

К. С. МИНСКЕР, В. П. МАЛИНСКАЯ, М. И. АРЦИС,
С. Д. РАЗУМОВСКИЙ, Г. Е. ЗАЙКОВ

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 III 1975)

Долгое время вопрос о характере влияния HCl на дегидрохлорирование поливинилхлорида (ПВХ) оставался дискуссионным. К настоящему времени однозначно установлено, что HCl катализирует эту реакцию при любых температурах, в различных средах и тем сильнее, чем выше парциальное давление HCl в зоне реакции ⁽¹⁾. Однако до сих пор не известно влияние хлористого водорода на скорости каждой из двух стадий брутто-дегидрохлорирования ПВХ: реакции статистического элиминирования

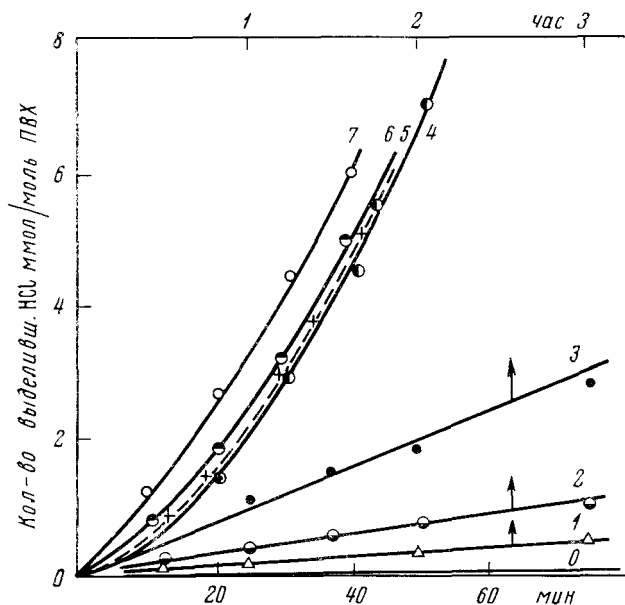


Рис. 1. Кинетические кривые дегидрохлорирования пленочных (60°C , 1–3) и порошкообразных (180° , 4–7) образцов ПВХ. 0 – дегидрохлорирование ПВХ в условиях высокого вакуума (60°), 1–3 – дегидрохлорирование ПВХ при начальном давлении HCl 30, 50, 75 тор соответственно, 4 – исходный образец, 5 – предварительно разрушенный в условиях высокого вакуума образец в течение 15 мин., 6, 7 – дегидрохлорирование ПВХ в присутствии HCl , введенного в зону реакции извне: 6 – исходный образец, $C_{\text{HCl}} = 5,7$ ммол/моль ПВХ, 7 – предварительно разрушенный в течение 15 мин. образец, $C_{\text{HCl}} = 4,2$ ммол/моль ПВХ

HCl по закону случая (V_c) и образования полиеповых последовательностей в макромолекулах ПВХ за счет активации отщепления HCl формирующимися β -хлораллильными группировками (V_n) ⁽²⁾. Углубленное рассмотрение процесса разрушения ПВХ позволяет оценить кинетические закономерности элементарных стадий, более строго судить о механизме каталитического действия активных добавок и, как следствие, искать научно обоснованные пути эффективной стабилизации ПВХ ^(1, 3).

На рис. 1 представлены кинетические кривые зависимости брутто-дегидрохлорирования ПВХ в замкнутом объеме для двух независимых серий экспериментов (порошкообразный ПВХ, 180° , пленки толщиной 150 мкм, 60°). В выбранных экспериментальных условиях процесс протекает в кинетической области и диффузия HCl из образцов не является лимитирующей стадией. Каталитическое действие HCl четко проявляется как при низких (60°), так и при относительно высоких (180°) температурах, причем HCl , введенный в зону реакции извне, оказывает такое же влияние,

