

УДК 678.743:536.4

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА*Б. Е. Троицкий, Л. С. Троицкая, Г. А. Разуваев*

Мономерные звенья поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида (ПВДХ) близки по химическому строению, поэтому представляет интерес сравнить поведение этих полимеров при термическом воздействии.

При температурах до 250° основным газообразным продуктом термического распада этих полимеров является хлористый водород (более 90%), а твердые остатки полимеров, окрашенные в черный цвет, содержат фрагменты макромолекул с системой сопряженных двойных связей. На глубоких стадиях распада ПВХ и ПВДХ становятся парамагнитными. Для обоих полимеров наблюдается быстрая потеря веса в интервале температур от 225 до 275°. Эти факты дали основание считать, что по поведению при термическом распаде ПВДХ близок ПВХ [1]. Однако в работе [2] обращается внимание на особенности термораспада указанных полимеров, которые связаны с различной реакционной способностью образующихся сопряженных двойных связей. Участки макромолекул ПВХ с системами сопряженных двойных связей взаимодействуют уже на ранних стадиях распада с образованием конденсированных ароматических структур. При дегидрохлорировании ПВДХ образуются хлорсодержащие сопряженные полиеновые участки. Атомы хлора препятствуют сближению таких участков, поэтому ароматические структуры на ранних стадиях разрушения не образуются. Последние появляются в ПВДХ только лишь при высоких температурах и на глубоких стадиях распада.

Поливинилен и полихлорвинилен (продукты термического дегидрохлорирования ПВХ и ПВДХ соответственно) проявляют различную реакционную способность в реакциях с H₂, O₂, Cl₂, активными диенофилами [3]. Так, поливинилен гидрируется в присутствии никеля Ренея, а полихлорвинилен в указанных условиях не присоединяет водорода. При галоидировании поливинилена при комнатной температуре в течение 20 час. черный продукт превращается в белый порошок. Окраска же полихлорвинилена изменяется незначительно. Полихлорвинилен устойчив при комнатной температуре к кислороду, а поливинилен легко окисляется [3]. При 100° поливинилен вступает в реакцию Дильса — Альдера с малеиновым ангидрилом, а полихлорвинилен не реагирует с диенофилом [3].

Так как поливинилен и полихлорвинилен обладают различной реакционной способностью по отношению к активным диенофилам, галогенам, интересно было сравнить влияние этих соединений на процесс дегидрохлорирования ПВХ и ПВДХ. Известно, что HCl, органические кислоты [4], хлориды металлов — электрофильтные катализаторы [5] ускоряют дегидрохлорирование ПВХ, а ртуть [6] замедляет его. В данной работе изучено действие указанных веществ на термораспад ПВХ и ПВДХ.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ПВДХ получали методом сусpenзионной полимеризации при 50°. Эмульгатор — метилцеллюлоза; инициатор — перекись бензоила. Элементарный состав ПВДХ: С = 25,00%; Н = 2,10%; Cl = 73,29%. Характеристика ПВХ приведена в работе [5]. HCl получали термическим распадом ПВХ при 180°. Хлор синтезировали и очищали по методике, описанной в монографии [7]. Бром использовали марки х.ч. Хлор и бром освобождали от кислорода воздуха многократным перегонкой жидким азотом в вакууме. Ртуть очищали перегонкой под вакуумом. Трифенилметан синтезировали по методике [8]. Малеиновый ангидрид (препарат марки ч.д.а.) очищали перекристаллизацией из хлороформа. Органические

