

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 5, с. 863–867

УДК 541.64:539.199.536.4

О СШИВАНИИ МАКРОЦЕПЕЙ ПРИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 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.

Определена зависимость времени начала гелеобразования при термической деструкции ПВХ от содержания оксовиниленовых (карбонилаллильных) группировок. Рассмотрены различные схемы сшивания макроцепей по механизму Дильса–Альдера с участием полиеновых блоков, внутренних и концевых ненасыщенных группировок. Проведена оценка значений констант скоростей прямой и обратной реакции сшивания.

В работах [1–3] показано, что реакция сшивания макроцепей при термодеструкции ПВХ протекает по механизму Дильса–Альдера с участием полиеновых последовательностей вида $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$. Образование полиенов ини-

цируется карбонилаллильными группировками, содержание которых в ПВХ составляет около 10^{-4} моль/осново-моль ПВХ [2]; при этом полагается, что сшивание макроцепей происходит по схеме

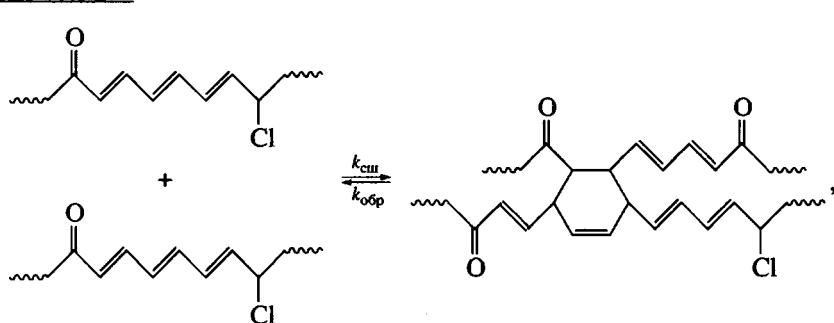


Схема А

где каждый кетополиен действует либо как диен, либо как диенофил, причем в качестве диенофила выступает только ближняя к карбонильной группе двойная связь $\text{C}=\text{C}$.

Накопление поперечных связей в соответствии со схемой А в работе [1] описывают уравнением

$$\frac{dN}{dt} = k_{\text{ш}} \gamma_0^2, \quad (1)$$

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

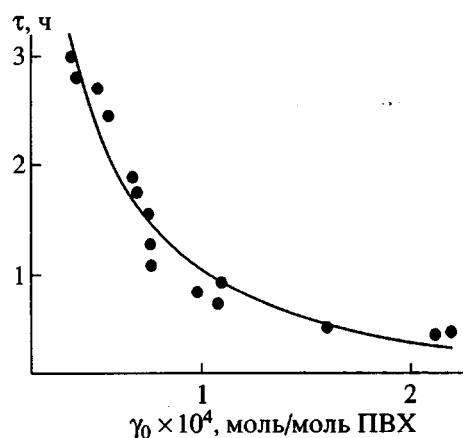


Рис. 1. Зависимость времени начала гелеобразования от содержания карбонилаллильных группировок в ПВХ. Точки – 448 К, 10^{-2} Па, стеарат бария; сплошная линия – по уравнению (2) при $n = 1.26$.

где константа скорости сшивания макроцепей $k_{\text{сп}} = 1.86 \times 62.5 / 2 M_n^0 \gamma_0^2 \tau$, $1.86 = M_n^0 / M_n$, 62.5 – осново-моль ПВХ, τ – индукционный период до начала накопления геля, M_n^0 и M_n – начальные средневязкостная и среднечисленная молекулярные массы.

Описание реакции сшивания макромолекул ПВХ по схеме А является достаточно грубым и не учитывает следующих деталей.

1. Сшивание макроцепей по схеме А приводит лишь к образованию “псевдогеля”, в котором среднечисленная длина цепи, соединяющей два узла сшивки $M_c = 0$; это противоречит экспериментальным данным ($M_c \sim 10^4$ [2], что сравнимо с длиной макроцепи ПВХ).

2. Вид уравнения (1) не учитывает обратимого характера реакции сшивания, вследствие чего дает значительно большее число поперечных связей, чем можно ожидать по схеме А.