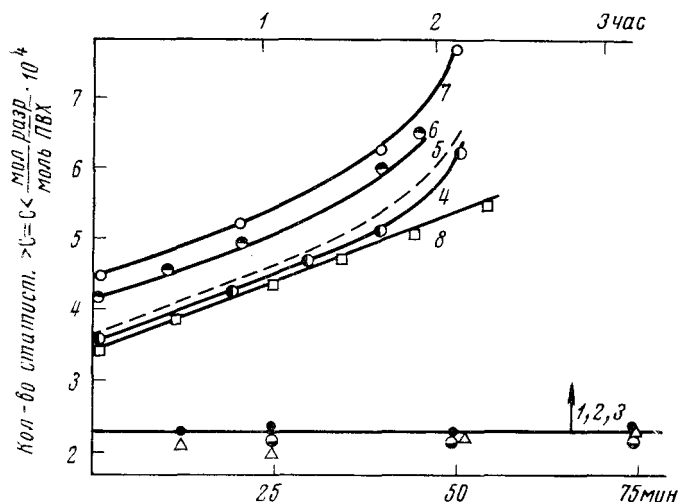


Рис. 2. Зависимость образования статистических двойных связей в дегидрохлорированных образцах ПВХ от времени деструкции (обозначения кривых 1–7 то же, что на рис. 1); 8 – дегидрохлорирование ПВХ в условиях высокого вакуума, 180° С

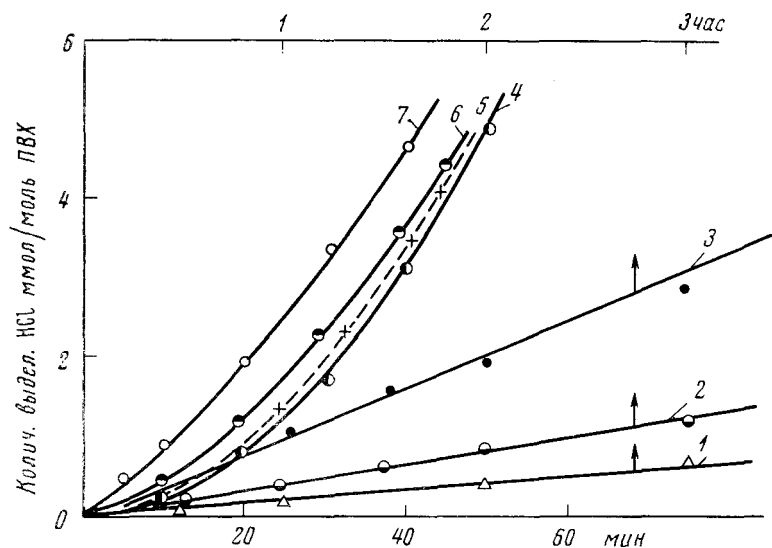


Рис. 3. Кинетические кривые выделения HCl за счет образования полиеновых последовательностей в деструктированных образцах ПВХ (обозначения кривых те же, что на рис. 1)

как и HCl, выделяющийся в ходе распада ПВХ в замкнутом объеме. Таким образом, очевидно, не следует считать, что HCl оказывает каталитическое действие на реакцию элиминирования HCl из ПВХ только в момент выделения и что само по себе давление HCl (0–760 тор) не оказывает влияния на скорость дегидрохлорирования полимера ⁽⁴⁾.

Скорости образования статистических двойных связей, оцененные по числу разрывов ⁽⁵⁾ при восстановительном ((RO)₂P) и окислительном (H₂O₂) расщеплении озонированных образцов ПВХ, деструктированных в присутствии или отсутствие HCl, практически одинаковы (рис. 2), т. е. HCl не влияет на реакцию статистического дегидрохлорирования ПВХ ($V_{3c}=0$). Таким образом, каталитическое ускорение дегидрохлорирования

ПВХ в присутствии HCl обусловлено лишь возрастанием V_{π} (рис. 3), т. е.

