

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1974

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА

*B. B. Коновалов, A. B. Блюменфельд, E. F. Зинин,
M. C. Акутин, B. M. Коварская, B. B. Андрианов,
B. I. Клейнер*

Изучена брутто-кинетика термической деструкции поливинилциклогексана (ПВЦГ), полученного полимеризацией винилциклогексана на катализитической системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$. Идентифицированы летучие продукты деструкции: циклогексан, циклогексен, винилциклогексан, углеводороды $C_4 - C_6$, водород, а также в ничтожных количествах дициклогексил. Предложен радикально-цепной механизм деструкции ПВЦГ, характерной особенностью которого являются отрыв циклогексильного радикала в реакции инициирования и раскрытие бокового цикла с отщеплением низших углеводородов в цепном процессе.

Поливинилциклогексан (ПВЦГ) имеет необычно высокую для полиолефинов температуру плавления — 370–390° [1]. Этим обстоятельством определяются достоинства (теплостойкость выше 200°) и недостатки полимера. Последние связаны главным образом с трудностями переработки ПВЦГ вообще, а в частности с тем, что эта операция протекает при температурах, являющихся, по всей видимости, критическими с точки зрения его термостабильности.

Отсюда понятен интерес к исследованию термической деструкции ПВЦГ, которая в значительной степени лимитирует термостабильность полимера. Некоторые данные о термической деструкции ПВЦГ, полученного гидрированием полистирола, приведены Мадорским [2]. Тем не менее ряд существенных вопросов, таких, как природа активного центра, пути образования летучих продуктов и т. д., оставались невыясненными, что явилось основанием к постановке этой работы. Кроме того, ПВЦГ синтезируют в настоящее время принципиально иным методом, нежели тот, который использовал Мадорский, а это также делает актуальной задачу определения термостабильности ПВЦГ.

Экспериментальная часть

ПВЦГ с $M=10^5 - 10^6$ получали полимеризацией винилциклогексана (ВЦГ) на катализитической системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$. ТГА проводили на термовесах В-60 в динамическом вакууме 10^{-4} мм. Анализ летучих продуктов осуществляли массспектрометрическим (прибор МИ-1305) и хроматографическим («Цвет-1») методами.

Результаты и их обсуждение

Если судить по данным ТГА, ПВЦГ стабилен до 360°. Хроматографический анализ, чувствительность которого по массе вещества выше, чем в весовом методе, отмечает образование летучих продуктов, начиная с 350°. Таким образом, термическая деструкция ПВЦГ протекает как в твердом, так и в расплавленном полимере.

Разложение расплавленного ПВЦГ подчиняется закону первого кинетического порядка и характеризуется энергией активации, равной 52 ± 3 ккал/моль.

Определить эффективную энергию активации деструкции ПВЦГ в твердой фазе не представилось возможным из-за чрезвычайно большого

разброса экспериментальных точек в аррениусовых координатах. Сложность кинетики деструкции в твердой фазе видна из рис. 1, на котором показано разложение ПВЦГ в изотермическом режиме. Видно, что первоначально деструкция протекает с ускорением; по истечении некоторого времени ход кинетической кривой меняется и далее она следует, как показал анализ, закону первого порядка. Длительность ускоренного участка, уменьшающаяся с ростом температуры, постепенно нивелируется при достижении температурной области плавления ПВЦГ. Можно предположить,

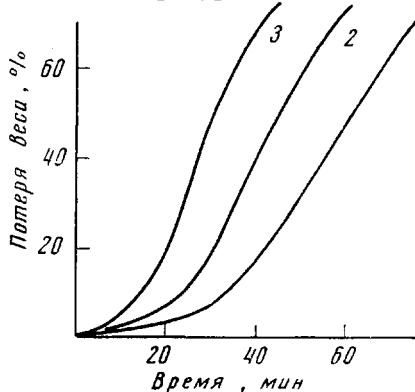


Рис. 1. Кинетические кривые потери веса ПВЦГ в вакууме при 360° (1), 370° (2) и 380° (3)

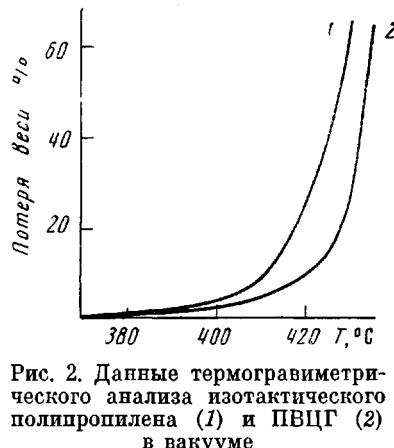


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа изотактического полипропилена (1) и ПВЦГ (2) в вакууме

что ускорение разложения твердого ПВЦГ обусловлено неизотермичностью образца. В этом случае следовало бы ожидать существования зависимости продолжительности разложения, идущего с ускорением, от навески полимера. Однако специальные опыты показали отсутствие подобной зависимости. Очевидно, объяснение явления нужно искать не в диффузионных искажениях кинетики, а в специфическом влиянии на нее физических факторов твердофазного состояния. Кооперативный характер кинетики деструкции по отношению к молекулярному движению установлен, например, при окислении твердых полимеров [3].

Не вдаваясь в детали механизма влияния твердой фазы в случае ПВЦГ, можно тем не менее констатировать, что твердая фаза определенным образом термостабилизирует химическую структуру полимера. На рис. 2 показаны кривые ТГА изотактических ПВЦГ и полипропилена в вакууме. Разложение полипропилена протекает в расплаве ($T_{\text{пл}} \approx 170^\circ$). Деструкция ПВЦГ начинается еще в твердой фазе. Из рисунка видно, что ПВЦГ термостабильнее полипропилена, хотя у первого химическая структура более чувствительна к воздействию тепла. Последнее следует из сопоставления констант газофазного крекинга индивидуальных соединений, моделирующих элементарные звенья ПВЦГ и полипропилена,— этилциклогексана и пропана [4].

Деструкция ПВЦГ сопровождается выделением летучих продуктов, которые условно можно разделить на малолетучие, конденсирующиеся вблизи горячей реакционной зоны, и газообразные, конденсирующиеся в холодных ловушках. Состав летучих продуктов деструкции твердого и расплавленного полимера одинаков.

Анализ ИК-спектров показал, что малолетучие продукты — олигомеры винилциклогексана. В качестве газообразных продуктов были идентифицированы циклогексан, циклогексен, винилциклогексан, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, бутилен и водород. Особо следует отметить образование (в ничтожных количествах) дициклогексила. Циклогексан — основной газообразный продукт, выход которого в несколько раз превышает выход всех остальных газообразующих продуктов, вместе взятых.

Энергия активации выделения циклогексана при деструкции в расплаве равна 71 ± 2 ккал/моль. Как и в случае брутто-кинетики, проведение процесса в твердой фазе сказывается на кинетике выделения циклогексана. Учет данных, относящихся к твердофазному разложению ПВЦГ, приводит к росту энергии активации выделения циклогексана и уменьшению точности ее определения — 85 ± 9 ккал/моль.

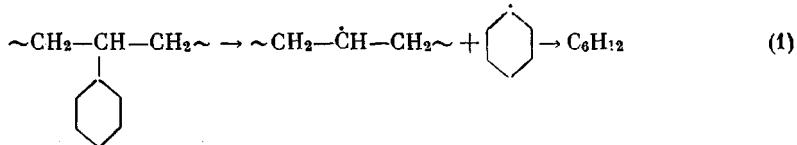
Качественно одинаковый состав продуктов, образующихся при термической деструкции ПВЦГ в твердой фазе и в расплаве, является, по нашему мнению, доказательством единого механизма процесса разложения в обоих случаях. Агрегатное состояние сказывается на кинетике, но не влияет на пути распада полимера.

Термическая деструкция является радикальным процессом, так как только в этом случае возможно образование столь широкого набора продуктов распада. Прямыми доказательством существования при деструкции, например циклогексильного радикала, служит идентификация среди продуктов распада дициклогексида, образование которого имеет место в реакции квадратичной рекомбинации циклогексильных радикалов.

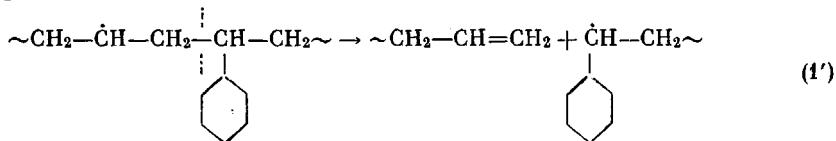
Значение эффективной энергии активации деструкции ПВЦГ (52 ккал/моль) существенно меньше энергии гомолитического разрыва наименее прочных С—С-связей в насыщенных углеводородах (~ 80 ккал/моль). Такое снижение возможно лишь при условии, если радикальный распад идет по цепному механизму.

Применимость радикально-цепной схемы к описанию термической деструкции показана для многих полимеров [5]. Очевидно, что ПВЦГ не является здесь исключением. Хотя в общем радикально-цепной механизм термической деструкции достаточно разработан, мы считаем, что целесообразно остановиться на отдельных элементарных стадиях с тем, чтобы выявить влияние химического строения ПВЦГ на его реакционную способность в термических реакциях.

