

УДК 541.64:536.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2002 г. В. М. Янборисов, К. С. Минскер

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

Поступила в редакцию 07.06.2001 г.
Принята в печать 18.10.2001 г.

Проведено моделирование совместно протекающих при термической деструкции ПВХ процессов дегидрохлорирования и сшивания макроцепей, результатом которых является формирование набора полиеновых последовательностей различного строения и разной длины.

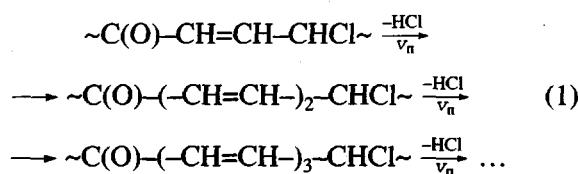
Экспериментально достаточно полно изучена как реакция дегидрохлорирования ПВХ, считающаяся первичной при термодеструкции ПВХ и приводящая к появлению полиеновых последовательностей в деструктированном полимере, так и протекающая параллельно-последовательно вторичная реакция сшивания макроцепей [1–3]. В результате протекания этих реакций в деструктированном ПВХ формируется набор полиеновых последовательностей разной длины и различного строения: $\sim\text{C}(\text{O})\text{--}(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ и $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ [4].

Цель настоящей работы – построение адекватной модели процесса термической деструкции ПВХ, учитывающей совместное протекание реакций элиминирования HCl и сшивания макромолекул. В качестве критерия соответствия имитационной модели реальному процессу принято совпадение экспериментальных и расчетных характеристик, описывающих распределение полиеновых последовательностей по длинам. Такими характеристиками являются вид распределения по длинам полиенов $\sim\text{C}(\text{O})\text{--}(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ и $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ и их средняя длина в различные моменты деструкции ПВХ. Экспериментально эти характеристики определяли путем интерпретации электронных спектров поглощения деструктированного ПВХ [4]. Необходимо отметить, что совпадение экспериментальных и расчетных значений количества HCl, выделившегося при термодеструкции ПВХ, числа поперечных связей и времени начала гелеобразования нельзя рассматривать в качестве критерия истины, посколь-

ку совпадение указанных параметров неизбежно, так как при моделировании использованы экспериментально найденные значения констант скоростей реакций дегидрохлорирования и сшивания макроцепей ПВХ.

Использована прямая схема моделирования процесса деструкции ПВХ: рассмотрен ансамбль из N активных центров, инициирующих реакцию дегидрохлорирования ПВХ и рост полиеновых последовательностей, изучены превращения образующихся полиенов в реакции сшивания цепей полимера.

При моделировании процесса дегидрохлорирования ПВХ принято, что рост полиеновых последовательностей инициируется оксовиниленовыми (карбонилалильными) группировками



При этом скорость инициирования полагали равной скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ с участием полиеновых последовательностей v_n [5]. Возможный быстрый (порядка десятков секунд при 448 K) рост кетодиенов и кетотриенов имитировали заданием в начальный момент времени ненулевой длины полиенов. Реакцию дегидрохлорирования считали необратимой, т.е. не рассматривали принципиально возможное [6] обратное присоединение (реприсоединение) HCl к полиеновым последовательностям. Это связано с тем, что результаты моделирования сравнивали с

E-mail: YanborisovVM@bsu.bashedu.ru (Янборисов Валерий Марсович).

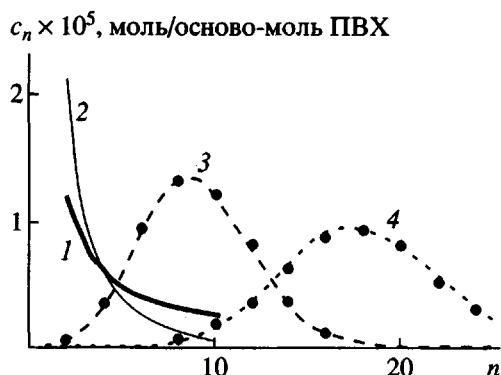
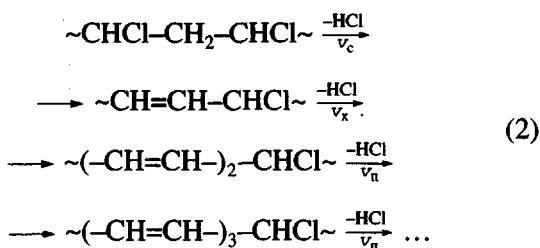


Рис. 1. Экспериментальное [4] (1, 2) и Пуассоновское (3, 4) распределение полиенов $\sim\text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\sim$ по длинам в различные моменты времени деструкции: 1, 3 – 20 мин; 2, 4 – 40 мин; точки на кривых – метод Монте-Карло.

