

УДК 678.743:678.01:54

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов

Термическому распаду поливинилхлорида (ПВХ) посвящено большое число работ. Летучие продукты термического распада ПВХ определяли химическими и масс-спектрометрическими методами. В работе [1] при помощи масс-спектрометрии летучих продуктов термического распада ПВХ были обнаружены HCl , C_6H_6 и ряд углеводородов, содержащих от 2 до 9 атомов углерода в молекуле. Аналогичные результаты были получены в работе [2]. В указанных работах, как и в других исследованиях, посвященных определению продуктов термической деструкции ПВХ, совершенно не рассматривается вопрос о кинетике и механизме образования этих продуктов.

Ряд авторов пытался установить, ускоряется или не ускоряется реакция термической деструкции ПВХ под влиянием HCl . В работах [3, 4] исследовали термическую деструкцию ПВХ, который в виде гранул был помещен в нагреваемую трубку. Образующийся HCl выдували из трубки током азота. Авторы обнаружили незначительное ускорение реакции в тех опытах, в которых прекращали продувание азота и, следовательно, образующийся в реакции HCl не удалялся.

В противоположность этим работам в исследованиях [5, 6], которые проводились либо по сходной, либо по несколько видоизмененной методике, ускорение реакции под влиянием HCl не было обнаружено. В работе [6] к струе азота добавляли HCl . В этом случае также не наблюдалось ускорения термической деструкции ПВХ.

Более 20 лет назад в работе [7] было показано, что отщепление HCl при нагревании вторичного хлористого бутила происходит значительно медленнее, чем при нагревании $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$. Этот факт был объяснен уменьшением энергии связи $\text{C}-\text{Cl}$ благодаря эффекту сопряжения. В работе [8] по изменению окраски ПВХ при отщеплении HCl была сделана попытка рассчитать влияние образующейся системы сопряжения на скорость реакции. Некоторые авторы, учитывая результаты последних работ, без достаточных оснований предположили, что удлинение цепи сопряжения облегчает отщепление HCl в полимере. Именно этим обстоятельством они пытались объяснить автоускорение термической деструкции ПВХ. На этой точке зрения стоят авторы письма [9].

Несмотря на ряд попыток, до сих пор не удавалось достоверно установить, по какому механизму (ионному или радикальному) происходит термическая деструкция ПВХ. В настоящее время имеются сторонники и того и другого механизма [4, 6]. Однако окончательный выбор еще не сделан.

Цель настоящей работы — получение дополнительных данных по указанным вопросам.

Методика и результаты эксперимента

В опытах применяли суспензионный ПВХ, дважды переосажденный из раствора в тетрагидрофуране. Характеристическая вязкость раствора ПВХ в тетрагидрофуране, определенная при 25°, равнялась 1,1. Перед началом каждого опыта полимер для удаления остатков растворителя и газов прогревали в вакууме при 130° в течение 30 мин. В работе использовали две установки — циркуляционную [10] и статическую. Кроме того, часть опытов была проведена в запаянных эвакуированных (до 10^{-4} мм) ампулах. Продукты деструкции анализировали при помощи газо-жидкостной хроматографии. При этом HCl определяли по эквивалентному количеству CO_2 , выделившемуся при реакции HCl с бикарбонатом натрия.

Кинетика выделения летучих продуктов. Опыты проводили в статической установке в области температур 180—210°. Основным продуктом термической деструкции ПВХ является HCl. Результаты опытов по исследованию кинетики выделения HCl в условиях непрерывного вымораживания

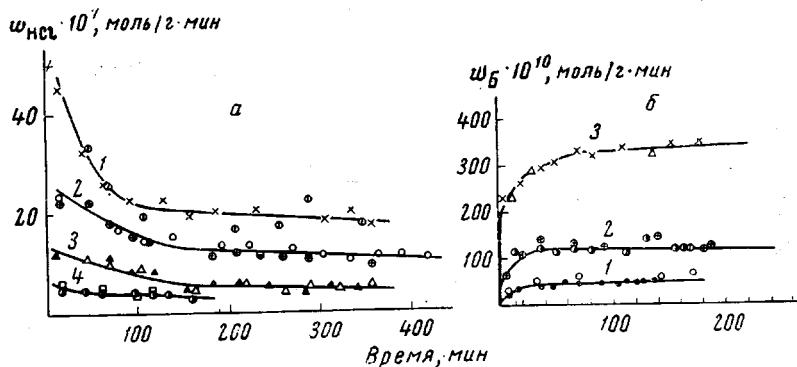


Рис. 1. Скорость образования HCl (a) и C_6H_6 при термической деструкции ПВХ в вакууме при 210 (a, 1), 200 (a, 2, b, 3); 190 (a, 3; b, 2) и 180° (a, 4 и b, 1)

