

УДК 541.64:539.199

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ НА ТЕРМОРАСПАД ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 1997 г. Ю. А. Курский

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

Поступила в редакцию 10.01.96 г.

Принята в печать 16.10.96 г.

Методом Монте-Карло проведено моделирование начальной стадии термораспада ПВХ. Рассмотрено влияние конформации полимерных звеньев на цис-транс-изомерию олефина, образующегося при термозелиминировании HCl, и на длину кинетической цепи деградации. Для оценки масштаба влияния стереохимии ПВХ на его термораспад в расчетах задавали константы скорости термораспада мезо-диад в 10–100 раз больше соответствующих констант для рацемических диад. Максимальное расчетное влияние стереоизомерии цепи на скорость термораспада не превышает 30%, тогда как реальные образцы ПВХ распадаются со стационарными скоростями, различающимися по крайней мере в 2–3 раза, что, по-видимому, является результатом влияния дефектных структур на скорость деструкции.

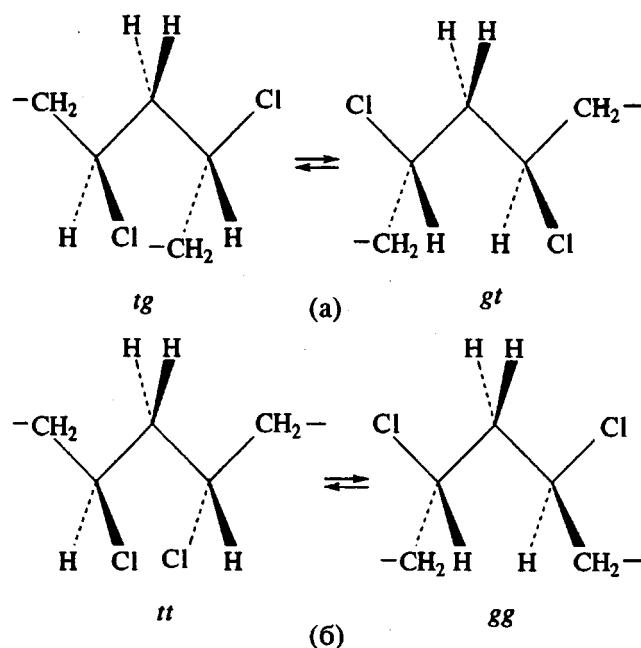
Термораспад ПВХ является сложным процессом, и на его протекание оказывают влияние различные факторы, среди которых стереоизомерия полимерных цепей [1]. При экспериментальных исследованиях [2–4] трудно выделить влияние стереоизомерии ПВХ, поскольку оно маскируется побочными реакциями. Цель настоящей работы – оценка методом математического моделирования масштаба влияния стереохимии ПВХ на его термораспад.

Влияние стереоизомерии на реакционную способность полимеров неоднократно обсуждалось в литературе [5]. Было обнаружено, что мезомерные диады и изотактические триады ПВХ значительно более активны, чем рацемические диады и триады в реакциях восстановления ПВХ литий-алюминийгидридом [6] и нуклеофильного замещения атома хлора тиофенолятом натрия [7]. Однако скорости термораспада стереоизомеров модельного соединения (2,4-дихлорпентана) различаются незначительно и зависят от условий реакции [8]. Так, константы скорости выделения HCl при 300°C из *d*, *l*- и мезо-изомеров равны 3.1×10^{-4} и 3.0×10^{-4} с⁻¹ для чистых жидкостей соответственно и 0.8×10^{-4} и 2.8×10^{-4} с⁻¹ для 10%-ного раствора в бинарном растворителе, состоящем из 75 мол. % гексана и 25 мол. % 2-хлорпропана.

Конфигурация ПВХ описывается статистикой продолжения цепи Бернулли и полностью определяется вероятностью изотактического (мезо-) присоединения P_m [9]. Конформацию цепи ПВХ и модельных соединений исследовали методами стереохимического равновесия [10] и ЯМР [9, 11]. Эти исследования показали, что конформация

фрагментов полимерной цепи зависит от их стереохимии (конфигурации).

