

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 4

678.742 + 678.743

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

I. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Б. А. Кренцель, Г. Е. Семенидо, Д. Е. Ильина

Термическая деструкция хлорсодержащих высокомолекулярных соединений наиболее подробно изучена на примере поливинилхлорида [1—13]. Большинство исследователей считают, что отщепление хлористого водорода при нагревании поливинилхлорида происходит по механизму, так называемой, последовательной аллильной активации [2—6]. Однако данные, полученные за последние годы рядом ученых [1, 7, 9—13], заставляют предполагать, что при термическом разложении поливинилхлорида более вероятен свободнорадикальный механизм дегидрохлорирования.

Характеристика образцов хлорированного полипропилена

Образец, №	Содержание хлора, вес. %	Т.пл., °C	Характеристическая вязкость (декалин, 120°)
169	3,00	154	1,0
190	30,47	146	0,19
175	45,75	160	0,16
194	58,00	194	—
176	75,25	270*	—

* С разложением.

[14—18]. В качестве объекта исследования были использованы образцы хлорированного стереоблокполимера (содержание атактической структуры около 60%), синтезированного в нашей лаборатории [14] и содержащего различное количество хлора. Характеристика этих образцов приведена в таблице.

Термическую деструкцию проводили в высоковакуумной установке, схематически изображенной на рис. 1. Установка состоит из двух реакционных сосудов, соединенных кранами 3 и 4 с двумя ловушками 5 и 6, охлаждаемыми жидким азотом для улавливания летучих продуктов распада. Реакционный сосуд 1 снабжен пружинными кварцевыми весами. Стеклянная чашечка с навеской полимера находится в нижней части реакционного сосуда и подвешивается к пружине при помощи длинной стеклянной нити. Раастяжение пружины контролируется при помощи катетометра КМ-6. Реакционный сосуд 2 предназначен для опытов, в которых изучается разложение макрокаличеств полимера с более подробным исследованием состава продуктов разложения. При помощи крана 7 система может быть соединена с форвакуумным и высоковакуумным насосами, а при помощи крана 8—заполнена азотом или другим инертным газом.

Исследование термической деструкции ХПП проводили следующим образом. Порошкообразные образцы полимеров равномерно распределяли на стеклянной чашечке, которую затем при помощи длинной кварцевой нити подвешивали к пружинным весам, после чего систему эвакуировали до высокого вакуума. После эвакуации сосуда навеску полимера доводили до температуры опыта, которую поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$. Обогрев сосуда производили при помощи бани, содер-

жающей соответствующие превращения хлорированных стереорегулярных полиолефинов, в частности хлорированного полипропилена.

В этой связи представлялось интересным исследовать термическую деструкцию хлорированного полипропилена (ХПП), получению и изучению свойств которого в последнее время уделяется большое внимание

были использованы образцы

жашей сплав Вуда. Изменение веса полимера фиксировали через установленные промежутки времени (5, 10, 15, 20, 30, 60 и т. д. мин.) до прекращения разложения, на что требовалось 5—6 час. В газообразных продуктах реакции, вымороженных в ловушках 5 и 6, определяли содержание низкомолекулярных углеводородов (хроматографически) и хлора (аргентометрически). Твердый остаток характеризовали содержанием хлора и данными спектрального анализа в ИК-области на спектрофотометре ИКС-14 с призмой из бромистого калия. Для спектрального анализа образцы таблетировали вместе с бромистым калием (0,01—0,001 г вещества на 2 г КBr).

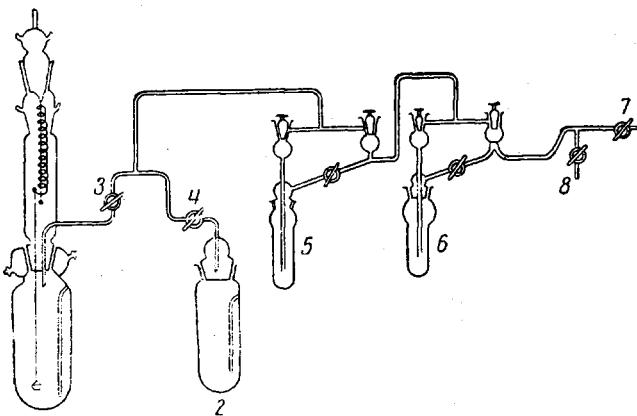


Рис. 1. Схема установки для изучения термической деструкции полимеров.

