

УДК 541.64:532.73

# ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В РАСТВОРАХ В 1,2,3-ТРИХЛОРПРОПАНЕ

© 1998 г. Е. И. Кулиш\*, С. В. Колесов\*, Н. Н. Сигаева\*\*,  
К. С. Чирко\*, В. П. Володина\*\*, К. С. Минскер\*

\* Башкирский государственный университет  
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

\*\* Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 30.09.97 г.

Принята в печать 11.02.98 г.

Рассмотрено влияние структуры растворов ПВХ и его смесей с ПММА в термодинамически плохом растворителе (1,2,3-трихлорпропан) на термическую стабильность ПВХ. Макромолекулы ПВХ образуют ассоциаты, размер которых значительно увеличивается с введением в систему ПВХ–растворитель ПММА. Имеющие место существенные изменения в надмолекулярной структуре ПВХ в растворе вызывают значительные изменения в скорости его термической деструкции.

Физико-механические и химические свойства полимерного материала в значительной степени определяются его надмолекулярной структурой. В частности, образцы ПВХ, полученные из раствора, могут заметно различаться по степени упорядоченности в зависимости от условий их получения [1].

Стабильность ПВХ зависит не только от химического строения макромолекул, но и от его надмолекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами ПВХ [2], поэтому формирующиеся надмолекулярные структуры оказывают весьма существенное влияние на термический распад ПВХ. Использование растворов ПВХ дает широкие возможности для изменения структуры полимера, поскольку структурообразование в таком случае определяется природой растворителя, способом растворения, концентрацией полимера в растворе, его молекулярной массой, температурой и т.д. [3]. В частности, использование растворителя с термодинамически плохим качеством по отношению к ПВХ (каким, например, является 1,2,3-трихлорпропан (ТХП)) предопределяет ассоциацию макромолекул ПВХ в растворе. Изменяя, например, температуру и концентрацию раствора полимера, можно получить различные надмолекулярные образования (ассоциаты, агрегаты, микрогели) с различной термической стабильностью.

Подтверждением повышенной ассоциации в однофазной смеси ПВХ в термодинамически плохом растворителе являются данные по светорассеянию [4]. Видно, что с повышением концентра-

ции ПВХ избыточное светорассеяние увеличивается и при некоторой концентрации резко возрастают значения  $R''_{90}$  (рис. 1). С повышением температуры светорассеяние уменьшается, что характерно для систем с ВКТР. Начиная с некоторой концентрации ПВХ в растворе, резко растет  $R''_{90}$ , что свидетельствует о значительном ухудшении взаимодействия между компонентами системы, об увеличении микронеоднородности

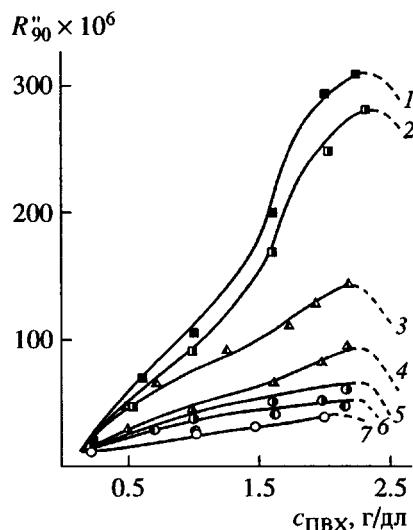


Рис. 1. Зависимость избыточного светорассеяния ПВХ от его концентрации в растворе в ТХП при 25 (1), 35 (2), 45 (3), 55 (4), 65 (5), 75 (6) и 85°C (7).

раствора полимера, образовании ассоциатов, агрегатов или геля. Агрегирование происходит как при изменении температуры, так и при повышении концентрации ПВХ в ТХП. Для зависимости  $R''_{90}$  от концентрации ПВХ в растворе только при 85°C не наблюдается отклонения от прямолинейной зависимости во всей исследованной области концентраций. Однако зависимость  $Kc/R''_0$  от  $\sin^2\theta/2$  не является прямолинейной даже при 85°C и концентрации 0.1 г/дл (рис. 2), что указывает на ассоциацию макромолекул ПВХ.

Об ассоциации макромолекул ПВХ в растворе ТХП в широком интервале температур свидетельствуют и результаты изучения растворов ПВХ в ТХП методом вискозиметрии. Момент начала ассоциации ПВХ при увеличении концентрации полимера в растворе  $c_0$  фиксируется скачкообразным изменением вязкости раствора ПВХ [5] (рис. 3). С повышением температуры момент начала ассоциации ПВХ в ТХП сдвигается в сторону его больших концентраций, что вполне логично для систем с ВКТР.

