

УДК 678.01:54+678.743

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛИЗАТОРОВ,
СВЯЗЫВАЮЩИХ HCl**

К. С. Минскер, Л. Д. Бубис

Поливинилхлорид (ПВХ) сравнительно легко разрушается при термическом, термоокислительном или термомеханическом воздействии. При этом основной реакцией его распада является дегидрохлорирование макромолекул ПВХ, протекающее в реальном случае согласно закономерностям реакции первого порядка [1]. Для связывания выделяющегося в этом процессе HCl к ПВХ обычно добавляют стабилизаторы, в частности, соли металлов органических и неорганических кислот. В этом случае термическую устойчивость композиций и материалов на основе ПВХ обычно характеризуют по продолжительности периода до начала выделения HCl при выбранной температуре (τ) *. Если для чистого полимера этот показатель характеризует индукционный период процесса дегидрохлорирования полимера при выбранной температуре, то для смеси ПВХ со стабилизатором, связывающим HCl, — время, по истечении которого количество выделившегося HCl начинает превышать некое эффективное количество добавленного стабилизатора, связывающего HCl.

Если ПВХ — агент, отдающий HCl, а D — связывающая HCl добавка, то в реальном случае, когда скорость процесса лимитируется стадией (I), реакция дегидрохлорирования описывается обычным уравнением реакции первого порядка (1):



$$\frac{d(a_0 - x)}{dt} = -k_1(a_0 - x), \quad (1)$$

где a_0 — содержание хлора в исходном полимере, в эквивалентах; x — количество HCl, выделившегося за время t .

Из (1) легко показать, что содержание добавки, способной связывать HCl (D), изменяется во времени в соответствии с уравнением (2)

$$D_t = d_0 - a_0[1 - \exp(-k_1 t)], \quad (2)$$

где d_0 — количество вводимой добавки D, связывающей HCl.

Отсюда показатель τ интерпретируется уравнением (3), имея в виду, что при t , равном τ , $D_t = 0$, т. е.

$$\tau = -\frac{\ln(1 - d_0/a_0)}{k_1} = -\frac{\ln(1 - N)}{k_1}, \quad (3)$$

* Показатель τ — время термостабильности ПВХ, ПВХ-композиции или материала на его основе.

где $N = d_0 / a_0$ — эквивалентное содержание агента, связывающего HCl за время τ , отнесенное к количеству хлора в полимере.

Отметим, что значение τ в уравнении (3) соответствует термостабильности ПВХ, обусловленной только присутствием в системе добавки, связывающей HCl, т. е. равно разности времен термостабильности композиции и полимера.

Как видно из (3), величина τ связана обратно пропорциональной зависимостью с константой скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ. Это дает основание полагать, что температурные зависимости как τ , так и k_1 являются аналогичными. Действительно, как видно из рис. 1, зависимость от обратной температуры (например, в случае смесей ПВХ с трехосновным сульфатом свинца или стеаратом кальция), так же как и константы скорости реакции, подчиняется уравнению Аррениуса, т. е.

$$\frac{1}{\tau} = p \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (4)$$

Подставляя значение τ из (4) в (3), получим обобщенное кинетическое уравнение, связывающее константу скорости реакции дегидрохлорирования в присутствии связывающих HCl добавок, не оказывающих влияния на распад ПВХ, с параметрами, определяемыми по времени термостабильности, и температурой:

$$k_1 = -\ln(1-N) \cdot p \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (5)$$

Если $N < 0,3$ (что всегда имеет место в реальном случае), то с погрешностью, не превышающей 1%, уравнение принимает более простой вид:

$$k_1 = p \cdot N \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (6)$$

Аналогично,

$$\tau = \frac{N}{k_1}. \quad (7)$$

Нами была проверена возможность определения кинетических параметров реакции дегидрохлорирования ПВХ с помощью зависимостей (6) и (7) на примере смесей полимера с известными стабилизаторами, связывающими HCl, и относящимися к химическим соединениям различного класса — трехосновным сульфатом свинца и стеаратом кальция.

При определении величины N были приняты во внимание экспериментально полученные данные, согласно которым соотношение атомов Me и Cl в продуктах взаимодействия HCl с трехосновным сульфатом свинца и стеаратом кальция соответствует формуле $MeCl_2$.

