УДК 541(127+64):532.77

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В РАСТВОРЕ

© 1993 г. К. С. Минскер*, Е. И. Кулиш*, Г. Е. Заиков**

*Башкирский Государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 27.09.92 г.

Кинетика термической деструкции ПВХ в присутствии растворителей (пластификаторов) зависит от основности растворителя. Кинетические параметры процесса определяются взаимодействием функциональных группировок молекул растворителя и полимера, т.е. специфической сольватацией полимера растворителем. Предлагается уравнение, описывающее скорость элиминирования HCl из ПВХ в растворе.

Более половины материалов и изделий из ПВХ получают с использованием растворителей (волокна, лаки, пластикаты и т.д.). Между тем кинетика процесса элиминирования HCl при термической деструкции чистого ПВХ и ПВХ в растворе в органических растворителях и, как следствие, способы стабилизации ПВХ, принципиальным образом отличаются.

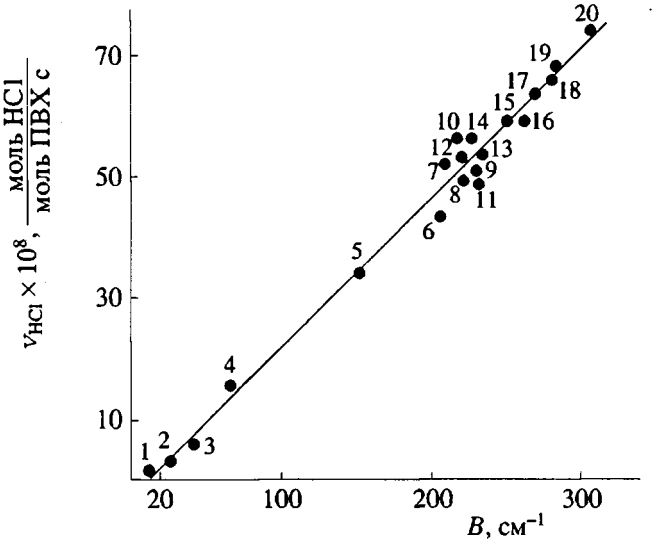

Рис. 1. *Влияние основности растворителя на скорость термического дегидрохлорирования ПВХ (423 K, N_2) в растворе: 1 – п-дихлорбензол; 2 – о-дихлорбензол; 3 – нафталин; 4 – нитробензол; 5 – ацетофенон; 6 – бензонитрил; 7 – ди-п-(хлорфенил-хлорпропил)фосфат; 8 – трифенилфосфат; 9 – фенил-бис-(β-хлорэтил)фосфат; 10 – три(п-хлорфенилфосфат); 11 – 2-этилгексилфенилфосфат; 12 – трикрезилфосфат; 13 – циклогексанон; 14 – фенил-бис-(β-хлорпропил)фосфат; 15 – три-β-хлорэтилфосфат; 16 – три-β-хлорпропилфосфат; 17 – ди-2-(этилгексил)фосфат; 18 – 2-этилгексилнонилфосфат; 19 – три(2-этилгексил)фосфат; 20 – трибутилфосфат.*

Скорость термического дегидрохлорирования ПВХ описывается соотношением [1, 2].

$$v_{HCl} = v_{1c} + v_{1n} = k_{1c}\alpha_0 + k_{1n}\gamma_0,$$

где k_{1c} – константа скорости некаталитической реакции статистического (по закону случая) элиминирования HCl: k_{1n} – константа образования полисопряженных систем связей C=C в макромолекулах при инициировании процесса элиминирования HCl лабильными карбонилаллильными группировками; α_0 = 1 моль HCl/моль ПВХ – содержание HCl в составе макромолекул ПВХ до начала дегидрохлорирования полимера; $v_{1c} = k_{1c}\alpha_0$ – фундаментальная характеристика, показывающая, что все звенья в макромолекулах ПВХ в одинаковой мере участвуют в процессе элиминирования HCl по закону случая; v_{1c} = const, и при 448 K $k_{1c} = 0.8 \times 10^{-7}$ с$^{-1}$ ($E_a^{1c} = 90 \pm 6.5$ кДж/моль; $\lg A_{1c} = 3.4 \pm \pm 0.7$). Поэтому v_{HCl} определяется содержанием полиенильных, преимущественно карбонилал-

лильных (оксовиниленовых) ~C–(CH=CH)–CHCl~ группировок в составе макромолекул ПВХ. При 448 K $k_{1n} = 7.5 \times 10^{-3}$с$^{-1}$ ($E_a^{1n} = 146.5 \pm 6.5$ кДж/моль; $\lg A_{1n} = 14.9 \pm 0.8$).

Кинетические закономерности при термической деструкции ПВХ в присутствии растворителей (в том числе и пластификаторов) существенно иные и зависят от химического строения используемого растворителя [2 - 4]. Имеется четкая линейная зависимость между скоростью элиминирования HCl из ПВХ в растворе и основностью растворителя B (рис. 1). При значениях $B < 50$ см$^{-1}$ (за исключением сложноэфирных пластификато-

ров – аномалия [2]) наблюдается ингибирование процесса дегидрохлорирования ПВХ, причем тем больше, чем ниже значение B, т.е. четко проявляется "сольватационная стабилизация" ПВХ [3] – эффект, имеющий важнейшее значение при выборе эффективных путей стабилизации ПВХ в растворах (в том числе и высококонцентрированных растворах), обусловливающий в реальных условиях деструкции ПВХ в растворах (в присутствии кислорода воздуха) возможность реализации нового фундаментального эффекта – "эхо"-стабилизации ПВХ, что наблюдается в присутствии стабилизаторов-антиоксидантов [5].

