Том (А) IX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 10
1967

УДК 678.743:678.01:54

ОБ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев

Основным газообразным продуктом термического распада поливинилхлорида (ПВХ) при температурах ниже 250° является хлористый водород. Поскольку кинетические кривые термораспада ПВХ имеют автокаталитический характер [1, 2], и в состав стабилизирующих композиций полимера входят акцепторы хлористого водорода, то вполне естественны усилия ученых выяснить роль хлористого водорода в данном процессе. Однако из ранних работ [3, 4, 15, 16] этого направления трудно сделать определенный вывод. По-видимому, противоположные данные различных авторов о роли хлористого водорода объясняются малой чувствительностью выбранной ими методики эксперимента. В большинстве ранних работ использовалась широко распространенная методика распада ПВХ в особых стеклянных приборах, из которых образующиеся газы с определенной скоростью выдуваются азотом в поглотительную склянку. Для того чтобы доказать влияние хлористого водорода на распад ПВХ в работах [3, 5, 16] применяли один и тот же прием: прекращали на некоторое время ток азота в прибор. Из полученных экспериментальных данных в [5] не сделано никаких определенных выводов о действии хлористого водорода. Однако подчеркнуто, что его необходимо связывать в процессе переработки ПВХ, так как он может вызывать коррозию металлических частей перерабатывающих машин с образованием солей железа, катализирующих распад полимера. В работе [3] установлено, что хлористый водород ускоряет термический распад ПВХ, а в [16] — влияния не оказывает.

Иногда каталитическое влияние хлористого водорода подвергается сомнению на основании косвенных соображений.

Автокаталитический характер термического распада ПВХ при температурах выше 180° наблюдался [1, 2] и в отсутствие HCl. Авторы этих работ считают, что в процессе термораспада полимера возникают центры повышенной реакционной способности. Последними могут быть структуры макромолекул, содержащие атом хлора у третичного атома углерода и атом хлора в α-положении к системе сопряженных двойных связей.

В серии статей [6—8] выдвинут новый механизм стабилизирующего действия акцепторов хлористого водорода — солей органических кислот, основанный на реакциях обмена между атомами хлора и более устойчивыми карбоксилатными группами соли.

В последних работах [9, 10], в которых применялась более чувствительная волюмометрическая методика, получен однозначный результат: с увеличением давления хлористого водорода скорость распада ПВХ возрастает. Сущность экспериментов в [9, 10] сводится к следующему. Колбочка с определенной навеской полимера соединяется с вакуумной системой, связанной с манометрами разной чувствительности и ловушками.

Некоторое время система откачивается под вакуумом, затем колбочка с ПВХ помещается в термостат. В работе [9] в термостате поддерживалась температура 210°, а в [10] — 178°. Сначала проводили распад, постоянно вымораживая газообразные продукты в ловушках жидким азотом.

Методом газовой хроматографии в газообразных продуктах распада обнаружен один хлористый водород, а более чувствительным масс-спектрометрическим анализом показано, что кроме HCl присутствуют небольшие количества H_2O, CO, CO_2, C_6H_6, а также низкомолекулярных хлоруглеводородов [10]. Йодометрическим титрованием найдено $\sim$0,6% Cl_2 от всего выделившегося хлора.

В другой серии опытов проводился термический распад ПВХ без вымораживания газообразных продуктов. Показано [9, 10], что кривые термического распада ПВХ только в присутствии HCl имеют автокаталитический характер.

Авторами также изучался термораспад полимера при определенном начальном давлении хлористого водорода. Для этой цели в [9] применяли хлористый водород из баллона, а в [10] его получали при термическом распаде ПВХ, так как авторы считают, что при этом выделяется весьма чистый хлористый водород. Установлено, что чем выше исходное давление хлористого водорода, тем сильнее идет распад ПВХ. В этих двух работах изучалось несколько марок ПВХ, полученных различными способами, и найденные закономерности справедливы для всех сортов полимера.