ния изображены на рис. 1, a. Результаты различных опытов изображены на рисунке различными значками, которые хорошо укладываются на одну и ту же кривую. Как видно из рисунка, в начале реакции скорость выделения HCl (w_{HCl}) максимальна, дальше она быстро падает и достигает постоянной величины в пределах погрешности измерений.

Постоянная скорость выделения HCl падает по мере снижения температуры.

Кинетические кривые выделения бензола в процессе термической деструкции ПВХ резко отличались от кинетических кривых выделения HCl. Результаты опытов изображены на 1, б. Как видно из рисунка, скорость выделения бензола (w_B), равная нулю в начале процесса, быстро возрастает и достигает примерно постоянной величины через 20—50 мин. после начала процесса. Каждый опыт повторяли несколько раз, причем результаты всех опытов хорошо воспроизводились.

Исследование автоускорения процесса. Если не вымораживать HCl, выделяющийся при термической деструкции ПВХ, то наблюдается автоускорение реакции. Чтобы обнаружить это экспериментально, мы проводили термическую деструкцию ПВХ в запаянных ампулах. В каждом опыте деструкции подвергали навеску ПВХ от 10 до 30 мг, помещавшуюся в ампулу, объем которой был около 15 мл. После проведения опытов ампулы вскрывали и определяли количество образовавшегося хлористого водорода. Результаты серии опытов, проведенных при 200°, в которых ампулы вскрывали через различные промежутки времени, изображены на кривой 1 рис. 2, a. Графическим дифференцированием этой кривой была определена скорость образования HCl при термической деструкции ПВХ в запаянной ампуле (кривая 2). Как видно из рис. 2, a, w_{HCl} в запаянной ампуле быстро

возрастает и достигает постоянной величины через 30—40 мин. Если после вскрытия ампулы выморозить HCl, то скорость образования HCl резко падает. Результаты таких измерений показаны на кривой 3. Как видно из сравнения кривых 2 и 3, удаление из системы HCl приводит к резкому падению w_{HCl} (в 40—60 раз).

Таким же методом был исследован процесс образования бензола при термической деструкции ПВХ в запаянных ампулах (навески 0,013—

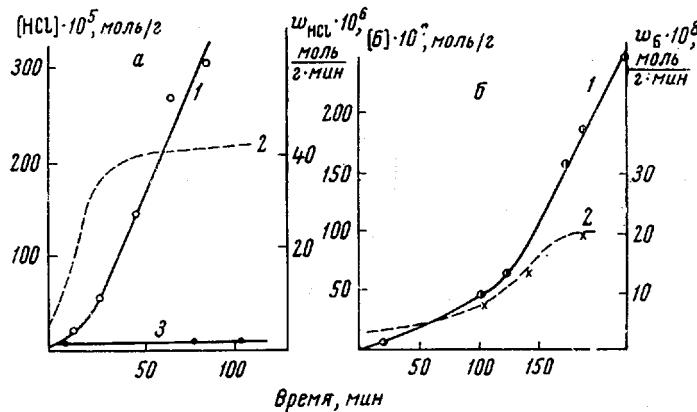


Рис. 2. Образование HCl (a) и C₆H₆ (б) при деструкции ПВХ в ампуле при 200°:

а: 1 — накопление HCl со временем; 2 — скорость образования HCl, полученная дифференцированием кривой 1; 3 — скорость образования HCl после эвакуирования ампул; б: 1 — накопление C₆H₆; 2 — скорость образования C₆H₆, полученная дифференцированием кривой накопления бензола. × — результаты по измерению скорости образования C₆H₆ после эвакуирования ампул