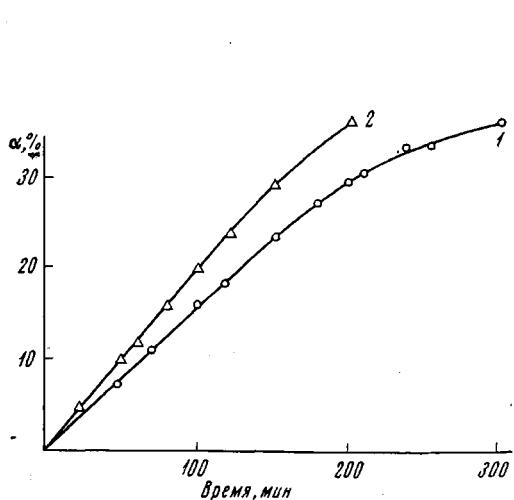


Рис. 1

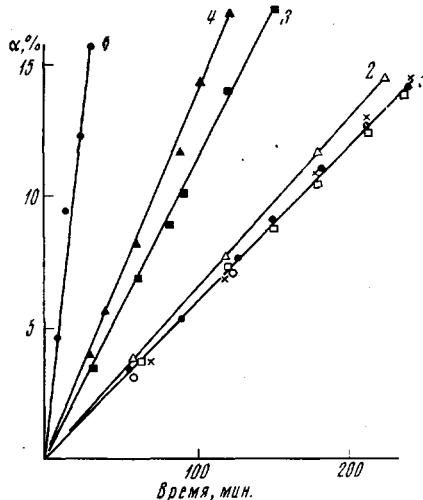


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые термораспада ПВДХ при 180° без добавок (1) и в присутствии $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВДХ ртути (2)

Рис. 2. Кинетические кривые термораспада ПВДХ при 170° без добавок и в присутствии $2,5 \cdot 10^{-4}$ SrCl₂; $5,0 \cdot 10^{-4}$ KCl; $1,5 \cdot 10^{-4}$ PbCl₂ (1); $4,0 \cdot 10^{-4}$ малеинового ангидрида (2); $2,0 \cdot 10^{-4}$ лауриновой кислоты (3); $2,0 \cdot 10^{-4}$ себациновой кислоты (4); $2,0 \cdot 10^{-4}$ SnCl₂ (5) (Концентрации добавок даны в моль/г ПВДХ)

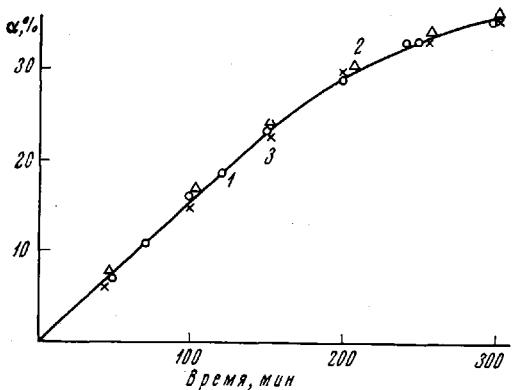


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые термораспада ПВДХ при 180° при различных начальных давлениях HCl:

1 — $\sim 10^{-1} - 10^{-2}$; 2 — 205 мм; 3 — постоянное вымораживание HCl жидким азотом

Рис. 4. Кинетические кривые термораспада ПВХ при 190° и $\sim 10^{-1}$ мм (1) и при добавлении к ПВХ, предварительно разрушенному в вакууме ($\sim 10^{-1}$ мм), 150 мм HCl при 0 (2), 330 (3), 570 мин. (4)

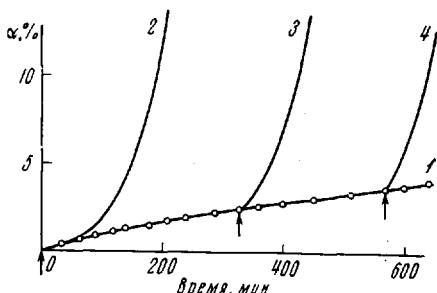


Рис. 4

кислоты освобождали от примесей перекристаллизацией. В работе использовали абсолютный толуол. Хлориды металлов очищали по методикам, описанным в [9].

