

УДК 541.64:536.4:546.131

## О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Варанд А. В., Пудов В. С.

Рассмотрены существующие объяснения катализитического действия хлористого водорода при термодеструкции ПВХ. Показано, что инициирование катализитической реакции происходит без участия двойных связей в результате взаимодействия HCl с нормальным мономерным звеном. Установлено существование нескольких типов активных центров. Определены кинетические параметры реакции дезактивации, константы скорости инициирования и скорости дегидрохлорирования активных центров.

К настоящему времени предложен ряд механизмов, объясняющих катализитическое действие хлористого водорода при термодеструкции ПВХ [1–3]. Наиболее четкие доказательства ионной природы катализитической реакции содержатся в работах [4, 5], в которых приведены доказательства того, что активной частицей является карбкатион, образующийся на макромолекуле под действием хлористого водорода. Генерация активных центров в соответствии с работами [4, 5] происходит не статистически по любому месту макромолекулы, а только по соседству с двойной связью. Это положение ведет, однако, к выводам, не согласующимся с кинетическими данными.

Действительно, при таком подходе единственным источником двойных связей, которые в дальнейшем превращаются в полиены, является некатализическая реакция элиминирования HCl. Роль хлористого водорода сводится к катализу реакции превращения одиночных двойных связей в полиеновые последовательности. Очевидно, в этом случае в системе всегда устанавливается одна и та же стационарная скорость отщепления HCl:  $w_{ct} = vw_0$ , где  $v$  — средняя длина кинетической цепи реакции образования полиенов;  $w_0$  — скорость образования одиночных двойных связей, мало отличающаяся от скорости некатализического дегидрохлорирования. Из этого соотношения следует, что стационарная скорость зависит только от температуры и не зависит от диффузионных параметров. От скорости диффузии HCl должно зависеть только время установления стационарного состояния, а стационарная скорость не может превышать  $w_0$  более чем в  $v$  раз ( $v \approx 10-20$ ).

Однако это не так. Известно [6], что в ПВХ в зависимости от диффузионных параметров может существовать множество стационарных и нестационарных режимов. Кроме того, скорость катализитической реакции может возрастать неограниченно. Таким образом, из этого анализа следует, что предположение об инициировании катализитической реакции при участии двойных связей недостаточно для объяснения имеющихся экспериментальных данных.

В настоящей работе предпринята попытка получить дополнительную информацию о механизме катализитической реакции.

Использовали блочный ПВХ марки М-64, не содержащий стабилизаторов. Малеиновый ангидрид очищали вакуумом. В качестве вещества, способного к гидридовому переносу, использовали бис-(2,5-ди-трет-бутилпирокатехин)фосфит, т. пл. 458 К. Кинетику дегидрохлорирования ПВХ изучали следующим способом. Образец полимера помещали в реакционный сосуд и нагревали в токе гелия. Хлористый

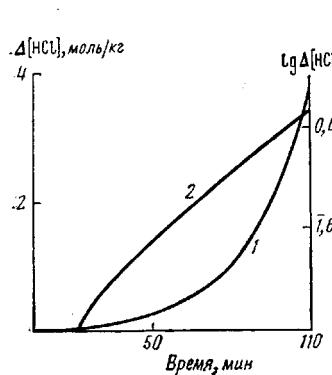


Рис. 1

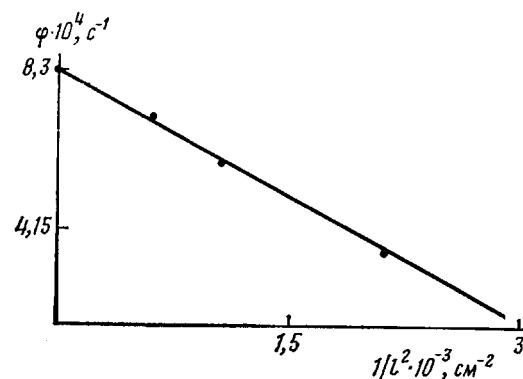


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая выделения HCl (1) из пленки ПВХ с  $l=4,5 \cdot 10^{-2}$  см при 473 К и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

Рис. 2. Зависимость фактора автоускорения  $\phi$  от квадрата обратной толщины пленки ПВХ при 473 К

водород поглощали водой, а его количество определяли потенциометрическим титрованием. Точность определения констант скорости 10%, энергии активации 6,5 кДж/моль.