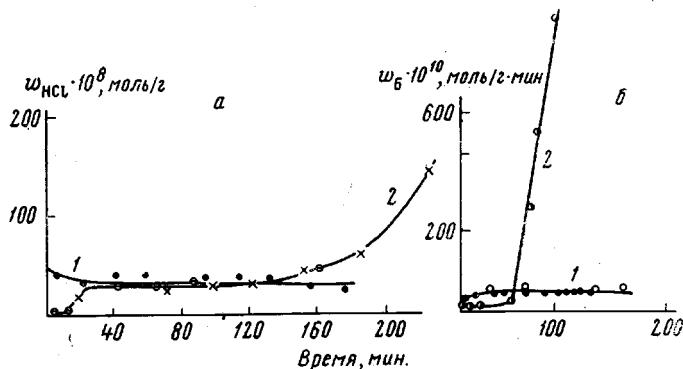


Рис. 3. Влияние NO на скорость образования HCl (а) и бензола (б) при 180° в вакууме (1), в присутствии 150 мм NO (2)

0,014 мг). Результаты этой серии опытов изображены на рис. 2, б. Кривая 1 представляет накопление бензола при 200° в запаянных ампулах, а кривая 2, полученная дифференцированием кривой 1, — скорость накопления C₆H₆. Сравнивая эти результаты с данными рис. 1, б (кривая 3), нетрудно убедиться, что скорость образования бензола в запаянной ампуле также существенно больше скорости его образования в вакууме. Если же ампулу вскрыть, удалить HCl и в условиях вакуума определить w_b , то получаются данные, изображенные на рис. 2, б крестиками. Они хорошо ложатся на кривую 2. Эти опыты показывают, что удаление HCl, которое резко снижает w_{HCl} , практически не влияет на w_b .

Радикальные процессы при термической деструкции ПВХ. Если при термической деструкции ПВХ имеют место радикальные процессы, то их наличие можно обнаружить при помощи веществ, снижающих концентрацию радикалов. В качестве таких веществ, можно применять стабильные радикалы, которые быстро реагируют с образующимися при реакции активными радикалами. Для этой цели часто применяется окись азота.

Мы провели серию экспериментов по термической деструкции ПВХ в присутствии 150 мкм NO. Опыты производили при 180° в циркуляционной установке. На рис. 3, а показана скорость образования HCl в вакууме (кривая 1) и в присутствии NO ($P_{NO} = 150$ мкм) (кривая 2). Из рисунка видно, что в течение довольно продолжительного времени w_{HCl} в обоих случаях практически одинакова. Примерно через 140–150 мин. скорость в присутствии NO начинает расти. Значительно сильнее действует NO на реакцию образования бензола. В атмосфере NO с самого начала скорость образования бензола (кривая 2, рис. 3, б) значительно меньше чем w_B в присутствие NO. Так же, как и в случае HCl, через некоторое время, равное примерно 60 мин., скорость образования бензола начинает непрерывно расти.

Обсуждение результатов

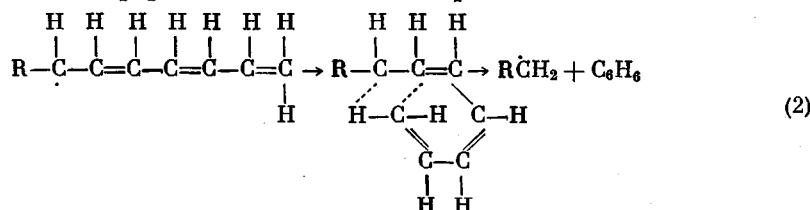
Резкое торможение образования бензола в присутствии NO позволяет сделать вывод о том, что реакция образования бензола имеет радикальный характер. Ускорение процесса по достижении некоторой глубины реакции является, по-видимому, следствием двойного действия NO. NO не только обрывает цепи, но также может их инициировать [11]. Такой реакцией в ПВХ может быть, например, отрыв атома водорода в α -положении к двойной связи:



Естественно, что по мере увеличения глубины реакции число двойных связей увеличивается, а вместе с этим растет и значение реакции (1). Начиная с некоторого момента, скорость инициирования становится больше скорости обрыва, и процесс ускоряется.

