

П-2 и П-3 в указанном диапазоне молекулярных масс. Тем не менее химические данные, данные ТГА и рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что синтез на ССГ приводит к макромолекулам, не имеющим активных концевых групп [4]. Это расхождение между химическими свойствами и результатами изучения гидродинамических свойств полимеров может быть связано с тем, что в области молекулярных масс  $10^5 - 10^6$  не выявляются различия в гидродинамическом поведении молекул линейных и циклических ПДМС.

Авторы благодарят И. М. Петрову за предоставление полимера П-3.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 II 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. B. Carmichael, J. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
2. J. Brown, G. Slusarczuk, J. Amer. Chem. Soc., 87, 931, 1965.
3. К. А. Андреанов, М. Е. Вольпин, А. И. Ногайдели, Д. В. Какулия, Э. И. Хубулава, С. Л. Закоэли, Н. Д. Лапкина, В. А. Постников, В. М. Копылов, Ю. Н. Новиков, Авт. свид. 681070, 1970; Бюлл. изобретений, 1979, № 31.
4. Ю. Н. Новиков, П. В. Какулия, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР, 245, 848, 1979.
5. И. И. Тевердохлебова, Докторская диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1978.
6. K. Dondos, J. A. Semlyen, Polymer, 18, 1265, 1977.
7. H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.
8. V. A. Bloomfield, B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 44, 315, 1966.
9. M. Fukatsu, M. Kurata, J. Chem. Phys., 44, 4539, 1966.

УДК 541.64:543.943

#### ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Варбанская Р. А., Пудов В. С.

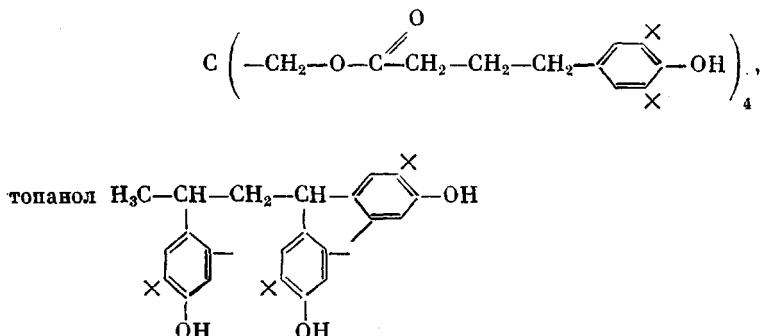
Закономерности термоокисления ПВХ изучены недостаточно. Сообщается, что скорость дегидрохлорирования описывается S-образной кривой [1], в результате окисления в полимере образуются карбонильные, перекисные и гидроперекисные группы [2, 3]. Установлено также, что содержание карбонильных групп со временем нарастает, а гидроперекисных проходит через максимум, на основании чего сделан вывод, что карбонил-содержащие соединения являются вторичными продуктами окисления ПВХ [2]. Кроме того, установлено, что скорость окисления полиеновой цепи термически разложенного ПВХ пропорциональна длине полиеновой цепи и количество двойных связей быстро падает со временем окисления [1]. Механизм образования HCl не выяснен.

Цель настоящей работы — получение дополнительных данных по кинетике дегидрохлорирования и механизму образования HCl в условиях окисления, а также выяснение практически важного вопроса о влиянии стабилизаторов различной природы на выход HCl в процессе окисления.

В опытах применяли блочный ПВХ М-64 без предварительной очистки. Окисление проводили в условиях непрерывного вымораживания продуктов (в циркуляционной установке), а также в замкнутой системе (в ампулах объемом 1,5 мл) при  $p_{O_2} = 150$  тор. Выделяющийся HCl анализировали потенциометрически (по pH водного раствора) или при помощи газожидкостной хроматографии по эквивалентному

количеству  $\text{CO}_2$  при реакции  $\text{HCl}$  с бикарбонатом  $\text{Na}$ . Смеси со стабилизаторами готовили растиранием компонентов в этиловом спирте с последующим испарением растворителя.

Исследовали стабилизаторы-фенолы: пространственно-затрудненный фенол-фенозан-22



и обычно применяемые ингибитор 2246 и сантанокс.

Вначале нами была исследована кинетика дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере кислорода.

Кинетика накопления  $\text{HCl}$  при термоокислительной деструкции полимера в замкнутой системе и в циркуляционной установке приведена на рис. 1. Процессы дегидрохлорирования со временем термоокислительной деструкции в присутствии продуктов реакции и при их вымораживании характеризуются близкими автокатализическими кривыми (рис. 1). Отсюда можно сделать вывод, что продукты окисления, главным образом  $\text{HCl}$ , не влияют на распад ПВХ.