Методики эксперимента. Термический распад ПВХ и ПВДХ исследовали волюметрическим методом по давлению газообразных продуктов при температурах 170–190°. Абсолютная ошибка измерения $\pm 0,5 \text{ мм}$. В качестве манометрической жидкости в большинстве случаев использовали ртуть; при изучении распада полимеров в среде Cl_2 , Br_2 применяли концентрированную серную кислоту (давление насыщенного пара над кислотой при 25° меньше 10^{-3} мм [10]). Предварительными опытами установлено, что ошибка эксперимента, связанная с растворимостью Cl_2 , Br_2 , HCl в манометрической жидкости (конц. H_2SO_4), меньше 0,5 мм. Для опытов брали навески ПВДХ по 50 или 100 мг, а ПВХ – 500 мг.

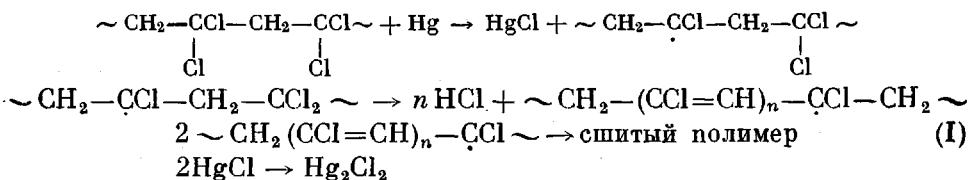
Распад ПВДХ с малеиновым ангидридом, органическими кислотами, хлоридами металлов, а также разложение ПВХ в присутствии трифенилметана и толуола проводили в эвакуированных запаянных ампулах объемом 4 мл. Количество выделившегося HCl определяли титрованием водных экстрактов по Фольгарду. Малеиновый ангидрид, трифенилметан и толуол в условиях эксперимента не реагируют с HCl , что было показано специальными опытами.

Результаты и их обсуждение

На кинетических кривых (рис. 1–6) представлены зависимости степени дегидрохлорирования α , % от времени распада полимеров.

Как видно из рис. 1, ртуть увеличивает скорость дегидрохлорирования ПВДХ. Различное поведение ПВДХ и ПВХ при термораспаде в присутствии ртути (см. рис. 1 и [6]) можно объяснить в первую очередь особенностями химического строения макромолекул этих полимеров. Элементарное звено макромолекулы ПВДХ в отличие от ПВХ вместо атома водорода имеет атом хлора, вследствие чего оно более симметрично и связь $\text{C}-\text{Cl}$ в ПВДХ менее полярна, чем в ПВХ. Поэтому следует ожидать различной реакционной способности полимеров по отношению к металлам. Первичным элементарным актом в реакции металла с галоидным алкилом, как предложено в ряде работ [11], является перенос электрона с атома металла на атом галоида. Отсюда следует, что чем больше электронная плотность на атоме галоида, тем труднее будет проходить реакция между металлом и галоидным алкилом, т. е. ПВДХ (связь $\text{C}-\text{Cl}$ в котором менее полярна) в данных реакциях должен обладать большей реакционной способностью, чем ПВХ. Действительно, ПВХ не реагирует в заметной степени со ртутью при 170–200°: при распаде 100 мг ПВХ в присутствии 10 мг ртути при 200° за 3 часа образуется меньше 0,04 мг Hg_2Cl_2 . Ртуть не взаимодействует ни с HCl , ни с ионами хлора, легко реагируя лишь с атомарным хлором, чем и объясняется замедляющее влияние ртути на скорость дегидрохлорирования ПВХ [6].

Ртуть реагирует с исходными структурами ПВДХ, инициируя распад полимера по радикальному механизму, вероятно, по схеме



При термораспаде 100 мг ПВДХ при 180° в присутствии 10 мг ртути за

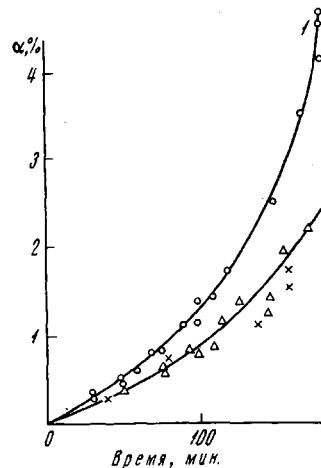


Рис. 5. Кинетические кривые термораспада ПВХ при 180° без добавок (1) и в присутствии $5,0-10,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ толуола или $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ трифенилметана (2)

2,5 часа выделено 2,3 мг Hg_2Cl_2 . (При использовании волюметрической методики Hg_2Cl_2 легко возгоняется на холодные стенки прибора.)