Объяснение см. в тексте

Как показал анализ газообразных продуктов, при термическом разложении ХПП, содержащего 75,25% хлора, в интервале от 100 до 238° выделяется только хлористый водород. Цифровые данные об изменении содержания хлора в остатке в зависимости от температуры опыта (за 5 час.) приведены ниже:

Температура, °C . .	100	122	139	150	190	238	250
Содержание хлора, %	75,02	74,30	74,38	71,15	70,56	69,77	68,76*

* Время разложения 2 часа 20 мин.

Полученные данные об изменении содержания хлора в полимере, разлагавшемся при разных температурах, хорошо согласуются с количеством разлагавшегося полимера. Рассчитанные для некоторых опытов количества отщепившегося хлористого водорода (вес.%) и сопоставление их с данными о разложении полимера таковы;

Температура, °C . .	100	122	139	190	238	250
Количество разложившегося полимера (вес. % от навески) . . .	1,77	3,66	6,07	13,3	18,3	30,1
Количество отщепившегося HCl (вес. % от навески)	1,76	3,62	5,80	13,9	18,6	27,4

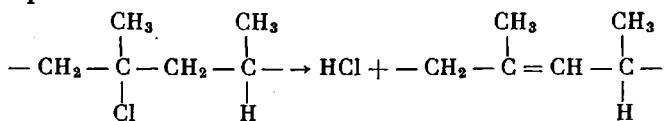
Приведенные результаты подтверждают вывод, что при термическом разложении ХПП при температурах до 238° практически единственным продуктом является хлористый водород. При температурах ~250°, наряду с хлористым водородом, выделяются и другие газообразные продукты.

Как видно из рис. 2, повышение температуры от 100 до 250° вызывает резкое увеличение количества отщепившегося HCl. За 300 мин. при 100° выделилось 1,77% HCl, при 190° выделилось 13,3% HCl, а при 238° — 18,1% HCl.

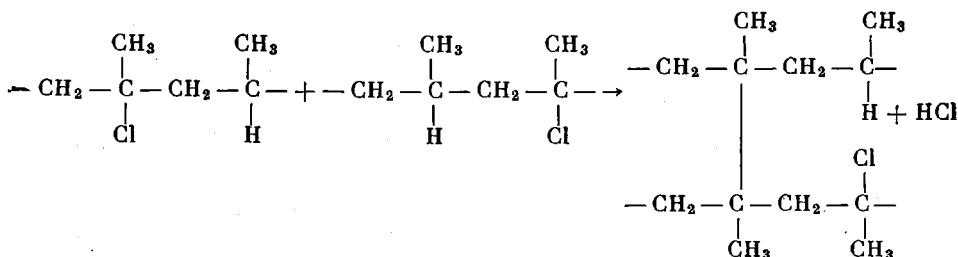
Процесс распада ХПП протекает во времени с переменной скоростью. Полимер разлагается с постоянной начальной скоростью в течение не пе-

вых 10—20 мин., затем скорость резко уменьшается и полимер перестает разлагаться при данной температуре. Следовательно, для каждой температуры, практически вне зависимости от времени, существует определенный «предел разложения» ХПП. Наблюдаемый «предел» тем выше, чем выше температура нагревания полимера.

Этот экспериментальный факт, с нашей точки зрения, объясняется следующим образом. Отщепление хлористого водорода от макромолекул ХПП возможно двумя путями; а) внутримолекулярно — от одной молекулы полимера



б) межмолекулярно — от двух молекул полимера



Как известно, энергия активации межмолекулярного отщепления HCl гораздо меньше энергии активации соответствующего внутримолекулярного процесса. С другой стороны, вероятность межмолекулярного отщепления HCl значительно меньше, что находит свое отражение в значениях предэкспоненциальных множителей

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT} \quad (\text{внутримолекулярно}),$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT} \quad (\text{межмолекулярно}),$$

$$E_2 < E_1 \text{ и } A_2 > A_1.$$

Поэтому при сравнительно низких температурах $k_2 > k_1$ и можно ожидать, что хлористый водород будет отщепляться преимущественно межмолекулярно.

