

УДК 541.64:542.944

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ПРОЦЕССЕ ХЛОРИРОВАНИЯ**

Лисицкий В. В., Краснова Т. П., Лебедев В. П.

Показано, что независимо от способа и условий хлорирования в макромолекулах ПВХ происходит изменение содержания, распределения и химического строения ненасыщенных группировок.

Хлорирование ПВХ широко используют для модификации свойств и расширения областей применения этого полимера. В процессе хлорирования наряду с замещением атомов водорода [1-4] происходит элиминирование HCl с образованием в макромолекулах двойных связей >C=C< [1-3], которые могут оказывать существенное влияние на термическую стабильность полимерных продуктов [1]. В этой связи идентификация и количественная оценка различных ненасыщенных связей >C=C< в макромолекулах хлорированного ПВХ (ХПВХ) имеет важное значение с теоретической и практической точек зрения. Исследование этого вопроса с использованием спектральных методов не приводит к однозначным результатам ввиду относительно низкого содержания связей >C=C< в исходном ПВХ ($\sim 10^{-3}$ моль/моль ПВХ [5]). Между тем озонирование полимеров позволяет судить не только о количественном содержании двойных связей, но и идентифицировать строение характерных ненасыщенных группировок в составе макромолекул полимера [5, 6].

В настоящей работе методом озонирования в твердой и жидкой фазе изучено изменение содержания, распределения и химического строения ненасыщенных группировок в макромолекулах ПВХ в процессе его хлорирования.

В работе использовали лабораторные образцы ПВХ, полученные методом суспензионной полимеризации винилхлорида при 326 К (ПВХ-1 и ПВХ-2), 331 К (ПВХ-3) и 337 К (ПВХ-4) в присутствии перекиси лаурила в качестве инициатора и метилцеллюлозы в качестве защитного коллоида при соотношении водная фаза: винилхлорид=2:1. Образцы ПВХ имели следующие показатели; ПВХ-1 - $\bar{M}_v=120\ 000$; $\sum[\text{>C=C<}]=2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/моль ПВХ; $\bar{\nu}_0=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; ПВХ-2 - $\bar{M}_v=140\ 000$; $\sum[\text{>C=C<}]=2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/моль ПВХ; $\bar{\nu}_0=0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ; ПВХ-3 - $\bar{M}_v=109\ 000$; $\sum[\text{>C=C<}]=3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль ПВХ; $\bar{\nu}_0=1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ и ПВХ-4 - $\bar{M}_v=89\ 000$; $\sum[\text{>C=C<}]=2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/моль ПВХ; $\bar{\nu}_0=1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ, где $\sum[\text{>C=C<}]$ - общее содержание двойных связей >C=C< ; $\bar{\nu}_0$ - содержание внутренних двойных связей >C=C< в макромолекулах.

Хлорирование образцов ПВХ-1 и ПВХ-2 осуществляли термически в водной суспензии при 358 ± 5 К до содержания связанного хлора в ХПВХ 59,8 вес.% (ПВХ-1) и 68,2 вес.% (ПВХ-2) соответственно и в водной суспензии с хлороформом (ПВХ-3) в качестве агента, вызывающего набухание, до содержания связанного хлора в ХПВХ 68,2 вес.%. Хлорирование образца ПВХ-4 осуществляли термически при 388 ± 5 К в растворе 1,2-дихлорэтана при концентрации ПВХ 12 вес.% до содержания связанного хлора в ХПВХ 70,0 вес.%, 7 вес.% до содержания связанного хлора в

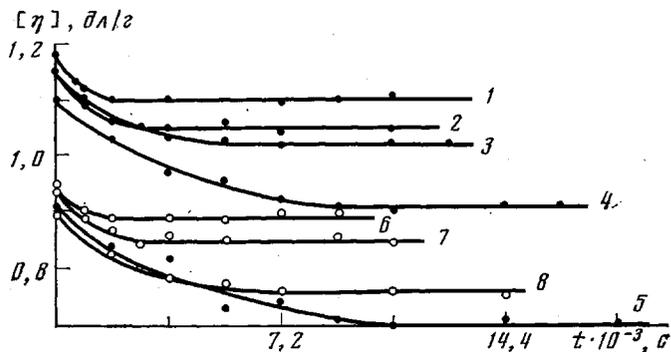


Рис. 1. Изменение значений характеристической вязкости $[\eta]$ в процессе озонирования ПВХ-1 (1), ПВХ-4 (6) и образцов ХПВХ, хлорированных в водной суспензии при 358 ± 5 К (2-5) и в растворе в 1,2-дихлорэтано (7 вес.%) при 388 ± 5 К (7, 8). Содержание хлора в образцах ХПВХ 57,6 (2); 58,3 (3); 58,7 (4); 59,8 (5); 57,2 (7) 59,6 вес.% (8)

