

5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
6. Бадаев А. С., Перепечко И. И., Сорокин В. Е. // Механика композит. материалов. 1986. № 4. С. 579.
7. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
8. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 74.
9. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
10. Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2465.
11. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рузышев В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
12. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Сичкарь Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 627.
13. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1014.
14. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск. 1986. 238 с.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
13.IV.1988

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

УДК 541.64:539.2

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Зегельман В. И., Титова В. А., Померанцева Э. Г.,
Тайкова Т. А., Зильберман Е. Н.

ПВХ подвергается термической деструкции со значительно большей скоростью, чем низкомолекулярные модельные соединения, в том числе соединения с β -хлораллильными группами и атомами хлора у третичного атома углерода [1, 2]. Утверждалось [3], что за низкую термическую стабильность ПВХ ответственны только входящие в состав макромолекул α,β -ненасыщенные кетонные группировки (кетоаллильные группировки, КАГ). Однако эта точка зрения опровергается в ряде работ [2, 4–6], в частности, в связи с тем, что КАГ в полимере не обнаруживаются. Вместе с тем недавно было показано, что в ПВХ содержатся пероксидные [7] и диеновые группировки [8], отрицательно влияющие на термостабильность полимера.

В настоящей работе на примере отечественных и зарубежных образцов ПВХ изучалось влияние природы дефектов структуры полимера на его термостабильность и определялся вклад отдельных дефектов в скорость термодеструкции.

Исследовали промышленные образцы суспензионного ПВХ с показателем Фикентчера 70. Количественную оценку дефектных структур осуществляли по известным методикам. Содержание «внутренних» двойных связей определяли по депрессии ММ полимера после его озонолиза и последующего окислительного гидролиза образующихся озонидов [9]; содержание пероксидов – по депрессии ММ после щелочной обработки раствора полимера¹, общее и остаточное (после мягкого присоединительного хлорирования ПВХ при 20° в растворе ДХ в темноте [10]) содержание двойных связей – по количеству поглощенного озона [9] с использованием анализатора АДС-3. Для разрушения связей –O–O– осуществляли прогревание ПВХ в избытке дифенил-2-этилгексилфосфита (ОФ) при 120° в вакууме 10⁻² Па в течение 3 ч.

¹ Согласно работе [3], депрессия ММ при щелочной обработке является следствием гидролиза КАГ в ПВХ. Однако, как уже указывалось, наличие КАГ в полимере не подтверждается. Кроме того, в присутствии КАГ разрыв макромолекул достигался бы также путем кислотной обработки [11, с. 414] ПВХ. В наших опытах по кислотной обработке полимера его ММ не изменялась.

Дефектные структуры в макромолекулах ПВХ

Тип ПВХ	Химическая обработка	Температура обработки, °С	[η], дл/г			Содержание группировок с·10 ⁴ , моль/моль ПВХ			Скорость деструкции, $\frac{\text{моль HCl} \cdot 10^6}{\text{моль HCl} / \text{осново-моль ПВХ} \cdot \text{с}}$
			исходная	после озонирования	после щелочной обработки	$\begin{array}{c} >C=C< \\ \backslash \quad / \\ \text{внутр.} \end{array}$	$\begin{array}{c} >O-O< \\ \backslash \quad / \end{array}$	$\begin{array}{c} >\sum C=C< \\ \backslash \quad / \\ \text{общее} \end{array}$	
I	Исходный	—	1,192	1,090	0,945	1,22	3,6	15	1,30
	Хлорированный	20	1,200	1,200	0,945	0	3,6	8	0,99
	Обработан ОФ	60	1,200	1,200	0,945	0	3,6	—	0,99
	Обработан ОФ (120°) и Cl ₂	120	1,065	1,065	1,065	0	0	—	0,74
	Обработан МА	60	1,19	1,190	0,945	—	3,6	—	0,45
	МА+ОФ	120	—	—	—	—	—	—	0,28
II	Исходный	—	0,900	0,880	0,887	0,42	0,26	12	0,77
	Хлорированный	20	0,900	0,900	0,887	0	0,26	7	0,40
	Обработан ОФ	60	0,900	0,880	0,887	0,42	0,26	—	0,77
	Обработан ОФ (120°) Cl ₂	120	0,887	0,880	0,887	0,12	0	—	0,44
	Обработан МА	20	0,887	0,887	0,887	0	0	—	0,07
		60	0,900	0,880	0,887	0,42	0,26	—	0,77

Полимер также прогревали в вакууме в избытке малеинового ангидрида (МА) и ОФ (при 60 и 80°) в качестве реагентов на сопряженные связи $\begin{array}{c} >C=C< \\ \backslash \quad / \end{array}$.

В результате изучения строения и свойств 30 образцов ПВХ мы обнаружили существование двух типов ПВХ, отличающихся, несмотря на наличие одинаковых по природе дефектов структуры макроцели (диеновых и пероксидных группировок), по поведению при обработке полимера МА и ОФ при 60–80° (таблица).