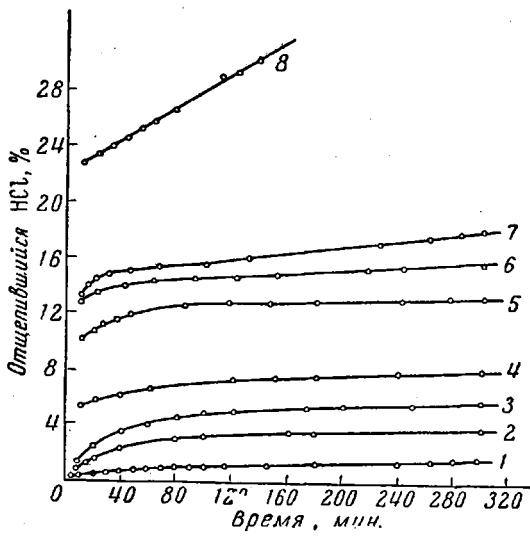


Рис. 2

Рис. 2. Разложение хлорированного полипропилена при различных температурах:
1 — 100°; 2 — 122°; 3 — 150°; 4 — 170°; 5 — 190°; 6 — 222°; 7 — 238°; 8 — 249°

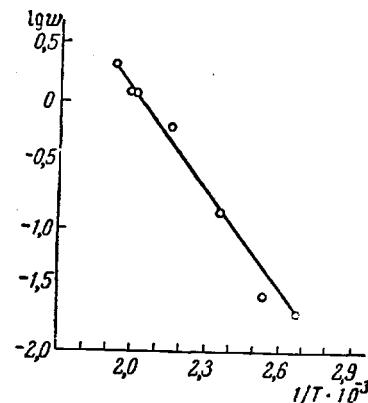


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость логарифма средней скорости реакции

При повышении температуры, наряду с межмолекулярным отщеплением HCl, все в большей степени проявляется отщепление хлористого водорода от одной молекулы ХПП, т. е. степень дегидрохлорирования сильно возрастает. За счет межмолекулярного отщепления HCl происходит сшивание макромолекул (см. схему 6).

Отщепление HCl от спиртого полимера затруднено и поэтому при достижении определенной степени структурирования полимер перестает разлагаться при данной температуре. Отсюда понятно, что для каждой температуры в исследуемом температурном интервале существует определенная степень разложения, как это видно из рис. 2.

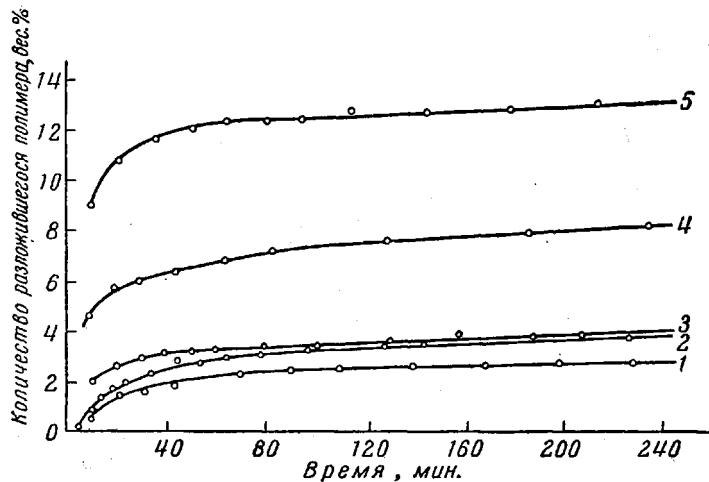


Рис. 4. Разложение хлорированного полипропилена с различным содержанием хлора при 120°. Номера образцов:
1 — 169; 2 — 176; 3 — 190; 4 — 194; 5 — 175 (см. цифровые данные, стр. 558)

Начальные скорости разложения ХПП резко возрастают с повышением температуры, что можно иллюстрировать следующим примером. За 20 мин. опыта количество разложившегося полимера составляет при 100° — 0,3%, при 122° — 1,6%, при 150° — 2,6%, при 190° — 10,8%, при 222° — 13,5%, при 238° — 14,5%, при 249° — 23,4%.