Дополнительно для выяснения вопроса о влиянии  $\text{HCl}$  исследовали дегидрохлорирование полимера в опытах, где навески различались в 60 раз, а также с одинаковыми навесками, но в ампулах разного объема. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что выход  $\text{HCl}$  не зависит от размера ампул, величины навески и, следовательно, от количества  $\text{HCl}$ , присущего в зоне реакции.

Интересно было выяснить, как кислород влияет на выход  $\text{HCl}$ . На рис. 2, б представлена зависимость количества образовавшегося  $\text{HCl}$  от давления кислорода в замкнутой системе. Когда кислород вводится в небольших количествах в ампулу с такой навеской, при которой наблюдается автокатализ (рис. 2, б, кривая 1), то выход хлористого водорода не возрастает и даже несколько снижается; увеличение количества выделенного  $\text{HCl}$  наблюдается после добавления  $\sim 5 \text{ мм} \text{ O}_2$ . При небольшой навеске ПВХ (в отсутствие катализа) введение  $\text{O}_2$  сразу приводит к заметному возрастанию выхода  $\text{HCl}$ .

Далее исследовали влияние стабилизаторов различной природы на процесс дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере кислорода.

Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ в циркуляционной установке и выхода  $\text{HCl}$  за 100 мин окисления в ампулах от концентрации ингибитора приведена на рис. 3. И в циркуляционной установке и в ампулах ингибиторы снижают скорость дегидрохлорирования и выход  $\text{HCl}$  до соответствующих величин в вакууме. При этом зависимость выхода  $\text{HCl}$  от концентрации ингибиторов в замкнутой системе носит экстремальный характер. Наиболее эффективным ингибитором оказался фенозан-22. Он снижает выход  $\text{HCl}$  до  $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$  за 100 мин термоокислительной деструкции (рис. 3, б, кривая 4).

При исследовании действия акцепторов HCl на окислительный распад ПВХ оказалось, что один из лучших акцепторов HCl — стеарат свинца снижает выход HCl за то же время до  $25 \cdot 10^{-5}$  моль/г (рис. 4, а, кривая 1). Более эффективен тринонилфенилфосфит (кривая 2), обладающий функцией ингибитора радикальных реакций и также акцептором HCl.

Кинетика выделения HCl в присутствии стабилизаторов представлена на рис. 4, б. Из этих данных можно заключить, что ингибиторы длитель-

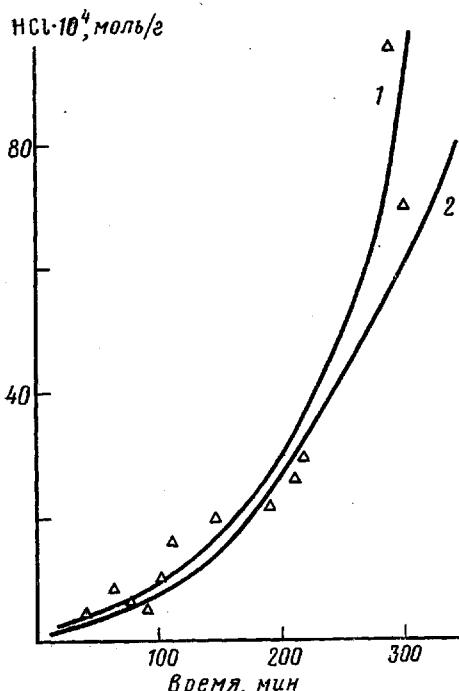


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика накопления HCl при окислении ПВХ при  $200^\circ$  и  $p_{O_2} = 150$  тор в ампулах (1) и в циркуляционной установке (интегральная кривая вычислена по экспериментальной кривой) (2)

Рис. 2. Выход HCl за 40 мин термоокислительной деструкции ПВХ в зависимости от навески в ампулах размером 1,5 (1) и 7–9 см<sup>3</sup> (2) (а) и в зависимости от давления  $O_2$  при  $200^\circ$  (б) (кривая 1 соответствует навеске ПВХ  $2 \cdot 10^{-1}$  г; 2 — навеске  $4 \cdot 10^{-2}$  г)

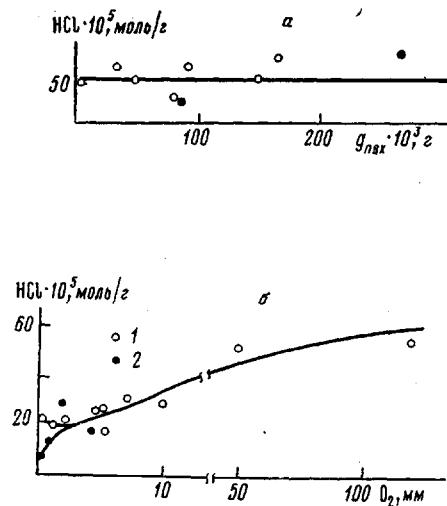


Рис. 2

ное время тормозят выделение HCl, изменяя автокаталитический характер процесса. После расходования ингибитора начинается «разгон» реакции (рис. 4, б, кривая 4). Акцептор, введенный в полимер в таких же концентрациях, снижает скорость накопления HCl, причем период индукции существенно короче (рис. 4, б, кривая 2). При больших концентрациях акцептора выделение HCl может на некоторое время прекратиться вследствие химического связывания HCl акцептором, но по израсходовании акцептора автокаталитический характер процесса восстанавливается.