Вначале была изучена зависимость скорости дегидрохлорирования от толщины пленки ПВХ для случая, когда толщина превышает критическую величину [6]. Как видно из рис. 1, скорость реакции растет со временем экспоненциально. Из полулогарифмической анаморфозы может быть определен фактор автоускорения, который оказывается функцией толщины образца и температуры. На рис. 2 показана его зависимость от толщины. Из графика путем экстраполяции к бесконечно большой толщине не может быть получено предельное значение, равное эффективной константе скорости каталитической реакции  $k_{\text{eff}}$ . Энергия активации, найденная из температурной зависимости  $k_{\text{eff}}$ , оказалась равной 102 кДж/моль.

При низкой стабильности активных центров каталитической реакции можно было ожидать, что после удаления HCl скорость дегидрохлорирования ПВХ уменьшится до скорости некаталитической реакции. В одном из опытов пленка ПВХ толщиной  $3,4 \cdot 10^{-2}$  см прогревалась при 473 К в течение 70 мин в токе гелия. После этого образец охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 45 мин в токе гелия, затем снова нагревали до 473 К. К моменту прерывания нагревания скорость выделения HCl составляла  $5,1 \cdot 10^{-4}$  моль/кг·с (скорость некаталитической реакции в 20 раз меньше), а после возобновления нагревания стала  $5,5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг·с и продолжала расти. В другом опыте пленку толщиной  $3,3 \cdot 10^{-2}$  см, после прогревания в течение 60 мин подвергли дополнительному прессованию, после чего ее толщина уменьшилась до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  см, что ниже критической величины. Скорость выделения HCl после изменения толщины точно равнялась скорости в момент прерывания нагревания и в дальнейшем постепенно уменьшалась. Все это показывает, что активные центры каталитической реакции достаточно стабильны.

Далее было исследовано действие на каталитические центры двух соединений: активного диенофила — малеинового ангидрида и донора гидрид-ионов — фосфита. В соответствии с литературными данными оба соединения снимают каталитическое действие HCl. В их присутствии при термодеструкции ПВХ наблюдается период индукции, зависящий от концентрации (рис. 3). По-разному проявляется действие этих соединений, если они введены в полимер, в котором уже в достаточной мере развились каталитическая реакция. Как видно из рис. 4, малеиновый ангидрид снимает автоускорение, стабилизируя скорость на достигнутом уровне. Фосфит в отличие от малеинового ангидрида не только снимает автоускорение, но и уменьшает достигнутую скорость дегидрохлорирования. Отсюда

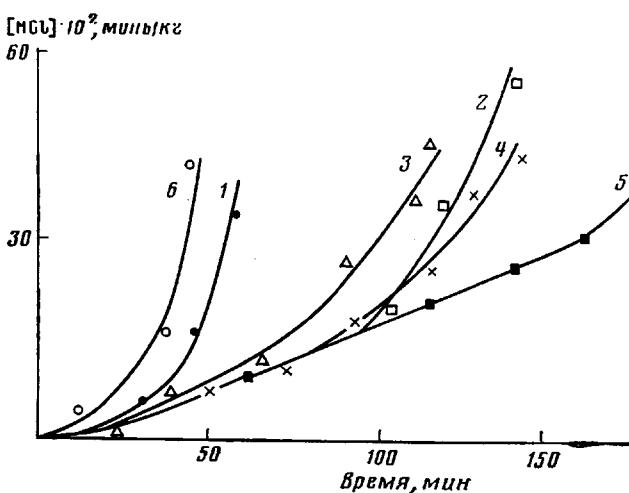


Рис. 3. Кинетика накопления HCl при термораспаде ПВХ при 473 К в присутствии  $1 \cdot 10^{-2}$  (1),  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг малеинового ангидрида (2) и  $2 \cdot 10^{-2}$  (3),  $4 \cdot 10^{-2}$  (4),  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг фосфита (5) и без добавок (6). Величина навески  $1 \cdot 10^{-4}$  кг, объем ампулы  $2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>

