	1,2	3,6
3	ХПЭ (сuspension)	40	7,0	17,8	0,8	17,0
4	ХПЭ (из раствора)	40	2,0	11,6	1,5	10,1
5	ПЭНП	—	0,3–4	6–8	—	6–8
6	ПЭВП	—	0,5–8	6–8	—	6–8
7	ПЭСП	—	0,5–8	22–26	—	22–26

\* Концентрация концевых групп  $C=C$ .

Примечание. Все концентрации и  $\bar{\gamma}$  имеют размерность моль/моль Cl ХПЭ; данные по ПЭ

где  $M$  – моль Cl ХПЭ (количество ХПЭ, которое содержит 1 грамм-атом хлора). Для ХПЭ с содержанием Cl 35 и 40 вес. %  $M=101,4$  и 88,8 г соответственно;  $\alpha$  – коэффициент в уравнении (1);  $z$  – отношение средневязкостной к среднециспленной ММ полимерных продуктов. Ошибка в определении  $\bar{\gamma}$  составляла 20%.

Поскольку молекулярно-массовое распределение ХПЭ наиболее вероятно ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,0 \pm 0,2$ ) (рис. 1), значение  $z$  определяется из соотношения [6]

$$z = \bar{M}_n/\bar{M}_n = [(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)]^{1/\alpha} = 1,78, \quad (3)$$

где  $\Gamma$  – гамма-функция.

Термическую деструкцию ХПЭ проводили в тонких пленках (толщина пленок 0,15–0,20 мм,  $10^{-2}$  Па,  $448 \pm 0,5$  К) с использованием в качестве ловушки HCl стеарата бария [7]. Содержание Cl<sup>-</sup> оценивали меркуриметрическим титрованием водных экстракций с точностью до 10%.

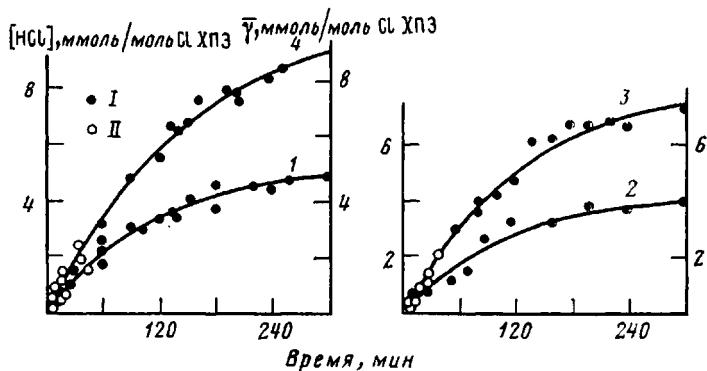


Рис. 2. Кинетические кривые накопления HCl (I) и внутренних изолированных связей C=C (II) при термодеструкции ХПЭ ( $10^{-2}$  Па, 448 К). Нумерация кривых соответствует порядковым номерам образцов ХПЭ в таблице. I – по уравнению (4), II – по уравнению  $\bar{\gamma}_t = \bar{\gamma} + Bt$

ИК-спектры пленок ХПЭ (0,015–0,040 мм) получены на приборе IFS-85 фирмы «Brucker» (ФРГ) (293 К, N<sub>2</sub>, число суммирований 100). Для расчетов концентрации кислородсодержащих группировок использовались полосы поглощения при  $1725 \text{ cm}^{-1}$  для групп C=O и  $3620 \text{ cm}^{-1}$  для групп OH [8].

Содержание вицинальных атомов хлора определяли с помощью ПМР-спектроскопии на приборе «Tesla BS-487C», рабочая частота 80 МГц. внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан; группировки имеют полосу поглощения при 4,7–5,1 м.д. [9].

Ошибка спектроскопических определений содержания групп C=O и  $\sim CHCl - CHCl \sim$  составляла 30%.