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = V_{\text{HCl}} = V_{1c} + V_{1\pi} + V_{3\pi} \quad (1)$$

Различный, на первый взгляд, характер зависимостей, представленных на рис. 1, 3 при 60 и 180° С, объясняется тем, что при повышенной температуре в ПВХ с заметной скоростью формируются статистические двойные С=С-связи за счет элиминирования HCl из макромолекулы полимера по закону случая (рис. 2). При 60° скорость некаталитического дегидрохлорирования ПВХ ($V_1 = V_{1c} + V_{1\pi}$) весьма незначительна, что обеспечивает стационарную концентрацию статистических внутренних двойных связей γ_0 (β-хлораллильных группировок) и, следовательно, постоянную скорость каталитического дегидрохлорирования ПВХ (V_3), так как количество HCl, выделившегося в ходе реакции, существенно меньше начальной концентрации HCl. В этом случае:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = V_{\text{HCl}} = V_1 + V_3 = V_3 = V_{3c} + V_{3\pi} &= (k_{3c}a_0[\text{HCl}]^\alpha + k_{3\pi}\gamma_0[\text{HCl}]^\beta) = \\ &= k_{3\pi}\gamma_0[\text{HCl}]^\beta = \text{const}, \end{aligned} \quad (2)$$

где a_0 — содержание HCl в ПВХ до начала дегидрохлорирования, α , β — порядок реакции статистического дегидрохлорирования и формирования полиеновых последовательностей по HCl.

Формирование в ПВХ заметных количеств изолированных (по закону случая) двойных связей (β-хлораллильных группировок, $\gamma \neq \text{const}$, 180°) даже при постоянной концентрации HCl приводит к перманентному увеличению $V_{3\pi}$ и, как следствие, к автокаталитическому характеру зависимостей, описывающих выделение HCl из ПВХ за счет специфической реакции образования полисопряженных систем $V_{3\pi}$ (рис. 3) и, следовательно, брутто-дегидрохлорирования полимера (рис. 1).

Порядок реакции образования полисопряженных систем двойных С=С-связей по начальной концентрации HCl равен единице и определяет порядок процесса брутто-дегидрохлорирования ПВХ. Таким образом в случае каталитического (под действием HCl) дегидрохлорирования ПВХ процесс элиминирования HCl из полимера описывается следующим кинетическим уравнением (при условии, что механизмы 1 и 3 не взаимодействуют друг с другом).

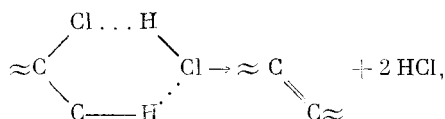
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = V_{\text{HCl}} = V_1 + V_3 = V_{1c} + V_{1\pi} + V_{3c} + V_{3\pi} &= k_{1c}a_0 + k_{1\pi}\gamma + k_{3\pi}\gamma[\text{HCl}] = \\ &= k_{1c}a_0 + \gamma(k_{1\pi} + k_{3\pi}[\text{HCl}]). \end{aligned} \quad (3)$$

В случае, когда скорость некаталитического дегидрохлорирования ПВХ V_1 существенно мала (60°) уравнение (3) трансформируется в (2) (при $\beta=1$). На основании экспериментальных данных (рис. 1–3) по уравнениям (2) и (3) были рассчитаны соответствующие скорости и кинетические параметры реакций каталитического под действием HCl дегидрохлорирования ПВХ (табл. 1).

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют сделать некоторые выводы относительно химизма каталитического действия HCl на реакцию дегидрохлорирования ПВХ.

Вероятно, ошибочны представления, предложенные в (6, 4), согласно которым катализируемая HCl реакция дегидрохлорирования ПВХ протекает в неустойчивом замкнутом цикле типа:

* Индексом 1 обозначаются реакции дегидрохлорирования ПВХ в отсутствие активных добавок. Индексом 3 обозначаются каталитические реакции, поскольку индексом 2 в литературе принято обозначать реакцию взаимодействия выделяющегося при деструкции ПВХ хлористого водорода с термостабилизатором — акцептором HCl (4).