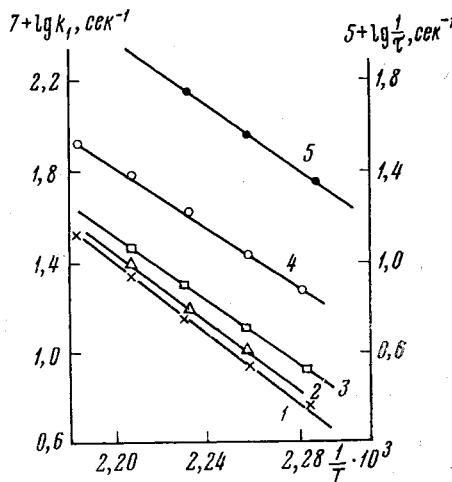


Рис. 1. Зависимость $\lg k_1$ и $1/\tau$ от $1/T$
Зависимость $\lg k_1 = f(1/T)$: 1 — нестабилизированный ПВХ; 2 — смесь ПВХ с трехосновным сульфатом свинца и стеаратом кальция. Зависимость $\lg(1/\tau) = f(1/T)$. Смесь ПВХ с трехосновным сульфатом свинца при N : 3 — 0,03 г-экв, 4 — 0,015 г-экв. Смесь ПВХ со стеаратом кальция при $N = 16$ мг-экв на 1 г-экв ПВХ (5)

При этом было обнаружено, что практически всегда за время τ не успевало прореагировать с выделяющимся из полимера HCl все введенное в композицию количество связывающего HCl агента. Специально поставленные опыты показали, что эффективная эквивалентная доля a от общего количества добавки, фактически связавшей HCl за время τ , зависит как от химической природы стабилизатора, так и от его физического

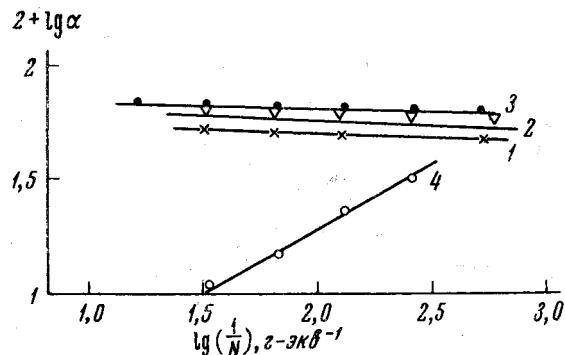


Рис. 2. Зависимость коэффициента эффективности акцептора α от обратного значения его содержания в смеси N

Смесь ПВХ с трехосновным сульфатом свинца: 1 — 165, 2 — 175, 3 — 180°. Смесь ПВХ со стеаратом кальция: 4 — 175°

состояния. Оказалось (рис. 2), что для изученных в работе соединений, связывающих HCl, зависимость α от содержания стабилизатора выражается уравнением:

$$\alpha = A \left(\frac{1}{N} \right)^m, \quad (8)$$

где α сравнительно мало зависит от температуры. Это обстоятельство требует внесения соответствующей поправки в уравнения (6) и (7) при расчете эффективного содержания связывающего HCl агента, участвующего в реакции до момента начала выделения хлористого водорода из композиции, в связи с чем

$$\tau = \frac{\alpha \cdot N}{k_1} = \frac{AN^{1-m}}{k_1}, \quad (9)$$

$$k_1 = p \cdot A \cdot N^{1-m} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (10)$$

Значение константы A в уравнениях (8), (9) и (10) численно равно величине α при эффективном содержании добавки $N = 1$. Показатель m , как следует из рис. 2, при использовании трехосновного сульфата свинца близок к нулю, т. е. значение α сравнительно мало зависит от концентрации добавки и в интервале концентраций $N = 1,5-6,5$ мг-экв на 1 г-экв ПВХ примерно составляет 0,5—0,7. Заметим, что в основных сульфатах свинца Pb^{+2} , связанный непосредственно с ионом SO_4^{-2} , не вступает в реакцию с HCl [2, 3], а поэтому не должен учитываться при расчете эффективного количества агента, связывающего HCl.