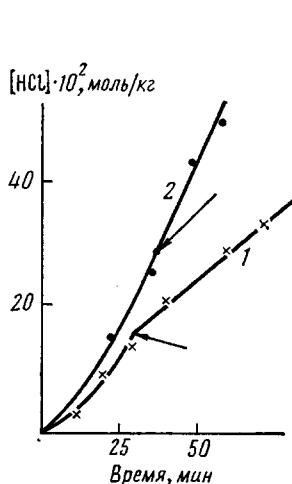


Рис. 4

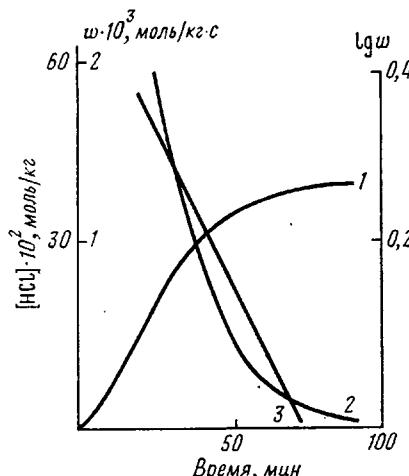


Рис. 5

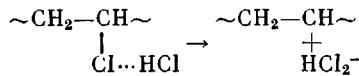
Рис. 4. Кинетика выделения HCl при термораспаде ПВХ при 473 К с введением в предварительно деструктированный полимер фосфита (1) и малеинового ангидрида (2),  $l=3,3 \cdot 10^{-2}$  см. Стрелками отмечен момент ввода добавки

Рис. 5. Кинетика выделения HCl из ПВХ при 473 К после предварительной деструкции полимера под давлением HCl 35 атм (1) и зависимость  $w$  (2) и  $\lg w$  (3) от времени

следует, что малеиновый ангидрид не дезактивирует накопившиеся активные центры, а лишь препятствует их образованию.

Таким образом, существуют и другие, менее стойкие, активные центры, являющиеся предшественниками «стабильных» активных центров. Поскольку они дезактивируются малеиновым ангидридом, то должны содержать некоторое количество двойных связей. По-видимому, малеиновый ангидрид может дезактивировать лишь активные центры с небольшим числом двойных связей. Стабильные активные центры, которые дезактивируются донорами гидрид-ионов, очевидно, являются карбкатионами, сопряженными с системой двойных связей. Из рис. 5 также следует, что при большом числе двойных связей реакция с малеиновым ангидридом не может существенно повлиять на стабильность карбкатиона. Скорость катализитической реакции в основном определяется скоростью дегидрохлорирования долгоживущих активных центров.

На основании всего изложенного можно представить следующую схему катализитической реакции. Инициирование осуществляется при взаимодействии HCl с нормальным мономерным звеном. Здесь возможны два равноценных с кинетической точки зрения варианта. Вариант первый: при взаимодействии HCl с нормальным мономерным звеном образуется ионная пара: карбкатион —  $\text{HCl}_2^-$ .



Образовавшийся карбкатион нестабилен и быстро отщепляет несколько (вероятно, 2–3) молекул HCl, превращаясь при этом в стабильный активный центр, который распадается значительно медленнее.

Второй вариант: под действием HCl от мономерного звена отщепляется (через образование промежуточного циклического комплекса) молекула HCl, и образуется двойная связь, которая при взаимодействии с новой молекулой HCl дает карбкатион, и далее реакция протекает, как и в первом варианте. Различить эти варианты в настоящее время не представляется возможным, поэтому остановимся на одном из них.

Вся схема процесса будет выглядеть следующим образом:



Здесь A и B — первичный нестойкий и стабильный активный центры; M — нормальное мономерное звено;  $w_0$  — скорость некатализитического дегидрохлорирования. Кроме того, предполагается, что B, отщепляя HCl, не гибнет, а сохраняет способность к дегидрохлорированию с той же скоростью. Вопрос о природе реакций дезактивации остается открытым. Остановка реакции возможна из-за стерических препятствий, поскольку конформации нормальной молекулы ПВХ и цепи, состоящей из сопряженных двойных связей, существенно отличаются, а также когда процесс доходит до конца макромолекулы или когда ионная пара (карбкатион —  $\text{HCl}_2^-$ ) распадается на нейтральные частицы. Поэтому константу  $k_4$  следует считать величиной эффективной, суммирующей все возможные пути дезактивации активного центра.