причем комплексы между молекулой HCl и атомами H и Cl в макромолекулах образуются в любом месте. В этом случае HCl оказывал бы каталитическое влияние и на скорость статистического элиминирования HCl из ПВХ ($V_{\text{э}}$), причем при введении HCl извне $V_{\text{э}}$ должна возрастать. Экспериментально этого не наблюдалось. Катализируется под действием HCl лишь отщепление молекулы HCl, находящейся по соседству с двойной

Таблица 1

Кинетические параметры дегидрохлорирования ПВХ в присутствии HCl
(скорости выражены в молях HCl/моль ПВХ·сек)

№ обр. *	Время дестр., мин.	$V_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$V_{\text{с}} \cdot 10^7$	$V_{\text{II}} \cdot 10^7$	$V_{\text{Ic}} \cdot 10^7$	$V_{\text{Iп}} \cdot 10^7$	$V_{\text{эс}} \cdot 10^7$	$V_{\text{эп}}^* \cdot 10^7$	$k_{\text{эп}} \cdot 10^4$, мол ПВХ/ моль·сек
1	120	0,72	0	0,72	0	0	0	0,72	5,00
2	120	1,17	0	1,17	0	0	0	1,17	5,00
3	120	2,78	0	2,78	0	0	0	2,78	7,60
4	10	13,10	0,64	12,96	0,64	15,60	0	—	—
	20	19,00	0,64	18,36	0,64	15,60	0	2,76	—
	30	25,70	0,64	25,06	0,64	15,60	0	9,46	—
	40	31,10	0,64	30,76	0,64	15,60	0	15,16	—
5	10	14,20	0,64	13,56	0,64	15,60	0	—	—
	20	19,60	0,64	18,96	0,64	15,60	0	3,33	—
	30	26,70	0,64	26,06	0,64	15,60	0	10,46	—
	40	31,40	0,64	30,76	0,64	15,60	0	15,16	—
6	10	17,20	0,64	16,56	0,64	15,60	0	0,96	—
	20	19,60	0,64	18,96	0,64	15,60	0	3,36	—
	30	26,70	0,64	26,06	0,64	15,60	0	10,46	—
	40	30,80	0,64	30,16	0,64	15,60	0	14,56	—
7	10	21,40	0,64	20,76	0,64	15,60	0	5,16	—
	20	23,60	0,64	22,96	0,64	15,60	0	7,36	—
	30	27,60	0,64	26,96	0,64	15,60	0	11,36	—
	40	30,80	0,64	30,16	0,64	15,60	0	14,56	—

* Номера образцов ПВХ в таблице соответствуют номерам образцов на рисунках.

** При 60° С скорость $V_{\text{II}} \cdot 10^{-11}$ мол HCl/моль ПВХ·сек, т.е. в присутствии HCl реакция ускоряется примерно в 1000 раз ($V_{\text{эп}}/V_{\text{II}} = 10^3$).

связью, т. е. возрастает скорость образования блоков сопряженных C=C-связей за счет формирования β-хлораллильных группировок. Эта реакция чувствительна к содержанию β-хлораллильных группировок в макромолекулах ПВХ и концентрации HCl в реакционном объеме. Имея в виду способность образования комплексов между продуктами распада ПВХ — полиенами — и HCl, с большой долей вероятности можно приписать активирующее влияние HCl на скорость формирования полиеновых последовательностей (V_{II}) комплексам [полиен—HCl]. Поскольку при этом возможна карбенизация комплекса (⁷, ⁸), то катализируемая HCl реакция роста полиеновых последовательностей при дегидрохлорировании ПВХ протекает, по-видимому, по ионному или ионно-молекулярному механизму.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, М., Химия, 1972, стр. 85, 120, 130, 147, 229. ² К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин и др., ДАН, т. 203, 881 (1972). ³ К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, М. И. Абдуллин, Высокомолек. соед., Б16, 439 (1974). ⁴ Л. С. Троицкая, В. Н. Мяжков и др., Высокомолек. соед., т. 9А, 2119 (1967). ⁵ К. С. Минскер, Д. В. Казанченко и др., Высокомолек. соед., т. А15, 869 (1973). ⁶ Е. Н. Зильберман, В. В. Салганова, Пластич. массы, № 9, 10 (1968). ⁷ R. Schlimper, Plast. u. Kautschuk, v. 13, 196 (1966); v. 14, 657 (1967). ⁸ A. Guyot, M. Bert, Prepr. IUPAC, Helsinki, v. 5, Sec. 4 — Sec. 5, 1972, S. 1.