Вследствие различной полярности связи C—Cl в ПВХ и ПВДХ можно ожидать, что ПВХ будет легче реагировать с полярными соединениями, чем ПВДХ. Из экспериментальных данных по влиянию органических кислот и хлоридов металлов — электрофильных катализаторов на термораспад ПВХ и ПВДХ трудно выявить какие-либо особенности в поведении полимеров, так как данные добавки ускоряют распад обоих полимеров (см. рис. 2 и [4]).

HCl по-разному действует на термическое разложение ПВХ [4] и ПВДХ (рис. 3). Ускоряющее влияние HCl на дегидрохлорирование ПВХ

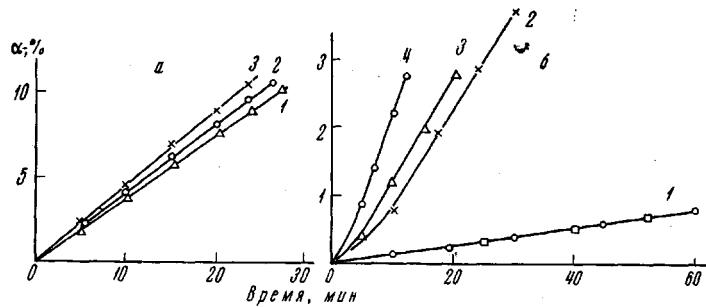
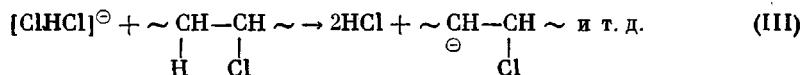
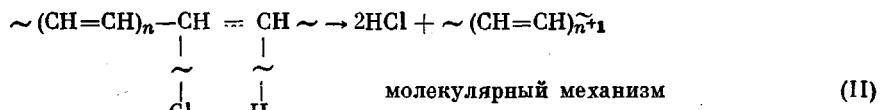


Рис. 6. Кинетические кривые термораспада ПВДХ при 190° и различных начальных давлениях хлора или брома (а) и ПВХ при различных начальных давлениях хлора, брома, HCl (б):

а: 1 — 18,5 мм Cl₂; 2 — без добавки; 3 — 56,5 мм Cl₂, 20, 40 мм Br₂;
б: 1 — 45 мм HCl; 2 — 32 мм Cl₂; 3 — 38,5 мм Cl₂; 4 — 48 мм Br₂

