

УДК 541.64:542.952

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*К. С. Минскер, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина,
Р. Б. Ковлер, А.Л. А.Л. Берлин*

Современные представления о термодеструкции поливинилхлорида (ПВХ) при температурах ниже 200°, особенно на ранних стадиях, практически сводятся к одному основному процессу — элиминированию хлористого водорода. Скорость этой реакции характеризуется единственной константой k_1 . Между тем, очевидно, процесс дегидрохлорирования ПВХ включает, по меньшей мере, две параллельно-последовательные реакции: статистическое дегидрохлорирование (по закону случая) и так называемую «Зиппер»-реакцию [1], протекающую за счет активации элиминирования HCl смежной связью $\rangle C=C \langle$ и ведущую к образованию полисопряженных систем.

Еще в работах [2, 3] путем статистических расчетов показано, что скорость образования сопряженной двойной связи должна быть намного больше скорости образования изолированной двойной связи. Между тем экспериментального количественного подтверждения эти представления до настоящего времени не получили.

Озонирование органических соединений с последующим окислительным гидролизом применяется в качестве метода определения положения и количества двойных связей [4, 5]. В результате имеет место разрыв связей $\rangle C=C \langle$.

В случае ПВХ следовало ожидать, что разрыв внутренней двойной связи будет приводить к значительному изменению молекулярного веса полимерных молекул, а при наличии двойной или системы сопряженных двойных связей на концах макромолекул существенного изменения их молекулярного веса не должно наблюдаться. Так, в деструктированном в течение 30 мин. при 175° ПВХ с $\bar{M}_w = 74\,900$ (средняя степень полимеризации $\bar{P} = 1200$) изменение молекулярного веса составило 12,9% (таблица, образец 4). Теоретическое изменение молекулярного веса при разрыве концевых сопряженных двойных связей с $n = 3$ должно составить не более 0,3%. Это говорит о том, что около четверти имеющихся макромолекул содержат внутренние связи $\rangle C=C \langle$.

Число разрывов $\bar{\gamma}$, приводящих к уменьшению молекулярного веса, при озонировании и последующем окислительном гидролизе частично дегидрохлорированного полимера определяется соотношением

$$\bar{\gamma} = 62,5 \left(2/\bar{M}_w - 2/\bar{M}_w^0 \right) = \frac{2 \cdot 62,5}{\bar{M}_w^0} \left([\eta]_0/[\eta] - 1 \right), \quad (1)$$

где \bar{M}_w^0 и \bar{M}_w — средневесовые молекулярные веса ПВХ и ХПВХ (хлорированного ПВХ) до и после озонирования, $[\eta]_0$ и $[\eta]$ — характеристические вязкости до и после озонирования.

Если число разрывов на одну макромолекулу не больше двух, то при разрывах по статистически формирующимся двойным связям соотношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ не будет изменяться, так как уменьшение длины каждой цепи компенсируется уменьшением количества цепей. Для полимера с экспоненциальным молекулярно-весовым распределением (МВР) отрыв концевой сопряженной группы не должен приводить к падению вязкости и уменьшению средних молекулярных весов (\bar{M}_w и \bar{M}_n) [6].

ПВХ обычно уже содержит в составе макромолекул определенное количество внутренних двойных связей. В частности, использованный в работе исходный ПВХ после озонирования и окислительного гидролиза изменил

Термическое дегидрохлорирование ПВХ * и ХПВХ ** при 175°

Образец № ***	Время дегидрохлорирования, мин.	$[\text{HCl}] \cdot 10^4$, моль/моль ПВХ	$[\eta]^{****}$, д.л./г	Изменение $[\eta]$, %	$\bar{\gamma} \cdot 10^5$, моль разрывов/моль ПВХ	$X_t = (a_0 + \bar{\gamma}) \cdot 10^3$, моль разрывов/моль ПВХ	\bar{n}
1	0	—	0,88	5,4	9,4	1,09	—
2	5	1,70	0,87	6,5	11,9	1,12	1,1
3	15	8,56	0,84	9,7	17,1	1,17	1,7
4	30	17,90	0,81	12,9	24,9	1,25	2,3
5	0	—	0,93	0,0	0,0	0,0	0
6	5	0,0	0,93	0,0	0,0	0,0	0
7	15	1,53	0,93	3,0	5,3	0,05	2,9
8	30	4,25	0,86	7,1	13,9	0,13	3,1
9	45	6,80	0,83	10,9	20,6	0,20	3,4

* $\bar{M}_w^0 = 7,49 \cdot 10^4$, $X_0 = 1,09 \cdot 10^{-3}$ моль разрывов/моль ПВХ.

