

К. С. МИНСКЕР, Ал. Ал. БЕРЛИН, Д. В. КАЗАЧЕНКО, Р. Г. АБДУЛЛИНА

О ДВУХ НАПРАВЛЕНИЯХ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 IX 1971)

Существующие представления о процессе термодеструкции поливинилхлорида (ПВХ) сводятся к признанию ступенчатого элиминирования HCl, причем скорость элиминирования HCl характеризуется единственной константой k_1 .

Нами сделана попытка экспериментально дифференцировать процесс дегидрохлорирования ПВХ по кинетическим параметрам, исходя из возможности двух направлений этого процесса: 1) возникновение единичных двойных связей по закону случая; 2) рост полисопряженных систем за

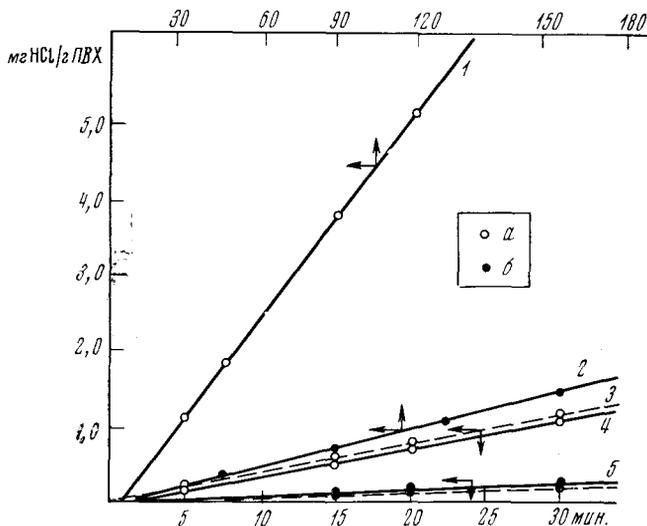


Рис. 1. Элиминирование HCl из ПВХ. Сплошные линии — экспериментальные зависимости; пунктир — теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (5). а — ПВХ, б — хлорированный ПВХ

счет активации элиминирования HCl смежной связью $\text{>C=}\langle$. В работах (1, 2) путем статистических расчетов было показано, что скорость образования смежной двойной связи должна быть намного больше скорости образования изолированной двойной связи.

Представление о положении двойных связей в макромолекулах ПВХ дает изменение характеристической вязкости $[\eta]$ и \bar{M}_w при озонировании и последующем окислительном гидролизе полимерного продукта. При этом число разрывов $\bar{\nu}$, приводящих к уменьшению молекулярного веса полимера, определяется соотношением:

$$\bar{\nu} = \frac{2 \cdot 62,5}{\bar{M}_w^0} \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} - 1 \right) \frac{\text{моль разрывов}}{\text{моль ПВХ}}, \quad (1)$$

где \bar{M}_w^0 — средний молекулярный вес ПВХ до озонирования; $[\eta]_0$ и $[\eta]$ — характеристические вязкости полимера до и после озонирования с окислительным гидролизом.

При разрывах по статистически формирующимся двойным связям соотношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ не будет изменяться. Для полимера с экспоненциальным м.в.р отрыв концевой сопряженной группы не должен приводить к падению характеристической вязкости и уменьшению средних молекулярных весов (\bar{M}_w, \bar{M}_n) (3).

Расчитанное изменение молекулярного веса ПВХ при разрыве только концевых двойных связей составляет не более 0,1%. Использованный в работе полимер с $\bar{M}_w^0 = 7,49 \cdot 10^4$ ($\bar{P} = 1200$) после озонирования и последующего окислительного гидролиза изменял значение молекулярного веса на 5,4%. Это свидетельствует о наличии в составе макромолекул исходного полимера внутренних двойных связей в количестве $|\gamma_0| = 9,4 \cdot 10^{-5}$.

Гибель двойных связей в макромолекулах исходного ПВХ при мягком хлорировании приводит к существенному уменьшению брутто-скорости дегидрохлорирования полимера (рис. 1), что согласуется с данными (4, 5).