Остается неясным, влияет ли само по себе давление на термический распад ПВХ, и если каталитическое действие оказывает хлористый водород, то каков механизм этого действия?

Представляет интерес исследовать влияние других соединений, содержащих относительно подвижный протон, например, органических кислот, спиртов и фенолов, на термораспад ПВХ. Эти вещества получаются при взаимодействии хлористого водорода со стабилизаторами полимера.

В первой части данной работы изучено влияние давления хлористого водорода на термический распад ПВХ * в интервале температур 170—190° дифференциальным волюмометрическим методом ($\Delta P = 10$ *мм* рт. ст.). Эта методика позволяет измерять скорость термического распада ПВХ при каком-то определенном, задаваемом в начале опыта, давлении хлористого водорода. Для создания начального давления хлористый водород получали термическим распадом ПВХ при 180° (в газообразных продуктах термического распада полимера при этой температуре масс-спектрометрически кроме хлористого водорода обнаружены незначительные количества бензола).

Из экспериментальных данных следует, что в присутствии хлористого водорода автокаталитический характер термораспада ПВХ проявляется при всех исследованных температурах. В качестве примера на рис. 1 показан распад ПВХ при 180°.

Автокаталитический характер термического распада ПВХ наблюдается и в отсутствие хлористого водорода, однако только при температурах выше 200° (рис. 1). В данном случае опыты проводили в вакуумированных запаянных ампулах с отростками, в которых образующийся хлористый водород вымораживали жидким азотом.

Таким образом, при термическом распаде ПВХ необходимо различать два эффекта. Первый связан с чисто тепловым воздействием на полимер. При температурах ниже 200 ± 20° (если принять во внимание и литературные данные [1, 2, 9]) скорость распада не изменяется, по крайней мере, в течение 5 час. Выше 200 ± 20° термораспад ПВХ имеет автокаталитический характер, связанный с большей подвижностью атома хлора, находящегося в α-положении к возникающей системе сопряженных двойных связей.

---

* Характеристика ПВХ приведена ранее [11].

Суммарное воздействие на полимер тепла и хлористого водорода приводит к значительно большей скорости распада ПВХ (рис. 1). Скорость термического распада ПВХ в присутствии хлористого водорода можно представить в виде следующего эмпирического выражения:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_0}{dt} = k \cdot X_0^m \cdot P^n,$$

где dX / dt — суммарная скорость каталитического и некаталитического распада; dX_0 / dt — скорость термического распада при давлении 10^{-1}—10^{-2} *мм* рт. ст.; P — давление хлористого водорода; X — количество хлористого водорода, выделившегося за время t при давлении P; X_0 — количество хлористого водорода, выделившееся за время t при давлении 10^{-1}—10^{-2} *мм* рт. ст.

Используя экспериментальные данные, можно рассчитать значения порядков реакции m и n и константу реакции k; численные значения их приведены в таблице.

Вычисленная энергия активации некаталитического распада ПВХ равна 28 ± 1 *ккал/моль*, а каталитического — 21 ± 1 *ккал/моль*.

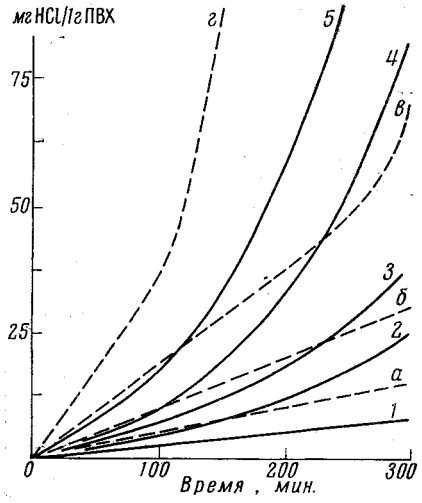


Рис. 1. Кинетические кривые термического распада ПВХ при 180° при различных давлениях хлористого водорода (*мм* рт. ст.):

