

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
3. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
4. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
5. Н. Д. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964.
6. В. Г. Савкин, Диссертация, 1966.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
8. В. О. Клесман, Диссертация, 1952.

УДК 678.01:54:678.743

## КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*B. С. Пудов, Р. А. Панко*

Основным продуктом термической деструкции поливинилхлорида (ПВХ) является HCl. Влияние HCl на реакцию распада рассматривали в большинстве опубликованных работ по деструкции ПВХ. Сильное катализитическое действие HCl наблюдали в работах [1—4]. Кроме того, некоторые авторы исследовали влияние толщины пленки на кинетику образования HCl [1, 5]. К сожалению, в этих работах не было получено четких однозначных закономерностей.

Целью настоящего исследования было более подробное изучение влияния размеров образца на кинетику дегидрохлорирования ПВХ, так как теоретически можно предсказать существование «критических» явлений, обусловленных катализитическим действием хлористого водорода.

### Экспериментальная часть

В опытах применяли суспензионный ПВХ, дважды переосажденный из раствора в тетрагидрофуране. Характеристическая вязкость раствора ПВХ в тетрагидрофуране, определенная при 25°, равнялась 1,1. Пленки приготавливали медленным испарением раствора ПВХ в очищенном от перекисей тетрагидрофуране. Приготовленную таким образом пленку выдерживали в вакууме ( $10^{-2}$  мм) в течение 30 мин. для удаления остатков растворителя и разрушения перекисей. После этого пленку прессовали в атмосфере азота при температуре 130° и давлении 100 атм; перед началом каждого опыта пленку вновь прогревали при 130°, после чего измеряли ее толщину. Такая обработка существенно уменьшала изменение размеров пленки во время опыта. Работу вели с пленками толщиной  $5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  см. HCl анализировали при помощи газожидкостной хроматографии по эквивалентному количеству CO<sub>2</sub>, выделившемуся при реакции HCl с бикарбонатом натрия. Опыты проводили в циркуляционной установке при 200°.

**Кинетика выделения HCl.** Результаты опытов по исследованию кинетики выделения HCl для пленок разной толщины изображены на рисунке.

Как видно из рисунка, *a* (кривая 1), для тонких пленок скорость выделения HCl ( $W_{HCl}$ ) уменьшается со временем до предельного значения, после чего становится постоянной во времени. С увеличением толщины пленки растет предельное значение  $W_{HCl}$  (рисунок, кривые 2, 3). Затем, начиная с некоторой толщины ( $1,70$ — $1,80 \cdot 10^{-2}$  см), скорость образования HCl непрерывно растет, реакция становится автокаталитической (кривые 4, 5).

### Обсуждение результатов

Так как HCl сильно катализирует реакцию дегидрохлорирования ПВХ, то при рассмотрении полученных результатов естественно было бы полагать, что скорость всего процесса может сильно зависеть от наличия HCl внутри образца полимера. Изменение концентрации HCl внутри

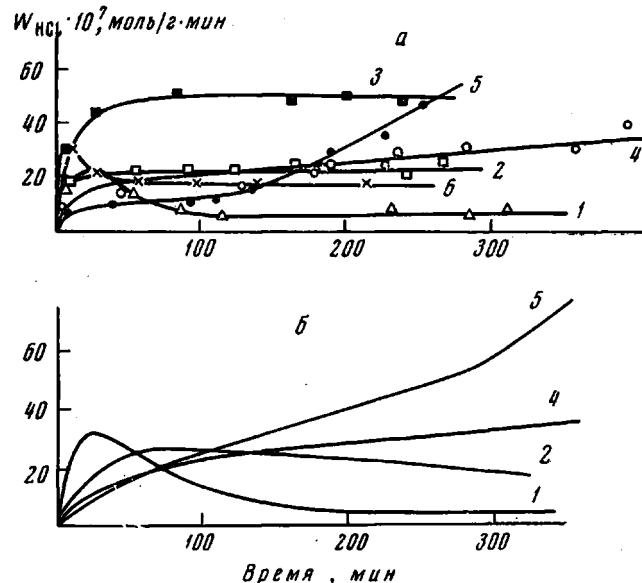
пленки полимера, определяемое скоростью образования и скоростью его удаления (путем диффузии), можно описать с помощью следующего уравнения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + W_{\text{HCl}} + kC \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями:

$$C(0, x) = 0, C(0, t) = 0 \text{ и } C(l, t) = 0$$

В уравнении (1):  $C(x, t)$  — объемная концентрация HCl в пленке;  $W_{\text{HCl}}$  — скорость некатализированного образования HCl (для тонких пленок совпадает со скоростью выделения HCl);  $D$  — коэффициент диффузии HCl в пленке;  $k$  — эффективная константа автокатализа.