Двойная экстраполяция ( $Kc/R''_0$ ) по методу Зимма, характеризующая среднюю молекулярную массу системы, показала, что величина массы рассеивающей частицы  $M_q = 2 \times 10^6$  г/моль (таблица), в то время как величина  $M_\eta$  для данного образца, определенная в циклогексаноне при 85°C, составила  $2.5 \times 10^5$  г/моль. Это указывает на наличие ассоциатов из макромолекул ПВХ в термодинамически плохом для ПВХ растворителе – ТХП.

Структурообразование макромолекул в растворах ПВХ приводит к изменению его химического поведения, поскольку на термический распад ПВХ существенно влияет надмолекулярный эффект. Вследствие невысокой основности ТХП, равной  $20 \text{ см}^{-1}$ , меньшей собственной основности ПВХ ( $50 \text{ см}^{-1}$ ), ТХП можно отнести к тому типу растворителей, которые в силу эффекта специфической сольватации молекулами растворителя макромолекул ПВХ вызывают уменьшение скорости распада ПВХ по сравнению со значением деструкции ПВХ в отсутствие растворителя [6]. Таким образом, увеличение степени ассоциации макромолекул ПВХ в результате повышения его концентрации в растворе ТХП с постепенным выжиманием растворителя из плотных ассоциатов и агрегатов будет сопровождаться постоянным ростом скорости деструкции ПВХ с асимптотическим приближением к значению скорости деструкции ПВХ в отсутствие растворителя. Действительно (рис. 4, кривая 1), деструкция ПВХ в разбавленных растворах (концентрация полимера в растворе с меньше концентрации начала ассоциации  $c_0$ ) в условиях отсутствия взаимодействия между макромолекулами ПВХ происходит с постоянной скоростью. Следовательно, когда макромолекулы ПВХ не

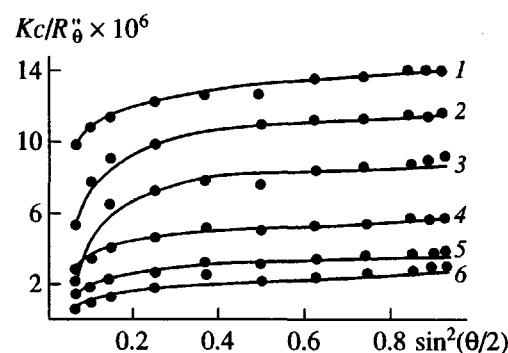


Рис. 2. Зависимость величины  $Kc/R''_0$  от  $\sin^2\theta/2$  при 85°C для раствора ПВХ в ТХП при концентрации 2 (1), 1.6 (2), 1.0 (3), 0.6 (4), 0.2 (5) и 0.1 г/дл (6).

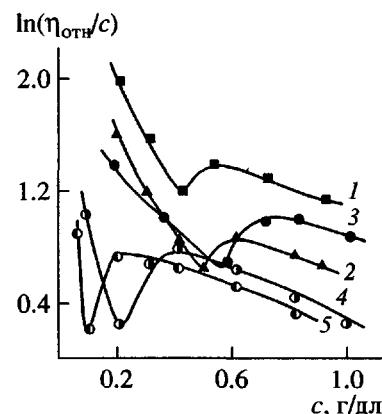


Рис. 3. Зависимость логарифма приведенной вязкости растворов ПВХ (1-3) и его смесей с ПММА состава 50 : 50 (4) и 10 : 90 (5) от концентрации полимеров в растворе ТХП при 100 (1), 130 (2) и 150°C (3-5).

взаимодействуют между собой, скорость его распада определяется только температурой и взаимодействием полимера с растворителем. По мере роста концентрации ПВХ в растворе после достижения момента начала ассоциации макромолекул структурообразование в растворе полимера приводит к эффекту увеличения скорости распада ПВХ в случае низкоосновных растворителей [7].

Перевести макромолекулы ПВХ в ассоциированное и агрегированное состояние и соответственно вызвать изменение скорости его деструкции можно не только изменением концентрации полимерного раствора, но и добавлением второго полимера с низким термодинамическим сродством к ПВХ. К таким полимерам относится, например, ПММА [8]. На зависимости вязкость полимерного раствора – концентрация полимерной смеси для растворов смесей полимеров (рис. 3, кривые 3-5) отчетливо видно, что наличие в системе ПВХ–растворитель второго полимера вызывает ассоциацию макромолекул в области

Физико-химические показатели ПВХ в смеси с ПММА в растворе ТХП, полученные методом светорассеяния

Состав системы, ПВХ : ПММА, мас. %	$\bar{R} \times 10^{-3}$ , Å	$A_2 \times 10^4$ , моль $\text{с}^3/\text{г}^3$	$M_q \times 10^{-6}$ , г/моль
100 : 0	12	3.0	2.2
80 : 20	14	3.8	2.0
60 : 40	70	2.6	33
20 : 80	90	0.5	33

концентраций раствора, в которой ПВХ еще не ассоциирован. При увеличении содержания второго полимера концентрация раствора смеси ПВХ с ПММА, при которой наблюдается переход в ассоциированное состояние, смещается в сторону меньших значений концентраций.