Содержание атомов хлора при третичных атомах углерода в ХПЭ оценивали с помощью ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии (прибор JEOL FX-90Q (Япония) с рабочей частотой 22,5 МГц при обычных условиях). Пики поглощения третичного Cl находятся в области 64,3 и 66,4 м.д. [10]. Для ЯМР-спектроскопии использовали 5–10%-ные растворы ХПЭ в CDCl<sub>3</sub>. Эксперимент выполняли двумя способами. Первый способ осуществлялся с подавлением по протонам <sup>1</sup>H. Наблюдающийся при этом способе эффект Овергаузера искалечает количественное определение на 20–30%. Для устранения

и процесса его термораспада

$\frac{v_0^0 \text{HCl} \cdot 10^6}{\text{моль HCl}} \cdot 10^2$	$L_0 \cdot 10^2$	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$[\text{C=O}] \cdot 10^3$	$[\sim \text{CHCl}-\text{CHCl}\sim] \cdot 10^2$	$[\text{C}-\text{Cl}] \cdot 10^2$
0,77	0,53	1,5	2,8	2,6	0,5
0,70	0,42	1,6	4,0	3,4	0,5
1,14	0,81	1,4	1,7	1,6	0,9
1,16	1,08	1,1	0,8	0,6	1,1
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

отнесены на 1 моль ПЭ.

других искажений в количественном анализе спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали с большим временем между импульсами ( $\sim 10-12$  с), так что релаксация всех ядер углерода заканчивалась полностью. Во втором способе проведения эксперимента использовали режим без подавления протонов (режим NON), где отсутствовал эффект Овергаузера, но требовалось накопление сигнала более суток; при этом в спектрах наблюдались шумы и точность определения интегральной интенсивности тоже колебалась в пределах 20–30%. На каждом из соединений эксперимент повторяли трижды. Ошибка эксперимента не выходила за 20–30% для всех атомов углерода, за исключением третичных атомов углерода, связанных с хлором (ошибка для  $\text{C}-\text{Cl}$  составляла 50%, т. е., например, для образца ХПЭ 4 результаты параллельных определений следующие:  $[\text{C}-\text{Cl}] \cdot 10^{-2} = 1,1; 0,7; 1,6$  моль/моль Cl). В таблице приведены средние значения группировок  $[\text{C}-\text{Cl}]$ .

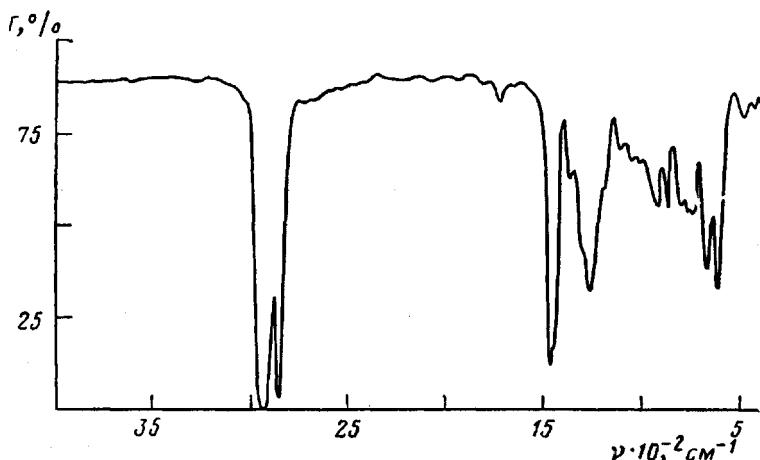


Рис. 3. Типичный ИК-спектр образца ХПЭ

Кинетические кривые процесса элиминирования HCl при термодеструкции ХПЭ (рис. 2) описываются выражением

$$[\text{HCl}] = L_0 [1 - \exp(-kt)], \quad (4)$$

где  $L_0$  — концентрация лабильных группировок,  $k$  — константа скорости элиминирования HCl из лабильных группировок.