экспериментальными характеристиками процесса деструкции ПВХ в присутствии активного акцептора HCl – стеарата бария, ингибирующего реакцию реприсоединения хлористого водорода к полиеновым последовательностям [1]. Моделировали также статистическое элиминирование HCl из нормальных звеньев макроцепи, приводящее к появлению β -хлоралильных группировок строения $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$. β -хлоралильные группировки в свою очередь инициируют образование полиенов вида $\sim(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\sim$



Однако скорость инициирования полиеновых последовательностей β -хлоралильными группировками v_x невелика ввиду низкой константы скорости инициирования $k_x = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, принятой согласно работе [7]. В связи с этим по реакции (2) за 1 ч деструкции ПВХ при 448 К появляется незначительное количество полиеновых последовательностей, составляющее не более 5% от количества полиенов, образующихся за счет инициирования прорастания полиенов карбонилалильными группировками по реакции (1). Поэтому в дальнейшем вклад реакции (2) в образование полиеновых последовательностей не обсуждаем.

Сшивание макроцепей моделировали как обратимую реакцию Дильса–Альдера, происходящую между полиеновыми блоками, с одной сто-

роной, и концевыми ненасыщенными и внутренними β -хлоралильными группировками, с другой [3]. При имитации реакции сшивания полагали, что она может протекать с участием любой связи $\text{C}=\text{C}$ полиенового блока, кроме двух крайних связей. Запрет взаимодействия диенофила с концевой или предконцевой связью $\text{C}=\text{C}$ обусловлен тем, что добавление сильного диенофил – малеинового ангидрида в ПВХ после начала деструкции не приводит к замедлению скорости реакции дегидрохлорирования, но ведет к отбелыванию полимера [8]. Кроме допущения равной реакционной способности любой пары сопряженных звеньев в полиеновой последовательности (за исключением последней), при моделировании принято, что реакционная способность как в прямой, так и в обратной реакции сшивания макромолекул ПВХ, не зависит от того, прореагировало или нет соседнее звено. Другими словами, считаем, что кооперативный эффект отсутствует.

Моделировали термораспад ПВХ с содержанием карбонилалильных группировок 1×10^{-4} моль/осново-моль ПВХ при 448 К, потому что процессы дегидрохлорирования и структурирования ПВХ экспериментально изучены наиболее полно именно при 448 К [1–4]. Данную температуру для проведения деструкции ПВХ всегда выбирали, поскольку выше ее порошкообразные частицы ПВХ плавятся и слипаются. Как следствие, нарушаются условия некатализического элиминирования HCl из ПВХ [1, 5]. В расчетах использованы ранее определенные значения констант скоростей реакций при 448 К: статистического элиминирования HCl $k_c = 0.8 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, дегидрохлорирования ПВХ в результате роста полиеновых последовательностей $k_n = 0.75 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [9], прямой и обратной реакции сшивания макроцепей $k_{\text{сп}} = 1.6$ осново-моль ПВХ/моль с, $k_{\text{обр}} = 0.7 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [3].

Моделирование процесса дегидрохлорирования ПВХ без учета реакции сшивания макроцепей привело к ожидаемому результату: распределение полиенов $\sim\text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\sim$ по длинам подчиняется закону Пуассона

$$p(n, t) = e^{-k_n t} (k_n t)^n / n!$$

а концентрация полиенов c_n в момент времени t равна $\gamma_0 p(n, t)$ (рис. 1). Видно, что это распределение коренным образом отличается от распределения, полученного при интерпретации электронных спектров поглощения деструктированного ПВХ (рис. 1, распределения 1, 2). Более того, при отсутствии каких-либо причин нарушения сопряжения в