Скорость образования HCl: *a* — при термической деструкции, *b* — рассчитанная по уравнению (3) для пленок ПВХ толщиной  $l \cdot 10^{-2}$  см:  
*1* — 0,6; *2* — 1,4; *3* — 1,7;  
*4* — 1,8; *5* — 1,9 см; *6* — порошок ПВХ

Как следует из рисунка, *a* (кривая 1) для тонких пленок  $W_{\text{HCl}}$  вначале резко падает со временем до определенной величины. Эту зависимость  $W_{\text{HCl}}$  от времени можно удовлетворительно представить уравнением:

$$W_{\text{HCl}} = W_1 e^{-k_1 t} + W_0$$

Тогда уравнение (1) записывается в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + W_1 e^{-k_1 t} + W_0 + kC \quad (2)$$

Подстановкой  $C = U e^{kt}$  уравнение (2) приводится к виду:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \underbrace{W_0 e^{-kt} + W_1 e^{-(k+k_1)t}}_{f(x, t)}$$

с сохранением прежних начальных и граничных условий.

Решением этого уравнения является функция вида [6]:

$$C(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4W_0 \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l}}{\pi (2n+1) \left( k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} \right)} \left[ e^{\left( k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} \right) t} - 1 \right] +$$

$$+ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4W_1 \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \left[ e^{\left(k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}\right)t} - e^{-k_1 t} \right]}{\pi(2n+1) \left( k + k_1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} \right)}$$

В опыте измеряется поток HCl через граничные поверхности пленки ( $x = 0, x = l$ ), приведенный к единице объема:

$$W_{\text{HCl}} = \frac{2D}{l} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8W_0 D \left[ e^{\left(k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}\right)t} - 1 \right]}{l^2 \left[ k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} \right]} + \\ + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8W_1 D \left[ e^{\left(k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}\right)t} - e^{-k_1 t} \right]}{l^2 \left[ k + k_1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} \right]} \quad (3)$$

Для тонких пленок при  $\frac{\pi^2 D}{l^2} \gg k$  уравнение (3) принимает вид:

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8W_0 D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}}}{\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}} + \frac{8W_1 D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-k_1 t} - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}}}{\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}} \quad (4)$$

При  $t > \frac{l^2}{\pi^2 D}$  уравнение (4) переходит в:

$$W_{\text{HCl}} = W_0 + W_1 e^{-k_1 t}$$

По мере увеличения толщины пленки, когда  $\frac{\pi^2 D}{l^2}$  все еще больше  $k$ , но по порядку величины близко к нему,  $W_{\text{HCl}}$  будет описываться выражением:

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8W_0 D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1 - e^{\left[k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}\right]t}}{\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} - k} + \frac{8W_1 D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-k_1 t} - e^{\left[k - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2}\right]t}}{\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} - k - k_1} \quad (5)$$

откуда следует, что при больших  $t$   $W_{\text{HCl}}$  стремится к предельному значению:

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8W_0 D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} - k} \quad (6)$$

Очевидно, что с ростом  $l$  должно расти предельное значение  $W_{\text{HCl}}$ . При  $l$  таком, что  $\frac{\pi^2 D}{l^2} = k$  (7) уравнение (3) приводится к виду:

$$W_{\text{HCl}} = \frac{8W_0 D t}{l^2} + \frac{8W_1 D}{l^2 k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

при учете первого члена ряда, поскольку остальные вносят незначительный вклад в сумму. Следовательно для больших  $t$ , когда можно пренебречь  $e^{-k_1 t}$  по сравнению с 1,  $W_{\text{HCl}}$  должно расти со временем линейно.

При  $k > \frac{\pi^2 D}{l^2}$   $W_{\text{HCl}}$  должно расти со временем экспоненциально:

$$W = \frac{8D}{l^2} \left[ \frac{W_0 e^{kt}}{k} + \frac{W_1 e^{kt}}{k + k_1} \right]$$

Экспериментально наблюдаемую зависимость скорости выделения HCl от времени деструкции можно объяснить следующим образом. В тонких пленках, когда диффузия HCl происходит очень быстро, скорость выделения HCl из пленки определяется скоростью некатализированного образования HCl (рисунок, кривая 1).

При возрастании толщины пленки вследствие диффузионных затруднений концентрация HCl в пленке увеличивается, и каталитическое образование HCl будет вносить все больший вклад в скорость выделения HCl (рисунок, кривые 2, 3). При некоторой толщине пленки, которую мы назо-

вем критической и которая определяется равенством  $l_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{\pi^2 D}{k}}$ ,

скорость диффузии HCl все время остается меньше скорости его образования и  $W_{\text{HCl}}$  линейно растет со временем (рисунок, кривая 4). Для еще более толстых пленок  $W_{\text{HCl}}$  растет экспоненциально (кривая 5).

По нашему мнению в настоящей работе исследован новый тип критических явлений, причина которых заключается в конкуренции двух процессов: катализа конечным продуктом реакции (HCl) и диффузии этого продукта из полимера. Математическое описание подобно тому, которое было проведено Бурсианом и Сорокиным [7] при рассмотрении предельных явлений в газофазных цепных разветвленных реакциях, когда гибель активного центра происходит на стенке реакционного сосуда.