Таким образом, введение ПММА как полимера, термодинамически несовместимого с ПВХ, вносит существенное изменение в характер структурообразования ПВХ в растворе в ТХП. Об этом свидетельствуют и данные по светорассеянию. Значительное различие в величинах избыточного светорассеяния растворов ПММА в ТХП (более, чем в 5 раз меньше соответствующих значений для ПВХ) позволяет при изучении смесей ПВХ и ПММА полагать, что основной вклад в величины  $R''_e$  вносит непосредственно ПВХ. Определение величины  $R''_{90}$  в зависимости от общей концентрации полимеров для смесей ПВХ-ПММА в ТХП (рис. 5) показало, что уже

при концентрациях 0.15 г/дл резко возрастает интенсивность светорассеяния. Для всех изученных смесей в области концентраций 0.4–0.6 г/дл наблюдается максимум, положение которого сдвигается в сторону увеличения концентрации при переходе от 80%-ного содержания ПВХ к 20%-ному. Высота максимума мало меняется с составом. При повышении концентрации смеси полимеров в растворе величина светорассеяния либо снова возрастает (80 и 60% ПВХ в смеси), либо остается практически постоянной (20% ПВХ).

Вторые максимумы на кривых зависимостей  $R''_{90}$  от концентрации размыты.

С молекулярной точки зрения резкий рост светорассеяния есть следствие увеличения микронеоднородностей, в частности, за счет образования ассоциатов или агрегатов. Экспериментальные данные, полученные в области концентраций 0.15–0.6 г/дл (т.е. в области концентраций до первого максимума) и обработанные методом двойной экстраполяции по Зимму, показали, что масса и размеры рассеивающих частиц для ПВХ и смеси ПММА с 80% ПВХ в смеси близки, хотя и значительно превышают соответствующие величины ПВХ в циклогексаноне (в 10 и 100 раз соответственно). Данные о форме частицы  $\bar{R}$ , значениях второго вироального коэффициента  $A_2$  и массе рассеивающей частицы  $M_q$  представлены в таблице. Увеличение содержания ПММА до 40% и более приводит к росту массы и размеров рассеивающей частицы почти на порядок, что свидетельствует о повышенной ассоциации в системе ПВХ-ПММА-ТХП. Одновременно резко уменьшаются значения второго вироального коэффициента вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя.

Поскольку введение второго термодинамически несовместимого с ПВХ полимера (ПММА) приводит к изменению надмолекулярной структуры ПВХ в растворе, как и в случае простого концентрирования раствора чистого ПВХ, структурообразование в растворе смеси полимеров приводит к аналогичному изменению скорости термического дегидрохлорирования ПВХ. Как и при ассоциации макромолекул ПВХ, которое было вызвано увеличением содержания ПВХ в растворе, добавление второго полимера с низким термодинамическим сродством к ПВХ вызывает увеличение скорости распада ПВХ в ТХП (рис. 4, кривая 2). Заметим, что для изучения скорости распада ПВХ в смесях с ПММА в растворе взяты растворы полимеров с концентрацией, заведомо определяющей наличие ассоциатов макромолекул (2 г/дл).

При проведении деструкции ПВХ в смеси с ПММА следует учитывать, что ПММА оказывает химическое влияние на распад ПВХ вследствие



Рис. 4. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от его концентрации в растворе в ТХП (1) и в его смеси с ПММА (2) и с метиловым эфиром метакриловой кислоты (3) от содержания второго компонента в смеси.  $T = 150^\circ\text{C}$ .

выделения продукта его деполимеризации в условиях эксперимента – метилового эфира метакриловой кислоты (МЭМК) [9]. При проведении деструкции ПВХ в смеси с ПММА в растворе выделяющийся из полиметилметакрилата МЭМК способствует увеличению скорости распада ПВХ [10]. Однако, как видно из кривой 3 рис. 4, при соотношении ПВХ к ПММА, равном 1 : 4 (содержание ПММА в смеси с ПВХ 80 мас. %), достигается приблизительно такое же увеличение скорости термического дегидрохлорирования ПВХ, как при деструкции ПВХ в смеси с МЭМК в соотношении 1 : 0.25 (20 мас. % МЭМК), т.е. в ~13–15 раз больше по сравнению с деструкцией ПВХ в растворе ТХП. Поскольку, согласно работе [11], в условиях деструкции ПВХ (150°C) деполимеризация ПММА проходит не более, чем на 2–2.5%, легко сосчитать, что количество МЭМК, выделяющееся из ПММА при его преобладающем содержании в смеси с ПВХ (80–90 мас. %, когда достигаются наибольшие изменения в скорости распада ПВХ) не может быть более, чем при соотношении ПВХ к МЭМК, равном 1 : 0.1. Следовательно, в увеличение скорости термического дегидрохлорирования ПВХ в смеси с ПММА в ТХП вносят вклад такие факторы: повышение скорости распада ПВХ за счет химического влияния МЭМК, выделяющегося из ПММА при деструкции ПВХ в смеси с ним (~40% от общего увеличения скорости); увеличение скорости деструкции ПВХ за счет структурообразования в растворе ПВХ вследствие добавления второго, термодинамически несовместимого с ПВХ полимера (~60%).

