

УДК 541(64+127):547.322

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВИНИЛХЛОРИДЕ  
НА КИНЕТИКУ ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ДЕСТРУКЦИЮ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**Зегельман В. И., Титова В. А., Колесников В. Я.,  
Мирошниченко С. И., Попов В. А.**

Исследовано влияние добавок ацетилена, бутадиена, хлоропрена, 2-хлорпропена-1 и ацетальдегида на кинетику полимеризации винилхлорида, структуру образующихся дефектов в макроцепи и термостабильность ПВХ. Показано, что исследованные примесные соединения отличаются по механизму действия в радикальной полимеризации винилхлорида. Сильнее всего снижают термостабильность ПВХ хлоропрен и 2-хлорпропен-1.

Относительно низкую термическую стабильность ПВХ связывают с наличием в полимере низкомолекулярной фракции [1, 2], третичных атомов хлора Cl<sub>t</sub> [3, 4], β-хлораллильных Cl<sub>a</sub> [2, 5], кетоаллильных [6] и других структур. В настоящее время усилия большинства исследователей направлены на идентификацию дефектных групп в ПВХ, ответственных за его пониженную термостабильность. Но практически отсутствуют работы, посвященные вопросу о причинах образования этих структур в полимере.

Ранее было предположено [7], что одна из причин их возникновения в полимере — наличие примесных соединений в исходном мономере. Обычно в винилхлориде присутствуют в незначительных количествах ацетилен, бутадиен, хлоропрен, ацетальдегид, 2-хлорпропен-1, хлористый водород и другие примеси.

В настоящей работе изучено влияние некоторых из этих примесей на полимеризацию винилхлорида и термическую стабильность ПВХ.

Кинетику блочной и суспензионной полимеризации изучали термографическим методом [8, 9]. Суспензионную полимеризацию проводили в стальном автоклаве объемом 1,25 м<sup>3</sup> при 326 К с использованием инициатора перекиси лаурила, защитного коллоида (метоцела F-50) в количестве 0,02% от водной фазы при соотношении вода : мономер = 2 : 1. В процессе полимеризации отбирали пробы суспензии, полимер отделяли от водной фазы фильтрованием и сушили при комнатной температуре в вакууме. Для удаления остаточного инициатора полимер переосаждали.

Низкомолекулярную фракцию из полимера выделяли экстракцией хлороформом [7]. Деструкцию переосажденного ПВХ проводили в вакууме при остаточном давлении 10<sup>-2</sup> Па при 448 К. Выделяющийся HCl улавливали вымораживанием с помощью ловушки с жидким азотом и определяли меркурометрическим титрованием в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

ММ вычисляли из вискозиметрических данных (циклогексанон, 298 К) по формуле [10]  $[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} M^{0.725}$ , а также из данных ГПХ.

Содержание внутренних ненасыщенных связей ( $\text{C}=\text{C}$ ) % определяли методом озонолиза при 293 К по снижению ММ [11].

Содержание Cl<sub>t</sub> определяли УФ-спектроскопией растворов образцов ПВХ, предварительно бромированных и обработанных фенолом [3].

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации винилхлорида в присутствии ацетилена, бутадиена, ацетальдегида, 2-хлорпропена-1 и хлоропрена. Видно, что бутадиен и хлоропрен — довольно сильные ингибиторы, а ацетилен, ацетальдегид и 2-хлорпропен-1 проявляют свойства слабых ингибиторов [12]. Введение последних в количестве до 5·10<sup>-3</sup>% не оказывает (ацетилен и ацетальдегид) или оказывает (2-хлорпропен-1)

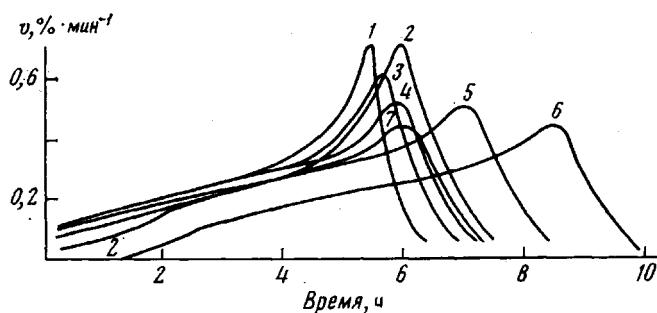


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации винилхлорида без примесей (1) и в присутствии (2–6)  $5 \cdot 10^{-3}$  вес.% примесей при 326 К и концентрации перекиси лаурила 0,6 вес.-%: 2 – бутадиен, 3 – ацетальдегид, 4 – ацетилен, 5 – 2-хлорпропен-1, 6 – хлоропрен, 7 – винилхлорид в присутствии 5 вес.% низкомолекулярной фракции