Поскольку для образования бензола необходимо наличие в полимере сопряженных двойных связей, то вполне естественно полагать, что бензол является вторичным продуктом распада ПВХ. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными. При проведении опытов как в вакууме, так и в ампулах (рис. 1, б и 2, б) скорость образования бензола, равная вначале нулю, увеличивается с глубиной реакции. Из этих опытов также следует, что наличие в системе HCl непосредственно не влияет на скорость образования бензола. Увеличение скорости в присутствии HCl (опыты в ампулах) объясняется тем, что в этих условиях быстрее происходит процесс дегидрохлорирования и, следовательно, быстрее накапливаются фрагменты с сопряженными двойными связями, необходимые для образования бензола.

Что касается конкретного механизма образования бензола, то, учитывая вышеизложенное, можно предположить следующую схему, включающую в себя циклизацию макрорадикала с системой сопряженных связей:



Реакция образования HCl, как мы имели возможность убедиться, по своей природе отличается от реакции образования бензола. Действительно,

кратковременное торможение выделения HCl в присутствии NO, наблюдавшееся в самом начале реакции, не дает оснований утверждать, что реакция дегидрохлорирования имеет радикальный характер. Более того, различное действие HCl на скорости образования бензола и хлористого водорода позволяет думать о разной природе этих двух реакций. Поскольку HCl не катализирует радикальную реакцию образования бензола, то следует полагать, что катализируемая хлористым водородом реакция отщепления HCl не имеет радикального характера. Неясным остается вопрос о природе реакции некатализированного отщепления хлористого водорода. Здесь представляется вполне возможным, что некатализированное образование HCl имеет радикальный характер, это тем более вероятно, что в ПВХ, как мы уже видели, идут радикальные процессы.

Полученные нами данные противоречат имеющимся утверждениям [9] о том, что отщепление HCl ускоряется развитием цепи сопряжения в полимере. Действительно, из рис. 1, а видно, что скорость дегидрохлорирования в вакууме непрерывно уменьшается, тогда как при наличии такого эффекта она бы увеличивалась.

Довольно быстрое уменьшение скорости образования HCl в начале реакции (примерно вдвое за первые 1,5 часа при 200°), когда отщепляется всего лишь 1% хлора, содержащегося в полимере, свидетельствует о том, что на этой стадии процесса большую роль играет распад каких-то нестабильных структур, имеющихся в полимере.

Выводы

1. Показано, что скорость отщепления HCl при термической деструкции ПВХ в вакууме непрерывно уменьшается, а скорость образования C₆H₆ увеличивается.
2. В начале реакции NO тормозит образование C₆H₆ и мало влияет на скорость дегидрохлорирования.
3. Присутствие в системе HCl не оказывает непосредственного влияния на образование бензола и сильно ускоряет реакцию дегидрохлорирования.
4. Показано, что бензол образуется по радикальному механизму.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stromberg, S. Straus, B. G. Achhammer, J. Polymer Sci., 35, 355, 1959.
2. H. Luther, H. Krüger, Kunststoffe, 56, 74, 1966.
3. H. V. Smith, Brit. Plastics, 25, 304, 1952.
4. A. Rieche, A. Grimm, H. Mucke, Kunststoffe, 52, 265, 1962.
5. D. D. Druesedow, C. F. Gibbs, Mod. Plastics, 30, 123, 1953.
6. E. J. Arlman, J. Polymer Sci., 12, 543, 1954.
7. Autoxidation and Antioxidants, Vol. II, Ed. by W. O. Lundberg, N. Y., 1962, p. 968.
8. R. F. Boyer, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 80, 1947.
9. Б. Троицкий, В. Н. Мяков, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 8, 2032, 1966.
10. Старение и стабилизация полимеров под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
11. B. W. Wojciechowski, K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc., 59, 369, 1963.

THERMAL DEGRADATION OF POLYVINYLCHLORIDE

M. B. Neiman, R. A. Papko, V. S. Pudov

Summary

Kinetics of formation of HCl and C₆H₆ at thermal degradation of polyvinylchloride has been studied. Maximum rate of HCl evolution is observed at the beginning of the process. Rate of C₆H₆ evolution firstly is low and then is gradually increased. HCl catalyzes dehydrochlorination and does not effect benzene formation. Benzene is formed by radical reaction.