1 — 10^{-1}, *2* — 75, *3* — 145, *4* — 415, *5* — 645; при $P = 10^{-1}$ *мм* рт. ст. и температурах (°С): *а* — 190, *б* — 200, *в* — 210, *г* — 220

По-видимому, само по себе давление (в пределах от 0 до 760 *мм* рт. ст.) не оказывает существенного влияния на термический распад ПВХ. Действительно, дифференциальный волюмометрический распад, примененный нами в работе, позволяет исследовать скорость распада ПВХ при каком-то одном, постоянном в течение процесса давлении. Следовательно, если бы скорость распада зависела только от давления, то при сохранении его постоянным скорость также не должна была бы меняться во времени, что противоречит экспериментальным данным (рис. 1), из которых следует, что скорость постоянно возрастает. Этот факт можно объяснить тем, что в процессе термического распада ПВХ образуются структуры макромолекул, более чувствительные к каталитическому влиянию хлористого водорода.

Значения m, n, k при различных температурах

Температура, °С	P, *мм* рт. ст.	m	n	k	Температура, °С	P, *мм* рт. ст.	m	n	k
175	60	1,4	0,9	$9,1 \cdot 10^{-5}$	185	55	1,4	0,9	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	105	1,4				105	1,6		
	655	1,4				310	1,5		
	465	1,5				505	1,5		
180	75	1,4	0,9	$1,1 \cdot 10^{-4}$	190	65	1,5	0,9	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	145	1,5				205	1,4		
	415	1,5				385	1,5		
	645	1,4				570	1,5		

Так как в продуктах распада ПВХ содержится бензол, нами было исследовано его влияние на термический распад полимера в запаянных предварительно эвакуированных ампулах объемом 8 *мл*. При добавлении к 1 *г* ПВХ $2 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-4}$ молей абсолютного бензола скорость распада при 180° практически не меняется. Вероятно, ни сам бензол, ни создаваемое им в

запаянных ампулах дополнительное давление не оказывают влияния на термический распад ПВХ.

Ускоряющее влияние на терморaспад полимера оказывают, кроме хлористого водорода, органические кислоты, спирты и фенолы. Из литературы известно [12, 13], что органические кислоты по разному действуют на терморaспад ПВХ; так, щавелевая кислота влияет незначительно, а стеариновая кислота увеличивает скорость термического распада ПВХ. Ускоряющее действие оказывает и фенол [14].

Изучение влияния кислот, спиртов и фенолов на термический распад ПВХ проводилось нами ампульным методом. Все исследуемые соединения

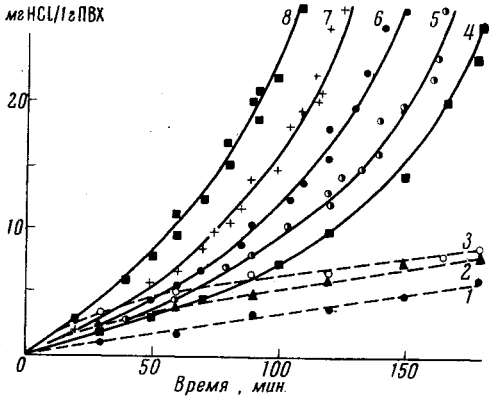


Рис. 2

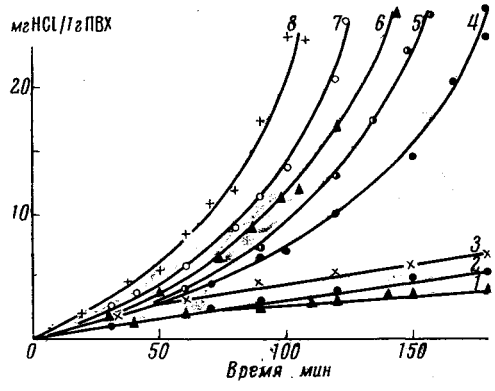


Рис. 3

Рис. 2. Влияние органических кислот на термический распад ПВХ при 180°:

1 — без добавок в вакууме (10^{-1} *мм*); *4* — без добавок в ампулах; в ампулах с добавками (*моль*/1 *г* ПВХ): *1* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ малеинового ангидрида (I); *2* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ себациновой кислоты (II) + $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ I; *3* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ монохлоруксусной кислоты (III) + $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ (I); *5* — $8 \cdot 10^{-5}$ стеариновой (IV), лауриновой (V), $4 \cdot 10^{-5}$ III, $2 \cdot 10^{-5}$ II, азелаиновой (VI) кислот; *6* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ IV, V, $8 \cdot 10^{-5}$ кротоновой (VII), $4 \cdot 10^{-5}$ II, VI, адипиновой (VIII), янтарной (IX) кислот; *7* — $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ V, $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ VIII, $8 \cdot 10^{-5}$ II, III, VI, VIII, IX; *8* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ II, III, VI, VIII

Рис. 3. Влияние спиртов и фенолов на термический распад ПВХ при 180°:

2 — без добавок в вакууме ($\sim 10^{-1}$ *мм*); *4* — без добавок в ампулах; в ампулах с добавками (*моль*/1 *г* ПВХ): *1* — $2 \cdot 10^{-4}$ 2,4,6-три-трет-бутилфенола (I) + $2 \cdot 10^{-4}$ малеинового ангидрида (II); *2* — $2 \cdot 10^{-4}$ (II); *3* — $2 \cdot 10^{-4}$ фенола (III) + $2 \cdot 10^{-4}$ II; *5* — $2 \cdot 10^{-4}$ этилового, амилового спиртов, I; *6* — $2 \cdot 10^{-4}$ октилового спирта; *7* — $2 \cdot 10^{-4}$ 2,4-ди-трет. бутилфенола, этиленгликоля; *8* — $2 \cdot 10^{-4}$ III

тщательно очищали от примесей по известным методикам и их характеристики были близки к литературным.

Как видно из рис. 2, органические кислоты ускоряют термический распад полимера. При одной и той же мольной концентрации двухосновные кислоты, так как они содержат две карбоксильные группы, увеличивают распад полимера в большей степени, чем одноосновные. Монохлоруксусная кислота действует сильнее, чем другие одноосновные кислоты.

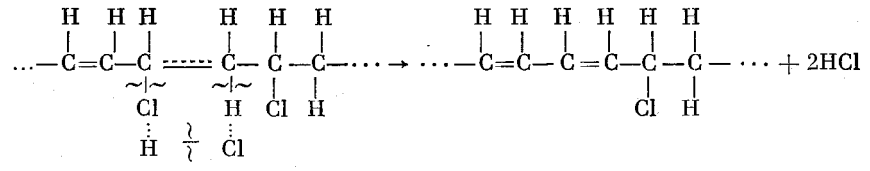
Спирты по сравнению с кислотами оказывают меньшее влияние на терморaспад ПВХ. Этиленгликоль при одной и той же концентрации что и одноатомные спирты в большей степени ускоряет распад ПВХ (рис. 3). Из рис. 3 следует, что изученные фенолы по степени воздействия на термический распад ПВХ можно расположить в ряд: фенол > 2,4-ди-трет.бутилфенол > 2,4,6-три-трет.бутилфенол.

Малеиновый ангидрид замедляет термический распад ПВХ и снимает активирующее действие данных добавок (рис. 2, 3). При суммарном введении 2,4,6-три-трет.бутилфенола и малеинового ангидрида скорость распада ПВХ ниже скорости распада в вакууме (10^{-1} *мм* рт. ст.), т. е. наблюдается значительный стабилизирующий эффект. Можно предположить, что 2,4,6-три-трет.бутилфенол играет двоякую роль при термическом распаде ПВХ. С одной стороны, это слабый активатор распада, так как протон пространственно закрыт третичными бутильными группами; с другой стороны,

это ингибитор радикальных реакций, так как способен по реакции передачи цепи образовывать устойчивый радикал. По-видимому, при термическом распаде ПВХ в присутствии только фенола преобладающим будет активирующий эффект, связанный с наличием в полимере лабильных структур, содержащих сопряженные двойные связи. При термораспаде полимера в присутствии 2,4,6-три-трет.бутилфенола и малеинового ангидрида последний уничтожает лабильные структуры, реагируя с ними по реакции Дильса — Альдера, и фенол выступает только в роли ингибитора различных радикальных реакций.

