

УДК 541.64.536.4

О ВЛИЯНИИ ПРЕДЫСТОРИИ ОБРАЗЦОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2000 г. С. В. Колесов, Е. И. Кулиш, К. С. Минскер

Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 30.03.99 г.
Принята в печать 30.06.99 г.

Изучены особенности влияния предыстории образцов ПВХ на его термическую деструкцию. Показано, что в твердых пленках, получаемых из растворов, наряду с химическим строением цепей и присутствием активных химических агентов на термическую стабильность ПВХ оказывает влияние физическая структура образцов, обусловленная всей совокупностью процессов взаимодействия полимера и растворителя, особенностями выделения полимерной фазы при концентрировании раствора, а также фазового разделения в случае присутствия в растворе другого полимера. Исследования выполнены на пленках ПВХ, сформированных из растворов в кислород- и хлорсодержащих растворителях, и пленках на основе систем с различным содержанием ПММА.

Явления структурного модифицирования твердых полимерных тел, полученных из различных растворителей, которые обнаруживаются по изменению вязкости расплава, прочностных и механических релаксационных свойств, устойчивому изменению температурных параметров фазовых и релаксационных переходов, хорошо известны [1–3]. Вместе с тем обусловленные изменением морфологической структуры и молекулярно-релаксационных свойств различия в локальном окружении и конформационном состоянии макромолекул приводят к их кинетической неэквивалентности в макромолекулярных реакциях, что составляет фундаментальную особенность химических реакций полимеров в твердой фазе [4]. В настоящей работе показано, что для случая термической деструкции ПВХ это проявляется в виде зависимости скорости дегидрохлорирования полимера от способа формирования (предыстории) исследуемой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали суспензионный ПВХ марки С-5870 с $M_n = 1.1 \times 10^5$ и содержанием внутренних ненасыщенных группировок 1.1×10^{-4} моль/моль ПВХ. Пленки ПВХ получали поливом 5%-ных растворов на целлофановую подложку при комнатной температуре и высушиванием под вакуумом. Растворителями служили очищенные, высу-

щенные и перегнанные дихлорэтан (ДХЭ), хлорбензол (ХБ), 1,2,3-трихлорпропан (ТХП), МЭК, ТГФ, циклогексанон (ЦГН) и диоксан (ДО). ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Specord IR-75". Деструкцию проводили согласно работе [5] в токе сухого очищенного азота. Точность в определении скорости реакции составила 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе промышленного синтеза формируется химическая структура цепей ПВХ, обуславливающая его собственную термическую стабильность [6]. Кроме того, в ходе суспензионной полимеризации винилхлорида происходит отбор наиболее стабильных конформаций цепей и морфологических структур с наиболее высокой степенью упорядоченности молекулярной упаковки [7, 8]. Плавление и растворение суспензионного ПВХ приводит к вырождению конформационного набора, специфичного для полимеризационных образцов ПВХ, и формированию из них расплава и растворов твердых образцов, представляющих собой устойчивые формы с другой конформационной структурой и иной надмолекулярной организацией при полном сохранении химической и конформационной структур [8]. Наряду с изменением физико-химических свойств пленочные образцы ПВХ, полученные из различных растворителей,

Скорость дегидрохлорирования образцов ПВХ различного происхождения (пленки из раствора)

Температура деструкции, °C	Значение $v_{\text{HCl}} \times 10^6$, моль НCl/моль ПВХ с							
	ДХЭ	ТХП	ХБ	ТГФ	ЦГН	МЭК	ДО	сuspензионный порошок
150	0.18	0.18	0.30	0.36	0.38	0.39	0.39	0.17
175	0.9 (0.9)	1.0	1.1	1.6 (0.9)	1.7	1.9	2.01	0.9

Примечание. В скобках приведены данные для порошка, переосажденного из раствора.

характеризуются разной скоростью термической деструкции.