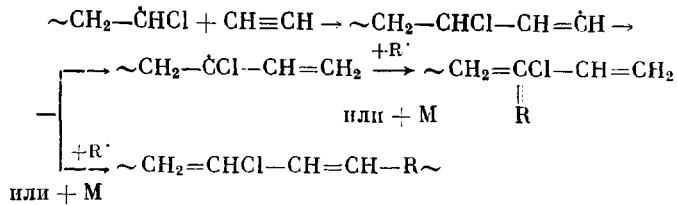
слабое влияние на начальную скорость полимеризации винилхлорида, но замедляет процесс на глубоких стадиях превращения (свыше 50%), заметно уменьшая гель-эффект. Однако более детальные исследования структуры образующихся макроцепей показали, что указанные примеси (ацетилен, ацетальдегид, 2-хлорпропен-1) отличаются по механизму действия в радикальной полимеризации.

Ацетилен в количестве до  $2 \cdot 10^{-3}\%$  является инертным соединением до конверсии  $\sim 50\%$ , практически не оказывая влияния на ММ ПВХ, количество двойных связей и содержание  $\text{Cl}_T$  (табл. 1). Лишь при более глубоких конверсиях ацетилен, как слабый ингибитор, приводит к некоторому понижению ММ и возрастанию количества внутренних двойных связей в полимере (табл. 1). Поскольку содержание  $\text{Cl}_T$  в полимере, полученном на глубоких стадиях превращения падает по сравнению с контрольным опытом без ацетиlena (табл. 2), то можно полагать, что из приведенных

**Таблица 1**  
Зависимость некоторых характеристик образцов ПВХ и скорость деструкции от содержания примесей в винилхлориде

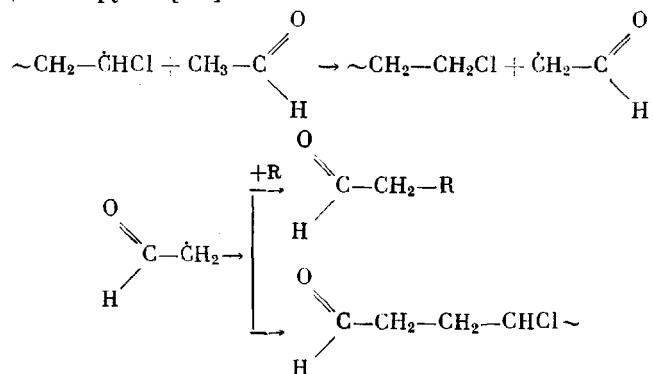
Опыт, №	[Примесь] · $10^4$ , %	Конверсия винилхлорида, %	$\bar{M}_n$	$v_0 \cdot 10$	$\text{Cl}_T$	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^6$ , моль НCl моль ПВХ · с
				ед/1000 мономерных звеньев		
1	0	85	87 500	1,0	0,60	0,59
2	0	98	86 000	1,3	0,65	0,68
Хлоропрен						
3	5	85	86 500	1,1	0,65	0,65
4	10	85	86 500	1,3	0,80	0,78
5	20	85	84 000	1,5	1,20	0,93
6	50	85	83 000	2,9	1,90	1,78
2-Хлоропрен-1						
7	5	85	86 000	1,3	0,78	0,72
8	10	85	86 000	1,5	0,85	0,82
9	20	85	83 500	2,5	1,30	1,06
10	35	85	82 000	4,2	1,80	1,70
Ацетилен						
11	5	98	87 000	0,8	0,35	0,50
12	20	98	87 500	1,0	0,3	0,55
13	50	98	86 500	2,2	0,3	0,65
14	500	98	86 000	6,5	0,35	0,77
15	1000	98	86 000	15,4	0,38	1,45

ниже реакций в системе преимущественно протекает последняя реакция



С увеличением количества ацетилена от  $0,5 \cdot 10^{-3}\%$  до  $10^{-1}\%$  ММ ПВХ падает, а  $\gamma_0$  возрастает (табл. 1).