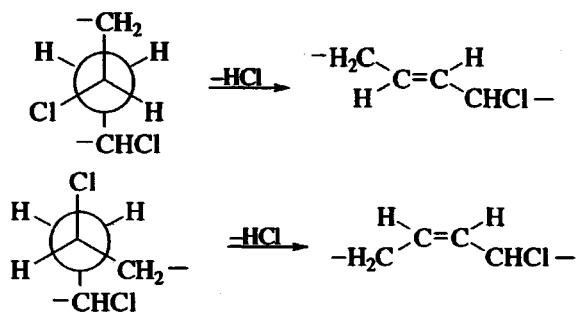
Ниже представлены наиболее заселенные конформации для мезо-диад (а) и рацемических диад ПВХ (б)



Для мезо-диад преимущественными являются равнозаселенные *транс-гоши-* и *гоши-транс-*конформации. Из разрешенных для рацемических диад конформаций *транс-транс* и *гоши-гоши* первая имеет меньшую энергию и значительно более заселена. Частоты конформационных поворотов при 200°C лежат в пределах $(4\text{--}18) \times 10^8$ Гц для

групп CH_2 и $(2-7) \times 10^7$ Гц для групп CHCl [12], что значительно превышает константу скорости термораспада ПВХ. Таким образом, конформационное равновесие сохраняется в ходе термораспада ПВХ.

Элиминирование HCl из длинноцепочных хлорзамещенных углеводородов протекает в различных конформациях как при *син*-, так и при *анти*-ориентации атомов водорода и хлора и приводит к образованию *цис*- и *транс*-изомеров олефина [13]. Можно предположить, что дегидрохлорирование цепи ПВХ происходит с минимальным изменением конформации. В таком случае *транс*-конформации винилхлоридных звеньев будут давать *транс*-изомер олефина, а *гоши*-конформации — *цис*-изомер:



Поскольку для мезо-диад содержание *транс*-конформаций равно содержанию *гоши*-конформаций, предполагаем в наших расчетах, что мезо-диады при термораспаде дадут 50% *цис*- и 50% *транс*-олефина. Рацемические диады ПВХ на 90% и более находятся в конформации *транс-транс* [9] и должны превращаться преимущественно в *транс*-олефин.

В работе рассматривается термораспад “идеальной” цепи ПВХ до неглубоких степеней превращения (не более 10%) при эффективном удалении HCl . Ранее было показано [14], что в этих условиях происходит дегидрохлорирование ПВХ с образованием коротких (4–12 звеньев) полиеновых цепочек. Константы скорости распада фрагментов $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ (k_0), $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ (k_1) и $(-\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ (k_2) сильно различаются. Обычно выполняется условие $k_0 \ll k_1 \ll k_2 = k_3 = \dots k_n$; значения первых трех констант при 200°C составляют $10^{-6.2}$, $10^{-3.4}$ и $10^{-0.97}$ с⁻¹ соответственно [15]. Основная причина обрыва цепи деградации — внутримолекулярная циклизация полиеновой цепочки [15]. Внутримолекулярное замыкание полиеновой цепочки произойдет только в том случае, если часть олефиновых фрагментов полиена будет находиться в виде *цис*-изомеров. Используемые в данной работе расчетные модели различаются соотношением констант скорости обрыва за счет циклизации k_c и продолжения образования полиеновой цепочки k_2 , а также влиянием стереохимии полиеновой цепи на циклизацию.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Модель 1

В простейшей модели полагаем, что, во-первых, полиеновая цепочка может принять необходимую для обрыва циклическую конформацию, если число *цис*-звеньев в ней не менее трех. И, во-вторых, скорость циклизации значительно пре-восходит скорость выделения HCl из звена, сосед-него с полиеновой цепочкой ($k_c \gg k_2$) поэтому циклизация неизбежно происходит, как только число *цис*-звеньев достигнет трех.

Расчеты проводили на ЭВМ. Полимерная цепь с длиной N звеньев моделировалась одномерным массивом $M(l)$, где l пробегает значения от 1 до N . В наших расчетах задавали $N = 10000$. Каждое звено цепи может находиться в пяти состояниях: $M(l) = 1$ — мезо-присоединенное звено винилхло-рида, $M(l) = 2$ — рацемическое присоединение, $M(l) = 3$ — *транс*-олефин, образовавшийся после распада звена ПВХ, $M(l) = 4$ — *цис*-олефин и $M(l) = 0$ — точка обрыва цепи деградации.

При построении исходной полимерной цепи задается вероятность мезо-присоединения. Ком-пьютер последовательно присваивает каждому звену цепи либо состояние мезо-присоединения (с вероятностью P_m), либо рацемическое (с вероят-ностью $1 - P_m$).

Программа моделирует распад ПВХ методом Монте-Карло. Проводятся испытания, при которых с использованием генератора случайных чисел выбирается полимерное звено $M(l)$ и анализи-руется его состояние и состояние предыдущего звена $M(l-1)$. Если оба эти звена еще не подвер-глись распаду, то звено $M(l)$ превращается в оле-фин с вероятностью k_0/k_1 . Если же звено $M(l-1)$ олефиновое, то реакция происходит с вероятнос-тью 1 и далее цепная реакция деградации продол-жается до обрыва.