Скорость разложения полимера при 250° и выше значительно отличается от скорости разложения при более низких температурах. Это объясняется тем, что при данной температуре отщепляется не только HCl, но и рвутся длинные полимерные цепи с выделением газообразных углеводородных продуктов.

Полученные экспериментальные данные, характеризующие изменение степени разложения ХПП в зависимости от температуры, были использованы нами для расчета средней эффективной энергии активации реакции дегидрохлорирования.

Мы смогли рассчитать среднюю скорость разложения полимера \bar{w} , пользуясь первыми экспериментальными точками кривых рис. 2. Как видно из этих кривых, \bar{w} мало отличается от начальной скорости разложения полимера и поэтому может быть использована для расчета среднего значения эффективной энергии активации. Из наклона прямой на рис. 3 можно рассчитать среднюю эффективную энергию активации отщепления хлористого водорода E_{cp} . Вычисленная E_{cp} оказалась равной 8 ккал/моль, что существенно отличается от соответствующего значения E для термической деструкции поливинилхлорида.

Зависимость степени разложения ХПП при постоянной температуре от содержания хлора в нем показана на рис. 4. На рис. 5 представлен

график степени разложения полимера в зависимости от содержания хлора в нем после нагревания образцов при 120° в течение 3 час. 20 мин. На графике отчетливо виден максимум, отвечающий 45,75%-ному содержанию хлора в полимере. Наличие такого максимума можно объяснить следующим образом.

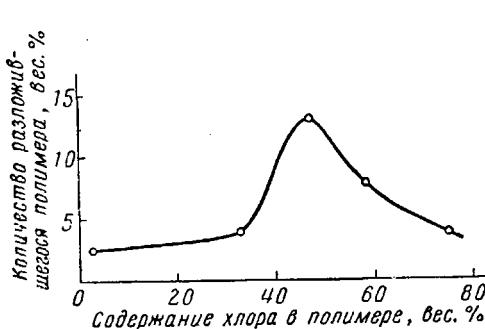


Рис. 5

Рис. 5. Влияние содержания хлора в полимере на степень его разложения (продолжительность опыта 3 час. 20 мин.)

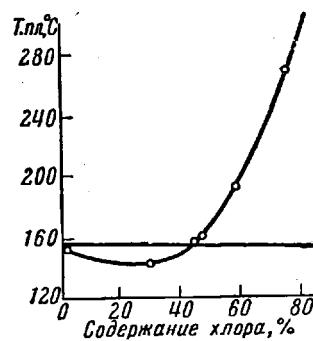
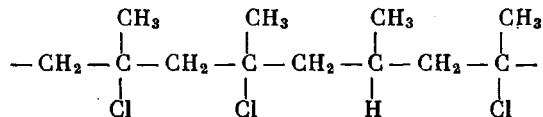


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость температуры плавления хлорированного полипропилена от содержания хлора в нем

Исходя из общих закономерностей хлорирования углеводородов, можно предположить, что при хлорировании полипропилена атом хлора легче всего замещает водород у третичного углеродного атома



При дальнейшем хлорировании хлор замещает водород в CH_3 - и CH_2 -группах. Это подтверждается также данными ИК-спектроскопии образцов исходного и хлорированного полипропилена, о чем сообщается в следующей статье. Если предположить, что хлор распределен равномерно вдоль полимерной цепи, то содержание хлора в полимере в количестве 30% соответствует по расчету содержанию 1 атома хлора в 2 мономерных единицах, а содержание хлора в количестве 46,5% точно соответствует полному замещению водорода у третичных углеродных атомов.

При дегидрохлорировании атом хлора может отщепиться в виде хлористого водорода только в том случае, когда у соседнего атома углерода есть подвижный атом водорода. Этот атом водорода может принадлежать как той же самой молекуле, что и хлор, так и соседней молекуле полимера. Как показано выше, во втором случае образуется спиртный полимер.