В растворителях с $B > 50$ см$^{-1}$ реакция элиминирования HCl при термической деструкции ПВХ ускоряется, что связано с влиянием специфического сольватационного взаимодействия между полимером и растворителем [6].

Таким образом, кинетика термической деструкции ПВХ в присутствии растворителей при прочих равных условиях зависит от основности растворителя, при этом кинетические параметры процесса определяются взаимодействием функциональных группировок молекул растворителя и полимера, т.е. специфической сольватацией полимера растворителем. При распаде ПВХ в растворах с основностью растворителя $B > 50$ см$^{-1}$ наблюдается некоторое ускорение распада ПВХ. Это видно, в частности, на примере использования бензонитрила, ацетофенона, циклогексанона и т.п. (рис. 1).

Эфиры o-фосфорной кислоты ввиду высокой нуклеофильности ($B > 200$ см$^{-1}$) также заметно ускоряют реакцию дегидрохлорирования ПВХ, при этом экспериментальные точки с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0.986$) располагаются на одной и той же линейной зависимости $v_{HCl} = f(B)$ (рис. 1).

Отметим, что скорость v_{1n} при распаде ПВХ и ПВХ в присутствии фосфатов или других растворителей с $B > 50$ см$^{-1}$ близка, тогда как скорость элиминирования HCl из ПВХ по закону случая v_{1c} заметно возрастает в строгом соответствии с численным значением B, при этом химического взаимодействия как с нормальными винилхлоридными звеньями в цепи, так и с карбонилаллильными группировками не наблюдается. При распаде ПВХ с $B < 50$ см$^{-1}$, когда четко проявляется эффект сольватационной стабилизации ПВХ, наоборот, при сохранении неизменной v_{1c} понижается v_{1n} – скорость прорастания полиеновых последовательностей, инициированных карбонилаллильными группировками [7].

На основании изложенного выше скорость элиминирования HCl при термодеструкции ПВХ в растворах в общем случае описывается уравнением

$$v_{HCl} = (v_{1c} + v_{1n}) + v_3 = (v_{1c} + v_{1n}) + k_{эф}(B - 50)m,$$

где m – коэффициент пропорциональности (см моль HCl/моль ПВХ).

Рассчитанные из экспериментальных данных значения эффективных констант скоростей реакции элиминирования HCl из ПВХ в растворе равны: $k_{эф} = (0.2 \pm 0.03) \times 10^{-8}$ с$^{-1}$ при $T = 423$ K, кроме сложноэфирных пластификаторов [2].

Таким образом, зависимость кинетических параметров процесса элиминирования HCl при термической деструкции ПВХ в растворах от основности растворителя является фундаментальным свойством, обусловленным преимущественно взаимодействием макромолекул ПВХ с растворителем. Отмеченное выше следует иметь в виду при работе с ПВХ в растворах.

В работе использовали поливинилхлорид суспензионный марки ПВХ С-7059 М ($K_ф = 70$; $[\eta]_0 = 1.300$ м^3/кг; $\bar{M}_\eta = 137500$; $\gamma_0 = 1.2 \times 10^{-4}$ моль HCl/моль ПВХ. Деструкцию ПВХ в растворе изучали по методике [8]. Параметры собственной основности B растворителей оценены согласно работе [9]. Основность растворителей B определяли по сдвигу характеристической полосы группы ОН фенола в ИК-спектрах в среде CCl_4, связанному с образованием водородной связи группы ОН фенола и соответствующей функциональной группировкой, содержащейся в молекуле растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Лисицкий В.В., Колесов С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 32.
2. *Minsker K.S.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 29. N. 6. P. 41.
3. *Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Бучаченко А.Л.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1181.
4. *Minsker K.S., Abdullin M.I., Gizatullin R.R., Zaikov G.E.* // Polym. Degrad. and Stab. 1985. V. 11. P. 27.
5. *Минскер К.С., Абдуллин М.И.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 140.
6. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
7. *Минскер К.С., Абдуллин М.И., Аржаков С.А., Манушин В.И., Мамыкин А.В., Крайкин В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 194.
8. *Minsker K.S., Abdullin M.I., Zaikov G.E.* // J. Vinyl Technology. 1981. V. 3. N. 4. P. 230.
9. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.

Kinetic Parameters of Dehydrochlorination of Polyvinyl Chloride in Solution

K. S. Minsker*, E. I. Kulish*, and G. E. Zaikov**

**Bashkirian State University Ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Russia*

***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – The kinetics of thermal degradation of PVC in the presence of solvents (plasticizers) depends on the basicity of the solvent. The kinetic parameters of the process depend on the interaction between functional groups of the solvent and polymer molecules, i.e. on the specific solvation of a polymer with a solvent. An equation describing the rate of elimination of HCl from PVC in solution is proposed.