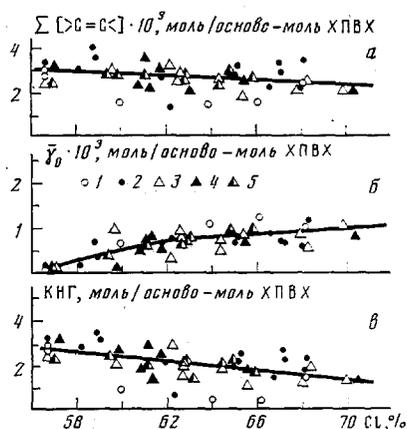


Рис. 2

Рис. 2. Изменение общего содержания (а), внутренних (б) и концевых (КНГ) (в) двойных связей >C=C< в макромолекулах в процессе хлорирования ПВХ в водной суспензии (1), водной суспензии с хлороформом (2) при 358 ± 5 К и в растворах при 388 ± 5 К; 3 - в 1,2-дихлорэтано (12 вес.%), 4 - в 1,2-дихлорэтано (7 вес.%), 5 - в смеси 1,2-дихлорэтана с 1,1,2-трихлорэтаном (1:1 по весу) при концентрации 12 вес.% при 388 ± 5 К

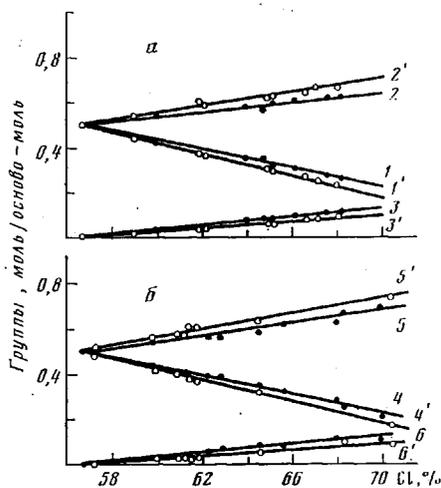


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания метиленовых (1, 1', 4, 4'), хлорметиленовых (2, 2', 5, 5') и дихлорметиленовых (3, 3', 6, 6') группы в макромолекулах в процессе хлорирования ПВХ в водной суспензии (1-3) и в среде хлороформа (1'-3') при 358 ± 5 К (а) и в растворе в дихлорэтано при концентрации ПВХ 12 (4-6) и 7 вес.% (4'-6') при 388 ± 5 К (б)

ХПВХ 70,5 вес.% и в смеси 1,2-дихлорэтана с 1,1,2-трихлорэтаном (1:1 по весу) при концентрации ПВХ 12 вес.% до содержания связанного хлора 66,0 вес.%. Реакционную массу после хлорирования (суспензионный ХПВХ) продували азотом, свободный хлор разрушали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия и полимер отфильтровывали на воронке Бюхнера. Полимер, хлорированный в растворе, дегазировали, выделяли методом распыления в горячую воду (360-365 К) и центрифугировали. Полимерные продукты многократно промывали водой, этанолом и сушили в вакууме (10^{-1} Па) при 298-313 К до постоянного веса. Содержание хлора в ХПВХ определяли элементарным анализом.

Для изучения кинетических параметров реакции озонирования в твердой фазе полимер предварительно наносили в виде монослера на аэросил с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Константы скорости реакции O_3 с ненасыщенными связями

>C=C< в твердой фазе рассчитывали по формуле [7]

$$w = k_r [\text{O}_3]_p \left[\text{>C=C<} \right] \exp(-k_r [\text{O}_3]_p t) \quad (1)$$

где $[O_3]_p = \alpha([O_3]_r + \frac{1}{3}\Delta O_3)$, $[O_3]_r$ – концентрация озона на выходе из реактора; ΔO_3 – количество поглощенного озона; α – коэффициент растворимости O_3 в полимере (для аморфных полимеров $\alpha = 1,0 + 0,4$ [8]). Общее содержание двойных связей