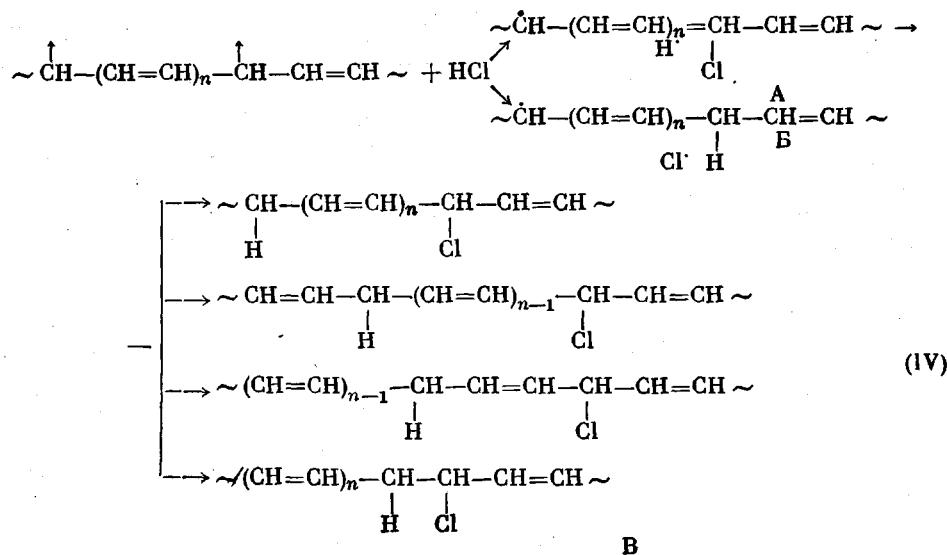
связано с его взаимодействием с разрушенными участками макромолекул полимера [4]. Об этом свидетельствует и следующий эксперимент (рис. 4). Термораспад ПВХ проводили с постоянным вымораживанием HCl при 190°. В определенные моменты распада (указанные на рис. 4 стрелками) к ПВХ добавляли HCl (150 мм рт. ст.) и далее разложение полимера изучали волюметрически. Чем дольше вели распад ПВХ в вакууме, тем больше образовывалось полиеновых участков, тем сильнее возрастала начальная скорость при добавлении HCl. Рассмотрим возможные реакции ускоряющего действия HCl на термораспад ПВХ.



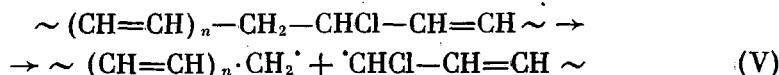
Как показали Олейник, Василейская, Разуваев [12], HCl присоединяется к «черному» полимеру, полученному дегидрохлорированием ПВХ, т. е. реакция элиминирования HCl частично обратима. Вероятнее всего, HCl реагирует с активированными сопряженными двойными связями, воз-

бужденными в триплетное состояние. Недавно было показано [13], что полиеновые участки с достаточно большим числом двойных связей в сопряжении могут находиться в триплетном состоянии уже при комнатной температуре, т. е. факт наличия полиеновых цепочек в триплетном состоянии при 170—200° не вызывает сомнений.

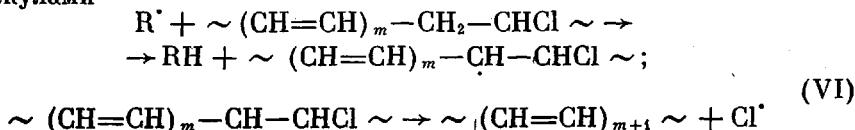
Можно предположить, что реакция между HCl и сопряженными двойными связями протекает по следующей схеме:



Б претерпевает превращения, подобные А. Фрагмент макромолекулы В распадается гомолитически с разрывом связи С—С (энергия связи С—С в подобных соединениях $\leqslant 38$ ккал/моль [14])



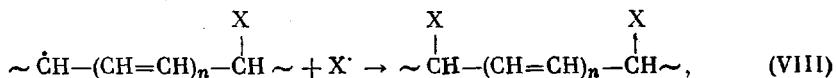
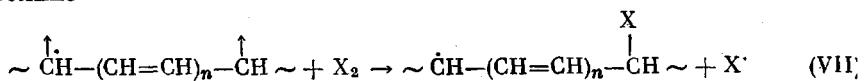
Образующиеся по реакции V радикалы R^{\cdot} взаимодействуют с полимерными молекулами



Последнюю схему ускоряющего влияния HCl на термораспад ПВХ подтверждает замедление скорости автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ трифенилметаном и толуолом, являющимися ингибиторами радикальных реакций (рис. 5), и отсутствие автокатализа при термораспаде ПВХ в запаянных ампулах в присутствии ртути [6]. Как видно из рис. 3, HCl не влияет на термическое разрушение ПВДХ. Это связано, по-видимому, с различной реакционной способностью образующихся в процессе распада полимеров поливиниловых и полихлорвиниловых участков макромолекул. Суммарное действие электронного и стерического эффектов приводит к понижению реакционной способности полихлорвиниленов по сравнению с поливиниленами, как показано в работах [2, 3].

