

УДК 541.64:678.743.22

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. С. МИНСКЕР, А. А. БЕРЛИН, М. И. АБДУЛЛИН, С. Р. ИВАНОВА,
Д. В. КАЗАЧЕНКО, В. П. МАЛИНСКАЯ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ ДОБАВОК И КИСЛОРОДА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 12 IX 1973)

Реакцию дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) следует описывать двумя кинетическими параметрами, исходя из возможности двух экспериментально доказанных направлений процесса элиминирования HCl: возникновение единичных двойных связей по закону случая с константой скорости k_{1c} и рост полисопряженных систем за счет активации реакции дегидрохлорирования ПВХ смежной >C=C< связью с константой скорости k_{1n} (¹, ²). В этом случае общая скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ описывается соотношением

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = v_1 = k_1 a_0 = v_{1c} + v_{1n} = \left(k_{1c} + k_{1n} \frac{X_t}{a_0} \right) a_0, \quad (1)$$

где v_1 — скорость брутто-элиминирования HCl из чистого ПВХ; v_{1c} и v_{1n} — скорости некаталитических реакций образования статистических двойных связей и полисопряженных систем; k_1 , k_{1c} и k_{1n} — константы скоростей соответствующих реакций (сек^{-1}); a_0 — содержание HCl в ПВХ до начала дегидрохлорирования полимера (мол. HCl/моль ПВХ); X_t — количество активных центров, ответственных за реакцию роста полиеновых систем к моменту времени t (моль разрывов/моль ПВХ).

По данным (¹, ²): $k_1 = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, а $k_{1c} + k_{1n} X_t / a_0 = (0,086 + 0,93) \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, что находится в согласии с экспериментом.

Работ по изучению влияния активных дегидрохлорирующих ПВХ агентов на скорость статистического элиминирования HCl и специфической реакции образования полисопряженных систем в настоящее время нет.

Нами впервые количественно изучено влияние кислорода и некоторых добавок нуклеофильного (*изо*-C₃H₇ONa и C₂H₅OLi) и электрофильного (LiCl) характера на каждый из указанных выше процессов реакции термического дегидрохлорирования ПВХ.

В случае каталитического (под действием активных добавок) дегидрохлорирования ПВХ процесс описывается суммой скоростей реакции:

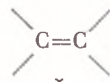
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = v_{1c} + v_{1n} + v_{3c} + v_{3n} = & \left(k_{1c} + k_{1n} \frac{\bar{X}_t}{a_0} \right) a_0 + \\ & + \left(k_{3c} + k_{3n} \frac{\bar{X}_t}{a_0} \right) a_0 d = k_1 a_0 + k_3 a_0 d; \end{aligned} \quad (2)$$

здесь v_{3c} и v_{3n} — каталитические скорости статистического зарождения изолированных двойных связей и формирования полисопряженных систем, соответственно; k_3 — эффективная константа каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием активного агента; k_{3c} и k_{3n} — наблюдаемые каталитические константы скоростей соответствующих реакций; d — концен-

трация введенной добавки. В случае O_2 выражение (2) следует записать.

$$\frac{d[HCl]}{dt} = v_{1c} + v_{1n} + v_{3c} + v_{3n} = \left(k_{1c} + k_{1n} \frac{\bar{X}_t}{a_0} \right) a_0 + \left(k_{3c} P_{O_2}^{1/2} + k_{3n} \frac{\bar{X}_t P_{O_2}}{a_0} \right) a_0 = k_1 a_0 + k_3 a_0 P_{O_2}^{1/2}, \quad (2a)$$

так как порядок реакции статистического образования



связей

равен 0,5 по концентрации кислорода и первому для реакции формирования полиеновых последовательностей за счет активации элиминирования HCl смежной

$$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{---} \end{array}$$

связью (рис. 1).