Ацетальдегид выступает в роли передатчика цепи, снижая ММ полимера уже на начальных стадиях процесса и скорость полимеризации винилхлорида на стадии гель-эффекта. Участие ацетальдегида в реакциях передачи и обрыва цепи должно приводить к образованию кислородсодержащих концевых групп [13]



По литературным данным [14], 2-хлорпропен-1 является сополимеризующимся с винилхлоридным мономером ( $r_s=0,75$ ,  $r_x=0,58$ ). В результате сополимеризации образуется структура с  $\text{Cl}_t$ , содержание которой особенно

Таблица 2

Зависимость некоторых характеристик образцов ПВХ от конверсии винилхлорида

Опыт. №	[Примесь] %	Конверсия винилхлорида, %	$\bar{M}_n$	$\gamma_0 \cdot 10$	$\text{Cl}_t$ ед/1000 мономерных звеньев
				ед/1000 мономерных звеньев	
1	0	25	82 000	1.2	0,50
2		50	84 000	0.9	0,3
3		80	88 000	1.3	0,4
4		90	87 500	1.3	0,6
2 - Х л о р п р о п е н - 1					
5	35	25	82 000	3.6	3,35
6		50	83 000	3.6	2,8
7		80	82 500	4,2	2,0
8		90	81 000	2,6	1,5
Х л о р о п р е н					
9	50	25	81 500	2,2	2,0
10		50	82 000	2,2	1,4
11		80	82 000	2,8	1,8
12		90	83 000	3,5	2,0
А ц е т и л е н					
13	20	25	82 000	1.2	0,4
14		50	83 000	0,9	0,3
15		80	84 000	0,7	0,25
16		90	85 000	1,0	0,24

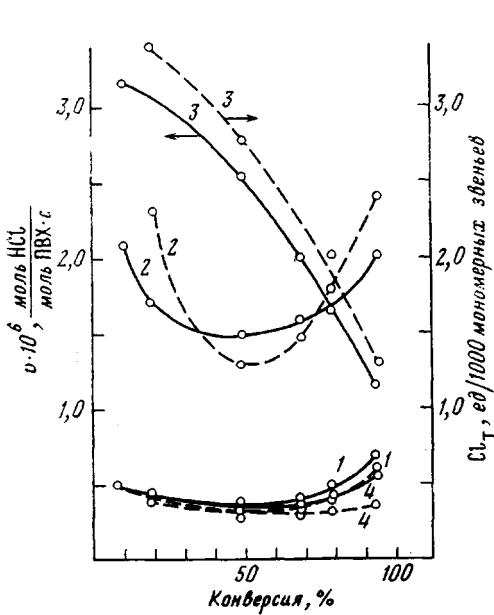


Рис. 2

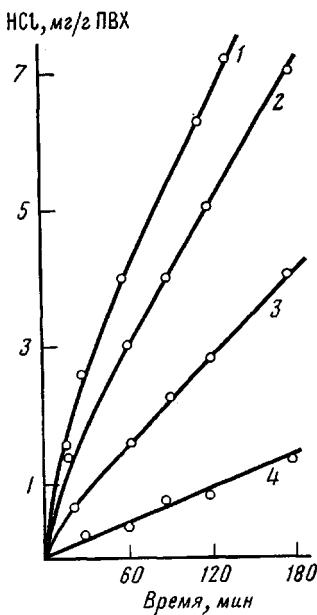
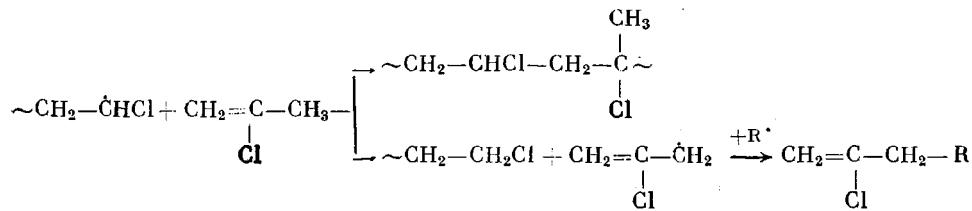


Рис. 3

Рис. 2. Влияние конверсии винилхлорида при полимеризации на содержание третичных атомов хлора и скорость дегидрохлорирования ПВХ. Полимер, полученный на техническом винилхлориде (1) и с добавками  $5 \cdot 10^{-3}$  вес. % хлоропрена (2),  $3,5 \cdot 10^{-3}$  вес. % 2-хлорпропена-1 (3) и  $2 \cdot 10^{-3}$  вес. % ацетилена (4)

