

УДК 541.64:678.743

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

К. С. Минсхер, В. П. Малинская, А. А. Панасенко

Среди известных реакций, протекающих при термической деструкции поливинилхлорида (ПВХ), существенную роль в развитии первичных процессов разложения играет реакция элиминирования HCl. До последнего времени оставался дискуссионным вопрос о каталитическом влиянии HCl на скорость дегидрохлорирования ПВХ в инертной атмосфере [1]. Так, авторами работ [2, 3] не отмечено ускорение реакции дегидрохлорирования ПВХ под влиянием HCl, в то время как в работах [4—10] достаточно убедительно доказывается, что HCl катализирует эту реакцию в любой среде, причем этот эффект проявляется при любых температурах, и тем сильнее, чем выше его давление. В работе [8] была сделана попытка объяснить автокаталитический характер кривой элиминирования HCl из ПВХ при его термической деструкции активирующим действием развивающихся цепей сопряжения. Однако недавно было показано [10], что это не так и что действительным катализатором реакций дегидрохлорирования полимера является HCl.

К сожалению, приведенные данные носят в основном качественный характер. Попытка количественной интерпретации результатов эксперимента в работе [9] не является строгой. Предлагаемое уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_0}{dt} + kx_0^m p^n, \quad (1)$$

где dx/dt — суммарная скорость каталитического и некatalитического процессов, dx_0/dt — скорость дегидрохлорирования при p_{HCl} до 10^{-1} мм рт. ст., p — давление HCl, x и x_0 — количества HCl, выделившиеся со временем t при давлениях p и p_{HCl} соответственно, хотя и описывает вполне удовлетворительно экспериментальные зависимости, однако носит эмпирический характер; определяемая из этого уравнения константа k выражена в необычных единицах ($m^{2-0,4}$ мм рт. ст. $^{-0,9}$ сек $^{-1}$), и ее физический смысл четко не раскрыт.

В настоящей работе сделана попытка кинетической обработки схемы автокаталитически ускоряющейся реакции дегидрохлорирования ПВХ.



Здесь (2) — некatalитическая реакция дегидрохлорирования ПВХ с константой скорости k_0 , (3) — реакция автокаталитического превращения с константой скорости k_A .

Известно, что реакция дегидрохлорирования ПВХ описывается уравнением для реакции первого порядка [11, 12]. Следовательно, для случая, когда параллельно с автокаталитическим превращением идет некatalитическое дегидрохлорирование полимера, суммарную скорость реакции можно записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a_0 - x) + k_A(a_0 - x)x_{adc} \quad (4)$$

Здесь a_0 — содержание молей HCl в моле ПВХ до начала дегидрохлорирования; x — концентрация HCl, образовавшегося из полимера к моменту времени t , моль HCl/моль ПВХ, $x_{\text{адс}}$ — концентрация HCl, адсорбированного на макромолекулах ПВХ к моменту времени t и ответственного за явление катализа.

В уравнении (4) должно фигурировать не $x_{\text{адс}}$, а $\beta x_{\text{адс}}$ (где β — переменная величина, характеризующая долю адсорбированного на полимерных макромолекулах HCl, ответственного за катализ, поскольку адсорбция HCl на внутренних двойных связях в полиеновых последовательностях, как представляется, не должна приводить к ускорению реакции дегидрохлорирования). При проведении этой реакции до небольших степеней эlimинирования HCl (как это всегда имеет место в практических исследованиях) содержанием двойных связей в полимерных макромолекулах по сравнению с количеством мономерных звеньев, не подвергшихся деструкции, можно пренебречь. Поэтому с достаточной степенью точности можно принять $\beta = 1$.

В любой момент времени t общая концентрация HCl (x), образовавшегося в результате реакции, равна сумме концентраций HCl, адсорбированного на макромолекулах ($x_{\text{адс}}$) и находящегося в газовом объеме над полимером ($x_{\text{об}}$).

$$x = x_{\text{адс}} + x_{\text{об}}. \quad (5)$$

С другой стороны, $x_{\text{об}}$ и $x_{\text{адс}}$ связаны между собой константой равновесия:

$$x_{\text{об}} = x_{\text{адс}} K_p. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получаем:

$$x_{\text{адс}} = \frac{x}{1 + K_p} \quad (7)$$

Замена в уравнении (4) $x_{\text{адс}}$ на его выражение через x из (7) приводит к

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a_0 - x) + k^*(a_0 - x)x, \quad (8)$$

где $k^* = k_A / 1 + K_p$ — эффективная константа автокаталитического дегидрохлорирования, отличающаяся от истинной константы k_A на множитель $1 / 1 + K_p$.