С помощью полученных формул (7) и (8) можно определить  $D$  и  $k$  из экспериментальных данных. Коэффициент диффузии определяется из угла наклона прямой линии для пленки критической толщины. Для наших опытов критической толщиной пленки оказалась  $l = 1,70 - 1,80 \cdot 10^{-2}$  см. Подставляя значения  $l_{\text{кр}}$  и  $D$  в уравнение  $k = \frac{\pi^2 D}{l^2}$ , получим значение эффективной константы автокатализа.

На рисунке, б приведены расчетные кривые, вычисленные по уравнению (3) при значениях  $D = 3,3 \cdot 10^{-7}$  см/мин и  $k = 10,3 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>.

Как следует из сравнения рисунка, а и б, общий ход теоретических кривых довольно хорошо согласуется с экспериментальным. Для более точного совпадения экспериментальных данных с теоретическими необходимо преодолеть ряд экспериментальных трудностей. К ним относятся: полное удаление остатков растворителя и HCl из толстых пленок, изменение физических свойств полимера в результате процесса деструкции вследствие кристаллизации и образования микротрещин, влияющее на величину  $D$ , изменение размеров образца в ходе эксперимента.

Исходя из изложенных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что лишь для очень тонких пленок и мелких порошков ПВХ не имеет место заметный катализ реакции выделяющимся HCl. Вероятно, в большинстве опубликованных работ толщины пленок превышали критическое значение, определенное для каждого эксперимента. Этим можно объяснить отсутствие влияния HCl, добавленного в струю N<sub>2</sub>, уносящего продукты реакции [8]. Роль стабилизаторов, связывающих HCl, эквивалентна увеличению скорости удаления HCl из пленки и, следовательно, увеличению критических размеров образца.

## Выводы

1. Изучено влияние диффузии HCl на кинетику дегидрохлорирования поливинилхлорида.

2. Установлено существование критического размера образца полимера, превышение которого делает реакцию отщепления HCl автокатализической.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 III 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lüther, H. Krüger, *Kunststoffe*, **56**, 74, 1966.
2. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., **A10**, 844, 1968.
3. L. Scarbrough, W. L. Kellner, P. W. Rizzo, *Polymer Degradation Mechanisms*. Circular 525, National Bureau of Standards, Washington, 1953.
4. Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., **A9**, 2119, 1967.
5. W. G. Geddes, *Europ. Polymer J.*, **3**, 267, 1967.
6. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики*, Гос-техиздат, 1953.
7. V. Bursian, V. Sorokin, *Z. phys. Chem.* **B12**, 247, 1931.
8. E. J. Arlman, *J. Polymer Sci.*, **12**, 543, 1954.

УДК 678.742:621.792

## ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН — МЕТАЛЛ

*Э. Я. Бейдер, Л. М. Виноградова, М. М. Гудимов,  
З. А. Ефремова, А. Я. Королев, Н. В. Хруслова*

В последние годы широкое распространение получили защитные покрытия, нанесенные на металл методом вихревого и электростатического напыления из аэродисперсий порошков различных полимеров. Для антакоррозионной и электроизоляционной защиты изделий наибольшее использование нашел полиэтилен высокой плотности.

Адгезия покрытий из полиэтилена (ПЭ) к металлам в значительной мере зависит от предварительной подготовки их поверхности. Использование механических и химических методов подготовки (опескострунивание, травление в щелочных и кислотных ваннах, фосфатирование и др.), принятых в настоящее время в лакокрасочной промышленности, позволило несколько повысить исходную адгезию покрытий из ПЭ к стали, алюминию и магнию. Однако воздействие на такие покрытия воды приводит к резкому снижению их адгезионных свойств с отслаиванием полимерной пленки от металла. Последующая сушка увлажненных покрытий к восстановлению исходной адгезии не приводит. Стабильность адгезионной связи ПЭ к металлам может быть значительно повышена путем обработки их поверхности веществами, способными к образованию хотя бы редкой сетки химических адгезионных связей между металлом и полимером [1].

В настоящей статье описаны результаты работы по повышению стабильности адгезионных свойств покрытий из ПЭ на алюминии путем химического модифицирования поверхности последнего адгезионно-активными продуктами. Объектом исследования является нестабилизованный ПЭ высокой плотности (марка П-4040), который наносился на алюминий методом вихревого напыления. В качестве адгезионно-активных веществ использовали толуилендиизоцианат (I),  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (II) и олеиновую кислоту.

Методика обработки металла олеиновой кислотой описана в [1]. Как показано в наших работах [2—4], на поверхности металла при выбранных режимах образуется мономолекулярная хемосорбированная пленка кислоты. Продукты I и II наносили на поверхность образцов кистью из 5—10% растворов в ацетоне или толуоле соответственно. Сушку образцов проводили при комнатной температуре в тече-