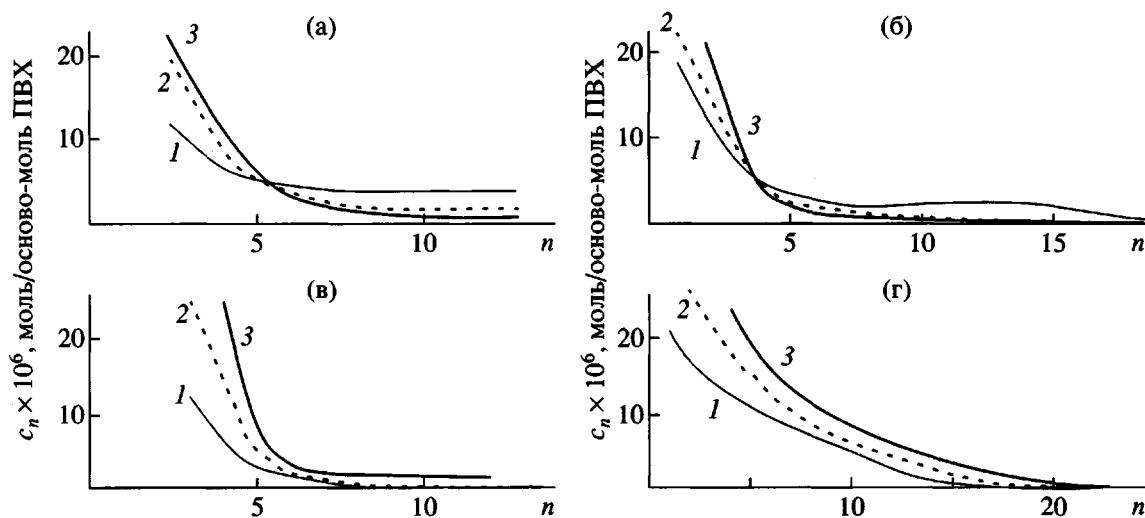


Рис. 2. Распределение полиенов $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ (а, б) и $\sim (-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ (в, г) в различные моменты деструкции: 1 – 20 мин, 2 – 30 мин, 3 – 40 мин; а, в – по интерпретации электронных спектров поглощения; б, г – моделирование методом Монте-Карло.

полиенах $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ на первоначальном этапе деструкции в полимере практически не должны появляться полиены вида $\sim (-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$, наличие которых в деструктированном ПВХ несомненно [4].

Моделирование совместного протекания реакций дегидрохлорирования и сшивания макрополимеров при термодеструкции ПВХ показало следующее.

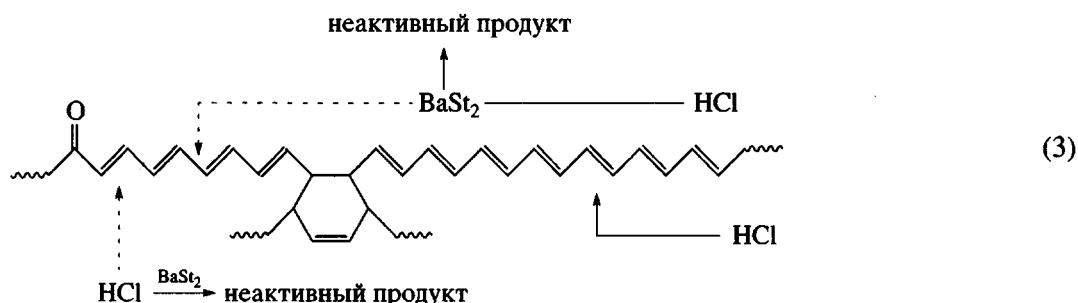
Расчетные распределения полиеновых последовательностей $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ в зависимости от длины сопряжения n совпадают с распределениями, определенными экспериментально из электронных спектров поглощения деструктированного ПВХ для различных времен деструкции (рис. 2а, 2б). Наблюдается факт перераспределения полиенов $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ по длинам в процессе деструкции: с увеличением времени возрастает число коротких полиеновых последовательностей с длиной сопряжения $n < 4$ за счет убыли полиеновых блоков с $n > 4$. Из рис. 2б также следует, что существует достаточно большое число длинных полиеновых последовательностей с $n > 14$, наличие которых не фиксируется в области 300–520 нм, в которой снимали электронные спектры поглощения деструктированного ПВХ [4]. На рис. 2а и 2б для полиенов $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ видны некоторые расхождения для последовательностей с $n = 2$ и $n > 9$: моделирование дает несколько заниженные значения концентрации полиенов с малой длиной сопряжения и чуть завышенные для полиенов с большой длиной сопряжения. Это может быть связано с тем, что су-

ществует еще некий процесс, влияющий на распределение полиенов по длинам, или с тем, что реакция сшивания цепей ПВХ смоделирована не совсем адекватно реальному процессу. В частности, сшивание макромолекул может идти не равновероятно по любому звену полиенового блока. Кроме того, реакционная способность связи C=C может зависеть от кооперативного эффекта. Тем не менее, даже при реализованном, возможно, в достаточной мере грубом, подходе удается передать основные и характерные особенности распределения полиенов $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ по длинам в различные моменты времени деструкции ПВХ.