Для стеарата кальция было обнаружено, что величина α меняется с изменением концентрации стабилизатора в большей степени, чем в случае трехосновного сульфата свинца, причем показатель m при 175° оказался равным 0,5 (рис. 2).

Как было отмечено, константы A и m могут определяться как физическими условиями проведения реакции стабилизатора с HCl, так и хи-

мизмом процесса. Так, при использовании в качестве добавок, связывающих HCl, неорганических солей свинца (например, трехосновного сульфата свинца), по всей вероятности, имеет место затруднение проникновения HCl в глубь твердой частицы по мере израсходования поверхностных слоев вещества. При этом значение A должно определяться компактностью твердых частиц, степенью монолитности слоев, образующихся при взаимодействии стабилизатора с HCl, скоростью диффузии HCl и некоторыми другими факторами. В случае же стеарата кальция, который в условиях эксперимента находится в расплавленном состоянии (т. пл. 150°), кроме возможных факторов физического характера, приводящих к неполному связыванию стабилизатора до момента выделения HCl из композиции, могут иметь значение и факторы химического характера, например, известный факт обратимости реакции стеарата кальция с HCl [5].

Таким образом, A и t являются параметрами эффективности термостабилизаторов ПВХ и могут характеризовать способность их к связыванию HCl с учетом эквивалентной доли атома, фактически связывающего HCl. Очевидно, более эффективны те термостабилизаторы, связывающие HCl, для которых значения A имеют большее значение (при одинаковом t), а t меньшее (при одинаковом A). Однако в общем случае эффективность связывания HCl характеризуется не одним из этих параметров, а их совокупностью. Соотношение эффективности стабилизаторов может зависеть и от их концентрации. Так, из рис. 2 и 3, построенных в соответствии с уравнениями (8) и (9), видно, что если при больших концентрациях эффективность связывания HCl, а также и время термостабильности в случае смеси ПВХ с трехосновным сульфатом свинца значительно выше, чем со стеаратом кальция, то при малом их содержании в композиции разница в эффективности этих стабилизаторов становится небольшой. Из зависимостей $\lg \alpha = f(1/N)$ и $\lg \tau = f(\lg N)$, которые, как оказалось, подчиняются уравнениям (8) и (9) (рис. 2 и 3), были определены константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ, стабилизированного трехосновным сульфатом свинца и стеаратом кальция. Несмотря на то, что для этих систем показатели A и t значительно различаются, величины k , рассчитанные из данных о термостабильности, оказались весьма близкими (см. таблицу и рис. 1). Подобные же значения имели константы скорости, полученные экспериментально из обычных кинетических измерений для нестабилизированного ПВХ.

Величины энергии активации, рассчитанные из температурных зависимостей k_t и τ (рис. 1), также оказались близкими между собой. Сравнительно небольшое различие в величинах энергии активации, рассчитанных по константам скоростей из кинетических измерений и по τ , а также близость самих констант скорости, как нам представляется, свидетельствуют о том, что исследованные добавки практически не оказывают влияния на реакцию дегидрохлорирования ПВХ, т. е. их роль сводится исключительно к связыванию HCl, выделяющегося из полимера.

Таким образом, на примере двух типичных стабилизаторов, способных

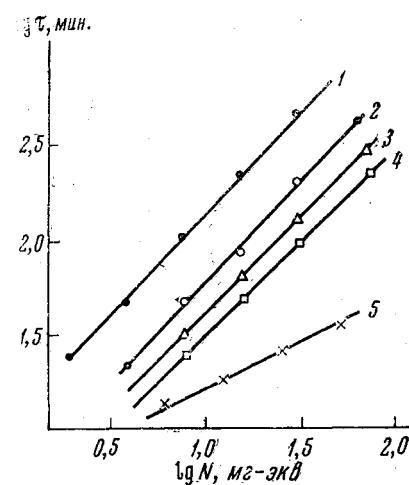


Рис. 3. Зависимость в логарифмических координатах времени термостабильности от содержания добавки, связывающей HCl

Смесь ПВХ с трехосновным сульфатом свинца: 1 — 165, 2 — 175, 3 — 180, 4 — 185°. Смесь ПВХ со стеаратом кальция: 5 — 175°

связывать HCl, показано, что, используя достаточно простой метод определения термостабильности ПВХ, можно оценить кинетические параметры процесса его термического разложения в присутствии этих добавок.