Механизм ускоряющего влияния хлористого водорода, органических кислот, спиртов и фенолов на термический распад ПВХ пока не ясен. Можно только утверждать, что определенную роль в этом процессе играют лабильные структуры макромолекул, содержащие систему сопряженных двойных связей, так как активный диенофил, например, малеиновый ангидрид, резко понижает скорость распада ПВХ в присутствии этих соединений (рис. 2, 3).

Вероятный механизм каталитического действия исследованных нами веществ на термический распад ПВХ может заключаться в следующем. В результате последовательного отрыва хлористого водорода от макромолекулы последняя содержит систему сопряженных двойных связей. Атом хлора, находящийся в α-положении к системе сопряженных двойных связей, обладает повышенной реакционной способностью. Соединения, содержащие достаточно подвижный протон, например, хлористый водород, органические кислоты, спирты и фенолы, атакуют лабильные атомы хлора, тем самым ослабляют связь их с углеродом в такой степени, что она может разорваться. Одновременно с отрывом хлора отрывается протон от β-углеродного атома, так что, по сути дела, происходит элиминирование хлористого водорода и образование новой системы сопряженных двойных связей по схеме:



Процесс на этом не останавливается и продолжается дальше, т. е. отщепляется следующая молекула хлористого водорода от макромолекулы и т. д. Так как концентрации хлористого водорода и лабильных структур увеличиваются во времени, то кинетика распада описывается экспоненциальной кривой.

Из вышеизложенного можно наметить некоторые пути обоснования стабилизации термического распада ПВХ.

Как видно из рис. 1, термический распад ПВХ наблюдается и в отсутствие хлористого водорода. Чтобы уменьшить скорость этого процесса, необходимо тщательно соблюдать чистоту полимера относительно остатков инициатора, различных соединений перекисного характера, хлоридов металлов — электрофильных катализаторов. Эти соединения инициируют термический распад ПВХ, причем первые возбуждают распад по радикальному механизму, вторые (хлориды металлов) — вероятно, по ионному механизму.

Общеизвестно, что структура полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства, поэтому создание ПВХ с оптимальной структурой — реальный путь повышения термостойкости полимера.

Из работ [9, 10, 15] и настоящей работы (рис. 1) следует, что хлористый водород ускоряет термический распад ПВХ, поэтому самым простым

способом уменьшения каталитического действия хлористого водорода служит его связывание каким-либо химическим соединением. К последнему должно быть предъявлено требование, чтобы ни сам акцептор хлористого водорода, ни продукты его реакции с хлористым водородом не оказывали влияния на термический распад ПВХ, или ускоряли его в меньшей степени, чем хлористый водород. Идеального акцептора хлористого водорода, по-видимому, еще не найдено, так как предлагаемые в патентной литературе соединения (например, Ca, Ba, Cd, Zn, Pb, Sn и другие соли органических кислот, феноляты металлов, эпоксисоединения) при их взаимодействии с хлористым водородом образуют вещества (кислоты, спирты, фенолы), ускоряющие термический распад ПВХ (рис. 2, 3). Усиливают распад ПВХ и некоторые хлориды металлов — электрофильные катализаторы [11].