$\sum \langle C=C \rangle$ оценивали по количеству поглощенного полимерными продуктами озона [5]. Содержание внутренних связей $\langle C=C \rangle_{\bar{v}_0}$ определяли сочетанием методов жидкофазного озонирования и вискозиметрии согласно [5]. Поскольку ММР ПВХ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,2 \pm 0,2$ [9]) в процессе хлорирования изменяется незначительно ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,3 \pm 0,3$ [3]), а параметры уравнения Куна – Марка – Хаувинка (K и a) для линейного ПВХ удовлетворительно согласуются и для ХПВХ в широком интервале ММ [3], используя значения средневязкостной ММ исходных $[\eta]_0$ и озонированных $[\eta]$ образцов, содержание внутренних связей $\langle C=C \rangle$ в макромолекулах ПВХ и ХПВХ оценивали из соотношения

$$\bar{v}_0 = \frac{m \cdot 1,86}{\bar{M}_v} [([\eta]_0/[\eta])^{1,38} - 1], \quad (2)$$

где m – молекулярная масса мономерного звена. Содержание концевых двойных связей $\langle C=C \rangle$ рассчитывали по разности $\langle C=C \rangle - \bar{v}_0$.

Средневязкостную молекулярную массу ПВХ и ХПВХ рассчитывали на основании вискозиметрических данных ($298 \pm 0,005$ К, циклогексанон) по формуле [10]

$$[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}$$

Деструкцию полимерных продуктов проводили в вакууме (10^{-2} Па) при $448 \pm \pm 1$ К в присутствии термостабилизатора – стеарата бария. Скорость брутто-дегидрохлорирования образцов v_{HCl} определяли меркуриметрическим титрованием (0,01 н. раствор $Hg(NO_3)_2$ с дифенилкарбазоном хлор-ионов, связанных термостабилизатором.

Микроструктуру ХПВХ оценивали методом ПМР (частота 80 МГц) 10%-ных растворов полимеров в *o*-дихлорбензоле при 423 ± 1 К на спектрометре BS-487 С по методике работы [2].

Растворители перегоняли над $CaCl_2$ и КОН для удаления пероксидов и влаги.

Экспериментальные результаты показывают, что озонирование образцов ХПВХ в растворе в ТГФ с последующим окислительным гидролизом полимерных продуктов H_2O_2 сопровождается падением характеристической вязкости $[\eta]$ до некоторого предельного значения (рис. 1). Величина депрессии значений характеристической вязкости $[\eta]_0/[\eta]$ и время озонирования τ , необходимое для достижения конечного значения $[\eta]$, с увеличением содержания хлора в ПВХ возрастают (таблица). Следовательно, в процессе хлорирования ПВХ наряду с реакциями замещения [1–4] имеет место элиминирование HCl с образованием двойных связей $\langle C=C \rangle$ \bar{v}_0 в макромолекулах (таблица).

Тем не менее, несмотря на деструкцию полимера, общее количество двойных связей $\sum \langle C=C \rangle$ в процессе хлорирования ПВХ остается практически постоянным с небольшой тенденцией к понижению от $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ до $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль ХПВХ при увеличении

Изменение молекулярных характеристик ПВХ в процессе хлорирования

Образец	Содержание хлора, вес. %	$[\eta]_0$	$[\eta]$	$[\eta]_0/[\eta]$	$\tau \cdot 10^{-3}, c$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{v}_0 \cdot 10^4$, моль полимера	$v_{HCl} \cdot 10^6$, моль HCl / моль полимера
		дл/г						
ПВХ-1	56,7	1,18	1,10	1,07	1,8	120,0	1,0	0,81
ХПВХ-1	57,2	1,13	1,04	1,09	1,8	113,5	1,2	0,74
ХПВХ-2	57,5	1,14	1,06	1,08	3,6	114,5	1,0	0,83
ХПВХ-3	57,6	1,15	1,05	1,10	2,7	116,5	1,3	0,74
ХПВХ-4	57,7	1,16	1,05	1,11	3,6	118,0	1,5	0,83
ХПВХ-5	58,3	1,15	1,02	1,13	7,2	116,5	1,8	0,76
ХПВХ-6	58,7	1,10	0,91	1,21	9,0	109,0	3,2	0,80
ХПВХ-7	59,8	0,91	0,70	1,30	10,8	84,0	6,7	0,85
ХПВХ-8	57,0	0,94	0,87	1,08	1,8	87,5	1,5	1,02
ХПВХ-9	57,2	0,94	0,85	1,11	8,6	87,5	2,0	1,10
ХПВХ-10	59,5	0,90	0,76	1,18	7,2	83,0	3,6	1,04
ПВХ-4	56,7	0,95	0,89	1,07	1,8	89,0	1,3	1,08