В таблице приведены значения скоростей дегидрохлорирования пленочных образцов, сформированных из различных растворителей. В зависимости от природы растворителя образцы можно разделить на две группы: для пленок из ДХЭ и ТХП значения скорости дегидрохлорирования v_{HCl} почти не отличаются от скорости распада ПВХ, тогда как для пленок, полученных из растворов в ТГФ, ЦГН, МЭК, ДО, значения v_{HCl} заметно превышают скорость дегидрохлорирования исходного ПВХ. Отметим, что изменение скорости термического разложения ПВХ не является следствием присутствия в образцах остаточного растворителя. Введение в исходный порошок супензионного ПВХ таких высокоосновных растворителей, как ЦГН и ТГФ в количестве до 5 мас.% не приводит к изменению v_{HCl} .

В работе [9] показано, что супензионный ПВХ может находиться как минимум в трех состояниях, характеризующихся устойчивыми тепловыми характеристиками (T_c , $T_{\text{пл}}$): состоянии I, формирующимся при синтезе, и состояниях II и III, которые формируются из расплава и растворов в некоторых растворителях. В частности, для твердого состояния, образующегося из растворов в ТГФ и МЭК, отмечается разрушение полимеризационной надмолекулярной и фазовой структуры и возникновение новых структур вследствие стабилизации регулярных последовательностей неравновесных конформаций при специфическом сольватационном взаимодействии с растворителем. Существенно, что в этом случае определяющим оказывается не термодинамическое качество растворителя (ТГФ – "хороший" растворитель, МЭК – "плохой", неспособный растворять ПВХ без нагревания), а их способность к комплексообразованию с макромолекулами ПВХ.

В работе [10] среди факторов, определяющих свойства растворителей по отношению к ПВХ, указывается наличие на гетероатоме стерически до-

ступной свободной электронной пары, предопределяющей участие молекул растворителя в комплексообразовании с макромолекулами ПВХ. Данному требованию как раз отвечают циклические и алифатические кетоны, а также циклические простые эфиры. Комплексообразование ПВХ с МЭК и ТГФ описано в работах [8, 9]. Это имеет место и в случае использования растворов ПВХ в ЦГН (рис. 1) и ДО. ИК-спектры растворов ПВХ в ЦГН и полученных из него пленок, отличаются от спектров исходного ПВХ. Вследствие специфической сольватации в растворе полимера происходит смещение полосы поглощения карбонильной группы в область 1696–1708 cm^{-1} против 1712 cm^{-1} в чистом растворителе. Для раствора обнаружи-

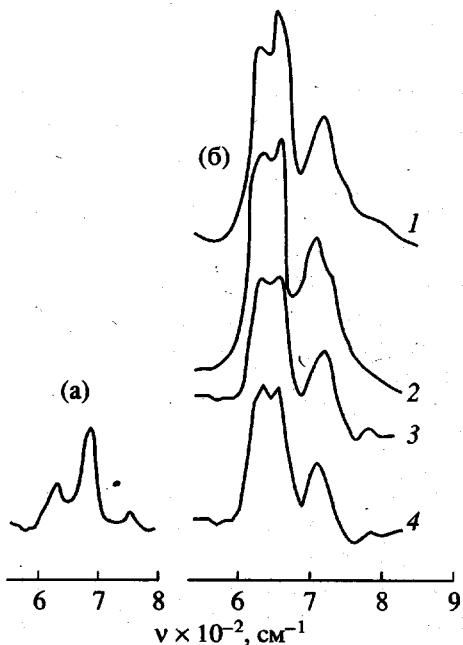


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров раствора ПВХ в ЦГН (а) и пленок ПВХ, полученных из раствора в ЦГН (б). Время сушки пленок в вакууме при 25°C: 0.5 (1); 1.5 (2); 8.0 (3) и 20 суток (4); $T = 25$ (1–3) и 80°C (4).