Как следует из экспериментальных данных (рис. 2, 3), хлористый водород, а также органические кислоты, спирты и фенолы катализируют распад ПВХ лишь только в том случае, когда в полимере присутствуют лабильные структуры,— по-видимому, макромолекулы, содержащие атом хлора в α-положении к системе сопряженных двойных связей. Следовательно, другой способ уменьшения каталитического влияния данных соединений — уничтожение в полимере лабильных структур при помощи каких-либо реакций. В частности, такой реакцией может быть синтез по Дильсу — Альдеру. Активный диенофил, например, малеиновый ангидрид, реагируя с системой сопряженных двойных связей, не только стабилизирует цвет полимера, но и практически снимает каталитическое действие хлористого водорода, фенолов, спиртов и органических кислот. К активным диенофилам относятся, например, малеиновый ангидрид, малеиновая кислота, эфиры малеиновой и фумаровой кислот, малеат кальция, малеат дибутилолова, различные производные малеата дибутилолова и др.; они служат эффективными стабилизаторами полимера и широко применяются на практике.

Лабильные структуры макромолекул, содержащие атом хлора в α-положении к системе сопряженных двойных связей, можно уничтожить, если заменить подвижный атом хлора на более устойчивую группу, например, карбоксилатную, как предложено в серии работ [6—8] для объяснения механизма стабилизирующего действия Ba, Cd, Zn и Sn солей органических кислот.

Таким образом, автокаталитический характер термического распада ПВХ при температурах ниже $200 \pm 20°$ и времени распада ~ 5 час. связан с каталитическим влиянием хлористого водорода. Ускоряющее влияние на распад полимера оказывают и другие соединения, содержащие подвижный протон, например, органические кислоты, фенолы и спирты. Каталитический эффект данных соединений проявляется только тогда, когда в полимере образуются лабильные структуры, содержащие атом хлора в α-положении к системе сопряженных двойных связей. Поэтому для стабилизации термического распада ПВХ необходимо связывание каталитически действующих соединений и уничтожение лабильных структур с помощью какой-либо реакции.

Выводы

1. Показано, что хлористый водород в интервале давлений 50—700 *мм* рт. ст. и в области температур 170—190° катализирует термический распад ПВХ.

2. Установлено, что ряд органических кислот, спиртов и фенолов при температуре 180° ускоряют распад полимера.

3. Выяснено, что каталитическое и ускоряющее действие изученных продуктов реакции и добавок на термораспад ПВХ проявляется только в том случае, если в полимере имеются макромолекулы с системой сопряженных двойных связей.

Лаборатория стабилизации
полимеров АН СССР

Поступила в редакцию
12 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 234.
2. A. Guyot, I. P. Benevise, J. Appl. Polymer Sci., 6, 98, 103, 1962.
3. A. Rieche, A. Grimm. H. Mucke, Kunststoffe, 52, 265, 1962.
4. A. L. Scarbrough, Circ, Nat. Bur. Stand., Circ. 525, 1953.
5. E. I. Arlman, J. Polymer Sci., 12, 543, 547, 1954.
6. A. H. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci., 40, 419, 1959.
7. A. H. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci., 45, 1, 1960.
8. A. H. Frye, R. W. Horst, M. A. Paliobagis, J. Polymer Sci., A2, 1765, 1785, 1801, 1964.
9. G. Talamini, G. Ginque, G. Palma, Materie Plastiche ed Elastomeri, 30, 317, 1964.
10. H. Luther, H. Krüger, Kunststoffe, 56, 74, 1966.
11. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1966, № 7, 46.
12. Д. М. Яновский, А. А. Берлин, Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, Ж. прикл. химии, 32, 1575, 1959.
13. I. Stepek, Z. Vymazal, Mod. Plastics, 41, 166, 1964.
14. C. B. Havens, Circ. Nat. Bur. Stand., Circ. 525, 1953.
15. H. V. Smith, Brit. Plastics, 25, 304, 1952.
16. D. Druesdow, C. F. Gibbs, Mod. Plastics, 30, 123, 1953.

ABOUT AVTOCATALYTIC CHARACTER OF THERMAL DEGRADATION OF POLYVINYLCHLORIDE

L. S. Troitskaya, V. N. Myakov, B. B. Troitskii, G. A. Razuvaev

Summary

Hydrogen chloride, organic acids, alcohols and phenols are shown to accelerate thermal degradation of polyvinylchloride. Active dienophil (maleic anhydride) removes catalytic action of these compounds.