** $\bar{M}_w^0 = 7,49 \cdot 10^4$, $X_0 = 0$.

*** Образцы 1—4 — ПВХ, 5—9 — ХПВХ.

**** Характеристическая вязкость до озонирования 0,93 д.л./г.

значение молекулярного веса на 5,4% (таблица, образец 1), что дает среднее значение количества двойных связей на моль ПВХ — $9,4 \cdot 10^{-5}$. Мягкое хлорирование исходного образца ПВХ приводит к насыщению двойных связей. Как следствие в таком образце экспериментально не обнаруживается после озонирования и последующего окислительного гидролиза изменение его молекулярного веса (таблица, образец 5). Существенно, что гибель двойных связей в макромолекулах приводит к заметному уменьшению скорости дегидрохлорирования полимера (рис. 1) вследствие исключения процесса β -элиминирования HCl за счет лабильных хлораллильных группировок. Уменьшение брутто-скорости деструкции хлорированных образцов ПВХ является общезвестным фактом [4, 7].

При термической экспозиции как ПВХ, так и ХПВХ, количество статистически образующихся двойных связей во времени возрастает (рис. 2), причем этот процесс, ведущий к образованию активных центров (лабильных хлораллильных группировок), не зависит в данном случае от природы образцов ПВХ и протекает с одинаковой скоростью ($k_c = 8,6 \cdot 10^{-8}$ сек⁻¹).

Если принять, что термическая деструкция ПВХ сочетает статистическое элиминирование HCl с формированием в макромолекулах хлораллильных группировок (с константой скорости k_c) и протекание более быстрой специфической реакции образования полиеновых последовательностей из сопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (с константой скорости k_n), то в

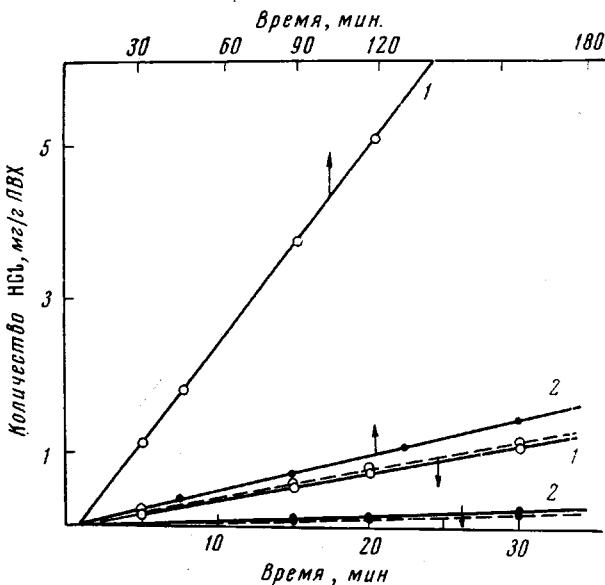


Рис. 1

Рис. 1. Элиминирование HCl из ПВХ (1) и ХПВХ (2); сплошные линии — экспериментальные, штриховые — теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (5)

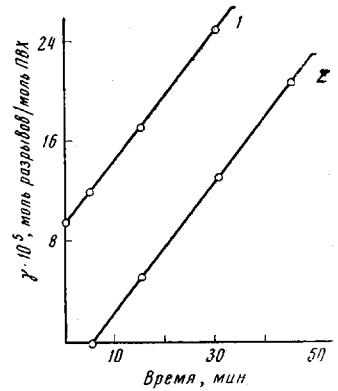


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости, характеризующие скорость статистического элиминирования HCl из ПВХ (1) и ХПВХ (2)

общем случае брутто-процесс дегидрохлорирования ПВХ без учета вероятного влияния возмущающих факторов [8] можно представить системой уравнений

$$dX/dt = v_c - k_r X; \quad d[HCl]/dt = v_c + k_n X, \quad (2)$$

где k_r — константа гибели реакции роста сопряженных двойных связей; X — количество активных центров; v_c — скорость образования статистических двойных связей. Отсюда

$$X = \frac{k_c}{k_r} [1 - \exp(-k_r t)] + X_0 \exp(-k_r t) \quad (3)$$

В этом случае количество элиминирующего из ПВХ HCl будет описываться уравнением

$$[HCl] = k_c t + \frac{k_c k_n}{k_r} t + \frac{k_n X_0}{k_r} [1 - \exp(-k_r t)] - \frac{k_n k_c}{k_r^2} [1 - \exp(-k_r t)] \quad (4)$$

Эксперимент показывает, что гибель кинетических цепей, ответственных за формирование полиеновых последовательностей, по крайней мере в пределах 2–2,5 час., не имеет места. Поэтому на начальных стадиях процесса термодеструкции ПВХ система уравнений трансформируется в

$$d[HCl]/dt = v_c + k_n X = v_c + (v_{\text{ПВХ}} - v_{\text{ХПВХ}}) X / X_0, \quad (5)$$