Торможение выхода HCl в атмосфере кислорода ингибиторами радикальных реакций является доказательством участия радикалов в процессе образования HCl. Устранение автокаталитического характера процесса ингибиторами свидетельствует о том, что нестационарность вызвана радиальной цепной реакцией (а не катализитическим действием HCl).

Некоторое замедление выхода HCl небольшими добавками  $O_2$  в условиях автокаталитического дегидрохлорирования (рис. 2, б, кривая 1) также можно объяснить изменением механизма процесса: в кислороде ката-

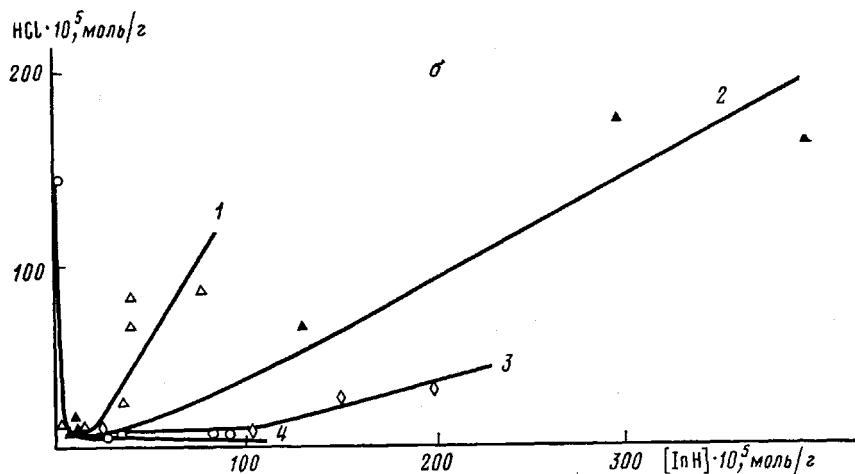
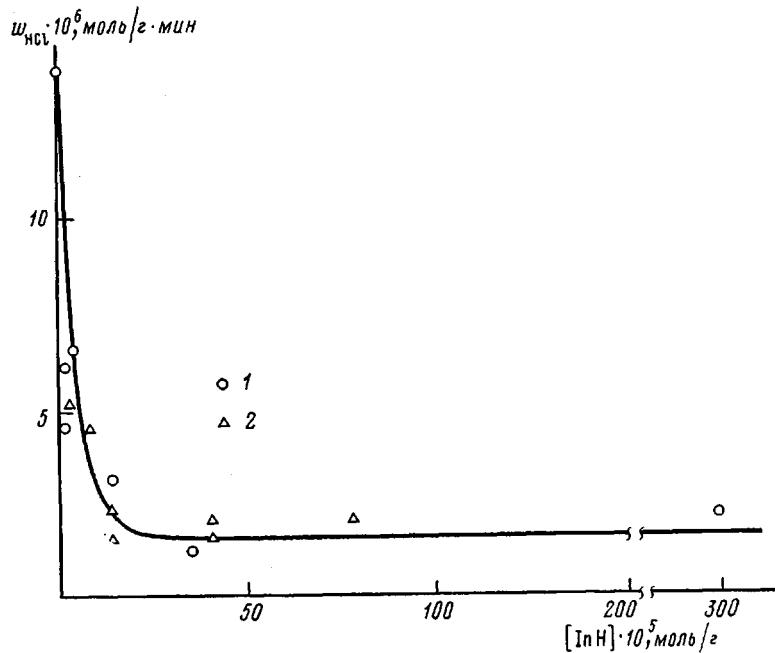


Рис. 3. Зависимость скорости дегидрохлорирования (а) и выхода HCl за 100 мин (б) при окислении смесей ПВХ с ингибиторами в циркуляционной установке при 200° и  $p_{O_2}=150$  torr (а) и в ампулах (б) от концентрации ингибитора: 1 — топанол, 2 — ингибитор 2246, 3 — сантанокс и 4 — фенозан-22

лиз HCl прекращается, выход HCl снижается; возрастание давления  $O_2$  вызывает ускорение дегидрохлорирования.