3. В соответствии со схемой А должно наблюдаться постоянное уменьшение содержания в полимере групп $\sim \text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH} \sim$ со временем деструкции, тогда как экспериментальные данные свидетельствуют о постоянной их концентрации до значительных времен деструкции [4].

В соответствии с уравнением (1) порядок реакции сшивания макроцепей по полиеновым последовательностям должен равняться двум. Однако изучение экспериментальной зависимости времени начала гелеобразования τ от содержания полиенов γ_0 (рис. 1), показало следующее. В общем виде зависимость $\tau(\gamma_0)$ можно представить в виде

$$\tau = C \gamma_0^{-n}, \quad (2)$$

где n – порядок реакции сшивания макроцепей по блокам сопряженных связей. При обработке логарифмической анаморфозы выражения (2) методом наименьших квадратов получено $n = 1.26 \pm 0.17$ при коэффициенте корреляции 0.979 с доверительной вероятностью 95%.

Таким образом, порядок реакции по кетополиенам близок к единице, поэтому более вероятно, что сшивание макроцепей при термодеструкции ПВХ обусловлено в основном не взаимодействием полиеновых блоков между собой, как предполагалось ранее [1], а взаимодействием полиенов с другими ненасыщенными группировками в макроцепях ПВХ. Такими группировками могут быть как ненасыщенные концевые группы, содержание которых в ПВХ составляет около 10^{-3} моль/осново-моль ПВХ [2], так и внутренние β -хлораллильные группировки, образующиеся в процессе термодеструкции ПВХ при статистическом элиминировании HCl из нормальных звеньев макроцепи и *трет*-хлоридных группировок.

В настоящей работе рассмотрены возможные реакции сшивания макроцепей с участием полиеновых блоков и оценены константы скоростей этих реакций.

Возможен ряд вариантов процесса сшивания макроцепей по реакции Дильса–Альдера при термодеструкции ПВХ.

СШИВАНИЕ МЕЖДУ БЛОКАМИ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Кроме реакции по схеме А, где в качестве диенофилла выступает ближняя к карбонильной группе двойная связь $\text{C}=\text{C}$, может идти также реакция, где диенофилом выступает любая связь $\text{C}=\text{C}$ блока, кроме двух крайних [4].

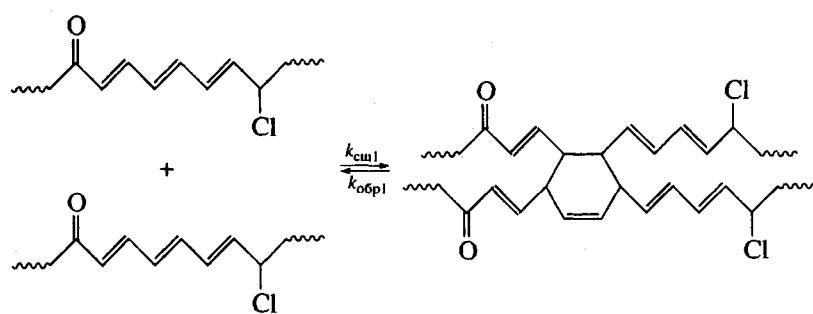


Схема Б

Очевидно, что реакция по схеме А является частным случаем реакции по схеме Б и все недостатки схемы А присущи и схеме Б.

СШИВАНИЕ МЕЖДУ БЛОКАМИ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ С=С И НЕНАСЫЩЕННЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Поскольку содержание концевых ненасыщенных групп в ПВХ достаточно велико ($\sim 10^{-3}$ моль/осново-моль ПВХ [2]), вполне вероятно протекание реакции по схеме

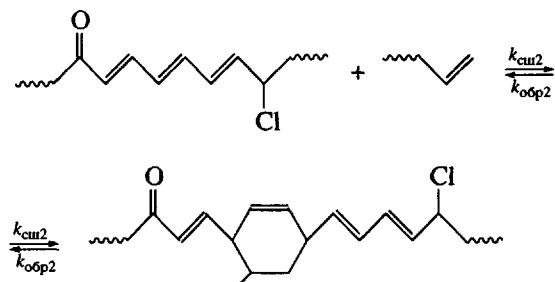


Схема В

СШИВАНИЕ МЕЖДУ БЛОКАМИ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ С=С И β -ХЛОРАЛЛИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

