

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА*P. A. Папко, B. C. Пудов*

Исследованы продукты термического распада смеси поливинилхлорид (ПВХ) – полипропилен (ПП) при 200°, среди которых обнаружены характерные продукты радикального распада ПП. Установлено, что внесение в полимер небольших концентраций ингибитора уменьшает скорость выделения HCl. Ингибиторным методом определена скорость зарождения радикалов в ПВХ при 130°, составляющая $5,5 \cdot 10^{-9}$ моль/г·мин, и изучен инициированный дикумилперекисью распад ПВХ при 130°. При инициированном распаде ПВХ в образовании HCl принимают участие радикалы, и обрыв цепей происходит путем рекомбинации радикалов. Определен выход HCl на один образующийся радикал. Изучены кинетика дегидрохлорирования ПВХ при разных температурах и накопление HCl в присутствии различных добавок в ампулах. Установлена различная природа реакций образования HCl, протекающих в отсутствие HCl и в атмосфере HCl. Результаты объяснены с точки зрения инициирования термодеструкции за счет бимолекулярного взаимодействия лабильных атомов Cl с атомами H полимера с образованием молекулы HCl и двух макрорадикалов, способных далее отщеплять HCl с образованием макрорадикалов с двойной связью. HCl способствует протеканию ионно-молекулярных реакций в ПВХ при термодеструкции ПВХ.

В настоящее время не существует единого мнения о механизме термической деструкции ПВХ. Среди накопленных экспериментальных результатов имеются данные как в пользу радикального [1, 2], так и в пользу ионного и молекулярного механизмов [3].

Цель данной работы — получение новых сведений о термораспаде ПВХ.

Экспериментальная часть

Характеристика полимера, методика эксперимента и анализа продуктов сообщены ранее [4]. Пленки полимера после приготовления откачивали в вакууме до постоянного веса для удаления следов растворителя. Смесь ПВХ с полипропиленом (ПП) готовили сливанием растворов полимеров (ПВХ в ТГФ и ПП в *m*-ксилоле соответственно) и последующим осаждением смеси этих полимеров метанолом из полученного раствора. Все используемые растворители подвергали перегонке, ингибиторы очищали возгонкой в вакууме, гидрохинон и перекись дикумила (ПДК) — перекристаллизацией.

Скорость зарождения радикалов в ПВХ измеряли с помощью ингибиторного метода [5]. Концентрацию ингибитора в пленке ПВХ определяли по привесу пленки после прогрева запаянных ампул с полимером и ингибитором при 100° в течение 6 час. Углеводороды и продукты распада ПВХ при 130° анализировали на газовом хроматографе с ионизационно-пламенным детектором [6], причем HCl определяли по эквивалентному количеству ацетилена, образовавшегося в реакции HCl с карбидом кальция. Максимальная относительная ошибка опыта составляла 20%.

Смесь ПВХ–ПП прогревали при температуре опыта и непрерывной откачке продуктов в течение 1 часа для разрушения следов перекисей. Летучие продукты разложения смеси за последующие 3 часа анализировали на присутствие углеводородов. Среди них, кроме этилена, были обнаружены метан и пропилен в количествах $6,07 \cdot 10^{-8}$ и $1,05 \cdot 10^{-8}$ моль/л соответственно. Следует отметить, что разложение ПП начинается при более высокой температуре (около 300°), причем метан и

пропилен являются характерными продуктами радикального распада ПП. Среди продуктов разложения ПВХ ни метан, ни пропилен обнаружены не были. Образование этих углеводородов при термодеструкции смеси полимеров свидетельствует о том, что при 200° происходит распад ПП, инициированный радикалами, образующимися при термораспаде ПВХ.

Из рис. 1, а видно, что при увеличении концентрации ингибитора скорость выделения HCl v_{HCl} вначале уменьшается, а затем растет. При низкой температуре (130°) рост v_{HCl} с увеличением концентрации ингибитора

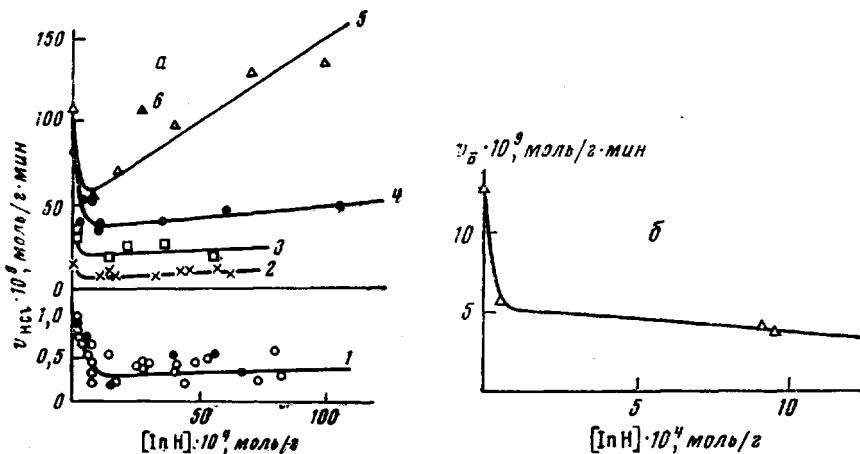


Рис. 1. а: Зависимость v_{HCl} при распаде ПВХ в инертной атмосфере от концентрации ингибитора $[InH]$ при 130 (1), 180 (2), 190 (3) и 200° (4–6) в присутствии ионола (7), α -нафтола (2–4), фенола (5) и полифенилацетилена (6); б: зависимость v_B от концентрации α -нафтола при 200°

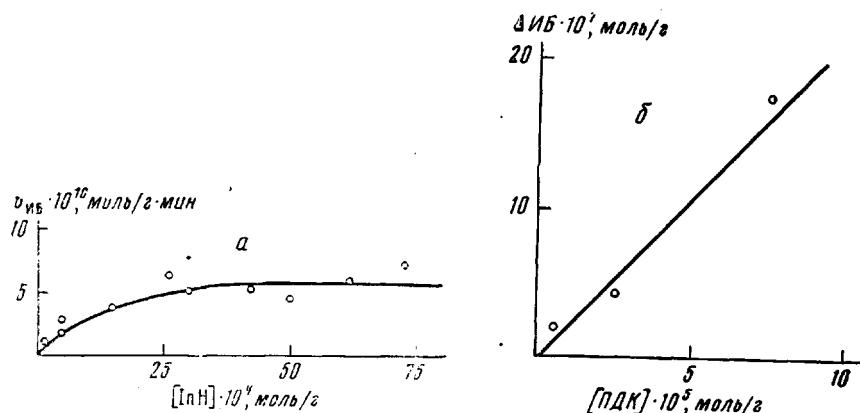


Рис. 2. Зависимость начальной скорости ИБ от концентрации ингибитора для смеси ПВХ и ионол (а) и выхода ИБ от количества прореагировавшей ПДК при распаде смеси ПВХ – ионол – ПДК (б) при 130°

практически незаметен (кривая 1). В таблице приведены значения скорости ингибираванной реакции v_0 , полученные экстраполяцией зависимости v_{HCl} от $[InH]$ к нулевой концентрации ингибитора. Из температурной зависимости v_0 была определена энергия активации реакции образования HCl , равная 32 ккал/моль. Из рис. 1, б следует, что скорость выделения бензола v_B также уменьшается с введением α -нафтола.

Скорость зарождения радикалов в ПВХ измеряли ингибиторным методом. Согласно методике [5] определяли коэффициент пропорциональности γ между количеством образовавшегося изобутилена Δ ИБ и количеством израсходованного ионола (при термодеструкции смеси ПВХ – ПДК – ионол). $\gamma=0,11$, что хорошо согласуется со значением 0,10 для ПП и ПЭ

[5]. Как видно на рис. 2, а, с увеличением концентрации ионола скорость образования ИБ $v_{\text{ИБ}}$ возрастает до величины $6 \cdot 10^{-10}$ моль/г·мин, после чего перестает зависеть от концентрации ингибитора. При этом, очевидно, все образующиеся радикалы, способные вступать в реакцию с ионолом, гибнут на ингибиторе. Поскольку $\gamma=0,11$, то $v_{\text{ИБ}}=6,0 \cdot 10^{-10}$ моль/г·мин соответствует скорость зарождения радикалов v_i в ПВХ при 130° , равная $5,5 \cdot 10^{-9}$ моль/г·мин.

Константа скорости распада ПДК в ПВХ, определенная по кинетике выделения метана, равна $6,0 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Эффективность инициирования при распаде ПДК определяли как отношение количества ингибитора, израсходованного в реакции с образовавшимися радикалами инициатора, к удвоенному количеству распавшейся ПДК. Мерой количества ингибитора, вступившего в реакцию с радикалами, служило количество образовавшегося при этом ИБ. Из рис. 2, б следует, что эффективность инициирования, определенная по углу наклона прямой линии, равна 0,19 (с учетом γ).

Скорость образования HCl пропорциональна корню квадратному из концентрации ПДК (рис. 3).

Этот факт указывает на то, что при инициированном распаде ПВХ в образовании HCl принимают участие радикалы, причем обрыв цепей происходит путем рекомбинации радикалов. По полученным данным можно определить выход HCl в расчете на один образовавшийся радикал. В неинициированной реакции он равен ~ 2 при 130° . В присутствии ПДК выход HCl на один образовавшийся радикал инициатора уменьшается до 0,05 при возрастании концентрации ПДК до $9,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

При удалении HCl скорость дегидрохлорирования мало изменяется в ходе деструкции (рис. 4, а). Из температурной зависимости начальной скорости образования HCl оценили эффективную энергию активации процесса ($E_{\text{аф}}=28$ ккал/моль). Из рис. 4, б видно, что α -нафтол и графит не влияют на выделение HCl в этих условиях (точки 1–5), а в присутствии

Влияние ингибиторов на начальную скорость выделения HCl

Ингибитор	T, °C	$v_0 \cdot 10^7$	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^7$	Ингибитор	T, °C	$v_0 \cdot 10^7$	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^7$
		моль/г·мин	моль/г·мин			моль/г·мин	моль/г·мин
Ионол	130	0,025	0,10	Фенол	200	4,0	8,0
	180	0,5	1,5		200	5,5	11,0
	190	1,7	3,4				

гидрохинона количество выделенного HCl увеличивается (кривая 6), в то время как при удалении HCl начальная скорость образования HCl одинакова в чистом ПВХ и в смеси ПВХ – гидрохинон ($11,0 \cdot 10^{-7}$ и $10,5 \cdot 10^{-7}$ моль/г·мин соответственно). Эти данные указывают на различную природу реакций образования HCl, протекающих в отсутствие HCl и в атмосфере HCl. Как видно из рис. 5, кривая 1 не сильно отличается от кривой 2, следовательно катализ HCl незначителен при этой температуре; кроме того, длительное время наблюдается торможение реакции образования HCl ионолом в ампулах (кривая 3).

Образование продуктов радикального распада ПП, инициированного распадом ПВХ, позволяет сделать вывод о протекании радикальных ре-

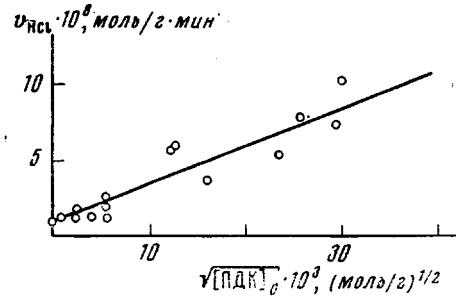


Рис. 3. Зависимость v_{HCl} от концентрации ПДК при распаде смеси ПДК с ПВХ в инертной атмосфере при 130°

акций при термодеструкции ПВХ. Об этом свидетельствует также уменьшение скорости выделения бензола в присутствии таких ингибиторов, как NO_2 и α -нафтол (рис. 1, б), и замедление скорости выделения HCl в присутствии небольших количеств ингибиторов класса фенолов (рис. 1, а). Но ингибиторы полностью не тормозят реакцию образования HCl . Это мо-

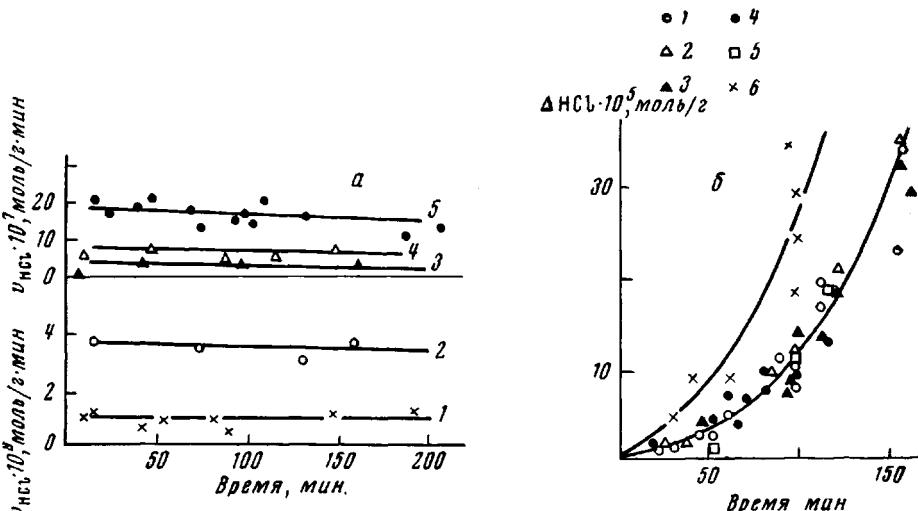


Рис. 4. Зависимость v_{HCl} от времени распада в инертной атмосфере (тонкие пленки)
 (а) и накопление HCl в ампулах при 200° (б)

а: 1 — 130; 2 — 150; 3 — 180; 4 — 190 и 5 — 200° ; б: 1 — ПВХ; 2 — ПВХ + 7,5% графита; 3 — ПВХ + $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г α -нафтола + 7,5% графита; 4 — ПВХ + $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г α -нафтола;
 5 — ПВХ + $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г α -нафтола; 6 — ПВХ + $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г гидрохинона

жет наблюдаться в двух случаях: при зарождении атомов Cl в стадии инициирования или при отщеплении некоторой части HCl молекулярным путем, например по реакции



где RH — полимер, R'Cl — структура с лабильным атомом Cl, R и R' — макрорадикалы.

В первом случае скорость ингибионной реакции образования HCl , равная скорости гибели атомов Cl на ингибиторе, должна соответствовать

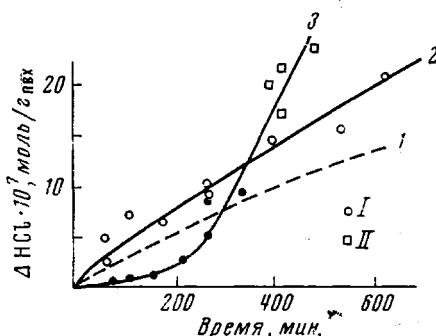


Рис. 5. Накопление HCl в ходе деструкции ПВХ при 130° :

1 — рассчитано по дифференциальной кривой образования HCl при деструкции ПВХ в инертной атмосфере, 2 — накопление HCl в ампулах и 3 — смесь ПВХ — ионол в ампулах; $[\text{InH}] = 4,0 \cdot 10^{-3}$ (I) и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль иономол/г (II)

скорости образования атомарного хлора в стадии инициирования, а энергия активации, определенная по температурной зависимости v_0 — энергии активации этой стадии. Так как v_{HCl} незначительно изменяется в течение многих часов деструкции (рис. 4, а), то надо сделать вывод о медленном расходовании центров, поставляющих атом Cl. Мономолекулярный разрыв связи C—Cl с энергией активации 32 ккал/моль привел бы к быстро-

му расходованию реакционных центров ($t_{50\%} \sim 80$ сек. при 200°). Поэтому образование атомарного хлора в стадии инициирования мало вероятно. Более вероятным представляется предположение о том, что инициирующей реакцией является бимолекулярное взаимодействие лабильных атомов Cl с атомами H полимера с образованием молекулы HCl и двух макрорадикалов по реакции (1): v_0 в этом случае должна соответствовать скорости молекулярного образования HCl в стадии инициирования, а энергия активации, равная 32 ккал/моль, — энергии активации реакции образования HCl в стадии инициирования. Медленное расходование лабильных центров при бимолекулярном инициировании можно объяснить образованием структур с лабильным атомом Cl в результате рекомбинации макрорадикалов или низким стерическим фактором реакции, обусловленным в свою очередь затрудненной подвижностью макромолекул. Не исключено также, что лабильные атомы Cl реагируют с какими-либо примесными фрагментами, содержащимися в полимере в небольших количествах или с катализатором. Если зарождение радикалов происходит по реакции (1), то скорость инициирования v_i при термодеструкции ПВХ должна равняться удвоенной скорости образования HCl. И действительно, сопоставив v_0 при 130° (табл.) и начальную скорость зарождения радикалов при этой температуре, равную $5,5 \cdot 10^{-9}$ моль/г·мин (рис. 2, а), получим $v_i \approx 2v_0$.

Образовавшиеся радикалы способны отщеплять HCl с возникновением новых макрорадикалов с двойной связью и т. д.



В отсутствие ингибитора обрыв цепи происходит при рекомбинации макрорадикалов, как показано на примере инициированного распада ПВХ. В присутствии ингибитора макрорадикалы, вероятно, погибают на ингибиторе, и отщепление HCl по реакции (2) прекращается.

Таким образом, очевидно, что при термодеструкции ПВХ протекают радикальные процессы, но, как следует из количества HCl, образующегося на один радикал, HCl является побочным продуктом превращения макрорадикалов. В заключение необходимо остановиться на различии механизмов катализированной HCl реакции отщепления HCl и реакции дегидрохлорирования в инертной атмосфере. Ранее авторы уже указывали на нерадикальную природу первой реакции. Сообщенные результаты по влиянию ингибиторов на термодеструкцию ПВХ в ампулах подтверждают этот вывод. Ингибиторы радикальных процессов тормозят дегидрохлорирование ПВХ только в тех случаях, когда вклад каталитической реакции в общую скорость незначителен: при 200° в опытах с удалением HCl, а при 130° и в запаянных ампулах также. На различную природу этих двух реакций указывают опыты с гидрохиноном, который увеличивает скорость каталитического процесса и не влияет на вторую реакцию. Таким образом рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что при термической деструкции протекают реакции различной природы: радикальные, молекулярные и, возможно, ионные. Соотношение между скоростями этих реакций зависит от условий эксперимента: температуры, условий циркуляции газа, размеров образца и т. д. В связи с этим становится понятным наличие в литературе различных представлений о механизме термической деструкции ПВХ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. McNeill, D. Neil, Makromolek. Chem., 117, 265, 1968.
2. C. H. Bamford, D. F. Fenton, Polymer, 10, 63, 1969.
3. D. Braum, Pure Appl. Chem., 26, 173, 1971.
4. М. Б. Нейман, Р. А. Паско, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., А10, 84, 1968.
5. А. М. Толкс, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б12, 896, 1970.
6. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б10, 287, 1968.