Для начальных стадий деструкции ХПЭ

$$v_{\text{HCl}}^0 = d[\text{HCl}]/dt|_{t \rightarrow 0} = L_0 k \quad (5)$$

Аппроксимация экспериментальных результатов с использованием уравнения (4) по методу наименьших квадратов [11] с помощью мини-

ЭВМ дает близкие значения констант  $k$  для различных образцов ХПЭ, отличающихся термостабильностью в 2 раза (таблица), что позволяет полагать наличие в ХПЭ практически одного вида лабильных группировок, исходное содержание которых  $L_0$  различно в разных образцах ( $\sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/моль С1 ХПЭ (таблица)). Ошибка в определении  $L_0$  не превышает 20%.

В хлорбутилкаучуке дефектными структурами, ответственными за низкую термостабильность, являются ненасыщенные  $\beta$ -хлоралильные группировки [12], а в ПВХ основную роль, определяющую скорость дегидрохлорирования полимера, играют ненасыщенные оксовиниленовые группировки [12]. Естественно было предположить наличие подобных структур в ХПЭ. Оказалось (таблица), что хлорирование ПЭ не приводит к закрытию концевых ненасыщенных группировок  $\text{CH}_2=\text{CH}\sim$  или  $\text{CH}_2=\text{CR}\sim$  [13]. Более того, при хлорировании ПЭ возникают новые внутренние ненасыщенные группировки в количестве до 30 мол. % от общего начального содержания связей  $\text{C}=\text{C}$ .

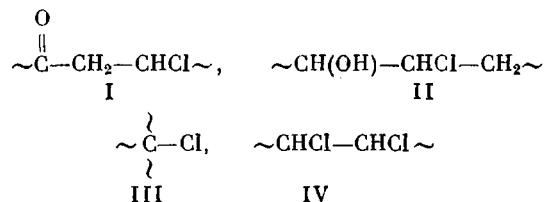
Константа скорости реакции связей  $\text{C}=\text{C}$  с  $\text{O}_3$  для ХПЭ равна  $(2,2 \pm 1) \cdot 10^3$  л/моль·с независимо от способа хлорирования ПЭ (раствор, суспензия), что значительно отличается от константы скорости взаимодействия  $\text{O}_3$  с  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$  ( $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2\sim$ ) и  $\sim\text{CH}=\text{CCl}_2$  фрагментами цепи [5, 14]. Однако это значение близко к константе скорости реакции ВХ, полихлорпропена и хлористого аллила с  $\text{O}_3$  [5, 14]. Очевидно, в ХПЭ присутствуют винилхлоридные или  $\beta$ -хлоралильные концевые ненасыщенные группировки.

С целью оценки влияния ненасыщенных дефектных группировок изучено накопление внутренних изолированных двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекулах при дегидрохлорировании ХПЭ (рис. 2) на начальном этапе деструкции (до 45 мин). Количество выделившегося  $\text{HCl}$  совпадает с приростом внутренней ненасыщенности для всех исследованных образцов (рис. 2). Отсюда следует вывод о том, что лабильные группировки являются насыщенными и внутримолекулярными (неконцевыми). Независимое подтверждение этого вывода — отсутствие корреляции между содержанием концевых ненасыщенных группировок и начальной скоростью дегидрохлорирования ХПЭ  $v_{\text{HCl}}^0$  (уравнение (5), таблица).

Как следствие полученных результатов, значение молекулярных масс ХПЭ также не определяет низкую термостабильность полимера (таблица, образцы 1 и 2 или 3 и 4).

Лабильными группировками, ответственными за низкую термостабильность ХПЭ, не являются и винилиденовые структуры, что подтверждается отсутствием полосы  $880 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектрах (рис. 3), соответствующей антисимметричному валентному колебанию группы  $\text{CCl}_2$  [15] в звеньях  $\sim\text{CH}=\text{CCl}_2$  и отсутствием полосы  $1407 \text{ cm}^{-1}$  [16] для насыщенных винилиденовых структур.