β -Хлоралильные группировки имеют строение $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$. Они накапливаются в процессе термодеструкции ПВХ при статистическом эlimинировании HCl из нормальных звеньев макроцепи со скоростью $v_c = 0.8 \times 10^{-7}$ моль/осново-моль ПВХ с^{-1} при 448 К [5], а также из *трет*-хлоридных группировок, содержание которых может достигать 10^{-3} моль/осново-моль ПВХ, со скоростью $v_r \sim 10^{-6}-10^{-7}$ моль/осново-моль ПВХ с^{-1} при 448 К [6]. Таким образом, β -хлоралильные группировки через время $\sim 10^4$ с будут находиться практически в каждой макромолекуле. Пренебрегая ростом полиеновых последовательностей, активированном β -хлоралильными группировками [6], имеем следующую схему реакции:

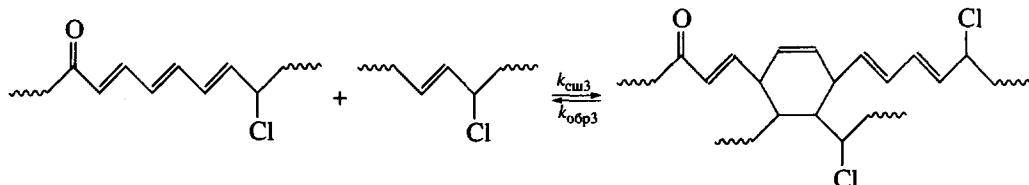


Схема Г

В соответствии со схемами Б–Г кинетика реакции сшивания макроцепей в процессе деструкции ПВХ описывается уравнением

$$\frac{d(N_1 + N_2 + N_3)}{dt} = k_{\text{сш}1}(\gamma_0 - N_1)^2 - k_{\text{обр}1}N_1 + k_{\text{сш}2}\gamma_0[X] - k_{\text{обр}2}N_2 + k_{\text{сш}3}\gamma_0c - k_{\text{обр}3}N_3, \quad (3)$$

где $N_i(t)$, $k_{\text{сш}i}$, $k_{\text{обр}i}$, ($i = 1-3$) – соответственно число поперечных связей, константы прямой и обратной реакций сшивания по схемам Б–Г, концентрация β -хлоралильных группировок $[X] = v_{\text{сш}}t$, $c(t)$ – концентрация концевых ненасыщенных групп.

Константы скорости реакции сшивания макроцепей при термодеструкции ПВХ (448 К, 10⁻² Па, стеарат бария), полученные при аппроксимации экспериментальной зависимости $\tau(\gamma_0)$ по уравнению (11)

| $\gamma_0 \times 10^4$, моль/осново- моль ПВХ | $\tau \times 10^{-3}$, с | $M_\eta^0 \times 10^{-5}$ | $k_{\text{сш}}$, осново-моль ПВХ/моль с | $k_{\text{обр}} \times 10^5$, с ⁻¹ |
|--|------------------------------|---------------------------|--|---|
| 0.39 | 10.8 | 1.5 | 0.95 | 1.08 |
| 0.42 | 10.1 | 1.1 | 1.06 | 0.52 |
| 0.52 | 9.7 | 1.1 | 0.93 | 1.06 |
| 0.57 | 8.8 | 1.1 | 0.96 | 1.10 |
| 0.68 | 6.8 | 1.1 | 1.12 | 1.17 |
| 0.70 | 6.3 | 1.1 | 1.19 | 1.03 |
| 0.75 | 5.6 | 1.05 | 1.26 | 0.19 |
| 0.76 | 3.6 | 1.5 | 2.00 | 0.92 |
| 0.76 | 3.9 | 1.1 | 1.9 | 0.1 |
| 0.98 | 3.0 | 1.29 | 1.98 | 0.97 |
| 1.08 | 2.6 | 1.3 | 2.09 | 0.09 |
| 1.10 | 3.3 | 1.3 | 1.56 | 0.19 |
| 1.60 | 1.8 | 0.81 | 2.24 | 0.16 |
| 2.12 | 1.2 | 0.8 | 2.62 | 1.82 |
| 2.2 | 1.5 | 1.4 | 1.71 | 0.22 |
| | | | (1.6 ± 0.5)* | (0.7 ± 0.5)* |

* Средние значения.