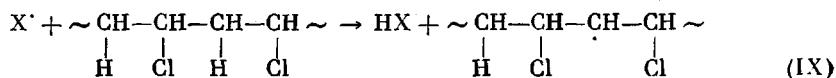
Этим объясняется и различное поведение галогенов при термическом распаде ПВХ и ПВДХ. Как видно из рис. 6, а, хлор и бром при изученных давлениях не влияют на термораспад ПВДХ. Однако эти галогены ускоряют дегидрохлорирование ПВХ (рис. 6, б), причем скорость распада полимера на порядок выше скорости разрушения ПВХ в присутствии такого же давления HCl. Ускоряющее влияние хлора на термораспад ПВХ пока-

зано ранее в работе [15]. Наиболее вероятно, что ускоряющее действие галогенов связано с их взаимодействием с сопряженными двойными связями терморазрушенного ПВХ, когда последние возбуждены в триплетное состояние



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

X^{\cdot} , образующийся по реакции VII, с определенной вероятностью инициирует дегидрохлорирование ПВХ



Различное влияние малеинового ангидрида на термический распад ПВХ [16] и ПВДХ (рис. 2) также обусловлено различным строением образующихся сопряженных двойных связей. Реагируя с полиеновыми участками в процессе термораспада ПВХ, малеиновый ангидрид не только стабилизирует цвет полимера, но и предотвращает ускоряющее влияние HCl [4]. Малеиновый ангидрид слабо реагирует с полихлорвинилами [3], поэтому при термораспаде ПВДХ он не влияет на изменение цвета полимера и не стабилизирует распад (рис. 2).

Таким образом, многие из изученных веществ оказывают различное действие на термораспад ПВХ и ПВДХ, обусловленное различным химическим строением как исходных структур полимеров, так и фрагментов макромолекул, образующихся в процессе распада.

Выводы

1. Показано, что хлористый водород, галогены, активные диенофилы и ртуть оказывают различное влияние на термораспад поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида (ПВДХ).

2. Особенности термического распада ПВХ и ПВДХ в присутствии различных веществ объясняются разным химическим строением исходных звеньев полимеров и полиеновых участков, образующихся в процессе распада.

Горьковский институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию
19 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967, стр. 180.
- В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, З. С. Смуткина, Ю. Г. Асеев, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1003.
- Р. М. Асеева, Диссертация, 1964.
- Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., А9, 2119, 1967.
- Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1966, № 7, 46.
- В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Высокомолек. соед., Б12, 100, 1970.
- Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, 1963, стр. 125.
- Синтезы органических препаратов, сб. 1, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 423.
- Г. Брауэр, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд-во иностр. лит., 1956.
- Г. Лукс, Экспериментальные методы в неорганической химии, изд-во «Мир», 1965, стр. 455.
- К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 37, 2162, 1968.

12. Э. П. Олейник, Н. С. Васильская, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 482.
 13. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, В. М. Кобрянский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1192.
 14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 289.
 15. Z. Volkoverg, Экспресс-информация «Синтетические высокополимерные материалы», № 3, 1961, реф. 35.
 16. Б. Б. Троицкий, В. Н. Мяков, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 8, 2032, 1966.
-

SEVERAL PECULIARITIES OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF POLYVINYLCHLORIDE AND POLYVINYLDENCHLORIDE

B. B. Troitsky, L. S. Troitskaya, G. A. Razuvaev

Summary

Peculiarities of the thermal decomposition of polyvinylchloride (PVC) and polyvinylidenchloride in the presence of hydrogen chloride, halides (Cl_2 , Br_2), active dienofils (maleinic anhydride), and mercury are explained by differences in the chemical structure of the initial polymer units and conjugated double bonds formed during the decomposition of PVC and polyvinylidenchloride.