так как значение k_n легко определяется из начальной скорости дегидрохлорирования исходного полимера

$$k_n = (v_{\text{ПВХ}} - v_{\text{ХПВХ}}) / X_0 \quad (6)$$

В исходном ПВХ число двойных связей, активирующих образование цепи сопряжения в процессе термодеструкции, представленное как сумма концевых (60% макромолекул ПВХ содержат концевые связи $\text{--C}=\text{C--}$)

[9]) и внутренних двойных связей, определяется из соотношения

$$X_0 = \frac{0,6 \cdot 2 \cdot 62,5}{\bar{M}_w^0} + \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} - 1 \right) \frac{2 \cdot 62,5}{\bar{M}_w^0} \quad (7)$$

Экспериментальные данные, суммированные в таблице, дают значение $k_n = 9,3 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Для найденных значений k_c и k_n теоретически рассчитанные по уравнению (5) кинетические зависимости, характеризующие элиминирование HCl из ПВХ и ХПВХ, удовлетворительно совпадают с экспериментально определяемыми (рис. 1). Это свидетельствует об идентичности математической модели и реально протекающего процесса дегидрохлорирования ПВХ.

Несмотря на то, что k_c и k_n отличаются на четыре порядка, скорости обоих процессов — дегидрохлорирование ПВХ по закону случая с $k_c = 8,6 \cdot 10^{-8}$ сек $^{-1}$ и образование сопряженных двойных связей с $k_n = 9,3 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ — сравнимы, ибо число двойных связей в ПВХ, обуславливающих реакцию формирования полиеновых последовательностей, достаточно мало ($X = 10^{-3}$ моль разрывов/моль ПВХ).

Из полученных данных можно оценить среднюю длину блока сопряжения \bar{n} частично дегидрохлорированных ПВХ и ХПВХ ко времени t , определяемую соотношением

$$\bar{n}_{\text{ПВХ}} = ([\text{HCl}] + X_0) / (\bar{\gamma} + a) \bar{n}_{\text{ХПВХ}} = [\text{HCl}] / \bar{\gamma}, \quad (8)$$

где HCl — количество всех двойных связей, образующихся в процессе дегидрохлорирования полимера к моменту времени t ; a — число двойных связей на концах цепей полимера, равное $0,6 \cdot 2 \cdot 62,5 / \bar{M}_w^0 = 75 / \bar{M}_w^0$. Значения $\bar{\gamma}$, X_0 , a выражены в моль разрывов/моль ПВХ.

Средняя длина полиеновых участков в ходе термодеструкции ПВХ непрерывно возрастает, но не превышает в среднем за 1 час $\bar{n} = 3-5$ (таблица). Поскольку обычно при длительной термодеструкции полимера образуются блоки сопряжения с $\bar{n} = 10$ и более на одну макромолекулу [10-13], то полученное значение \bar{n} подтверждает вывод о том, что на начальных стадиях термического распада ПВХ k_r не играет определяющей роли, и процесс образования полиеновых последовательностей идет во времени, соизмеримом со временем термодеструкции полимера.

На основании полученных данных можно высказать некоторые суждения относительно механизма процесса дегидрохлорирования ПВХ.

Статистическое элюминирование HCl из ПВХ по закону случаев протекает по мономолекулярному механизму. Специфическая же реакция, ведущая к образованию сопряженных двойных связей, действительно активируется хлораллильными группировками [14] и характеризуется относительно большими значениями k_n . Однако неправильно представлять термодеструкцию ПВХ как преимущественный процесс элиминирования HCl, начинающийся с лабильных концевых двойных связей [15]. Образование статистических двойных связей и рост блоков сопряженных связей $\begin{array}{c} > \\ \text{C}=\text{C} \\ < \end{array}$ идут параллельно со сравнимыми скоростями.

Экспериментальная часть

Использованы образцы суспензионного ПВХ с $\bar{M}_w^0 = 7,49 \cdot 10^4$ (плотность 1,41 см 3 , насыпной вес 0,48 см 3). Термодеструкцию ПВХ проводили в атмосфере азота в присутствии в качестве ловушки HCl стеарата Ba, согласно [16]. Озонирование 5%-ных растворов полимера в циклогексаноне проводили при 25° в присутствии уксусной кислоты током O₂, содержащим 5—6% озона, со скоростью 25—30 л/час в течение 2,5 час.— времени, достаточном для прекращения изменения молекулярных весов макромолекул, после чего проводили окислительный гидролиз избытком 30%-ной H₂O₂.