Из (8) находим

$$\frac{dx}{dt} = k^*(a_0 - x) \left(x + \frac{k_0}{k^*} \right) \quad (9)$$

При интегрировании (9) получаем

$$k^* \left[a_0 + \frac{k_0}{k^*} \right] t = \ln \left(\frac{\frac{k_0}{k^*} + x}{a_0 - x} \cdot \frac{a_0}{k_0} \right) \quad (10)$$

или в виде, разрешенном относительно x ,

$$x = \frac{\frac{k_0}{k^*} \left[e^{k^* \left(a_0 + \frac{k_0}{k^*} \right) t} - 1 \right]}{1 + \frac{k_0}{k^* a_0} e^{k^* \left(a_0 + \frac{k_0}{k^*} \right) t}} \quad (11)$$

Выражение (11) можно использовать для вычисления эффективной константы автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ (k^*) из экспериментальных данных. Поскольку (10) не удается разрешить относительно k^* или соотношения k_0 / k^* , то был использован графический метод. Задавшись в широком интервале значениями k^* ($10^{-4} - 10^{-1}$ моль ПВХ·моль HCl^{-1} мин $^{-1}$) и k_0 ($10^{-7} - 10^{-1}$ мин $^{-1}$) по (11) были рассчитаны значения x и построены соответствующие зависимости $x = f(t)$ (рис. 1).

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ при 175° для четырех образцов полимера.

Навеску ПВХ (1г) помещали в предварительно эвакуированную ампулу объемом в 4 см^3 , на специальной установке вакуумировали до остаточного давления 10^{-5} мм , отпаивали и термостатировали при $175 \pm 0,5^\circ$ в течение заданного времени, после чего ампулы вскрывали под 2%-ным раствором аммиака и смесь выдерживали при $60 \pm 1^\circ$ в течение 1 часа. Осадок отфильтровали на стеклянном фильтре, промывали бидистиллированной водой и содержание $\text{Cl}^- (x)$ определяли потенциометрическим титрованием 0,005 н. раствором AgNO_3 [13, 16]. В осадке ПВХ после растворения его в циклогексаноне и экстракции водой заметных количеств Cl^- не обнаруживалось.

Обработка экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 2, по [11] дает значения для $k^* = k_A / (1 + K_p)$ порядка $0,9 - 1,75 \cdot 10^{-2}$ моль ПВХ·моль HCl^{-1} мин $^{-1}$. На этом же рисунке приведены расчетные кривые для соответствующих значений k_0 и k^* . Совпадение экспериментальных и расчетных графиков свидетельствует о том, что предложенная схема хорошо описывает реальный процесс.

Таким образом, эффективная брутто-константа процесса дегидрохлорирования ПВХ, катализируемого HCl , при 175° оказалась на три порядка больше константы скорости некаталитического дегидрохлорирования ПВХ. Следует отметить, что истинная константа k_A , точное численное значение которой определить пока не представляется возможным, очевидно, значительно больше величины 10^{-2} моль

ПВХ·моль HCl^{-1} мин $^{-1}$, поскольку $K_p = \frac{x_{\text{об}}}{x_{\text{агс}}} > 1$.

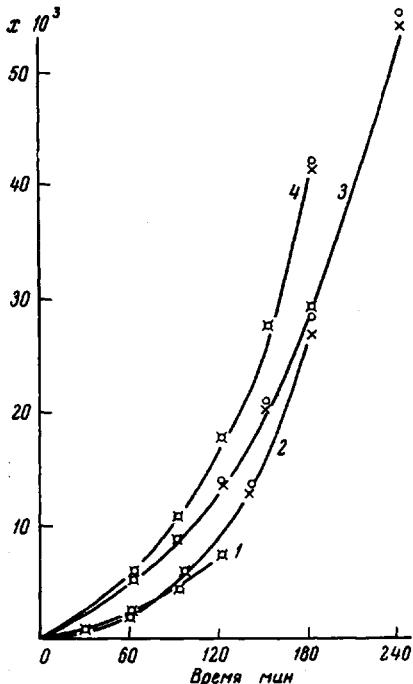


Рис. 2. Кинетические кривые автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ. Сплошные линии — экспериментальные кривые ($175 \pm 0,5^\circ$); \circ и \times — точки, рассчитанные по уравнениям (11) и (13) для:

$k_0 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$: 1 — 2,62; 2 — 2,1; 3 — 6,38; 4 — 6,88 и $k^* \cdot 10^{-2} \text{ моль ПВХ} \cdot \text{моль HCl}^{-1} \text{ мин}^{-1}$: 1 — 1,2; 2 — 1,75; 3 — 0,9; 4 — 1,15; 1—3 — промышленные образцы с константой Фикентчера K_f 70, 75, 60 соответственно, очищенные многократной промывкой водой [1, 2] и пересаждением метанолом из раствора полимеров в циклогексане; 4 — опытный образец с $K_f = 60$, очищенный пересаждением изопропиловым спиртом из раствора полимера в тетрагидрофуране с последующей лиофильной сушки. Инициатор: 1—3 — динитрил азойномасляной кислоты; 4 — перекись лаурила. Эмульгатор: 1, 2 — метоцел; 3, 4 — стиромаль

Обычно в реальных условиях изучения процесса дегидрохлорирование ПВХ прекращается на ранних стадиях эlimинирования HCl (не более 1—3%), ибо нежелательные изменения окраски и ухудшение эксплуатационных свойств полимера наступают даже при очень небольшой потере HCl (0,1—0,5%). В этом случае скорость дегидрохлорирования ПВХ без катализитического действия HCl, как известно [14], хорошо описывается уравнением нулевого порядка

$$\frac{dx}{dt} = k_0 a_0 \quad (12)$$

Следовательно, уравнение (11) можно существенно упростить и представить в виде

$$x = \frac{k_0}{k^*} (e^{k^* a_0 t} - 1) \quad (13)$$

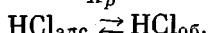
Расчет экспериментальных данных по уравнению (13) приводит к результатам, аналогичным тем, которые получены при обработке данных эксперимента по уравнению (11) (рис. 1, 2).

Таким образом, HCl действительно является активным катализатором кислотного типа реакции эlimинирования HCl из ПВХ, что подтверждает ионную природу этого процесса [15] при проведении реакции в отсутствие радикальных инициаторов, в том числе кислорода воздуха.

Выводы

1. На основании анализа схемы реакции автокатализического дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) предложено кинетическое уравнение, описывающее зависимость $x = f(t)$ и согласующееся с экспериментальными данными.

2. Эффективная константа автокатализического дегидрохлорирования ПВХ при 175° на три порядка больше константы скорости некатализического дегидрохлорирования ПВХ и зависит от константы равновесия



Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Попова, Н. В. Тихова, Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, изд-во «Химия», 1968, стр. 295.
2. D. D. Druesedow, C. F. Gibbs, Mod. Plast., 30, 123, 1953.
3. E. J. Arlman, J. Polymer Sci., 12, 543, 1954.
4. H. V. Smith, Brit. Plastics, 25, 304, 1952.
5. A. Rieche, A. Grimm, H. Mücke, Kunstoffe, 52, 265, 1962.
6. G. Talamini, G. Cingue, G. Palma, Materic plast., 30, 317, 1964.
7. Г. А. Разуванев и др., Докл. АН СССР, 170, 1342, 1966.
8. Б. Б. Троицкий и др., Высокомолек. соед., 8, 2022, 1966.
9. Л. С. Троицкая и др., Высокомолек. соед., A9, 2119, 1967.
10. М. Б. Нейман, Р. А. Папков, В. С. Пудлов, Высокомолек. соед., A10, 841, 1968.
11. M. Imoto, J. Otsu, J. Inst. Polytechn. Osaca City Univ., 4C, 124, 1953.
12. Н. В. Михайлов и др., Колloidн. ж., 18, 578, 1956.
13. К. С. Минскер и др., Высокомолек. соед., B10, 454, 1968.
14. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., A9, 52, 1967.
15. M. Imoto, Memoirs Fac. Eng. Osaca City Univ., 2, 12, 1960.
16. L. H. Wartman, Industr. and Engng. Chem., 47, 1013, 1953.

KINETICS OF AUTOCATALYTIC DEHYDROCHLORINATION OF POLYVINYLCHLORIDE

K. S. Minsker, V. P. Malinovskaya, A. A. Panasenko

Summary

Reaction of autocatalytic dehydrochlorination of polyvinylchloride (PVC) has been kinetically treated and the rate equation has been proposed. Effective rate constant of autocatalytic dehydrochlorination depends on the equilibrium constant $\text{HCl}_{\text{адс}} \rightleftharpoons \text{HCl}_{\text{об.}}$ and at 175°C is on three orders higher than the rate constant of uncatalyzed PVC dehydrochlorination.