Поскольку A самая активная частица в системе, то ее концентрацию можно считать квазистационарной

$$[\text{A}] = k_1 [\text{M}] [\text{HCl}] / k_2 = k [\text{HCl}] / k_2$$

Здесь  $k = k_1 [\text{M}]$ . Изменение концентраций B и HCl описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{B}]}{dt} &= k [\text{HCl}] - k_4 [\text{B}], \\ \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 [\text{HCl}]}{\partial x^2} + w_0 + (a - 1) k [\text{HCl}] + k_3 [\text{B}], \end{aligned}$$

где D — коэффициент диффузии, x — координата диффузии. Решив эту систему уравнений для пленки толщиной l при начальных и граничных условиях

$$[\text{B}(0)] = [\text{B}]_0 = \text{const}, \quad \left[ \text{HCl} \left( \pm \frac{l}{2}, t \right) \right] = 0, \quad [\text{HCl}(x, 0)] = [\text{HCl}]_0 = \text{const},$$

можно получить следующее выражение для скорости выделения HCl из

полимера:

$$w = -\frac{2D}{l} \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial x} \Big|_{x=\frac{l}{2}} = w_1 + \frac{8D}{l^2} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} F_n \exp(p_n t) - \sum_{m=1}^{\infty} F_m \exp(p_m t) \right\} \quad (1)$$

$$w_1 = w_0 \frac{\operatorname{tg} \sqrt{\frac{1}{D} [kk_3/k_4 + (a-1)k] \cdot \frac{l}{2}}}{\sqrt{\frac{1}{D} [kk_3/k_4 + (a-1)k] \cdot \frac{l}{2}}},$$

где

$$F_j = \{p_j k_3 [\text{B}]_0 + w_0 (p_j + k_4) + p_j (p_j + k_4) [\text{HCl}]_0\} / p_j \times \\ \times \sqrt{k_4 - (a-1)k + (2j-1)^2 \pi^2 D / l^2 + 4kk_3 + 4(a-1)kk_4 + 4(2j-1)^2 \pi^2 D k_4 / l^2} \quad (2)$$

при  $j=n$  или  $m$ .

$$p_j = -\frac{1}{2} \left[ k_4 - (a-1)k + (2j-1)^2 \frac{\pi^2 D}{l^2} \right] \pm \frac{1}{2} \times \\ \times \sqrt{\left[ k_4 - (a-1)k + (2j-1)^2 \frac{\pi^2 D}{l^2} \right]^2 + 4kk_3 + 4(a-1)kk_4 - 4(2j-1) \frac{\pi^2 D k_4}{l^2}} \quad (3)$$

Перед корнем стоит знак плюс при  $j=n$  и минус при  $j=m$ , а  $p_j$  являются корнями уравнения

$$\cos \sqrt{\frac{kk_3 + (a-1)kk_4 - [k_4 - (a-1)k]p - p^2}{(p+k_4)D}} \frac{l}{2} = 0 \quad (4)$$

Из анализа соотношений (1), (2) и (3) следует, что при

$$\pi^2 D / l^2 < kk_3/k_4 + (a-1)k$$

один из корней положителен, и процесс развивается автоускоренно. При

$$\pi^2 D / l^2 > kk_3/k_4 + (a-1)k$$

все корни отрицательны, и дегидрохлорирование ПВХ протекает стационарно. Следовательно, равенство

$$\pi^2 D / l_{kp}^2 = kk_3/k_4 + (a-1)k \quad (5)$$

определяет критический размер образца. В тонких пленках, когда  $\pi^2 D / l_{kp}^2 \gg kk_3/k_4 + (a-1)k$ , корни равны:  $p_m \approx -\pi^2 D (2m-1)^2 / l^2$ ;  $p_n \approx -k_4$ .

Отсюда следует, что в тонких пленках, содержащих в начальный момент времени достаточно большое число активных центров, скорость отщепления HCl убывает до стационарного значения экспоненциально с константой скорости, равной константе скорости дезактивации активных центров  $k_4$ . Таким образом, оказывается возможным получить количественные характеристики гибели активных центров, если изучать кинетику выделения HCl из тонких пленок, в которых предварительно эти центры были генерированы.