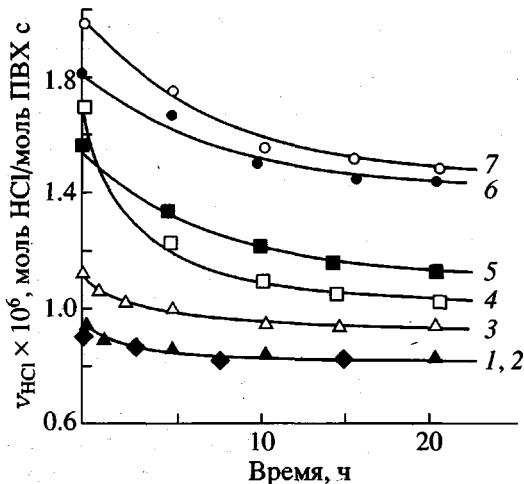


Рис. 2. Зависимости скорости термического дегидрохлорирования ПВХ в пленках, полученных из раствора в ДХЭ (1), ТХП (2), ХБ (3), ЦГН (4), ТГФ (5), МЭК (6), ДО (7) от продолжительности отжига. N_2 , 448 К.

вается наличие плеча в области 637 cm^{-1} , а после удаления растворителя в спектре ПВХ-пленки появляется хорошо разрешенная полоса 637 cm^{-1} .

Исследования конформационно-чувствительной области ИК-спектра ПВХ показали [8], что именно комплексообразование в растворе обеспечивает стабилизацию возмущенных *TTTG*, *TTTG*^{*}-конформаций синдиотактических последовательностей цепи (полоса 637 cm^{-1}). Отношение оптических плотностей полос $k = D_{637}/D_{640}$, где D_{640} – оптическая плотность полосы, соответствующей плоским *TTTT*-конформациям синдиотактической последовательности цепи в исходном ПВХ, характеризует степень отклонения *транс*-последовательностей от наиболее устойчивого энергетического состояния [9]. Судя по значениям отношения, наиболее возмущенное конформационное состояние наблюдается для пленок из комплексообразующих растворителей: ДО ($k = 2.1$), МЭК ($k = 2.0$ [9]), ЦГН ($k = 1.85$), ТГФ ($k = 1.75$ [9]).

Экспериментальные данные по скоростям дегидрохлорирования образцов ПВХ позволяют сопоставить наибольшую термическую стабильность макромолекул с наиболее регулярной полимеризационной структурой (ПВХ-I). Наименьшую термическую устойчивость имеют пленки из ТГФ, ЦГН, МЭК и ДО со структурой ПВХ-III, наиболее отличающейся от нативной. В системах ПВХ-ДХЭ, ПВХ-ТХП комплексообразования не происходит, однако, формирование пленок из растворов в этих растворителях несомненно сопро-

вождается изменением типа межмолекулярной упаковки, которое приводит к незначительному отличию в кинетике дегидрохлорирования соответствующих образцов ПВХ.

Изотермический отжиг пленок ПВХ при $T > T_c$ способствует повышению их термостабильности, при этом в случае ПВХ-пленок, отлитых из ДХЭ, ТХП и ХБ, уже после 3 ч отжига достигается некоторое постоянное значение скорости деструкции образцов, близкое к v_{HCl} исходного супензионного ПВХ (рис. 2). Термостабильность пленок из ЦГН, ТГФ, МЭК и ДО в процессе отжига также повышается, однако, это происходит заметно медленнее. Для пленок ПВХ из МЭК даже после 20 ч отжига не достигается значение v_{HCl} , сравнимое с ПВХ-I.