Образцы, относящиеся к первому типу ПВХ, взаимодействуют с ОФ и МА при 60°, при этом скорость термодеструкции снижается на 30–50%, практически полностью исчезают сопряженные связи $\begin{array}{c} >C=C< \end{array}$ (ММ становится нечувствительной к окислительному озонолизу), в полимере обнаруживаются соответственно фосфор и ангидридные группировки (по ИК-спектрам) и сохраняются пероксидные группировки (имеет место депрессия ММ при щелочной обработке полимера). Мягкое хлорирование исходных образцов ПВХ приводит к такому же снижению скорости дегидрохлорирования, которое наблюдается после обработки ПВХ фосфитом при 60°.

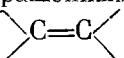
Определение содержания двойных связей с помощью АДС после мягкого хлорирования ПВХ показало, что связи $\begin{array}{c} >C=C< \end{array}$ исчезают не полностью вследствие 1,4-хлорирования диеновых группировок. Как и следовало ожидать, при хлорировании сохраняются пероксидные группировки: щелочная обработка хлорированного полимера приводит к снижению ММ. Мягкое хлорирование полимера, предварительно обработанного ОФ при 60°, практически не влияет на скорость термодеструкции. Таким образом, ОФ и МА при 60° и хлор при комнатной температуре взаимодействуют с одними и теми же дефектными структурами — с диеновыми группировками, вносящими существенный вклад в деструкцию ПВХ. Взаимодействие рассматриваемого типа полимера в весьма мягких условиях (80°) с ОФ и МА с сохранением пероксидных группировок указывает на то, что

в нем имеются сопряженные двойные связи *цис*-конфигурации, которые взаимодействуют с МА и ОФ по реакции 1,4-циклоприсоединения [12, 13].

Обработка образцов, относящихся к первому типу ПВХ, фосфитом при 120° приводит к снижению скорости термодеструкции и ММ полимера, близкому к снижению ММ исходного образца после его щелочной обработки. Это является следствием разрушения пероксидных групп. Мягкое хлорирование ПВХ, предварительно обработанного ОФ, в дальнейшем не уменьшает скорость термодеструкции, т. е. при 120° ОФ взаимодействует как с сопряженными двойными связями, так и с пероксидными группами в полимере.

Следует отметить, что подвергнутый деструкции в вакууме при 175° полимер (деструктированный ПВХ) первого типа обесцвечивается при взаимодействии с МА и ОФ при 60° явно за счет реакции 1,4-циклоприсоединения.

Образцы, относящиеся ко второму типу ПВХ, не взаимодействуют с МА и ОФ при 60° (таблица). Однако они подвергаются мягкому хлорированию, что снижает скорость термодеструкции на 50%, при этом пероксидные группы, естественно, остаются нетронутыми (имеет место депрессия ММ после щелочной обработки хлорированного ПВХ). Обработка полимера ОФ при 120° уменьшает скорость элиминирования HCl на 50%, понижает ММ в результате разрушения пероксидных групп, при этом частично сохраняются внутренние двойные связи. Мягкое хлорирование ПВХ, предварительно обработанного ОФ при 120°, приводит к дальнейшему снижению скорости термодеструкции. Этот эксперимент свидетельствует о том, что хлор и ОФ взаимодействуют с различными лабильными центрами в цепи ПВХ второго типа. Сохранение двойных связей после проведения мягкого хлорирования этого полимера, как и в полимере первого типа, показало, что не все двойные связи в данных условиях подвергаются хлорированию (таблица). Это может указывать на наличие сопряженных двойных связей и в полимере второго типа, но поскольку образцы ПВХ второго типа не взаимодействуют с МА и ОФ при 60°, можно предположить наличие в нем сопряженных двойных связей преимущественно *транс*-конфигурации.

Подвергнутый деструкции при 175° и ставший окрашенным ПВХ второго типа, в котором наличие сопряженных связей  не вызывает сомнений, не обесцвечивается под действием МА и ОФ при 60° в отличие от ПВХ первого типа.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что устранение диеновых и пероксидных групп в ПВХ снижает скорость термодеструкции в 2–10 раз в зависимости от структуры макроцепи ПВХ, определяемой условиями синтеза полимера, т. е. вклад этих дефектных структур в скорость дегидрохлорирования превышает вклад любых других структур. Показано также, что в ПВХ существуют две разновидности диеновых группировок, взаимодействующих и не взаимодействующих с диенофилами в мягких условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mayer Z. // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 10. № 2. P. 263.
2. Hajnie S. L., Villacorta C. M., Plitz J. M., Starnes W. H. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 2.
3. Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М., Берлин А. Л., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 883.
4. Hjertberg T. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. Goteborg, 1982. 75 р. // РЖХим. 1983. 1C243.
5. Panek M. G., Villacorta G. M., Starnes W. H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 1040.

6. Braun D., Sonderhof D. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 2. P. 141.
7. Зегельман В. И., Титова В. А., Эглас В. С., Попов В. А., Померанцева Э. Г. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 399.
8. Зегельман В. И., Титова В. А., Померанцева Э. Г., Литинский А. О., Богданова О. С., Зильберман Е. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 6. С. 1422.
9. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 32. № 11. С. 2202.
10. Baum B., Wartman L. H. // J. Polymer Sci. 1958. V. 28. № 2. P. 537.
11. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., 1959. 808 с.
12. Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. IV конф./Под ред. Кабачника М. И. М., 1972. 518 с.
13. Вассерман А. Реакция Дильтса — Альдера. М., 1968. 133 с.

Поступила в редакцию
19.IV.1988: