

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1977

УДК 541.64 : 546.214

## ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Абдуллин М. И., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С.,  
Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.*

Изучены кинетические закономерности выделения хлористого водорода из ПВХ и накопления перекисных соединений в полимере при термодеструкции ПВХ в присутствии озона. Определены константы скоростей соответствующих процессов. Озон резко интенсифицирует отщепление HCl от макромолекул ПВХ, причем брутто-дегидрохлорирование полимера в атмосфере озона протекает в основном за счет статистического элиминирования HCl, при этом процесс формирования полисопряженных систем практически полностью заторможен. При воздействии озона на ПВХ наблюдается быстрое взаимодействие O<sub>3</sub> с концевыми и внутренними двойными связями >C=C< и медленная реакция с насыщенными структурами полимера. Показано, что лабильные кислородсодержащие группировки, формирующиеся при атаке озоном насыщенных участков макромолекул ПВХ, в большей степени снижают стабильность полимера, чем структуры, образующиеся при реакции O<sub>3</sub> со связями >C=C<.

В литературе существует ограниченное число работ, посвященных вопросу влияния озона на процесс деструкции ПВХ [1–4]. Жидкофазное озонирование ПВХ используется для количественного определения внутренних связей >C=C< в макромолекулах и для оценки кинетических констант статистического дегидрохлорирования ПВХ [5]. Воздействию озона ПВХ может подвергаться также при эксплуатации изделий в атмосферных условиях или в условиях искусственного облучения. В этой связи представлялось интересным провести кинетическое изучение влияния озона на деструкцию ПВХ, а также на реакцию озона с ПВХ с учетом двух типов взаимодействия: с ненасыщенными >C=C< и насыщенными связями в макромолекулах полимера.

В работе использовали ПВХ марки С-70, полученный полимеризацией в присутствии ДАК. Молекулярную массу ПВХ рассчитывали по формуле  $[\eta] = 2,57 \cdot 10^{-4} M_w^{0,725}$  0,952 на основе вискозиметрических измерений раствора ПВХ в циклогексаноне при  $25 \pm 0,1^\circ$  [6]. Число разрывов макромолекул (внутренних связей >C=C<), приводящее к уменьшению молекулярной массы полимера, определяли из соотношения [7]

$$\bar{\gamma} = \frac{1,86 \cdot 62,5}{M_w^0} \left[ \left( \frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right)^{1/0,725} - 1 \right] \quad (1)$$

Озонирование поропика ПВХ проводили в кипящем слое. Озон получали пропусканием струи кислорода [2–6 л/час] через зону электрического разряда. Концентрацию озона находили по реакции с олеиновой кислотой и последующим определением озонидов по количеству выделившегося иода при добавлении насыщенного спиртового раствора KI. Содержание перекисей в полимере определяли в среде ТГФ, очищенного перегонкой над LiAlH<sub>4</sub> в токе азота, иодометрическим методом. Выделяющийся при деструкции полимера HCl поглощали бидистиллированной водой и

количественно определяли методом кислотно-основного титрования (индикатор — смесь спиртовых растворов метилового красного и бромкрезолового синего) и параллельно — меркуриметрическим титрованием. Кинетические измерения процесса взаимодействия  $O_3$  с ПВХ проводили на автоматическом приборе АДС-3 (ИХФ АН ССР). Для устранения влияния диффузии озона с поверхности в объем частицы ПВХ полимер наносили на поверхность аэросила (АЭС) с  $S=180 \text{ м}^2/\text{г}$  (АЭС с озоном не реагирует). Толщина слоя ПВХ на АЭС составляла 8–20 Å, что несущественно отличается от мономолекулярного слоя.

Озон резко ускоряет процесс элиминирования HCl из ПВХ (рис. 1). Уже небольшое содержание озона в струе кислорода при термоокислительной деструкции ПВХ приводит к резкой интенсификации процесса дегидрохлорирования полимера (рис. 1, кривые 1–6). В частности, при термической деструкции порошкообразного ПВХ ( $80^\circ$ ) в атмосфере кислорода, содержащего лишь  $0,13 \cdot 10^{-3}$  моль/л озона (0,29 об. %), скорость

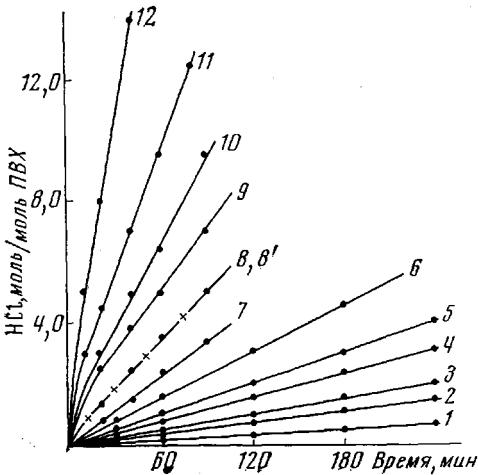


Рис. 1

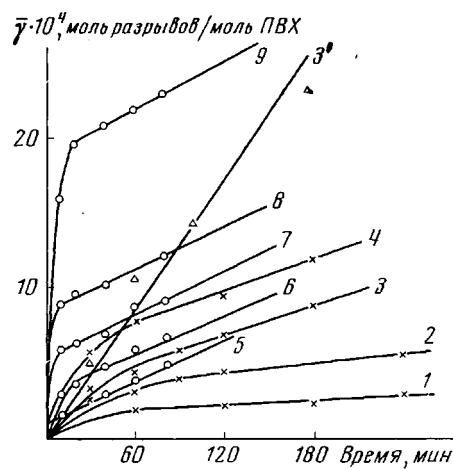


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика брутто-дегидрохлорирования ПВХ при  $80^\circ$  в присутствии различных концентраций озона (1–6) и кинетика элиминирования HCl ( $175^\circ$ ,  $N_2$ ) из ПВХ, предварительно озонированного при  $80^\circ$  (7, 9–12) и  $-15^\circ$  (8, 8')

$[O_3]=0,04$  (1);  $0,13$  (2);  $0,21$  (3);  $0,36$  (4);  $0,46$  (5) и  $0,75$  ммоль  $O_3/\text{л}$  (6); время озонирования — 0 (7);  $0,5$  (8);  $0,5$  (8');  $0,5$  (9); 1 (10); 2 (11) и 6 час. (12)

Рис. 2. Зависимость числа разрывов макромолекул от времени при деструкции ПВХ при  $80^\circ$  под действием различных концентраций озона (1–4) и при термодеструкции ПВХ, предварительно озонированного при  $80^\circ$  ( $175^\circ$ ,  $N_2$ ) (5–9)

$[O_3]=0,13$  (1);  $0,21$  (2);  $0,46$  (3);  $0,46$  (3') (2%-ный раствор ПВХ в тетрахлоратане) и  $0,75$  ммоль  $O_3/\text{л}$  (4); время озонирования — 0 (5);  $0,5$  (6); 1 (7); 2 (8); и 6 час. (9)

элиминирования HCl увеличивается на два порядка — от  $1,1 \cdot 10^{-9}$  до  $1,08 \cdot 10^{-7}$  моль HCl/моль ПВХ·сек — по сравнению с деструкцией полимера в аналогичных условиях, но в отсутствие озона. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, следует, что кинетические зависимости  $[HCl]=f(t)$  представляют собой по крайней мере до 4–6 час. (превращение до 1 вес. %) прямые, причем чем выше содержание  $O_3$ , тем больше брутто-скорость отщепления HCl.

Наличие озона в реакционной системе отражается и на величине энергии активации реакции элиминирования HCl — энергия активации процесса падает до 20 ккал/моль ( $E_a$  дегидрохлорирования этого же полимера в условиях вакуума равна  $31 \pm 1$  ккал/моль).

Реакция брутто-дегидрохлорирования ПВХ в инертных условиях является, как известно [8], достаточно сложным процессом, протекающим одновременно по нескольким направлениям.

Учитывая вклад всех скоростей реакции гидрохлорирования ПВХ можно в первом приближении считать, что фактически протекают две

реакции: статистическое отщепление HCl и формирование полиеновых систем.

Из рис. 2 видно, что вначале скорость образования статистических связей  $\text{C}=\text{C}$  резко возрастает при введении в реакционную систему озона (кривые 1–4), но затем постепенно падает, что существенно отличается от закономерностей, наблюдавшихся при термодеструкции ПВХ в кислороде [9].

Падение скорости  $v_c$ , видимо, обусловлено реакцией спивки макромолекул за счет развития свободно-радикальных процессов под действием озона. Последнее приводит к снижению экспериментально определяемого числа разрывов макроцепей, характеризующих количество статистических двойных углерод-углеродных связей. Если экспериментально наблюдаемое

Таблица 1

Кинетические параметры термического дегидрохлорирования ПВХ при 80° в атмосфере кислорода, содержащей озон

$[\text{O}_3] \cdot 10^3$ , моль/л	$v_{\text{HCl}}$ , моль HCl моль ПВХ · сек	$v_c$ , моль/моль ПВХ · сек	$v_{\text{HCl}}/v_c$
0	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	8,46
0,04	$0,46 \cdot 10^{-7}$	—	—
0,13	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$0,82 \cdot 10^{-7}$	1,22
0,21	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	0,95
0,46	$2,33 \cdot 10^{-7}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$	1,01
0,51	$2,87 \cdot 10^{-7}$	—	—
0,75	$4,31 \cdot 10^{-7}$	$4,10 \cdot 10^{-7}$	1,05

падение скорости  $v_c$  во времени при деструкции порошкообразного ПВХ в озоне обусловлено возникновением межмолекулярных спивок, то при дегидрохлорировании ПВХ в виде разбавленного раствора в инертном растворителе при тех же условиях процесс спивки макромолекул должен протекать более медленно. Действительно, сравнение кривых 3,3' (рис. 2) показывает, что при деструкции ПВХ в растворе тетрахлорэтана образование поперечных связей заторможено, и скорость статистического дегидрохлорирования ПВХ остается постоянной в течение значительно более длительного времени, чем при разложении полимера в твердой фазе.

Из данных, суммированных в табл. 1, следует, что процесс брутто-дегидрохлорирования ПВХ в присутствии озона протекает практически лишь за счет статистического элиминирования HCl (отношение  $v_{\text{HCl}}/v_c$  близко к единице).

Взаимодействие ПВХ с озоном сопровождается накоплением в полимере значительного количества активного (перекисного) кислорода, что не наблюдается при термической деструкции полимера в атмосфере кислорода. Из кинетических кривых (рис. 3) видно, что при всех температурах опыта наблюдается два периода протекания реакции: вначале накопление активного кислорода в макромолекулах ПВХ происходит с высокой, но непрерывно уменьшающейся в течение первых 10–20 мин. (в зависимости от температуры) скоростью, а затем с постоянной скоростью, причем меньшей, чем в начальный период озонирования полимера. Указанный характер кривых позволяет предположить, что озонированию подвергаются по крайней мере два типа отличающихся реакционноспособностью структур в макромолекулах ПВХ. Разумно допустить, что это а) ненасыщенные участки макромолекул полимера со связями  $\text{C}=\text{C}$ , которые всегда присутствуют в исходном ПВХ в количестве  $2-5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ПВХ [10] и б) насыщенные связи  $\text{C}-\text{H}$  в макромолекулах ПВХ.

Реакция озона со связями  $\text{C}=\text{C}$  является бимолекулярной и имеет первый порядок по обоим компонентам, т. е.

$$w_p = k' [\text{O}_3]_p [\text{C}=\text{C}]_0 \exp(-k' [\text{O}_3]_p t), \quad (2)$$

где  $k'$  — константа скорости реакции в твердой фазе;  $[\text{O}_3]_p$  — концентрация растворенного в ПВХ озона;  $[\text{C}=\text{C}]_0$  — начальная концентрация двойных связей в ПВХ;  $t$  — время реакции. Экспериментальные зависимости удовлетворительно спрямляются в координатах  $\lg \frac{w_p / [\text{O}_3]_p}{[\text{O}_3]_p} - t$

(рис. 4).

Общую концентрацию двойных связей в ПВХ рассчитывали двумя способами: 1) по количеству поглощенного озона и 2) экстраполяцией к оси ординат прямых, изображенных на рис. 4, что дает значение  $\lg(k'[\text{C}=\text{C}]_0)$ .

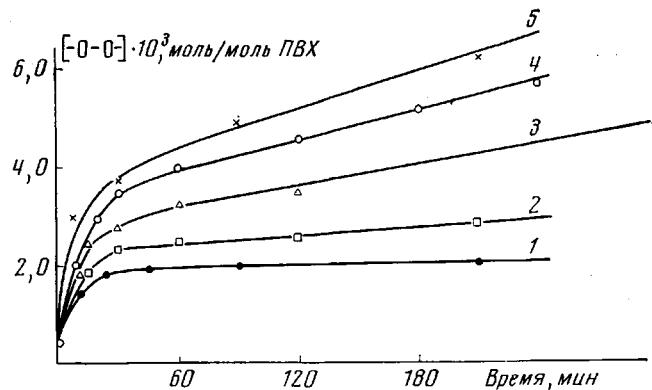


Рис. 3. Кинетика накопления активного кислорода в макромолекулах ПВХ при обработке порошкообразным полимером озонированным кислородом ( $[\text{O}_3] = 4,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л) при температурах 15 (1), 0 (2), 22 (3), 50 (4) и 80° (5)

Оба метода дали результаты, совпадающие в пределах ошибки эксперимента. Имея в виду, что содержание внутренних двойных связей в макромолекулах ПВХ (группировка строения  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ ) составляет 2–

$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$

4% от общего содержания, кинетическую константу  $k'$  можно с достаточной степенью достоверности отнести к концевым двойным связям, которые получаются в результате диспропорционирования макрорадикалов при полимеризации винилхлорида или при реакции передачи цепи на мономер [11]. В обоих случаях строение концевой группы имеет вид  $\text{Pi}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ .

Константу скорости взаимодействия озона с насыщенными связями  $\text{C}-\text{H}$  (табл. 2) определяли для образцов ПВХ, не содержащих двойных связей (предварительно озонированных). Поскольку содержание связей  $\text{C}-\text{H}$  в ходе взаимодействия с  $\text{O}_3$  в условиях опытов практически не изменилось (реагировало не более 1–3%), кинетическое уравнение можно записать в виде

$$W_p = k'' [\text{O}_3]_p [\text{CH}], \quad (3)$$

где  $[\text{O}_3]_p = \alpha [\text{O}_3]_r$  — концентрация растворенного озона;  $[\text{O}_3]_r$  — концентрация озона в озono-кислородной смеси;  $\alpha$  — коэффициент Генри.

Скорость процесса можно выразить и как функцию объемной скорости и концентрации из уравнения материального баланса

$$w_p = w([O_3]_0 - [O_3]_r), \quad (4)$$

где  $w$  — удельная скорость подачи газовой смеси. Комбинация этих уравнений позволяет оценить константу скорости реакции озона со связью  $\searrow C-H$  в твердой фазе

$$k'' = \frac{[O_3]_0 - [O_3]_r}{\alpha [O_3]_r [CH]} \quad (5)$$

Коэффициент Генри для полимеров меняется в несущественных пределах и рассчитывался аналогично ПС [12].

Таблица 2

Константы скорости реакции озона с ПВХ при различных температурах

Группировка	$k$	Температура, °C			
		0	20	35	50
Константы скорости, л/моль·сек					
$-CH=CH$	$k' \cdot 10^4$	1,9 1,2 1,4 2,0	1,7 1,6 2,1 2,6	2,3 3,1 1,8 2,2	3,6 3,4 3,8 3,2
$Cl$					4,6 3,8 4,1
$\searrow C-H$	$k''$	0,014	0,065	0,32	—

Значения констант скоростей взаимодействия ПВХ с озоном в твердой фазе при различных температурах приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует

$$k' = (7,5 \pm 1) \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{3500 \pm 500}{RT}\right) \quad (6)$$

$$k'' = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{13500 \pm 1500}{RT}\right) \quad (6a)$$

Константа скорости взаимодействия  $O_3$  с двойной связью при  $0-20^\circ$  в  $10^6$  раз больше, чем с насыщенной связью  $\searrow C-H$ , что определяет существенно более высокую (на три порядка) скорость первой реакции.

Таким образом, при озонировании ПВХ протекает быстрое взаимодействие озона с концевыми и внутренними двойными углерод-углеродными связями и медленная реакция с насыщенными структурами полимера. На это указывает и тот факт, что значение концентрации активного кислорода, полученное экстраполяцией на ось ординат прямолинейного участка кинетической кривой накопления  $[-O-O-]$  при температурах  $0-15^\circ$ , равно  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ПВХ, что удовлетворительно совпадает с общим содержанием двойных связей в исходном ПВХ ( $2,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ПВХ).

Наблюдаемый характер взаимодействия ПВХ с  $O_3$  должен, по-видимому, находить отражение и в кинетике дегидрохлорирования ПВХ, предварительно подвергнутого озонированию. Действительно, из зависимостей, приведенных на рис. 1 (кривые 7-12), следует, что предварительная обработка ПВХ при  $80^\circ$  озоном приводит к более ускоренному элиминированию HCl из ПВХ при деструкции полимера ( $175^\circ$ ) в инертных условиях. Эти результаты четко демонстрируют, что при озонировании ПВХ об-

разуются структуры, которые, легко распадаясь при повышенных температурах, существенно снижают термостабильность макромолекул.

Лабильные структуры, накапливающиеся в полимере за счет взаимодействия озона со связями  $\text{C}=\text{C}$ , в меньшей степени катализируют распад ПВХ, чем структуры, образующиеся за счет атаки озоном насыщенных связей. Последнее подтверждается и тем, что зависимость начальной скорости брутто-эlimинирования HCl от содержания активного кислорода (рис. 5), имеющая прямолинейный характер, экстраполируется не к значению скорости дегидрохлорирования исходного ПВХ, а на ось «абсцисс» к значению  $[-\text{O}-\text{O}-]$ , равному  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ПВХ, что со-

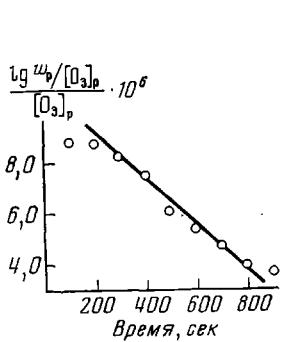


Рис. 4. Зависимость  
 $\lg \frac{w_p}{[O_3]_p}$  от  
времени ( $[O_3] = 5 \cdot 10^{-7}$   
моль/л, ПВХ/АЭС –  
0,0050 г;  $T = 0^\circ$ )

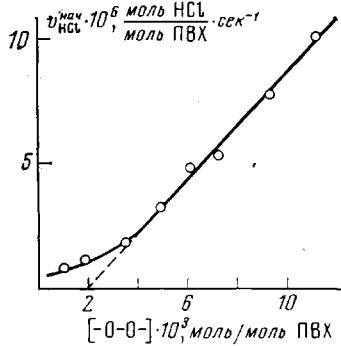


Рис. 5. Зависимость начальной скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ ( $175^\circ$ ,  $\text{N}_2$ ) от содержания активного кислорода в макромолекулах полимера

отвечает содержанию активного кислорода, образующегося за счет взаимодействия озона с двойными связями  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекулах полимера.

Характер зависимости  $v_{\text{HCl}}$  от  $[-\text{O}-\text{O}-]$  свидетельствует, что группировки с активным кислородом, формирующиеся в начальный период озонирования ПВХ ( $\text{C}=\text{C} + \text{O}_3$ ), существенно в меньшей степени снижают стабильность полимера, чем структуры с активным кислородом, накапливающиеся в макромолекулах в заметном количестве за счет более медленной стадии реакции озона с ПВХ ( $\text{C}-\text{H} + \text{O}_3$ ). По этой причине и наблюдается отклонение зависимости, изображенной на рис. 5, от прямолинейной при низких концентрациях активного кислорода в макромолекулах.

Разложение в инертных условиях ( $175^\circ$ ) ПВХ, предварительно подвергнутого обработке озоном при  $80^\circ$ , приводит к резкому увеличению количества статистических двойных связей в макромолекулах полимера (рис. 2, кривые 6–9), причем чем выше время озонирования, тем больше  $\bar{Y}$ . Иными словами, образующиеся при озонировании полимера структуры с активным кислородом при последующем высокотемпературном разложении в инертных условиях разрушаются с формированием внутренних двойных связей  $\text{C}=\text{C}$ . После разложения группировок с активным кислородом (через 5–10 мин.) статистическое формирование связей  $\text{C}=\text{C}$  протекает со скоростью, равной скорости некаталитической реакции этого процесса.

С другой стороны, скорость статистического дегидрохлорирования ПВХ практически не изменяется, если полимер предварительно озонировался при температурах ниже 0°.

Эти результаты указывают на то, что при температурах порядка -10—-20° достигаются условия, когда озонируются только связи  $\text{C}=\text{C}$  макромолекул ПВХ, а одинарные связи  $\text{C}-\text{H}$  не затрагиваются озоном. Последнее приводит к тому, что начальная скорость практически не изменяется для ПВХ, озонированного при отрицательных температурах (рис. 1, кривые 8 и 8').

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mishel, G. Schmidt, E. Casteneda, A. Guyot, Angew. Makromolek. Chem., 47, 61, 1975.
2. Y. Landler, P. Lebel, J. Polymer Sci., 48, 177, 1960.
3. M. Ymoto, T. Otsu, T. Uno, Химия и технология полимеров, 1, 18, 1963.
4. C. H. Stapfer, I. S. Granick, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2625, 1971.
5. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972.
6. A. Y. de Vries, C. Bonnebatd, M. Carrega, Pure Appl. Chem., 26, 209, 1971.
7. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., Б18, 54, 1976.
8. В. В. Лисицкий, Диссертация, 1976.
9. К. С. Минскер, А. А. Берлин, М. И. Абдуллин, Высокомолек. соед., Б16, 439, 1974.
10. Е. Н. Зильберман, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Гетманенко, В. И. Зегельман, Т. С. Молова, Ю. А. Зверева, Пласт. массы, 1975, № 3, 9.
11. F. Danusso, Y. Pajoro, Chimica e industria, 41, 1170, 1959.
12. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А18, 609, 1976.