Изменение термостабильности ПВХ в пленках после отжига позволяет заключить, что наиболее вероятной причиной проявления кинетической неэквивалентности макромолекул ПВХ в описанных системах является заторможенность процессов релаксации неравновесных структур, возникающих при формировании твердых полимерных образцов из достаточно концентрированных растворов. Отжиг сопровождается прежде всего изменением структуры аморфной фазы – релаксацией свободного объема, повышением плотности упаковки, изменением локального окружения частиц, регулярности физической сетки. Вклад изменения фазовой структуры в термостабильность пленок при переработке чистого супензионного ПВХ через раствор образцов ПВХ не велик. Формирование твердого ПВХ из растворов в МЭК, ТГФ способствует изменению морфологии кристаллической фазы – переходу от складчатых структур из длинных плоских *TTTT*-конформаций синдиотактических последовательностей цепей в ПВХ-I к мицеллярным, возникающим из регулярных последовательностей возмущенных *TTTG*, *TTTG*^{*}-конформаций *транс*-последовательностей цепей, стабилизованных специфическим взаимодействием между полимером и растворителем [9]. В работе [11] по найденному на основании квантово-химических расчетов индексу реакционной способности хлоруглеводородов в реакции элиминирования HCl – порядку связи C–Cl (P_{C-Cl}) оценена устойчивость винилхлоридных звеньев во фрагментах макромолекул ПВХ в зависимости от их конформации. Судя по величинам P_{C-Cl} лабильных ненасыщенных группировок, связь C–Cl в конформациях *TG* не более подвижна, чем в конформациях *TT*.

Значительные кинетические эффекты, обусловленные предысторией формирования структуры твердых образцов ПВХ, могут наблюдаться

для смесей ПВХ с другими полимерами. В случае формирования пленок из общего раствора двух ограниченно совместимых полимеров (например, ПВХ-ПММА) получаются образцы, представляющие собой гетерогенные системы с достаточно сложной фазовой структурой и развитой поверхностью раздела. Характер фазовой структуры будет зависеть от соотношения полимеров в смеси, от природы растворителя и режима образования твердой фазы. Фазовая структура бинарной системы может формироваться вдали от равновесия ПВХ-ПММА. По соотношению количеств фаз эта структура определяется наличием равновесия ПВХ-ПММА-растворитель в поле тройной диаграммы в области резкого возрастания вязкости системы, обусловленного либо фазовыми превращениями (распад фаз с образованием твердого осадка), либо стеклованием жидких фаз (релаксационный переход) [12], либо лиотропным гелеобразованием [8]. Низкая трансляционная подвижность и высокая вязкость систем полимер-полимер препятствует полному расслоению на фазы за время эксперимента, но приводит к формированию кинетически устойчивых метастабильных дисперсных структур. Этим, в частности, обусловлена способность систем к переохлаждению [13]. Образование метастабильных структур приводит к тому, что колебания состава существующих фаз простираются от области ограниченной совместимости до полной взаимной растворимости [14].

Разные механизмы стабилизации структур ПВХ-ПММА, возникающие при концентрировании растворов в различных растворителях, в совокупности с заторможенностью процессов массообмена при разделении фаз и релаксации структурной неравновесности в фазе каждого полимера приводят к разным кинетическим зависимостям скорости деструкции твердых смесевых образцов ПВХ от состава. В случае пленок из ДХЭ или ТГФ характер зависимости v_{HCl} при распаде ПВХ от содержания ПММА в смеси с ПВХ качественно аналогичен случаю распада смесей порошков индивидуальных полимеров и соответствует известному факту ингибиции распада ПВХ в присутствии ПММА [15]. Для пленок, отлитых из растворов в ХБ и МЭК, указанная зависимость меняет вид на противоположный (рис. 3а). Численные значения скоростей деструкции пленок во всех случаях превышают v_{HCl} для смесей порошков при любых соотношениях компонентов.