Следует заметить, что выведенное обобщенное кинетическое уравнение (9) позволяет раскрыть физический смысл эмпирически найденной

**Значение параметров эффективности стабилизаторов,
способных связывать HCl, и кинетических констант
дегидрохлорирования ПВХ**

Акцептор	Температура, °C	A	m	E, $\frac{\text{жкал}}{\text{моль}}$	$k_1 \cdot 10^6$, сек^{-1}
Без акцептора	165				0,56
	170				0,83
	175			36,5	1,40
	180				2,36
	185				3,4
Трехосновной сульфат свинца	165	0,6	--0,04		0,6
	175	0,69	--0,04		1,48
	180	0,71	--0,03	35	2,6
	185	0,71	--0,03		3,8
Стеарат кальция	165	0,036	0,4		0,63
	170	0,025	0,48		1,0
	175	0,012	0,5	35	1,41

в работе [6] зависимости времени термостабильности (τ) от содержания добавок, связывающих HCl и выраженного в вес. % (σ):

$$\tau = B\sigma^{1/n}. \quad (11)$$

Сравнивая (9) с (11), можно видеть, что эмпирическая константа B в уравнении (11) в неявном виде зависит от константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ и эффективности связывания HCl стабилизирующей добавкой, а константа n — с эффективностью связывания HCl в зависимости от σ . Из выведенных уравнений, подтвержденных большим числом экспериментов, следует, что $(1/n) + m = 1$ (величину σ следует выражать в единицах N).

Экспериментальная часть

В работе использовали ПВХ с $K_w = 60$, полученный методом супензионной полимеризации при 65° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора и стиромалеината натрия в качестве эмульгирующего агента. Разложение смесей ПВХ с добавками, связывающими HCl, изучали в интервале 165 — 185° по величине индукционного периода до начала выделения HCl, фиксируемого индикаторным методом (конго-красный) [6]. Время термостабильности брали как среднее арифметическое из 4—5 последовательных определений. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Кинетический метод описан в [1, 2, 4].

Количество хлора, связанного в результате взаимодействия HCl с добавкой, определяли экстракцией продуктов реакции водой (50 мл на 1 г полимера) при 80 — 90° в течение 1 часа при периодическом перемешивании с последующим потенциометрическим титрованием фильтрата раствором AgNO_3 .

Определение Pb^{+2} и Ca^{+2} проводили методом трилонометрического титрования.

Выводы

1. Выведено уравнение, связывающее кинетические характеристики реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида с параметрами эффективности термостабилизаторов, определяемыми по времени термостабильности в присутствии стабилизаторов, связывающих хлористый водород.

2. Показана применимость этого уравнения для расчета константы скорости реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида в присутствии некоторых добавок, способных связывать HCl, а также энергии активации этого процесса.

Институт хлорорганических
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
3 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Talamini, G. Pezzin, Makromolek. Chem., 39, 26, 1960.
2. L. H. Wartman, Industr. and Engng. Chim., 47, 1013, 1955.
3. F. Chevassus, R. de Brouteles, The Stabilization of Polyvinyl Chloride, London, 1963.
4. Старение и стабилизация полимеров, Изд. АН СССР, М., 1964.
5. А. С. Данюшевский, Е. А. Годзевич, Пласт. массы, 1960, № 1, 46.
6. T. J amada, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 20, 256, 1956.

KINETIC ANALYSIS OF THE REACTION OF DEHYDROCHLORINATION OF POLYVINYLCHLORIDE IN PRESENCE OF STABILIZERS BINDING HCl

K. S. Minsker, L. D. Bubis

Summary

It has been derived the equation correlating the kinetics of polyvinylchloride dehydrochlorination with the efficiency of thermostabilizers which bind HCl as determined on stability time. The equation is shown to be applicable to calculation of the rate constant of PVC dehydrochlorination and activation energy.