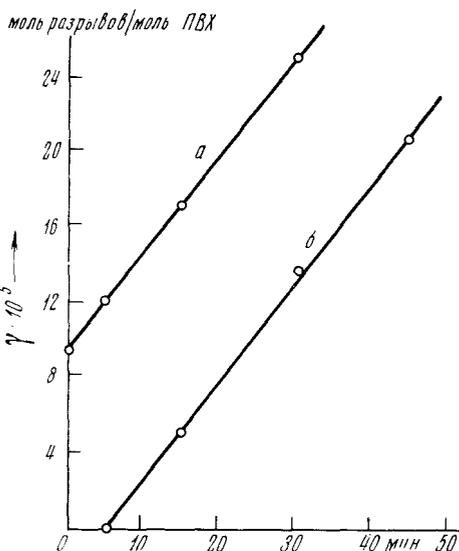


Рис. 2. Зависимости, характеризующие скорость статистического элиминирования HCl из ПВХ (а) и из хлорированного ПВХ (б)

При термической экспозиции как ПВХ, так и ХПВХ количество статистически образующихся двойных связей во времени возрастает (рис. 2). Как видно, статистическое элиминирование HCl, т. е. образование активных центров (лабильных хлораллильных группировок) не зависит от природы образцов ПВХ и протекает с одинаковой скоростью ($k_c = 8,6 \cdot 10^{-8}$ сек⁻¹). Эксперимент показывает, что гибель кинетических цепей, ответственных за формирование полиеновых последовательностей, по крайней мере в пределах 2—2,5 час., не имеет места.

Если принять, что термическое дегидрохлорирование ПВХ сочетает статистическое элиминирование HCl с формированием в макромолекулах хлораллильных группировок (с константой скорости k_c) и протекание более быстрой специфической реакции образования полиеновых последовательностей из сопряженных двойных связей >C=C< (с константой скорости k_{π}), то в общем случае брутто-процесс дегидрохлорирования ПВХ без учета гибели кинетических цепей на начальных стадиях процесса термодеструкции полимера описывается уравнением:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = v_c + k_{\pi}x = v_c + \left(\frac{v_{\text{ПВХ}} - v_{\text{ХПВХ}}}{x_0} \right) x. \quad (2)$$

Значение k_{π} легко определяется из начальной скорости выделения HCl для исходного полимера

$$k_{\pi} = (v_{\text{ПВХ}} - v_{\text{ХПВХ}}) / x_0. \quad (3)$$

В исходном ПВХ число двойных связей, активирующих образование цепи сопряжения в процессе термодеструкции, представленные как сумма концевых (60% макромолекул ПВХ содержат концевые >C=C< -связи (6)) и внутренних двойных связей, определяется из соотношения:

$$x_0 = \frac{0,6 \cdot 2 \cdot 62,5}{\bar{M}_w^0} + \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} - 1 \right) \frac{2 \cdot 62,5}{\bar{M}_w^0} \frac{\text{моль разрывов}}{\text{моль ПВХ}}. \quad (4)$$

Экспериментальные данные, суммированные в табл. 1 и рис. 1, дают значение $k_{\pi} = 9,3 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Для найденных значений k_c и k_{π} , теоретически рассчитанных по уравнению (2), кинетические зависимости, характеризующие элиминирование HCl при дегидрохлорировании ПВХ (ХПВХ), удовлетворительно совпадают с экспериментально определяемыми (рис. 1). Это свидетельствует об адекватности математической модели и реально протекающего процесса дегидрохлорирования ПВХ.