Рис. 3. Кинетические кривые термодеструкции ПВХ при 448 К, полученного с добавками  $2 \cdot 10^{-3}$  вес.% 2-хлорпропена-1 (1) и хлоропрена (2), на техническом (3) и очищенном (4) винилхлориде

велико на начальных стадиях полимеризации (рис. 2) и возрастает с увеличением количества вводимой примеси в мономер (табл. 1, 2). С другой стороны, влияние 2-хлорпропен-1 на глубоких стадиях превращения обусловлено его ингибирующим действием за счет образования малоактивного аллильного радикала. Некоторые реакции с участием 2-хлорпропен-1 можно объяснить следующей схемой:

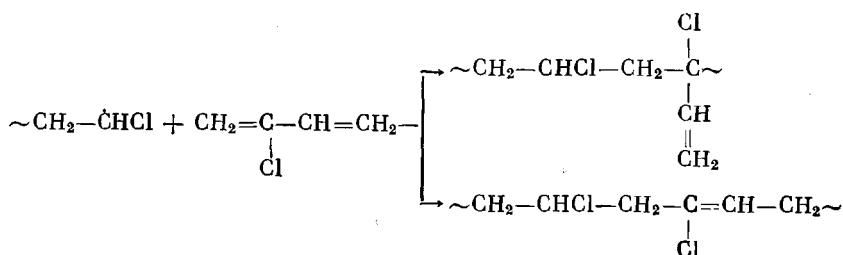


Участие 2-хлорпропен-1 в реакциях обрыва цепи приводит к заметному снижению содержания в полимере структур с Cl<sub>t</sub> на глубоких стадиях полимеризации (рис. 2).

Бутадиен является эффективным замедлителем полимеризации винилхлорида, причем он расходуется практически полностью в начале процесса и не оказывает влияния на гель-эффект (рис. 1).

Из исследованных примесей наиболее сильное влияние на кинетику полимеризации винилхлорида оказывает хлоропрен, полностью подавляя процесс уже при концентрациях до  $5 \cdot 10^{-3}\%$  (рис. 1). После индукционного периода скорость быстро возрастает и при конверсиях 15–50% практически соответствует скорости полимеризации в отсутствие примеси. Однако при более глубоких конверсиях автоускорение в значительной мере подавляется. Это можно объяснить слабым ингибирующим действием низкомолекулярных продуктов, образующихся в индукционный период. Действительно, выделенные низкомолекулярные продукты взаимодействия

радикалов с хлорпропеном ( $\bar{M}_n=5500$ ) оказывают заметное замедляющее влияние на скорость полимеризации винилхлорида при глубоких конверсиях (рис. 1). Взаимодействие хлорпропена с растущим радикалом должно приводить к образованию третичных структур и внутренних двойных связей



Действительно, как видно из табл. 1, содержание этих аномальных структур возрастает с увеличением количества хлорпропена. Относительное содержание  $\text{Cl}_t$  уменьшается до 50%-ной конверсии (рис. 2) за счет расходования хлорпропена и разбавления полимером нормальной структуры. При дальнейшем превращении винилхлорида содержание  $\text{Cl}_t$  в полимере возрастает, что связано с усилением роли реакций передачи цепи на полимер в вязких средах, приводящих к образованию разветвленных макромолекул [4] и, вероятно, с побочными реакциями, определяемыми наличием в полимере реакционноспособной низкомолекулярной фракции.

Переосажденные образцы ПВХ, полученные на техническом мономере, деструктируют с изменяющейся во времени скоростью (рис. 3). Подобный характер кинетических кривых термодеструкции ПВХ наблюдали ранее и объясняли «выгоранием» термически нестабильных структур в макроцепи [15–17].

Криволинейный характер кинетической кривой термодеструкции наблюдается только при наличии в полимере фракции с  $\bar{M}_n \sim 10\,000$ . Удаление ее из ПВХ путем экстракции хлороформом приводит к повышению термостабильности и постоянной во времени скорости термодеструкции полимера. Содержание этой фракции зависит, в частности, от наличия активных примесей в мономере. Тщательная очистка винилхлорида от примесей и кислорода путем многократных циклов дистилляции, глубокого вакуумирования и предполимеризации приводит к получению ПВХ, деструкция которого характеризуется более низкой и постоянной во времени скоростью (рис. 3, кривая 1).