Полиеновые блоки вида $\sim (-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ в процессе деструкции ПВХ появляются практически исключительно в результате разрыва цепи сопряжения в полиенах вида $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$. Выше отмечено, что иницированием полиенов $\sim (-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ β -хлораллильными группировками можно пренебречь по крайней мере на начальном этапе термодеструкции ПВХ. Сравнение и анализ экспериментальных и полученных в результате моделирования методом Монте-Карло распределений полиенов $\sim (-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ (рис. 2в, 2г) позволяет заключить, что наблюдаемое различие может быть связано с протеканием некой неучтеннной реакции при моделировании термодеструкции ПВХ. Примечательно, что эта реакция играет существенную роль в основном для полиенов вида $\sim (-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$, а для полиенов вида $\sim \text{C}(\text{O})(-\text{CH}=\text{CH}-)_n \sim$ – в гораздо меньшей степени. Она не может быть реакцией сшивания, иначе

не достигалось бы совпадения расчетного и экспериментального времени начала гелеобразования, которое обусловлено лишь числом образующихся поперечных связей. Поэтому остается предположить, что такой реакцией может быть либо циклизация полиеновых последовательностей с большой длиной сопряжения [10], либо реприсоединение HCl к полиеновому блоку вследствие неполного подавления реакции автокатализитического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии HCl акцептором хлористого водорода. Реакция циклизации была выдвинута в качестве гипотезы достаточно давно, однако до сих пор неизвестно, насколько она вероятна в реальном ПВХ, и тем более неизвестны кинетические параметры этой реакции при термодеструкции ПВХ. Реакция реприсоединения HCl действительно имеет место при термораспаде ПВХ [6]. Влияние реакции реприсоединения только на полиеновые последовательности вида $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ можно объяснить следующим образом. В присутствии стеарата бария маловероятно реприсоединение к полиеновому блоку "чужой" молекулы HCl, отщепившейся от другой полиеновой последовательности или от нормального участка макроцепи ПВХ. По всей

вероятности, происходит реприсоединение только что появившейся "своей" молекулы HCl к растущему полиеновому блоку. Во втором случае вероятность взаимодействия молекулы HCl с акцептором существенно меньше из-за меньшей длины пробега: "чужая" молекула HCl должна пронифицировать без захвата стеаратом бария в среднем на расстояние порядка десятков нанометров, тогда как "своя" – всего на несколько единиц нанометров. Оценка расстояний произведена следующим образом. Пусть выделилась одна молекула HCl на 10000 винилхлоридных звеньев (10^{-4} моль HCl/осново-моль ПВХ) по закону случая. Тогда среднее расстояние между местами выделения HCl равно $10000^{1/3}$, что составляет ~ 20 мономерных звеньев. Для "своей" молекулы в полиеновом блоке это расстояние составляет несколько единиц мономерных звеньев, что на порядок меньше. С удалением конца растущего блока от карбонильной группы растет величина пробега "своей" молекулы HCl и уменьшается вероятность ее реприсоединения к полиену. Изложенное выше иллюстрирует следующая реакция:



Действие реакции реприсоединения HCl на распределение полиеновых последовательностей по длинам аналогично действию реакции спшивания макроцепей, поскольку и в том и в другом случае разрыв цепи сопряжения происходит случайным

образом. Поэтому при учете реакции реприсоединения HCl к полиеновым блокам можно ожидать, что вид распределения полиенов по длинам не изменится, а произойдет лишь перераспределение полиеновых последовательностей $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ из области больших длин сопряжения в область малых. Отметим сразу, что реакцию реприсоединения, как и реакцию циклизации, не моделировали, потому что неизвестны их характеристики.

Расчетная зависимость средней длины сопряжения от времени деструкции (рис. 3) как для полиенов вида $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ (зависимости 1 и 2), так и для полиенов вида $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ (зависимости 3 и 4) отражает тенденцию изменения средней длины полиеновых последовательностей в макромолекулах в течение реального термораспада ПВХ. Для общей средней длины блоков (зависимости 5 и 6) в соответствии с эксперимен-

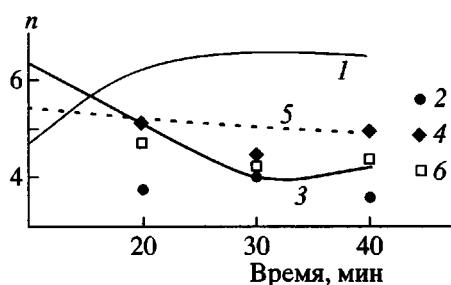


Рис. 3. Средняя длина полиеновых блоков: $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ (1, 2), $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ (3, 4); 5, 6 – общая средняя длина, $n = 2-11$ (1, 2) и 3-14 (3, 4); точки – эксперимент.