Очевидно, уравнение (3) в общем виде неразрешимо; кроме того, неизвестны значения констант. Рассмотрим частные случаи уравнения (3), приняв в качестве критерия истины совпадение решения какого-либо уравнения и экспериментальной зависимости $\tau(\gamma_0)$ (таблица) в точке начала гелеобразования.

Допустим, что сшивание макроцепей происходит только по схеме Б. Тогда

$$\frac{dN}{dt} = k_{\text{сш}}(\gamma_0 - N)^2 - k_{\text{обр}}N \quad (4)$$

Решение уравнения (4) имеет вид

$$N = \frac{1}{k_{\text{сш}}} \left(B - A - \frac{2A}{B + A e^{2At} - 1} \right) \quad (5)$$

($A = (k_{\text{обр}}^2/4 + k_{\text{сш}}k_{\text{обр}}\gamma_0)^{1/2}$, $B = k_{\text{сш}}\gamma_0 + k_{\text{обр}}/2$). Применим условие Флори лишь для тех цепей, в которых имеются полиеновые блоки, т.е. в виде

$$N(\tau) = \bar{P}_n \gamma_0 / \bar{P}_w = \gamma_0 / 2, \quad (6)$$

где \bar{P}_n и \bar{P}_w – среднечисленная и среднемассовая степень полимеризации. Из формул (5) и (6) получаем сложную зависимость времени начала гелеобразования от содержания карбонилалильных группировок в ПВХ:

$$\tau = \frac{1}{2A} \ln \left[\frac{B-A}{B+A} \left(1 + \frac{2A}{B-A-k_{\text{обр}}/2} \right) \right] \quad (7)$$

Здесь A и B также зависят от γ_0 . Можно лишь грубо оценить порядок зависимости (7) по γ_0 , решив уравнение (4) в приближении необратимой реакции. В этом случае

$$\frac{dN}{dt} \approx k_{\text{сш}}(\gamma_0 - N)^2,$$

и выражение для времени начала гелеобразования имеет вид

$$\tau \approx 1/(k_{\text{сш}}\gamma_0)$$

Таким образом, порядок по γ_0 равен -1 и близок к значению, определенному по экспериментальным данным (рис. 1), которые хорошо аппроксимируются функцией (7) – среднее квадратическое отклонение расчетной величины τ от экспериментальной составляет всего 255 с, а значения констант равны $k_{\text{сш}} = 2.8 \pm 0.6$ осново-моль ПВХ/моль с и $k_{\text{обр}} = (2.5 \pm 2.2) \times 10^5$, с⁻¹.

Другой частный случай уравнения (3) предполагает рассмотрение совместного протекания реакций по схемам В и Г. Так как строение концевых и β -хлоралильных группировок сходно [2], предположим, что константы скоростей реакции сшивания с участием этих групп равны. В таком случае накопление поперечных связей описывается уравнением

$$\frac{dN}{dt} = k_{\text{сш}}\gamma_0(c_0 + v_{\text{сш}}t - N) - k_{\text{обр}}N, \quad (8)$$

которое имеет решение

$$N = \frac{k_{\text{сш}}\gamma_0}{k_{\text{обр}} + k_{\text{сш}}\gamma_0} \times \left\{ v_{\text{сш}}t + [1 - e^{-(k_{\text{обр}} + k_{\text{сш}}\gamma_0)t}] \left(c_0 - \frac{v_{\text{сш}}}{k_{\text{обр}} + k_{\text{сш}}\gamma_0} \right) \right\} \quad (9)$$