Таким образом, лабильные группировки в ХПЭ, определяющие его стабильность, должны удовлетворять следующим четырем критериям: являться внутримолекулярными, насыщенными, иметь константу распада  $k \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  при  $448 \text{ K}$  и содержаться в количестве  $\sim 1\%$ . Среди возможных аномальных структур ХПЭ этим критериям могут удовлетворять следующие группировки (структуры I, II, исходя из результатов квантово-химических расчетов [12] могут распадаться с  $k \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  при  $448 \text{ K}$ ):



Структура I маловероятна вследствие возможной кето-енольной таутомерии, сопровождающейся образованием ненасыщенной группировки  $\sim\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ . Кроме того, представленные в таблице данные по количеству групп  $\text{C}=\text{O}$  в образцах ХПЭ свидетельствуют об отсутствии корреляции между термостабильностью и их концентрацией. Что касается группировок  $\sim\text{CH}(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ , то данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии их в макромолекулах ХПЭ (рис. 3).

Также не наблюдается корреляция между  $v_{\text{Cl}}$  и содержанием вицинального хлора (таблица). По-видимому, константа скорости распада структур вицинального хлора ниже и составляет  $\sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  при 448 К, что подтверждается экспериментами по дегидрохлорированию хлорированного полибутадиена [17], состоящего практически полностью из структур с вицинальными атомами хлора и имеющего  $v_{\text{HCl}} \sim 10^{-6}$  моль НCl/моль полимера·с при 448 К.

Лабильными группировками, ответственными за низкую термостабильность ХПЭ, являются атомы хлора, находящиеся в местах разветвлений при третичных атомах углерода. Содержание третичного хлора, оцененное с помощью ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, составляет  $\sim 10^{-2}$  моль/моль Cl ХПЭ, причем наибольшее значение наблюдается именно для образцов 3 и 4, характеризующихся наименьшей термостабильностью при деструкции (таблица).

Таким образом, независимо от способа хлорирования ПЭ, внутри макромолекулярной цепи и на ее концах формируется значительное количество ненасыщенных группировок  $\text{C}=\text{C}$  ( $10^{-3}-10^{-4}$  моль/моль Cl ХПЭ). ММ, карбонил- и гидроксилсодержащие группировки, вицинальные атомы хлора не определяют низкую термостабильность ХПЭ. Внутренние ненасыщенные группировки также в ХПЭ не являются лабильными, что существенным образом отличает термораспад ХПЭ от ПВХ. Наилучшим образом объясняет экспериментальные данные по термодеструкции ХПЭ наличие в нем лабильных структур с атомом Cl при третичном атоме углерода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., 1982. 272 с.
2. Ронкин Г. М. // Каучук и резина. 1979. № 7. С. 5.
3. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
4. Панчешникова Р. Б., Троицкая Т. А., Монаков Ю. Б., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 162.
5. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 322 с.
6. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2202.
7. Минскер К. С., Панчешникова Р. Б., Шаехова В. Г., Троицкая Т. А., Пудов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 158.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
9. Bikson B., Jagur-Grodzinski H., Vofsi D. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1163.
10. Keller F., Pinther P., Hartmann M. // Acta Polymerica. 1980. V. 31. № 5. P. 299.
11. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. 504 с.
12. Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М., Берлин Ал. Ал., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 883.
13. Сирота А. Т. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1969. 128 с.
14. Williamson D. G., Cvetanovic R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 16. P. 4248.
15. Зеленская Л. Г., Иогансен А. В. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 6. С. 1073.
16. Адылов С. А., Лещева И. Ф., Ильина Д. Е., Шишкова М. В., Кренцель Б. А. // Нефтехимия. 1963. Т. 3. № 1. С. 82.
17. Crawley S., McNeill I. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 10. P. 2593.