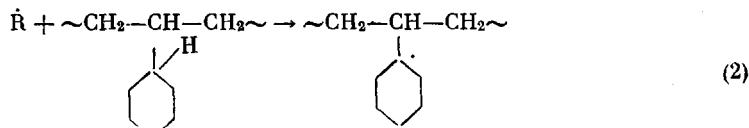
Из сравнения величин энергии активации выделения циклогексана (71 ккал/моль) и брутто-энергии активации цепного процесса (52 ккал/моль) можно заключить, что циклогексан образуется, по крайней мере частично, не по цепному механизму, а в результате первичного акта распада



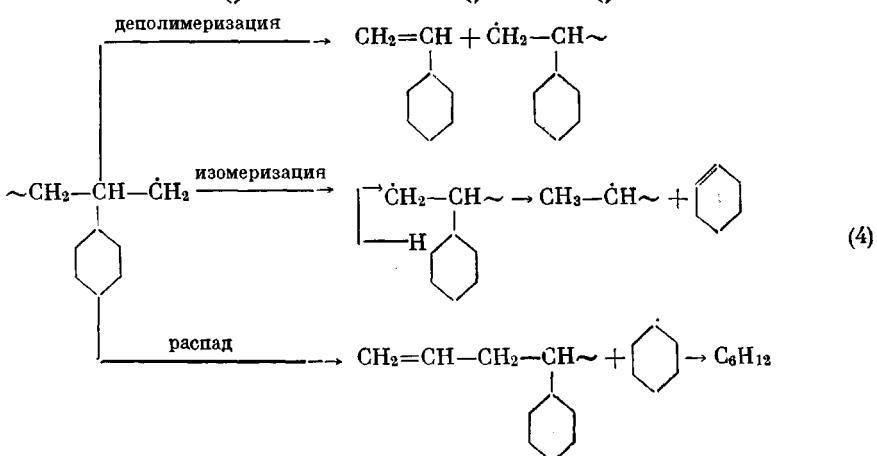
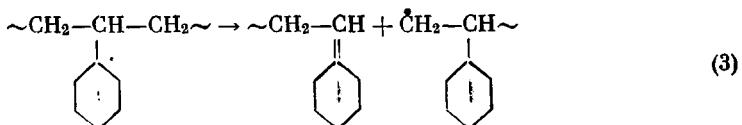
По всей видимости, реакция (1) — основная реакция инициирования цепного процесса



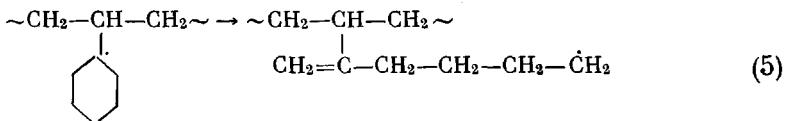
При передаче кинетической цепи концевой макрорадикал или низкомолекулярный радикал атакует макромолекулу, отрывая наиболее подвижный атом водорода. Исследование окисления ПВЦГ показало [6], что в химической структуре полимера наиболее подвижным является атом водорода при третичном атоме углерода в боковом цикле, т. е.



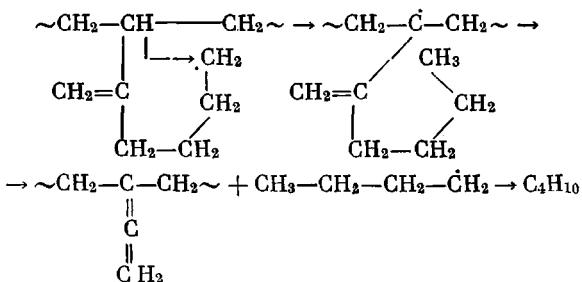
Распад макрорадикала (2) приводит к разрыву полимерной цепи и появлению концевого макрорадикала, ведущего кинетическую цепь деструкции и являющегося основным источником образования летучих продуктов



При термической деструкции ПВЦГ выделяются насыщенные и ненасыщенные углеводороды C_1-C_4 . Единственным источником образования этих продуктов является распад бокового цикла, вероятно, в реакции



Макрорадикал (5), в котором свободная валентность находится на конце достаточно длинной метиленовой цепочки, распадается в дальнейшем с образованием углеводородов. Например,



Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
31 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Клейнер, Н. А. Нечитайло, Л. Л. Стоцкая, Пласт. массы, 1971, № 11, 48.
2. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967, стр. 99.
3. В. С. Пудов, А. А. Буяченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
4. Р. З. Магариль, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, «Химия», 1970.
5. Thermal stability of polymers, v. I, ed. by R. Conley, M. Dekker, 1970.
6. Е. Ф. Зинин, М. С. Акутина, Б. М. Коварская, А. Б. Блюменфельд, Б. В. Андрианов, В. И. Клейнер, Пласт. массы, 1970, № 1, 32.