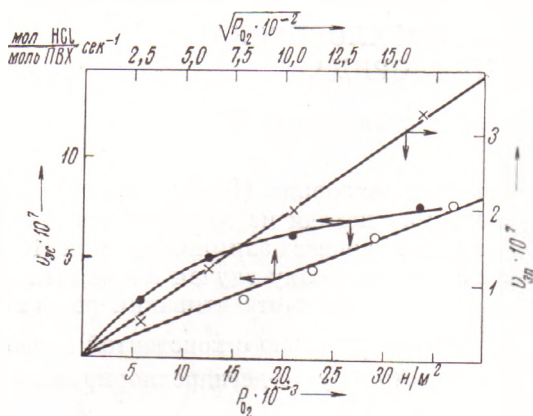
Таким образом, эффективные константы скорости брутто-процесса дегидрохлорирования ПВХ, определенные для ряда активных добавок в (3-5), имеют четкий физический смысл:

$$k_3 = k_{3c} + k_{3n} \frac{\bar{X}_t}{a_0}, \quad (3)$$

а при использовании O_2 :

$$k_3 = k_{3c} + k_{3n} (\bar{X}_t / a_0) P_{O_2}^{1/2}. \quad (3a)$$

Рис. 1. Зависимость скорости каталитического образования статистических двойных связей v_{3c} и каталитической скорости образования полисопряженных систем v_{3n} от парциального давления кислорода P_{O_2}



Согласно экспериментальным данным (табл. 1) $k_3 = k_{3c} + k_{3n} \bar{X}_t / a_0$ для $150^\circ C$ равны: $(1,66 \cdot 10^{-5} + 33 \cdot 10^{-2}; 1,38 \cdot 10^{-3}) \approx 6,2 \cdot 10^{-5}$ (*изо*- C_3H_7ONa); $(4,2 \cdot 10^{-5} + 0,42 \cdot 10^{-2}; 1,76 \cdot 10^{-3}) \approx 4,9 \cdot 10^{-5}$ (C_2H_5OLi); $(1,45 \cdot 10^{-5} + 18 \cdot 10^{-2}; 1,35 \cdot 10^{-3}) \approx 2,6 \cdot 10^{-4}$ ($LiCl$), а $k_3 = k_{3c} + k_{3n} (\bar{X}_t / a_0) P_{O_2}^{1/2} = 6,6 \cdot 10^{-9}$ (175° ; $P_{O_2} = 160$ мм рт. ст.).

Экспериментальные значения k_3 , найденные независимым методом, соответствовали: $5,5 \cdot 10^{-3}$ (*изо*- C_3H_7ONa); $4,9 \cdot 10^{-5}$ (C_2H_5Li); $2,6 \cdot 10^{-4}$ ($LiCl$) и $5,6 \cdot 10^{-9}$ (O_2).

Скорость формирования статистических двойных связей (v_c), равная сумме скоростей $v_{1c} + v_{3c} = v_c$, определяется из зависимости $\bar{X}_t = f(t)$ (рис. 2) для дегидрохлорирования ПВХ в присутствии активных агентов. v_{1c} рассчитывается из аналогичной зависимости для дегидрохлорирования чистого ПВХ в инертной атмосфере или в условиях вакуума. По данным v_c и v_{1c} легко рассчитать v_{3c} и k_{3c} :

$$k_{3c} = \frac{v_c - v_{1c}}{a_0 d}. \quad (4)$$

Скорость образования полисопряженных систем v_n , равная $v_{1n} + v_{3n}$ в случае дегидрохлорирования ПВХ под влия-

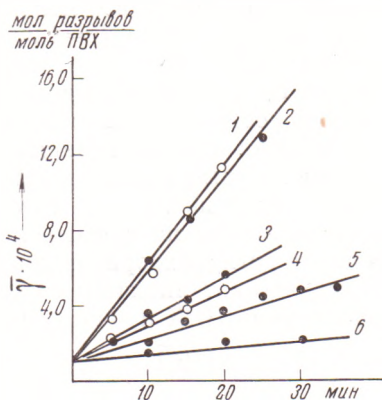


Рис. 2. Зависимости, характеризующие скорости статистического элиминирования HCl в присутствии активных агентов: 1 - $LiOC_2H_5$; 2 - O_2 ; 3 - $NaOC_2H_5$; 4 - $LiCl$; 5 (175°) и 6 (150°) - в отсутствие добавок или в присутствии $NaCl$ (см. также табл. 1)

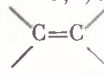
нием активных агентов и $v_{1п}$ при деструкции полимера в инертной атмосфере или вакууме, определяется как разность $v_{п} = v_{общ} - v_{с}$, откуда $v_{3п} = v_{п} - v_{1п}$. Таким образом

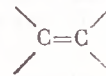
$$k_{3п} = \left(\frac{d[\text{HCl}]}{dt} - \frac{d\bar{\gamma}}{dt} - k_{1п}\bar{X}_t \right) / d\bar{X}_t \quad (5)$$

где $\bar{\gamma}_t$ — число разрывов в момент времени, определяемое по (1, 2); в случае O_2 $d = P_{\text{O}_2}$.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения скоростей и соответствующих констант скоростей реакции дегидрохлорирования ПВХ.