Обрыв цепей деградации ПВХ происходит в следующих случаях: когда в цепи сопряженных полиенов накапится три *цис*-олефиновых звена; когда растущая полиеновая цепочка встретится с другой цепочкой, содержащей более одного зве-на. Если растущая полиеновая цепочка встречает одно олефиновое звено, то возможны два направ-ления встречи: “голова к хвосту” и “голова к го-лове”. Эти направления определяются двумя на-правлениями цепного термораспада. В первом случае единичная двойная связь включается в по-лиеновую цепочку, а хлорметильная группа по-следующего звена полимерной цепи по-прежне-му остается в α -положении относительно сопря-женных двойных связей:

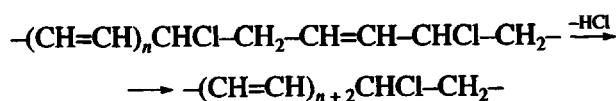


Таблица 1. Расчет кинетики термораспада ПВХ методом Монте-Карло

Время*	Моль НСl/моль ВХ, %			Средняя длина полиенов		
	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$
0.4	0.2	0.2	0.2	15.9	13.5	13.6
1	0.9	0.9	0.9	14.9	13.5	13.5
2	2.7	2.8	2.6	14.4	13.9	13.1
3	4.5	4.6	4.4	14.0	13.6	13.0
4	6.6	6.5	6.3	14.0	13.4	13.0

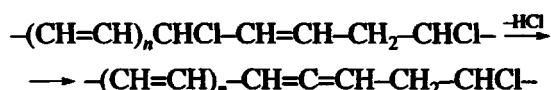
Примечание. Полиеновая цепочка, содержащая три *цис*-олефиновых звена, обрывается за счет внутримолекулярной циклизации $k_c \gg k_2$. Приведены средние результаты из 50 расчетов.

* Здесь и в табл. 2–4 изменение времени моделируется числом испытаний, приходящихся на одно мономерное звено.

Таблица 2. Расчет кинетики термораспада ПВХ. Полиеновая цепочка обрывается после накопления трех и более *цис*-звеньев ($k_{im}/k_{ir} = 10$, $k_{2m}/k_c = 10$)

Время	Моль НСl/моль ВХ, %			Средняя длина полиенов		
	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$
1	0.3	0.3	0.3	13.2	15.7	14.7
2	0.9	0.8	1.0	14.0	15.0	14.8
4	2.0	2.2	2.3	14.5	14.6	14.3
6	3.5	3.7	3.6	15.0	15.0	14.4
8	5.1	5.3	5.1	14.9	14.6	14.2
10	6.8	6.7	6.8	14.8	14.6	14.0

Во втором случае происходит обрыв цепи деградации ПВХ, так как не остается хлорметильных групп, сопряженных с двойными связями



Затем случайные испытания повторяются заданное число раз и последовательно анализируется состояние всех элементов массива $M(I)$, т.е. состояние всех звеньев полимерной цепи. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Ход времени T моделируется числом испытаний, приходящихся на одно мономерное звено.

Результаты расчетов показывают, что при условии равной скорости распада мезо- и рацемических диад увеличение вероятности мезо-присоединения приводит не к росту, а к небольшому уменьшению скорости термораспада. Расчетная средняя длина полиенов уменьшается как с повышением вероятности мезо-присоединения, так (за исключением начального участка) и с увеличением глубины термораспада. Аналогичную зависимость длины полиенов от P_m и конверсии наблюдали в работе [3].

Модель 2

Эта модель 2 в дополнение к первой учитывает возможные различия в скорости термораспада мезо- и рацемических диад. Если бы конфигурация полимера влияла только на константу скоро-

сти зарождения полиеновой цепи k_0 , то максимальный эффект на скорость термораспада не превышал бы 5–8%, так как в таких пределах колеблется содержание изотактических диад в реальных образцах ПВХ [6]. Общая скорость термораспада зависит не только от k_0 , но и от кинетической длины полиеновой цепи [14]. В модели 2 полагаем, что константа скорости продолжения полиеновой цепочки для мезо-диады k_{2m} превышает аналогичную константу для рацемической диады k_{2r} , и обе эти константы соизмеримы с константой скорости обрыва за счет циклизации k_c . В этих условиях возможно усиление стереохимического эффекта при сложении относительно небольших его вкладов на каждой стадии роста полиеновой цепочки.