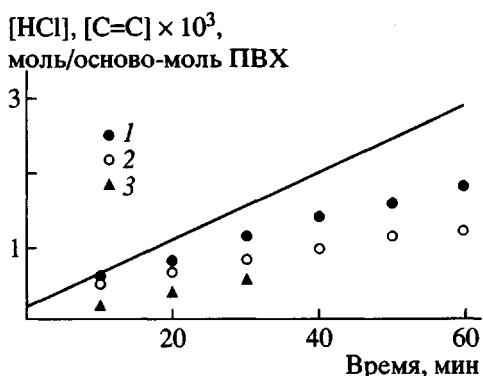


Рис. 4. Выделение HCl (прямая) и суммарное количество двойных связей в полиенах (точки) при термодеструкции ПВХ: 1 – расчет методом Монте-Карло, суммирование по всем полиенам; 2 – расчет методом Монте-Карло, суммирование по $n = 2-12$ (для $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\sim_n$) и $n = 3-14$ (для $\sim\text{CH}=\text{CH}-\sim_n$); 3 – по спектральным данным.

тальными данными получена слабая зависимость от времени деструкции ПВХ. Проведенное моделирование позволило объяснить наблюдаемое отличие суммарного содержания связей C=C, полученного из спектральных данных как в работе [4], так и ранее [11], от количества выделившегося HCl (рис. 4). Проявление в электронных спектрах деструктированного ПВХ проявляется гораздо меньшего числа связей C=C, чем их образовалось при выделении HCl в результате роста полиеновых последовательностей, обусловлено тем, что часть двойных связей расходуется в реакции сшивания цепей, а часть содержится в полиенах с длиной сопряжения $n < 3$ и $n > 14$, которые не проявляются в изучаемой спектральной области.

Итак, реакция дегидрохлорирования и рост полиеновых последовательностей при термораспаде ПВХ быстро инициируются карбонилаллильными группировками, которые определяют термическую стабильность ПВХ. Образующиеся кетополиены вступают во вторичную реакцию сшивания с концевыми и внутренними ненасыщенными группировками макроцепей ПВХ, которая протекает по механизму Дильса–Альдера. Это приводит к образованию сшитой структуры, проявляющейся в виде геля, и является основной причиной формирования набора полиеновых последовательностей различной длины и разного химического строения. При неполном ингибиции акцептором хлористого водорода определенную роль в формировании набора полиенов по длинам играет также реакция реприкоедине-

ния HCl к полиеновым блокам. Присутствие в деструктированном ПВХ таким образом сформированного набора полиеновых последовательностей приводит к окрашиванию полимера и появлению специфического электронного спектра поглощения.

Построенная модель термораспада ПВХ, включающая совместное протекание реакций дегидрохлорирования и структурирования, достаточно хорошо описывает основные особенности некатализической термодеструкции ПВХ, адекватно отображает это явление и не противоречит всем известным экспериментальным фактам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minsker K.S. Chemistry of Chlorine Containing Polymers: Syntheses, Degradation, Stabilization. New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2000.
2. Kelen T., Ivan B., Nagy J., Nurcsanyi B., Kennedy J.P. // Polym. Bull. 1978. V. 1. № 2. P. 79.
3. Янборисов В.М., Минскер К.С. // Журн. прикл. химии (в печати).
4. Колесов С.В., Янборисов В.М., Уразбаев В.Н., Никонов В.Н., Берлин Ал.Ал., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 723.
5. Minsker K.S., Kolesov S.V., Yanborisov V.M., Berlin Al.Al., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. P. 99.
6. Олейник Э.П., Василейская Н.С., Разуваев Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 3. С. 482.
7. Янборисов В.М., Колесов С.В., Берлин Ал.Ал., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 920.
8. Колесов С.В., Петров В.В., Янборисов В.М., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 303.
9. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Лисицкий В.В., Колесов С.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 32.
10. Troitskii B.B., Troitskaya L.S. // Int. J. Polym. Mater. 1998. V. 41. P. 285.
11. Минскер К.С., Крац Э.О., Пахомова И.К. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 483.

**Modeling of the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)
by the Monte Carlo Method****V. M. Yanborisov and K. S. Minsker***Bashkir State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Russia*

Abstract—The modeling of dehydrochlorination and macrochain crosslinking processes occurring simultaneously during the thermal degradation of PVC and resulting in the formation of a set of polyene sequences of various structures and lengths has been carried out.