Таким образом, налицо различие механизмов разложения ПВХ в кислороде и в инертной атмосфере: в инертной среде нестационарный режим имеет место только при накоплении в системе HCl, тогда как в атмосфере  $O_2$  независимо от присутствия HCl процесс развивается по механизму разветвленных цепных реакций. В настоящее время еще трудно определить разветвляющий агент: при высокой температуре опыта образующиеся гидроперекиси должны быстро распадаться, не успевая накопиться в заметном количестве, поэтому ускорение процесса в течение длительного времени разложения должно быть вызвано другими причинами. Одной из

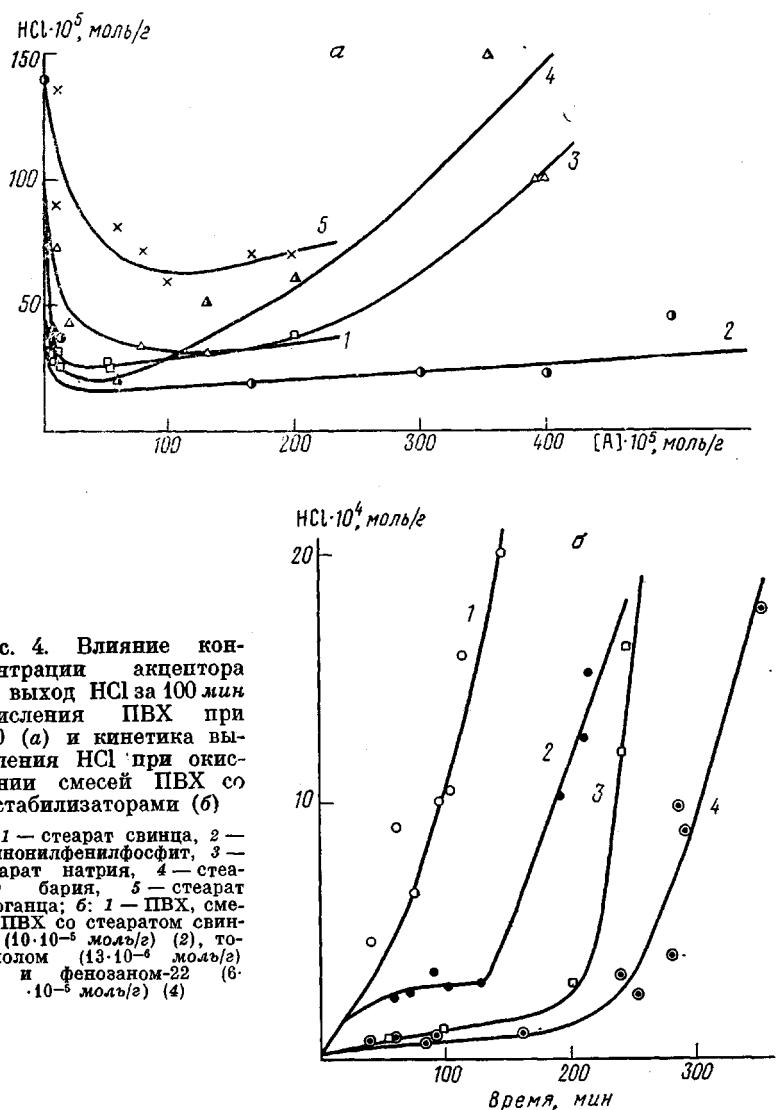


Рис. 4. Влияние концентрации акцептора на выход HCl за 100 мин окисления ПВХ при 200 (а) и кинетика выделения HCl при окислении смесей ПВХ со стабилизаторами (б)

а: 1 — стеарат свинца, 2 — трионийфенилфосфит, 3 — стеарат натрия, 4 — стеарат бария, 5 — стеарат марганца; б: 1 — ПВХ, смесь ПВХ со стеаратом свинца ( $10 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (2), топанолом ( $13 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (3) и феногликозидом-22 ( $6 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (4)

них может быть быстрое окисление образующихся сопряженных двойных связей.

Отсутствие катализитического действия HCl в кислороде в условиях развивающегося радикального процесса еще раз подтверждает сделанный ранее вывод о том, что катализитическая реакция дегидрохлорирования имеет нерадикальную природу [4]. По всей вероятности процесс является ионным (молекулярный процесс дегидрохлорирования не удалось бы затормозить кислородом).

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 II 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsányi, F. Tüdös, React. Kinet. Catalys. Letters, 5, 303, 1976.
2. Е. Н. Зильберман, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 19, 1255, 1976.
3. T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsányi, Plaste und Kautschuk, 23, 894, 1976.
4. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., A10, 841, 1968.