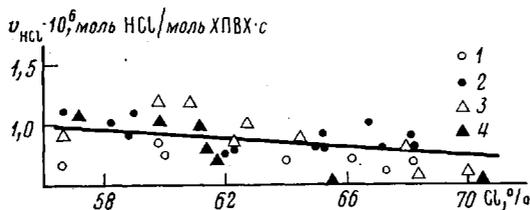


Рис. 4. Изменение скорости брутто-дегидрохлорирования полимера v_{HCl} в процессе хлорирования ПВХ в водной суспензии (1), в водной суспензии с хлороформом (2) при 358 ± 5 К, и в растворе в 1,2-дихлорэтано при концентрации ПВХ 12 (3) и 7 вес. % (4) при 388 ± 5 К

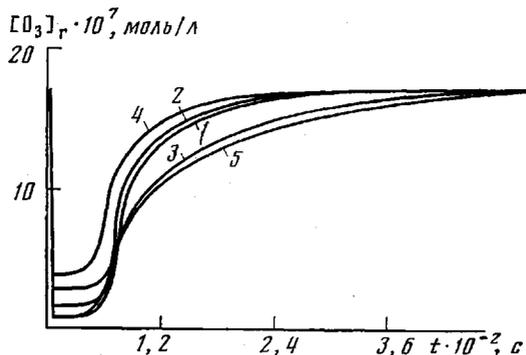


Рис. 5. Кинетические кривые озонирования ПВХ (1) и образцов ХПВХ (2-5), хлорированных в суспензии при 358 ± 5 К (2, 3) и в растворе в 1,2-дихлорэтано (7 вес. %) при 388 ± 5 К (4, 5). Содержание хлора в ХПВХ 57,7 (2); 66,2 (3); 57,2 - (4) и 65,6 вес. % (5)

содержания хлора в ХПВХ до 70 вес. % (рис. 2). Это примерное постоянство $\Sigma \left[\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array} \right]$ при различных степенях хлорирования ПВХ оказывается динамическим и складывается из заметного понижения числа концевых ненасыщенных групп и существенного роста содержания внутренних связей $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array} \bar{\nu}_0$ (рис. 2). При этом основная часть $\bar{\nu}_0$ образуется на ранних стадиях хлорирования ПВХ (до содержания хлора в ХПВХ 61–62 вес. %) и при дальнейшем хлорировании увеличивается незначительно (рис. 2). Следовательно, в процессе хлорирования происходит перераспределение двойных связей в макромолекулах. Например, если в исходных образцах ПВХ практически все связи $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$ концевые ($\geq 95\%$), то для образцов ХПВХ, содержащих 70 вес. % хлора, количество концевых связей составляет только $\sim 50\%$ от общего содержания связей $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$ в макромолекулах (рис. 2). Интересно, что способ и условия хлорирования ПВХ практически не влияют на характер изменения содержания и распределения связей $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$ в макромолекулах (рис. 2), но оказывают некоторое влияние на микроструктуру полимерных продуктов (рис. 3).

Следует также отметить, что хлорирование ПВХ до содержания хлора 60 вес. %, т. е. когда не происходит существенного изменения микроструктуры полимера (рис. 3), практически не приводит к изменению термической стабильности полимерных продуктов, хотя содержание внутренних двойных связей $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$ увеличивается в 2–7 раз (таблица). Это показывает, что образующиеся на ранних стадиях хлорирования ПВХ внутренние связи $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$ стабильны и не активируют реакцию элиминирования HCl при деструкции ХПВХ. Более того, с увеличением степени хлорирования скорость брутто-дегидрохлорирования v_{HCl} образцов ХПВХ

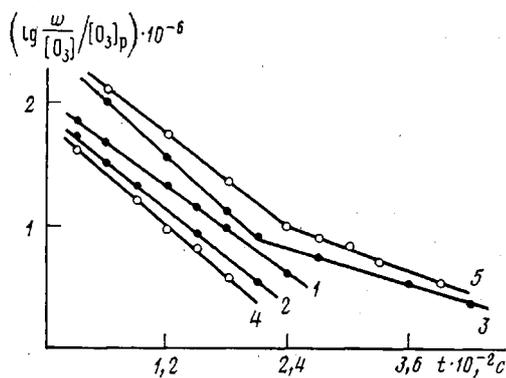


Рис. 6. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых озонирования ПВХ (1) и образцов ХПВХ (2-5), хлорированных в суспензии при 358 ± 5 К (2, 3) и в растворе в 1,2-дихлорэтаноле (7 вес.%) при 388 ± 5 К (4, 5). Содержание хлора в ХПВХ — 57,7 (2); 66,2 (3); 57,2 (4) и 65,6 вес.% (5)