Таблица 1

Термическое дегидрохлорирование ПВХ и ХПВХ (175° С)

Продолжительность дегидрохлорирования, мин.	Общее количество выделившегося [HCl] · 10 ⁴ , мол/мол ПВХ	[η] ([η] ₀ = 0,93) / 100 мл/г	Изменение [η], %	γ · 10 ⁵ *	x _t = (α ₀ + γ) · 10 ³ **	\bar{n}
ПВХ, $\bar{M}_w^0 = 7,49 \cdot 10^4$; $x_0 = 1,09 \cdot 10^{-3}$						
0	1,70	0,88	5,4	9,4	1,09	1,1
5		0,87	6,5	11,9	1,12	
15		0,84	9,7	17,1	1,17	
30		0,81	12,9	24,9	1,25	
45		0,81	12,9	24,9	1,25	
ХПВХ, $\bar{M}_w^0 = 7,48 \cdot 10^4$; $x_0 = 0$						
0	0,0	0,93	0,0	0,0	0,0	0
5		0,93	0,0	0,0	0,0	0
15		0,93	3,0	5,3	5,3	2,9
30		0,86	7,1	13,9	13,9	3,1
45		0,83	10,9	20,6	20,6	3,4

* Количество содержащихся статистических двойных связей.

** Количество активных центров к моменту времени t .

Несмотря на то что k_c и k_{π} отличаются на четыре порядка, скорости обоих процессов — дегидрохлорирование ПВХ по закону случая с $k_c = 8,6 \cdot 10^{-8}$ сек $^{-1}$ и образование сопряженных двойных связей в ПВХ с $k_{\pi} = 9,3 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ — сравнимы, ибо число двойных связей в ПВХ, обуславливающих реакцию формирования полиеновых последовательностей, мало ($x_t \approx 10^{-3}$ мол/мол ПВХ).

Из полученных данных можно оценить среднюю длину блока сопряжения (\bar{n}) частично дегидрохлорированных ПВХ и ХПВХ. Средняя длина полиеновых участков ко времени t определяется соотношением:

$$\bar{n}_{\text{ПВХ}} = ([\text{HCl}] + x_0) / (\bar{\gamma} + a), \quad \bar{n}_{\text{ХПВХ}} = [\text{HCl}] / \bar{\gamma}, \quad (5)$$

где [HCl] — количество всех двойных связей, образующихся в процессе дегидрохлорирования полимера к моменту времени t , a — число двойных связей на концах полимера, равное $0,6 \cdot 2 \cdot 62,5 / \bar{M}_w^0 = 75 / \bar{M}_w^0$. Значения $\bar{\gamma}$, x_0 , a выражены в моль разрывов/моль ПВХ.

Как следует из экспериментальных данных (табл. 1), средняя длина полиеновых участков в ходе термодеструкции непрерывно возрастает, но не превышает в среднем за 1 час $\bar{n} = 3-5$. Поскольку обычно при длительной термодеструкции ПВХ развиваются в среднем блоки сопряжения $\bar{n} = 10$ и более на одну макромолекулу (7, 9), то полученное значение \bar{n} подтверждает вывод, что на начальных стадиях термического распада ПВХ константа гибели k_t не играет определяющей роли, и процесс образования полиеновых последовательностей идет во времени, соизмеримом со временем термодеструкции полимера.

Таким образом, процесс дегидрохлорирования ПВХ протекает одновременно по двум параллельно-последовательным реакциям — мономолекулярной реакции образования статистических двойных связей ($k_c = 8,6 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$) и специфической реакции образования сопряженных двойных связей, активируемой хлораллильными группировками ($k_{\text{II}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$), идущих со сравнимыми скоростями.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября
Уфа

Поступило
9 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. F. Boyer, J. Phys. Chem., **51**, 80 (1947). ² C. S. Marvel, J. H. Sample, M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3241 (1939). ³ Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколюпан, Высокомолек. соед., **A10**, 1475 (1968). ⁴ В. Ваим, Л. Н. Wartman, J. Polym. Sci., **28**, 537 (1958). ⁵ Е. Н. Зильберман, П. С. Пырялова, Д. А. Экстрин, Пластические массы, № 8, 10 (1968). ⁶ В. А. Додонов, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1009. ⁷ W. C. Geddes, Europ. Polymer J., **3**, 747 (1967). ⁸ W. Kuhn, Helv. chim. acta, **31**, 1780 (1948). ⁹ Л. В. Смирнов, К. Р. Попов, Высокомолек. соед., **A13**, 1204 (1971).