Обращает на себя внимание принципиально различный характер кинетических зависимостей в случае использования смесевых пленок из ТГФ и МЭК, поскольку в случае пленок чистого ПВХ оба растворителя вызывали сходное изменение

термостабильности полимера. Вероятной причиной этого представляется различие термодинамического качества растворителя по отношению к каждому полимеру. Согласно работе [12], из-за низкой растворимости ПММА в ТГФ при полной растворимости в нем ПВХ на диаграмме фазовых состояний тройной системы ПВХ-ПММА-ТГФ при комнатной температуре имеется только узкая область существования гомогенных растворов. В большей части диаграммы система двухфазна, благодаря чему образуются гетерогенные пленки, в которых стабилизация неравновесных структур обусловлена релаксационным процессом стеклования дисперсионной среды. Аналогично формируется гетерогенная пленка из растворов в ДХЭ, который является плохим растворителем по отношению и к ПВХ, и к ПММА. Сходная двухфазная структура образцов в обоих случаях обуславливает сходство в кинетическом поведении систем в процессе деструкции.

Для совместных растворов ПВХ-ПММА в МЭК и ХБ, очевидно, реализуется другой механизм формирования твердой фазы. Особенностью системы ПВХ-МЭК является не только стабилизация возмущенных конформаций макромолекул за счет комплексообразования, но и возникновение лиотропного геля, представляющего непрерывную сеть молекулярных комплексов в области фазовой диаграммы, где имеется избыток растворителя [8]. В случае тройной системы ПВХ-ПММА-МЭК возникновение такого геля препятствует фазовому распаду системы при удалении растворителя из-за ограничения трансляционной подвижности макромолекул, что обуславливает неограниченную взаимную растворимость компонентов. Полученные пленки оказываются гомогенными по крайней мере в области тех соотношений ПВХ-ПММА, где ПВХ является дисперсионной средой, и в наибольшей степени удаленными от состояния фазового равновесия. Из тройных систем ПВХ-ПММА-ХБ также формируются гомогенные пленки.

Повышение скорости термораспада ПВХ при увеличении содержания ПММА в однофазных твердых смесях позволяет предположить, что собственно ПММА (в отличие от продукта его термодеполимеризации — метилового эфира метакриловой кислоты (ММА)) понижает термоустойчивость ПВХ. Это наблюдалось и в случае изучения однофазных разбавленных совместных растворов ПВХ-ПММА в ТХП и ЦГН [16].

Термический отжиг метастабильных систем, формирующихся с помощью различных растворителей, при температуре выше T_c компонентов приводит к изменению составов существующих фаз в направлении, определяемом фазовыми диа-

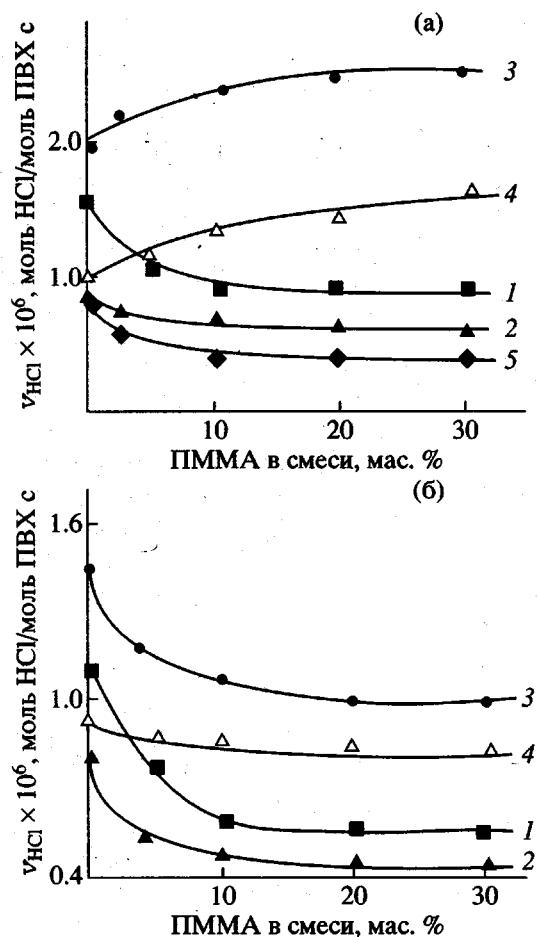


Рис. 3. Зависимости скорости термического дегидрохлорирования ПВХ до (а) и после отжига (б) от содержания ПММА в смеси в пленках, полученных из растворов в ТГФ (1), ДХЭ (2), МЭК (3), ХБ (4) и в порошках, соосажденных из раствора в ДХЭ (5). N_2 , 448 К.