Термостабильность ПВХ заметно изменяется в процессе полимеризации, причем скорость деструкции вначале уменьшается с глубиной превращения мономера, а затем после 50%-ной конверсии возрастает (рис. 2, кривая 1). Такой характер изменения термостабильности можно объяснить влиянием примесей и физико-химическими особенностями гетерогенной полимеризации винилхлорида. Активные примеси, содержащиеся в техническом мономере, способствуют образованию на начальных стадиях термически нестабильного полимера, относительная доля которого уменьшается с конверсией вследствие исчерпания этих примесей. При конверсиях более 50% полимеризующаяся система характеризуется нарушением состава полимерно-мономерной фазы в сторону уменьшения концентрации винилхлорида и увеличения ее вязкости [18]. При этом возрастает роль различных малоактивных примесей, реакций передачи цепи на полимер и другие компоненты [12], вследствие чего формируются макромолекулы с повышенным содержанием дефектных структур. Действительно,  $\gamma_0$  [1] и содержание  $\text{Cl}_t$  (рис. 2, табл. 2) экстремально меняются с глубиной превращения винилхлорида.

Присутствие в винилхлориде бутадиена в количестве до  $5 \cdot 10^{-3}\%$  практически не оказывает влияния на термостабильность полимера. В отсутствие бутадиена и при его концентрациях  $10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}\%$  скорости дегидрохлорирования составили соответственно  $5,6 \cdot 10^{-7}, 5,4 \cdot 10^{-7}, 5,6 \cdot 10^{-7}$  и  $5,5 \cdot 10^{-7}$  моль  $\text{HCl}/\text{моль ПВХ}\cdot\text{с}$ . Следовательно, образующиеся

при сополимеризации винилхлорида с бутадиеном группировки не являются лабильными центрами термодеструкции.

ПВХ, полученный в присутствии хлоропрена, деструктирует с существенно более высокой, но замедляющейся во времени скоростью (рис. 3, кривая 3), причем зависимость скорости термодеструкции от конверсии носит ярко выраженный экстремальный характер (рис. 2, кривая 2). Подобная зависимость объясняется влиянием хлоропрена как сильного ингибитора на начальных стадиях полимеризации и как слабого ингибитора на глубоких стадиях превращения. Низкомолекулярная фракция, выделенная из ПВХ, полученного с  $10^{-3}\%$  хлоропрена, имела  $M_n=5\,500$  и очень низкую термостабильность. Уже при 323 К наблюдали ее заметный термо-распад со скоростью  $4\cdot10^{-8}$  моль HCl/моль ПВХ·с.

Существенно повышается скорость дегидрохлорирования ПВХ и при введении в полимеризующуюся систему 2-хлорпропен-1, причем с увеличением его содержания от  $5\cdot10^{-4}$  до  $3,5\cdot10^{-2}\%$  возрастает от 0,5 до 1,8% количество низкомолекулярной фракции, а термостабильность полимера ухудшается. Скорость термодеструкции в зависимости от конверсии винилхлорида в этом случае непрерывно падает (рис. 2, кривая 3). Такой характер изменения термостабильности ПВХ по мере его образования обусловлен, вероятно, действием 2-хлорпропена-1 как сополимеризующегося мономера и слабого ингибитора на глубоких стадиях превращения, приводящих к уменьшению относительной доли дефектных структур, в частности  $\text{Cl}_t$ , в конце процесса полимеризации.

Введение ацетилена способствует образованию внутренних двойных связей (табл. 1, 2). Но как видно из рис. 2 (кривая 4), при содержании ацетилена в винилхлориде в количестве  $2\cdot10^{-3}\%$  термическая устойчивость ПВХ до начала гель-эффекта практически не изменяется, а на более поздних стадиях даже несколько увеличивается. Эти данные согласуются с кинетическими результатами по полимеризации и содержанием структур с  $\text{Cl}_t$ .

Некоторое стабилизирующее влияние на ПВХ оказывает и присутствие в винилхлориде небольших количеств (до  $10^{-2}\%$ ) ацетальдегида, который, по-видимому, предотвращает как передатчик цепи нежелательные реакции разветвления, образования двойных связей и другие побочные реакции. Это согласуется с литературными данными по влиянию на термостабильность ПВХ таких типичных агентов передачи цепи, как аллильные соединения, трихлорэтилен, меркаптаны [19].