При определении  $k_4$  образцы готовили нагреванием образца полимера под давлением HCl в запаянной ампуле, помещенной в продуваемый гелием сосуд, до момента ее взрыва. После взрыва ампулы измеряли скорость выделения HCl. На рис. 5 представлены данные одного из опытов при 473 К. Полученное значение  $k_4$  равно  $8.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Из температурной зависимости  $k_4$  найдена энергия активации, равная 102 кДж/моль.

В толстых пленках процесс развивается автоускоренно, причем фактор автоускорения, равный положительному корню уравнения (4), определяется соотношением

$$\varphi = p_1 = -\frac{1}{2} \left[ k_4 - (a-1)k + \frac{\pi^2 D}{l^2} \right] + \\ + \frac{1}{2} \sqrt{\left[ k_4 - (a-1)k + \frac{\pi^2 D}{l^2} \right]^2 + 4kk_3 + 4(a-1)kk_4 - 4 \frac{\pi^2 D k_4}{l^2}} \quad (6)$$

При больших  $l$  уравнение [6] можно аппроксимировать следующим выражением:

$$\Phi \approx \varphi_\infty - \frac{\varphi_\infty + k_4}{2\varphi_\infty + k_4 - (a-1)k} \frac{\pi^2 D}{l^2} = \varphi_\infty - b/l^2 \quad (7)$$

Здесь  $\varphi_\infty$  — эффективная константа скорости катализитической реакции:

$$\varphi_\infty = -\frac{1}{2} [k_4 - (a-1)k] + \frac{1}{2} \sqrt{[k_4 - (a-1)k]^2 + 4kk_3 + 4(a-1)kk_4} \quad (8)$$

Как видно из рис. 2, зависимость  $\Phi$  от толщины пленки действительно описывается уравнением (7). С помощью соотношений (5), (7) и (8) можно определить величины всех кинетических параметров, характеризующих катализитическую реакцию дегидрохлорирования ПВХ. Для этого необходимо воспользоваться значениями  $\varphi_\infty$  и  $b$ , определяемыми из рис. 2, константы  $k_4$ , а также значением критической толщины образца. Единственной произвольной величиной является параметр  $a$ , который был принят равным 3. В расчетах были использованы следующие значения исходных величин:  $b=3,35 \cdot 10^{-7}$  см $^2$ ·с $^{-1}$ ,  $\varphi_\infty=8,8 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ ,  $k_4=8,7 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ ,  $l_{kp}=1,75 \cdot 10^{-2}$  см. Были вычислены следующие величины:  $(a-1)k=3,5 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ ,  $k=1,7 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ ,  $k_3=5,3 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ ,  $D=4,4 \cdot 10^{-8}$  см $^2$ ·с $^{-1}$ . Значения констант  $k$  и  $k_3$  очень чувствительны к величине  $l_{kp}$ , которая находится в интервале  $(1,7-1,8) \cdot 10^{-2}$  см. На краях интервала  $l_{kp}$  значения  $k$  и  $k_3$  могут отличаться в несколько раз, и приведенные значения следует рассматривать как оценочные.

Очевидно, что отношение  $k_3/k_4$  есть средняя длина кинетической цепи дегидрохлорирования стабильных активных центров. Она оказывается равной 6, а полная длина образующихся полиенов с учетом величины  $a$  составляет последовательность из 9 двойных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Braun D., Bender R. F. Europ. Polymer J. Suppl., 1969, v. 5, № 4, p. 269.
2. Ven S., Witt W. F. Angew. Makromolek. Chemie, 1969, B, 8, S. 143.
3. Nazuvaev G. A., Troitskiy B. B., Troitskaya L. S. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 9, p. 2673.
4. Мяков В. Н., Кузнецов В. А., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 655.
5. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1443.
6. Пудов В. С., Папко Р. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 218.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11.VI.1985

#### ON CATALYTIC ACTION OF HYDROGEN CHLORIDE IN THE PROCESS OF THERMAL DEHYDROCHLORINATION OF POLYVINYL CHLORIDE

Varand A. V., Pudov V. S.

Summary

The known explanations of the catalytic action of hydrogen chloride on thermal degradation of PVC are discussed. The initiation of the catalytic reaction is shown to proceed without the participation of double bonds as a result of interaction of the HCl molecule with the normal monomer unit. The existence of several types of active centres has been proved. The kinetic parameters of deactivation, the rate constants of initiation and dehydrochlorination of active centres have been evaluated.