В табл. 2 приведены результаты расчетов, базирующихся на следующих предположениях: *гом*-конформация звена ПВХ приводит к *цис*-олефину, а *транс*-конформация – к *транс*-олефину; мезо-диады распадаются в 10 раз быстрее, чем рацемические, $k_{0m}/k_{0r} = k_{1m}/k_{1r} = k_{2m}/k_{2r} = 10$; полиеновая цепочка, накопившая три и более *цис*-звеньев, обрывается за счет внутримолекулярной циклизации, причем $k_{2m}/k_c = 10$, $k_{2r}/k_c = 1$.

Как видно, при указанных условиях стереоизомерия полимерной цепи не будет влиять на скорость термораспада ПВХ. Сравнение результатов табл. 2 и табл. 1 показывает, что прирост средней длины полиенов после накопления трех *цис*-звеньев невелик. Поскольку до накопления

Таблица 3. Расчет кинетики термораспада ПВХ. Полиеновая цепочка обрывается после накопления двух и более *цис*-звеньев ($k_{im}/k_{ir} = 10$, $k_{2m}/k_c = 10$)

Время	Моль HCl/моль BX, %			Средняя длина полиенов		
	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$
1	0.2	0.3	0.3	10.2	11.4	10.6
2	0.6	0.8	0.7	10.7	10.5	10.0
4	1.5	1.7	1.7	10.6	10.5	10.4
6	2.6	2.8	2.9	10.4	10.1	10.2
8	3.6	3.8	4.1	10.2	10.0	10.1
10	4.7	5.1	5.5	10.2	10.1	10.1

Таблица 4. Расчет кинетики термораспада ПВХ. Полиеновая цепочка обрывается после накопления одного *цис*-звена и более ($k_{im}/k_{ir} = 10$, $k_{2m}/k_c = 50$)

Время	Моль HCl/моль BX, %			Средняя длина полиенов		
	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$	$P_m = 0.43$	$P_m = 0.45$	$P_m = 0.47$
1	0.2	0.3	0.3	10.9	12.8	13.1
2	0.7	0.8	0.9	12.0	13.0	14.6
4	1.8	2.1	2.3	12.5	13.1	13.6
6	2.8	3.4	3.9	12.1	13.6	13.5
8	4.0	5.0	5.4	12.3	13.4	13.0
10	5.5	6.6	6.8	12.4	13.3	13.0

трех *цис*-звеньев обрыв полиеновой цепочки предполагается невозможным, заметного усиления стереохимического ускорения термораспада не происходит.

Следующим шагом в расчетах было предположение, что циклизация становится возможной после появления двух *цис*-звеньев или одного *цис*-звена в полиеновой цепочке. В расчетах, результаты которых приведены в табл. 3, предполагали, что обрыв полиеновой цепочки становится возможным после накопления двух *цис*-звеньев. Все константы скорости реакций те же, что и в табл. 2. При увеличении P_m от 0.43 до 0.47 расчетная скорость термораспада ПВХ возрастает на 15%.

Еще большее увеличение различий между константами скорости распада мезо- и рацемических диад либо не приводит к существенным изменениям стереохимического влияния (при сохранении условия $k_{2r}/k_c = 1$), либо приводит к уменьшению длины полиенов и, следовательно, к уменьшению возможности стереохимического влияния. Для условий $P_m = 0.45$, $k_{im}/k_{ir} = 100$, $k_{2m}/k_c = 10$, $k_{2r}/k_c = 0.1$ (возможность обрыва реализуется после накопления двух *цис*-звеньев) средняя расчетная длина полиенов уменьшается до 8.4 звена.

После появления в полиеновой цепочке одного *цис*-звена у фрагмента этой цепочки, расположенного по обе стороны от *цис*-звена, появляется возможность принимать такую же конформацию, как у триена в момент внутримолекулярной циклизации. Сопоставление k_2 с константой скорости циклизации модельного соединения – гек-

сатриена показывает, что k_2/k_c при 180–200°C лежит в пределах 40–60 [15]. Если предположить, что обрыв возможен после появления одного *цис*-звена (табл. 4), то скорость термораспада возрастет на 25–30% при увеличении P_m от 0.43 до 0.47. В ходе расчетов, результаты которых приведены в табл. 4, увеличивали отношение k_{2m}/k_c до 50, а k_{2r}/k_c до 5. В табл. 2, 3 и 4 приведены средние результаты из 20 расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нет надежных экспериментальных данных, позволяющих утверждать, что константы скорости термораспада изолированных k_{0m} , сопряженных с одной двойной связью k_{1m} , с двумя или более двойными связями k_{2m} мезо-диад ПВХ будут много больше соответствующих констант k_{ir} для рацемических диад. Указанные гипотетические условия заданы только для того, чтобы оценить максимально возможное влияние стереоизомерии. Моделирование различных ситуаций на ЭВМ позволяет сделать вывод, что даже в самых благоприятных случаях изменение стереохимии цепи ПВХ может изменить скорость его термораспада за счет разной реакционной способности конфигурационных последовательностей не более, чем на 30%.