граммами, а также к релаксации неравновесных структур в фазе каждого полимера. Как следствие, изотермический отжиг пленочных образцов при $T = 100\text{--}110^\circ\text{C}$ во всех случаях вызывает уменьшение скоростей распада полимерных смесей (рис. 3б). В случае пленок из МЭК и ХБ из-за фазового распада гомогенных структур, определяемого по помутнению пленок, зависимости $v_{HCl} = f(c_{\text{ПММА}})$ приобретают вид, типичный для ингибиции распада ПВХ в присутствии ПММА.

Формирование структуры смесей путем фазового распада гомогенных систем с образованием твердого осадка реализуется при медленном соосаждении полимеров из общего разбавленного раствора. При одновременном ухудшении качества растворителя по отношению к каждому полимеру путем добавления осадителя с постепенной

заменой взаимодействия типа полимер–растворитель на взаимодействие полимер–полимер, очевидно, достигаются условия равновесного фазового разделения. В этом случае высокодисперсные порошковые смеси ПВХ–ПММА с разным соотношением компонентов, полученные из растворов в различных растворителях, демонстрируют идентичные зависимости $v_{HCl} = f(c_{\text{ПММА}})$. Это свидетельствует о полном вырождении кинетической неэквивалентности макромолекул ПВХ в таких полимерных смесях, что кстати наблюдается и при осаждении ПВХ из индивидуальных растворов в разных растворителях (таблица).

Таким образом, на термоустойчивость ПВХ в твердых пленках, получаемых из растворов, наряду с химическим строением цепей и присутствием активных химических агентов оказывает заметное влияние и физическая структура ПВХ-образцов, обусловленная всей совокупностью процессов взаимодействия полимера и растворителя, выделения полимерной фазы при концентрировании раствора и фазового разделения в случае присутствия в растворе другого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иовлева М.М., Бандарян С.И., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 6. С. 406.
2. Андрианова Г.П., Красников Н.П. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 1. С. 4.
3. Матевосян М.С., Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Генин Я.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1925.
4. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
5. Небойкова И.В., Владычина С.В., Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. // Пласт. массы. 1987. № 3. С. 49.
6. Минскер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982.
7. Борт Д.Н., Овчинников Ю.В., Рылов Е.Е. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 935.
8. Чалых А.Е., Сапожникова И.Н., Булгакова Р.А., Соколова Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1749.
9. Чалых А.Е., Сапожникова И.Н., Бессонова Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 756.
10. Adelman R.L., Klein I.M. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. P. 257.

11. Minsker K.S., Kolesov S.V., Yanborisov V.M., Berlin Al.Al., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. and Stability. 1984. V. 9. P. 103.
12. Чальх А.Е., Сапожникова И.Н., Медведева Л.И., Герасимов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1895.
13. Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. С. 627.
14. Jager H., Voreikamp E.J., Challa G. // Polym. Commun. 1983. V. 24. № 10. P. 290.
15. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1084.
16. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Коварский А.Л., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 267.

The Effect of Prehistory of Samples on the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)

S. V. Kolesov, E. I. Kulish, and K. S. Minsker

Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

Abstract—The effect of prehistory of PVC samples on the thermal degradation of this polymer was studied. It was shown that, along with the chemical structure of polymer chains and the presence of active chemical agents, the thermal stability of PVC solid films cast from solutions is affected by the physical structure of samples, which results from a combination of processes involving interaction between the polymer and a solvent and isolation of a polymer phase during solution concentration, as well as phase separation, if another polymer occurs in solution. The PVC films cast from solutions of oxygen- and chloro-containing solvents and made of PMMA–PVP blends with a varying PMMA content were used in this work.