При более высоких концентрациях, например, ацетилена ( $0,05$ — $0,1\%$ ) термическая устойчивость ПВХ несколько снижается (табл. 2). Приведенные данные подтверждают ранее высказанное предположение о влиянии  $\gamma_0$  и  $\text{Cl}_t$  на термическую стабильность ПВХ. Следует отметить, что при сравнимых концентрациях  $\gamma_0$  и  $\text{Cl}_t$  в различных образцах ПВХ скорости термодеструкции  $v_{\text{HCl}}$  этих образцов получаются очень близкими, например, для опыта 5  $\gamma_0=0,12$  ед./1000 мономерных звеньев,  $v_{\text{HCl}}=0,93$  моль HCl/моль ПВХ·с, а для опыта 15  $\gamma_0=0,15$  ед./1000 мономерных звеньев,  $v_{\text{HCl}}=-1,15$  моль HCl/моль ПВХ·с.

Таким образом, некоторые примеси в винилхлориде оказывают существенное влияние на кинетику его полимеризации, структуру образующихся дефектов в макроцепи ПВХ и термодеструкцию ПВХ. Наиболее вредными примесями с точки зрения ухудшения устойчивости полимера к воздействию тепла являются хлоропрен и 2-хлорпропен-1. Очистка мономера от наиболее активных примесей позволяет существенно повысить термостабильность ПВХ.

Авторы благодарят К. С. Минскера и В. В. Лисицкого за помощь в определении содержания внутренних двойных углеродных связей в полимере.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зегельман В. И., Титова В. А., Борт Д. Н., Попов В. А., Пахомова Н. К., Кончин Ю. А., Лисицкий В. В., Минскер К. С. Пласт. массы, 1980, № 8, с. 8.
2. Guyot A., Bert M., Burille P. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, № 2, p. 401.

3. Robila H., Buruiana E. C., Caraculacu A. A. *Europ. Polymer J.*, 1977, v. 13, № 11, p. 21.
4. Hjertberg T., Sörvik E. M. J. *Macromol. Sci. Chem.*, 1982, v. 17, № 6, p. 983.
5. Braun D., Michel A., Sonderhof D. *Europ. Polymer J.*, 1981, v. 17, № 1, p. 49.
6. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 14.
7. Титова В. А., Зегельман В. И., Пессина А. Я., Попов В. А., Борт Д. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1207.
8. Зверева Ю. А., Котляр И. Б., Ольнев Н. Н., Кириллов А. Н., Томашук В. Н. Пласт. массы, 1969, № 2, с. 5.
9. Арутин В. И., Ефимов Л. И. В кн.: Тр. по химической технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1970, № 2, с. 74.
10. De Vries A. J., Bonnevan C., Carreda M. *Pure Appl. Chem.*, 1971, v. 26, p. 209.
11. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Вымазал З., Колински М., Калал Я., Шварев Е. П., Котляр И. Б., Горбачевская И. И., Самойлова И. Г. Пласт. массы, 1976, № 1, с. 19.
12. Гладышев Г. И., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 204.
13. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 218.
14. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 571.
15. Разуваев Г. А., Минскер К. С. Ж. общ. химии, 1958, т. 28, № 4, с. 383.
16. Пудов В. С. Пласт. массы, 1976, № 2, с. 18.
17. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1183.
18. Борт Д. Н., Кучанов С. И., Зегельман В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2742.
19. Müller H., Wirth H. O. Pat 4327000 (USA).—Printed in Official Gazette, 1982, v. 1017, № 4.

Поступила в редакцию  
17.VIII.1983.

### INFLUENCE OF IMPURITIES IN VINYL CHLORIDE ON KINETICS OF ITS POLYMERIZATION AND DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE

*Zegel'man V. I., Titova V. A., Kolesnikov V. Ya.,  
Miroshnichenko S. I., Popov V. A.*

#### S u m m a r y

The influence of acetylene, butadiene, chloroprene, 2-chloropropene-1 and acetaldehyde impurities on kinetics of polymerization of vinyl chloride, structure of defects formed in the macrochain and thermal stability of PVC has been studied. The impurities under study are shown to have the different mechanism of action in radical polymerization of vinyl chloride. The most detrimental from the viewpoint of the effect on thermal stability of PVC are chloroprene and 2-chloropropene-1.