При сравнении расчетных величин с экспериментальными следует иметь в виду, что начальная скорость термораспада ПВХ определяется вкладом нестабильных дефектных структур [14], по-

Таблица 5. Стационарные скорости термораспада образцов ПВХ

Температура получения ПВХ, °C	$v_{HCl} \times 10^6$, (моль HCl/моль BX) с ⁻¹	Литература
-12	1.4	[2]*
0	2.0	[2]
60	2.9	[2]
36	1.0	[16]**
50–52***	1.7	[16]
50	1.9	[16]
58–60****	2.4	[16]

* Термораспад проводили в инертной атмосфере при 180°C.

** Термораспад в вакууме при 200°C.

*** Промышленные образцы С-70 и **** С-63.

этому для оценки термостабильности “идеальной” цепи ПВХ удобнее пользоваться стационарной скоростью термораспада [16], которая наблюдается после выгорания дефектов. Экспериментальные данные (табл. 5) иллюстрируют тенденцию увеличения скорости термораспада ПВХ с повышением температуры его получения. Известно, что P_m возрастает при увеличении температуры полимеризации винилхлорида [4, 17]. В диапазоне 0–60°C величина P_m растет от 0.43 до 0.46 [17]. Приведенные в табл. 5 значения стационарной скорости, полученные в одинаковых условиях, различаются в 2–3 раза, что на порядок превышает максимальный расчетный масштаб влияния.

Таким образом, изменение стереохимии “идеального” ПВХ может лишь незначительно изменить скорость его термораспада. Даже если существует большое различие в термостабильности разных конфигурационных последовательностей “идеального” ПВХ, его вклад будет мал по сравнению с вкладом нестабильных фрагментов и дефектных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.
2. Guyot A., Roux P., Tho P.Q. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 5. P. 1823.
3. Millan J., Madruga E.L., Bert M., Guyot A. // J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 12. P. 3299.
4. Millan J., Martinez G., Jimeno M.L., Tiemblo P., Mijangos C., Gomez-Elvira J.M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. № 48/49. P. 403.
5. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 35.
6. Starnes W.H., Schilling F.C., Abbs K.B., Plitz I.M., Hartless R.L., Bovey F.A. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 13.
7. Martinez G., Mijangos C., Millan J. // J. Macromol. Sci. Chem. 1982. V. 17. № 7. P. 1129.
8. Onozuka M., Asahina M. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1969. V. 3. № 2. P. 235.
9. Bovey F.A. // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 26. № 2. P. 193.
10. Flory P.J., Williams A.D. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 12. P. 3118.
11. Doskocilova D., Stokr J., Schneider B., Kolinsky M., Petranek J., Lim D. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 214.
12. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Хиловская Н.В., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 3.
13. Pankova M., Svoboda M., Zavada J. // Tetrahedron Lett. 1972. № 24. P. 2465.
14. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 8. С. 1257.
15. Troitskii B.B., Troitskaya L.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 10. P. 2695.
16. Troitskii B.B., Troitskaya L.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 1. P. 75.
17. Bovey F.A., Hood F.P., Anderson E.W., Kornegay R.L. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 2. P. 312.

Computer Simulation of the Effect of Stereoisomerism on the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)

Yu. A. Kurskii

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract—Initial stages of the thermal degradation poly(vinyl chloride) were modeled by the Monte-Carlo method. The effect of the polymer unit chain conformation on the cis-trans isomerism of an olefin formed by thermal elimination of HCl and on the length of kinetic degradation chain was considered. In the evaluation of the scale of influence of stereochemistry on the thermal degradation of PVC, the values of rate constants for the thermal degradation of meso-dyads were taken 10 to 100 times larger than the corresponding rate constants for racemic dyads. The maximum calculated effect does not exceed 30%, whereas the stationary degradation rates of real PVC samples differ at least 2 to 3 times, which is probably explained by the effect of structural defects on the degradation rate.