Примечательно, что агенты различной природы заметно ускоряют оба процесса дегидрохлорирования ПВХ, как статистическое элиминирование HCl из полимера $v_{с}$, так и специфическую реакцию образования блоков сопряжения $v_{п}$. Хотя и проявляется определенная тенденция преимущественного влияния активного агента на $v_{с}$ или $v_{п}$, однако трудно создать целостное представление об избирательном действии каждого соединения в ходе сложного процесса дегидрохлорирования ПВХ. Для характеристики каталитического действия активных агентов на преимущественное направление процесса элиминирования HCl из ПВХ целесообразно ввести безразмерный параметр — критерий действия катализатора (к.д.к.): к.д.к. = $v_{3п}v_{1с}/v_{3с}v_{1п}$. Численное значение к.д.к. определяет соотношение, характеризующее действие активных агентов на образование полисопряженных систем, к действию активных добавок, способствующих образованию статистических двойных связей.

Кислород с возрастанием парциального давления (P_{O_2}) увеличивает скорость брутто-дегидрохлорирования полимера, что обусловлено, в первую очередь, увеличением скорости образования статистических двойных связей (к.д.к. меньше 0,2). С увеличением температуры удельный вес зарождения внутренних  связей в макромолекулах ПВХ уменьшается. Доля реакции дегидрохлорирования ПВХ с образованием полиеновых последовательностей невелика. Из значений к.д.к. следует, что относительная скорость статистического элиминирования HCl из полимера на полтора — два порядка выше скорости образования полисопряженных систем.

Порядок реакции статистического образования  связей, равный 0,5, по концентрации O_2 предопределяет квадратичный обрыв развивающихся по свободнорадикальному механизму цепей окисления ПВХ. Первый порядок реакции формирования полиеновых последовательностей по концентрации кислорода указывает на протекание каталитической реакции, возможно, вследствие нуклеофильных свойств кислорода. Введение антиоксиданта ($2,5 \cdot 10^{-2}$ моль на 1 кг ПВХ 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенола) снижает значение $v_{3с}$ до нуля и практически не влияет на скорость остальных реакций, что подтверждает свободнорадикальный характер статистического элиминирования HCl из ПВХ при каталитическом действии O_2 .

Хлорид лития — агент электрофильного типа — оказывает влияние преимущественно на скорость образования полиеновых последовательностей (при 110°C к.д.к. = 31; при 150° — 6 (см. табл. 1)).

Этилалития — агент нуклеофильного типа — катализирует в большой мере процесс образования статистических двойных связей (при температурах выше 125° к.д.к. существенно меньше 1), а изопропилат натрия в одинаковой мере ускоряет оба процесса при дегидрохлорировании ПВХ во всем интервале выбранных температур (к.д.к. ≈ 1). Хлорид натрия не влияет на скорость элиминирования HCl, что находится в согласии с (6).

Таким образом, активные агенты различного характера ускоряют оба процесса дегидрохлорирования ПВХ — статистическое элиминирование HCl

Кинетические параметры реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии кислорода и полярных добавок