Вискозиметрические измерения проводили в циклогексаноне при 25 ± 0,01° в вискозиметре Уббелоде. Время истечения растворителя превышало 100 сек., поэтому поправка на кинетическую вязкость составляла не более 2% и в расчетах не учитывалась. Характеристическую вязкость находили из экстраполяционных прямых Хаг-

гинса и Фуосса — Мида [17] с точностью до 1%. Прямолинейная зависимость приведенной вязкости от концентрации в широком диапазоне свидетельствует об отсутствии ассоциации, что также подтверждается независимостью константы Хаггинаса от температуры. \bar{M}_w^0 исходного ПВХ определяли из кривых МВР, полученных методом дробного осаждения из 2%-ного раствора ПВХ с использованием системы растворитель — осадитель (циклогексанон и этиловый спирт соответственно). Соотношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ [18, 19], а \bar{M}_w^0 / \bar{M}_w соответствовало $[\eta]_0 / [\eta]$, согласно [20].

Растворители, использованные в работе, очищали по общепринятым методикам [21, 22]. Их константы соответствовали литературным данным.

ХПВХ получали хлорированием порошкообразного ПВХ газообразным хлором (25°) в течение 20—40 час. до насыщения двойных связей, содержащихся в исходном полимерном продукте (контролировали методом озонирования).

Ошибку в определении k_c и k_n рассчитывали по способу наименьших квадратов: для $k_c \approx 10^{-10}$, $k_n = 10^{-\epsilon}$; статистическая ошибка для $k_c \approx 10^{-9}$, $k_n \approx 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

Выводы

1. Экспериментально показана возможность разделения брутто-процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) на две параллельно-последовательные реакции, идущие по закону случая с константой скорости $k_c = 10^{-7}-10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ и с образованием полиеновых последовательностей с константой скорости $k_n = 10^{-3}-10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

2. Предложено уравнение, описывающее термическое дегидрохлорирование ПВХ на начальных стадиях деструкции с учетом двух экспериментально доказанных направлений процесса.

3. Образование статистических (по закону случая) двойных связей и рост сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ при термодеструкции ПВХ протекает одновременно со сравнимыми скоростями.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
28 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Ж. прикл. химии, 14, 809, 1941.
2. R. F. Boyer, J. Phys. Chem., 51, 80, 1947.
3. C. S. Marvel, J. H. Sample, M. F. Roy, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3241, 1939.
4. B. Baum, L. H. Wartman, J. Polymer Sci., 28, 537, 1958.
5. А. Т. Меняйло, М. В. Постолов, Успехи химии, 36, 662, 1967.
6. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1475, 1968.
7. Е. Н. Зильберман, П. С. Пырялова, Д. А. Экстрип, Пласт. массы, 1968, № 8, 10.
8. Л. Валько, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
9. В. А. Додонов, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1009.
10. W. C. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 747, 1967.
11. W. Kuhn, Helv. chim. acta, 31, 1780, 1948.
12. Н. Кюн, Z. Elektrochem., 53, 165, 1949.
13. Л. В. Смирнов, К. Р. Попов, Высокомолек. соед., A13, 1204, 1971.
14. R. R. Stromberg, S. Straus, B. G. Achhammer, J. Polymer Sci., 35, 355, 1959.
15. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1967, стр. 84.
16. К. С. Минскер, В. П. Малинская, А. А. Панасенко, Высокомолек. соед., A12, 1151, 1970.
17. А. И. Шатеништейн, Ю. П. Вырский и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 144, 166.
18. P. V. McKinney, J. Appl. Polym. Sci., 9, 583, 1965.
19. G. A. R. Matthews, R. B. Pearson, Plastics, 28, 99, 1963.
20. G. Ciampi, H. Schwindt, Makromolek. Chem., 21, 169, 1956.
21. Лабораторная техника органической химии, под ред. Б. Кейла, изд-во «Мир», 1966, стр. 604.
22. Лабораторные работы по органической химии, под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова, изд-во «Высшая школа», 1970, стр. 56.

ON THE MECHANISM AND KINETICS OF DEHYDROCHLORINATION
OF POLY (VINYL CHLORIDE)

*K. S. Minsker, D. V. Kazachenko, R. G. Abdullina,
R. B. Kovler, At. At. Berlin*

S u m m a r y

The brutto process of thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) (PVC) is divided into two-parallel-consecutive reactions: random reactions with the rate constant $k_r = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ and formation of polyene sequences with the rate constant $k_p = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. The formation of random double bonds and increase in the number of conjugated bonds C = C during thermal degradation of PVC occur simultaneously at comparable rates. A kinetic equation is proposed, describing the thermal dehydrochlorination of PVC at intial stages of degradation, with account taken of the two experimentally confirmed directions of the process.