Мы уже отмечали, что при низких температурах наиболее вероятным является межмолекулярное выделение хлористого водорода и после достижения определенной степени структурирования полимер перестает разлагаться при данной температуре. Поэтому содержание хлора в полимере от 3 до 30% практически не влияет на термоустойчивость полимера. Как только содержание хлора превышает 30%, степень дегидрохлорирования полимера резко возрастает, так как введение хлора в соседнее мономерное звено повышает подвижность атома водорода в данном мономерном звене.

Введение хлора в количестве свыше 46,5%, т. е. после замещения водорода у всех третичных атомов углерода, увеличивает термоустойчивость полимера, так как хлор начинает реагировать с водородом в CH_3 - и CH_2 -группах и число подвижных атомов водорода резко уменьшается.

Интересно отметить, что содержание в полимере хлора в количестве ~45% не только снижает его термоустойчивость, но и оказывает влияние на ряд его физических свойств, например, на температуру плавления (см. рис. 6) и растворимость, резко снижая последнюю.

Выводы

1. Исследована термическая деструкция образцов хлорированного полипропилена с различным содержанием хлора (от 3,00 до 75,25%) в интервале температур 100—250°.

2. Показано, что до 238° протекает практически только реакция дегидрохлорирования хлорированного полипропилена. При более высоких температурах, наряду с дегидрохлорированием, имеет место разрыв C—C-связей в основной полимерной цепи.

3. Найдено значение средней эффективной энергии активации термической деструкции хлорированного полипропилена ($E = 8$ ккал/моль) и высказаны соображения относительно вероятного механизма дегидрохлорирования хлорированного полипропилена.

4. Изучено влияние содержания хлора в полимере на его термостабильность и установлено, что при содержании хлора ~45%, соответствующем полному замещению водорода у третичных углеродных атомов, полимер разлагается наиболее легко.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
2 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Коллоидн. ж., 18, 578, 1956.
2. V. W. Fox, J. G. Hendricks, H. I. Ratti, Industr. and Engng. Chem., 41, 1774, 1949.
3. A. L. Scarbrough, W. L. Kellner, P. W. Rizzo, Mod. Plast., 29, 111, 1952.
4. J. Furukawa, T. Kimura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 55, 133, 1952.
5. N. Grassi, Chem. and Industry, 6, 161, 1954.
6. B. Baum, L. H. Wartmann, J. Polymer Sci., 28, 537, 1958.
7. E. I. Arlmann, J. Polymer Sci., 12, 543, 547, 1954.
8. L. H. Wartmann, Industr. and Engng. Chem., 47, 1013, 1955.
9. G. Talamini, G. Pezzin, Makromolek. Chem., 39, 26, 1960.
10. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., 35, 3, 1959.
11. R. R. Stromberg, S. Straus, B. G. Achhammer, J. Polymer Sci., 35, 335, 1959.
12. A. A. Miller, J. Phys. Chem. 63, 1755, 1959.
13. A. Chapiro, J. Chim. phys., 53, 895, 1956.
14. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, Ж. прикл. химии, 32, 1404, 1959.
15. G. Natta, R. Pino, G. Mazzanti, Chimica e industria, 37, 927, 1955.
16. Пат. США 2849431, 1958; С. А., 52, 21244, 1958.
17. К. С. Минскер, В. С. Эглис, Докл. АН СССР, 123, 1041, 1958.
18. T. Ohshika, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 63, 1270, 1960.

DEGRADATION OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS.

I. THERMAL DEGRADATION OF CHLORINATED POLYPROPYLENE

B. A. Krentsel, G. E. Sementdo, D. E. Ilina

Summary

The experimental results obtained in a study of the thermal degradation at 100—250° of chlorinated stereoblock polypropylene containing 3—75.25% chlorine have been discussed. Up to 238° the reaction is almost entirely that of dehydrochlorination. At more elevated temperatures rupture of C—C bonds in the polymer backbone also sets in. A study of the effect of the chlorine content on the thermal stability of the polymer has shown that degradation is undergone most readily when the chlorine content is 45%, which corresponds to complete substitution of hydrogen at the tertiary carbon atoms. The value for the mean effective activation energy of the thermal degradation of chlorinated polypropylene has been found to be $E = 8$ kcal/mole. Suggestions have been made as to the possible mechanism of the dehydrochlorination process.