Активный агент	Т-ра, °С	$v_{\text{обш}} \cdot 10^6$	$v_{\text{ЗС}} \cdot 10^7$	$v_{\text{ЗП}} \cdot 10^7$	$v_{\text{П}} \cdot 10^7$	$v_{\text{ЗП}} \cdot 10^7$	$k_{\text{ЗС}}^* \cdot 10^5$,	$k_{\text{ЗП}}^* \cdot 10^3$,	К.д.к., $\frac{v_{\text{ЗП}} \cdot v_{\text{IC}}}{v_{\text{ЗС}} \cdot v_{\text{П}}}$	E, ккал/моль
							МОЛ ПВХ МОЛЬ·СЕК	МОЛЬ ПВХ МОЛЬ·СЕК		
МОЛ HCl/МОЛЬ ПВХ·СЕК										
O ₂ (160 мм рт. ст.)	115	0,0098	0,089	0,058	0,009	0,005	0,04 · 10 ⁻⁴	0,02 · 10 ⁻⁶	0,1	E _{ЗС} = 27
	135	0,062	0,49	0,35	0,13	0,07	0,24 · 10 ⁻⁴	0,29 · 10 ⁻⁶		E _{ЗП} = 33
	155	0,29	1,92	1,44	1,08	0,46	0,98 · 10 ⁻⁴	1,97 · 10 ⁻⁶		
	175	1,65	8,17	6,19	8,33	2,01	4,00 · 10 ⁻⁴	8,00 · 10 ⁻⁶		
	175	1,65	8,17	6,19	8,33	2,01	4,00 · 10 ⁻⁴	8,00 · 10 ⁻⁶		
LiCl	110	3,50	1,70	1,68	33,3	33,3	0,84	136	31	E _{ЗС} = 4
	130	4,30	2,30	2,20	40,7	40,6	1,10	164	14	E _{ЗП} = 3
	150	5,40	3,30	2,92	51,0	50,9	1,45	180	6	
	170	6,80	4,50	3,33	63,5	57,4	1,67	204	3	
LiOR	110	0,47	2,41	2,39	2,29	2,28	1,19	8,9	1,5	E _{ЗС} = 11
	130	0,61	4,73	4,63	1,35	1,22	2,31	5,1	0,2	E _{ЗП} = 5
	150	1,23	8,78	8,42	3,50	2,30	4,21	4,2	0,08	
NaOR	110	0,34	1,98	1,96	1,45	1,44	0,98	6,3	1	
	130	0,61	2,55	2,46	3,58	3,45	1,23	13,8	1	E _{ЗС} = 6
	150	1,27	3,70	3,32	8,90	7,73	1,66	33,0	0,8	E _{ЗП} = 12
	170	2,63	4,63	3,66	21,47	15,40	1,83	52,0	0,8	
NaCl	150	0,17	0,42	—	1,20	—	—	—	—	—
—	150	0,16	0,38	—	1,20	—	—	—	—	E _{обш} = 33 E _{IC} = 22
—	175	0,83	1,98	—	6,32	—	—	—	—	E _П = 35

$d = 0,02$ мол/моль ПВХ для полярных добавок; $P_{\text{O}_2} = 160$ мм рт. ст.

* В присутствии O₂: $[k_{\text{ЗС}}] = \frac{\text{МОЛ ПВХ}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{М} \cdot \text{Н}^{-1/2} \cdot \text{СЕК}^{-1}$; $[k_{\text{ЗП}}] = \frac{\text{МОЛ ПВХ}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{СЕК}^{-1}$

и образование полисопряженных систем. Однако в зависимости от химической природы агента проявляется избирательность их каталитического действия на протекание одной из двух указанных выше реакций.

Представленные в настоящей работе результаты ставят принципиально новые задачи: 1) Процесс элиминирования HCl из ПВХ следует рассматривать как реакцию, протекающую в две стадии: статистическое элиминирование HCl и образование полисопряженных систем за счет отщепления HCl от группы, смежной с двойной связью. 2) Влияние тех или иных стабилизаторов и активных добавок необходимо рассматривать по действию их на каждую из двух стадий: статистическое элиминирование HCl (по закону случая) и дегидрохлорирования ПВХ по специфической реакции, активированной смежной двойной связью в приводящей к формированию полиеновых последовательностей. Именно вторая реакция ответственна за существенное ухудшение многих эксплуатационных свойств ПВХ и материалов на его основе, но этот процесс начинается после формирования единичных $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ связей при статистическом дегидрохлорировании ПВХ. 3) Вышеизложенное определяет необходимость нового подхода к стабилизации ПВХ, составлению и оптимизации рецептур для материалов из этого полимера.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября
Уфа

Поступило
12 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин и др., ДАН, 203, 881 (1972). ² К. С. Минскер, Д. В. Казаченко и др., Высокомолек. соед., А15, 866 (1973). ³ К. С. Минскер, В. П. Малинская, В. В. Саяпина, Высокомолек. соед., А14, 560 (1972). ⁴ К. С. Минскер, В. П. Малинская, К. Ш. Шепелева, Изв. Выш. учебн. завед., сер. хим. и хим. технол., 16, 101 (1973). ⁵ К. С. Минскер, В. П. Малинская, Высокомолек. соед., А15, 200 (1973). ⁶ К. С. Минскер, В. П. Малинская, Пластические массы, № 3, 42 (1972).