В точке начала гелеобразования ($t = \tau$) справедливо уравнение Флори

$$N(\tau) = 1/\bar{P}_w \approx (N_0 - N)/\tau^2$$

Так как для ПВХ $\bar{P}_w = 2\bar{P}_n$ и $\bar{P}_n = M_\eta / 62.5 \times 1.86$ [2], то

$$N(\tau) = 62.5 \times 1.86 / 2M_\eta \quad (10)$$

Подставляя формулу (10) в выражение (9), получаем трансцендентное уравнение относительно τ

$$\frac{k_{\text{сш}}\gamma_0}{k_{\text{обр}} + k_{\text{сш}}\gamma_0} \left\{ v_{\text{сш}}t + [1 - e^{-(k_{\text{обр}} + k_{\text{сш}}\gamma_0)t}] \times \right. \\ \left. \times \left(c_0 - \frac{v_{\text{сш}}}{k_{\text{обр}} + k_{\text{сш}}\gamma_0} \right) \right\} - N(\tau) = 0, \quad (11)$$

где начальное содержание концевых группировок c_0 можно считать равным $1/\bar{P}_n$, т.е. одна группа на макромолекулу [2]. Минимизируя левую часть уравнения (11) при варьировании констант для каждой триады экспериментальных значений γ_0 , τ и M_η находим численные значения констант $k_{\text{сш}}$ и $k_{\text{обр}}$ (таблица). Эти значения близки для всех экспериментальных точек. Отсюда следует, что уравнение (8) хорошо описывает процесс сшивания макромолекул ПВХ.

Значения констант скоростей прямой и обратной реакций сшивания макромолекул ПВХ в рассмотренных случаях совпадают в пределах ошибки расчета, что позволяет сделать вывод об одновременном протекании в процессе термодеструкции ПВХ сшивания макроцепей по полиеновым блокам между собой и по полиеновым последовательностям и ненасыщенным концевым и внутренним (β -хлораллильным) группировкам. Поскольку в деструктированном ПВХ полиеновых последовательностей много меньше, чем концевых и внутренних ненасыщенных группировок, реакция сшивания с участием последних может вносить, очевидно, превалирующий вклад в накопление поперечных связей.

Таким образом, описание реакции сшивания макроцепей в процессе термодеструкции ПВХ как вторичной реакции, протекающей по механизму Дильса–Альдера с участием полиеновых последовательностей и ненасыщенных концевых

и внутренних β -хлораллильных группировок, позволяет объяснить экспериментальные закономерности структурирования ПВХ: зависимость времени начала гелеобразования от содержания карбонилаллильных группировок в полимере; линейное накопление поперечных связей и линейный выход геля во времени деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деструкцию ПВХ проводили при 448 К в запаянных ампулах, вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па. Выделяющийся HCl поглощали акцептором – стеаратом бария. Гель-фракцию в образцах деструктированного ПВХ отделяли последовательной промывкой и центрифугированием полимера со свежими порциями циклогексана в тех же ампулах, в которых проводили деструкцию. Для удаления непрореагировавшей части стеарата бария осадок трижды промывали дециловым спиртом при 373 К. Полученный гель трижды промывали эфиром для удаления остатков растворителя и сушили до постоянной массы при 348 К. Ошибка в определении количества геля G не превышала 10%. Время начала гелеобразования находили путем линейной экстраполяции зависимости $G(t)$ до пересечения с осью абсцисс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин А.Л., Минскер К.С., Колесов С.В., Баландина Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 132.
- Minsker K.S. // J. Polym. Plast. Technol. And Eng. 1997. V. 36. № 4. P. 513.
- Минскер К.С., Берлин А.Л.А., Лисицкий В.В., Колесов С.В // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 32.
- Минскер К.С., Колесов С.В., Петров В.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 632.
- Minsker K.S., Kolesov S.V., Yanborisov V.M., Berlin A.L., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. P. 99.
- Янборисов В.М., Колесов С.В., Берлин А.Л.А., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 920.

Crosslinking of Macrochains in the Degradation of Poly(vinyl chloride)

V. M. Yanborisov and K. S. Minsker

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

Abstract—The dependence of the onset time of gelation during the thermal degradation of PVC on the content of oxovinylen (caryonylallyl) groups was determined. Various schemes of macrochain crosslinking by the Diels–Alder mechanism involving polyene blocks, as well as internal and terminal unsaturated groups, are considered. The values of rate constants for the forward and reverse crosslinking reactions are estimated.