Таким образом, в смесях полимеров, в частности ПВХ–ПММА, когда ассоциация возможна прежде всего между одинаковыми макромолекулами (эндотермическое смешение полимеров), в растворителях с малым термодинамическим сродством к полимеру (ТХП) ПВХ образует наиболее плотные ассоциаты, поскольку контакты полимер–полимер в “плохом” растворителе более предпочтительны, чем контакты полимер–растворитель. Очевидно, что подобными значительными изменениями в надмолекулярной структуре макромолекул ПВХ в растворе, вызванными либо увеличением его содержания в смеси, либо добавлением второго термодинамически несовместимого с ПВХ полимера, обусловливаются весьма существенные изменения в значениях скоростей термического распада ПВХ в растворе термодинамически плохого растворителя (ТХП).

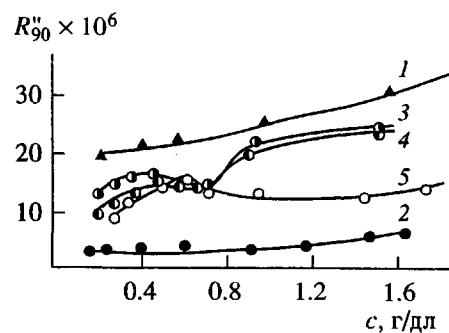


Рис. 5. Зависимость величины избыточного светорассеяния растворов ПВХ (1), ПММА (2), а также их смесей состава 20 : 80 (3), 40 : 60 (4) и 80 : 20 (5) от концентрации раствора смеси полимеров в ТХП при 85°C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВХ марки С-70 (ГОСТ 14332-69) и ПММА марки ЛСО-М (ТУ 6-01-863-78).

Светорассеяние полимеров определяли с помощью автоматического фотометра светорассеяния модели “Fica-50” фирмы “Fica ARZ” (Франция). В качестве источника света использовали ртутную лампу в комбинации со светофильтрами, дающую монохромный пучок ( $\lambda = 546$  нм). Эталоном служил бензол, рэлеевская постоянная которого равна  $16.3 \times 10^{-6}$  см<sup>-1</sup> для  $\lambda = 546$  нм (25°C). Обеспыливание растворителей достигали многократным фильтрованием через систему фильтров Шота № 16. Коэффициент асимметрии  $Z = (R'_{45}/R'_{135}) \leq 1.01$  во всех случаях. Растворы полимеров обеспыливали центрифугированием в течение 2 ч на центрифуге типа К-24 фирмы “Janetzk” (Германия) при 20000 об/мин. Вискозиметрические измерения проводили по стандартной методике в вискозиметре Уббелоде. Скорость термического дегидрохлорирования ПВХ оценивалась по методике [12].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борт Д.Н., Овчинников Ю.В., Рылов Е.Е. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 935.
- Brandt W. // Ind. End. Chem. 1958. V. 50. № 7. P. 1022.
- Hengstenberg J., Schuch E. // Makromol. Chem. 1964. B. 74. S. 55.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 38.
- Кулезнев В.Н., Крохина Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 905
- Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Бучаченко А.Л. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1181.

7. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1383.
8. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
9. Небойкова И.В., Владычина С.В., Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 49.
10. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1084.
11. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Заикова Г.Е. М.: Мир, 1988.
12. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Крайкин В.А. // Пласт. массы. 1980. № 3. С. 31.

**Thermal Stability of Poly(vinyl chloride)  
and its Mixtures with Poly(methyl methacrylate)  
in 1,2,3-Trichloropropane Solutions**

**E. I. Kulish\*, S. V. Kolesov\*, N. N. Sigaeva\*\*, K. S. Chirko\*,  
V. P. Volodina\*\*, and K. S. Minsker\***

\* Department of Chemistry, Bashkortostan State University,  
ul. Frunze 32, Ufa, 450074, Russia

\*\* Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

**Abstract**—The effect of the structure of solutions of PVC and its mixtures with poly(methyl methacrylate) in thermodynamically poor solvent (1,2,3-trichloropropane) on PVC thermal stability was studied. PVC macromolecules form associates whose sizes become much larger when PMMA is added to the PVC–solvent system. Appreciable changes in the PVC supermolecular structure occurring in solution markedly affect the rate of its thermal degradation.