изменяется не более чем на 40% и остается величиной практически постоянной (рис. 4). Наблюдается даже небольшая тенденция к понижению значений v_{HCl} при увеличении содержания хлора в ХПВХ до 70 вес.% (рис. 4).

Следовательно, ни относительно высокое (до 10^{-3} моль/осново-моль ХПВХ) содержание образующихся в процессе хлорирования ПВХ внутренних связей >C=C< (рис. 2), ни заметное изменение микроструктуры полимера (рис. 3) не оказывают существенного влияния на термическую стабильность макромолекул ХПВХ.

В процессе хлорирования ПВХ изменяется не только содержание и распределение, но и химическое строение ненасыщенных группировок. На рис. 5 представлены типичные кинетические кривые поглощения озона полимерными продуктами. Видно, что в твердой фазе скорость реакции озонирования ПВХ и образцов ХПВХ с различным содержанием хлора в начальный момент времени примерно одинакова. Однако если для ПВХ и образцов ХПВХ, содержащих 60–61 вес.% хлора и характеризующихся относительно низким количеством внутренних связей >C=C< ($\bar{v}_0 < 20\%$ от $\Sigma [\text{>C=C<}]$ (рис. 2)), реакция озонирования заканчивается при временах ~ 250 с, то для образцов ХПВХ, содержащих > 62 вес.% хлора, и соответственно с относительно высоким содержанием внутренних связей >C=C< ($\bar{v}_0 = 30\text{--}50\%$ от $\Sigma [\text{>C=C<}]$ (рис. 2)) реакция озонирования замедляется и заканчивается уже при временах ~ 420 с и более (рис. 5). Это показывает, что образующиеся на более глубоких стадиях хлорирования ПВХ внутренние ненасыщенные группировки характеризуются заметно меньшей константой скорости реакции с O_3 ($k_r' = (0,7 \pm 0,1) \cdot 10^4$ кг/моль · с), чем концевые связи >C=C< ($k_r = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$ кг/моль · с (рис. 6)).

Поскольку реакционная способность концевых связей >C=C< всегда ниже, чем реакционная способность внутренних связей, имеющих аналогичное строение [6], образующиеся на глубоких стадиях процесса хлорирования ПВХ внутренние ненасыщенные группировки в отличие от концевых [11, 12] содержат атом хлора не в β -, а в α -положении к связи >C=C< . Ненасыщенные группировки строения $\sim \text{CH}=\text{CCl}\sim$ в макромолекулах ХПВХ образуются в заметных количествах, по-видимому, при дегидрохлорировании дихлорэтиленовых фрагментов на более глубоких стадиях хлорирования ПВХ.

Таким образом, в процессе хлорирования ПВХ происходит изменение содержания, распределения и химического строения ненасыщенных группировок, причем способ и условия хлорирования не оказывают существенного влияния на характер наблюдаемых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979, с. 216.
2. Kolinsky M., Doskocilova D., Scheider B., Stokr J. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 3, № 3, p. 791.
3. Lukas R., Janca J., Mrkvickova L., Pokorny S., Kolinsky M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 2539.
4. Браун Е. Б., Поволоцкая Е. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1173.
5. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гагауллин Р. Ф., Минскер К. С. Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 322.
7. Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 609.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 42.
9. Pezzin G., Zinelli G. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 5, p. 1119.
10. De Vries A. J., Bonnebat C., Carrega M. Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, № 2, p. 209.
11. Hjertberg T., Sorvic E. M. J. Macromolec. Sci. A, 1982, v. 17, № 6, p. 983.
12. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1546.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
5.XII.1983

CHANGE OF CHEMICAL STRUCTURE OF POLYVINYL CHLORIDE DURING CHLORINATION

Litsitskii V. V., Krasnova T. P., Lebedev V. P.

Summary

The change of content, distribution and chemical structure of unsaturated fragments in PVC macromolecules is studied during chlorination and is shown to proceed independently on the method and conditions of the reaction.