

УДК 541.64:542.976

**О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РЕАКЦИИ
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРВИЧНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ Me^{1+}**

K. C. Минскер, B. P. Малинская, B. B. Саяпина

Процесс термического дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) может ускоряться или замедляться различными активными добавками, попадающими в ПВХ при его получении, вводимыми в композиции на стадии переработки или же образующимися при взаимодействии HCl с некоторыми из добавок. Так, отмечено влияние стеаратов металлов [1, 2], антиоксидантов [3], хлоридов металлов [4, 5] и других агентов. К сожалению, имеющиеся в настоящее время работы по стабилизации ПВХ и действию активных добавок носят, за небольшим исключением, качественный характер. Между тем, количественная интерпретация результатов, основанная на рассмотрении кинетических закономерностей процесса дегидрохлорирования ПВХ, должна позволить глубже разобраться в сущности механизма действия термостабилизаторов (ТС), а также помочь при подборе и оптимизации рецептур в реальных композициях на основе ПВХ.

По-видимому, можно ожидать несколько вариантов механизма действия ТС на реакцию дегидрохлорирования ПВХ.

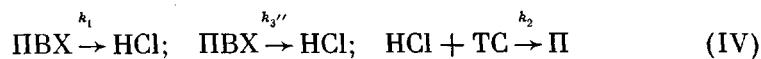
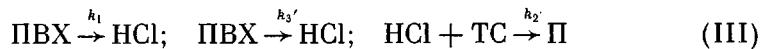
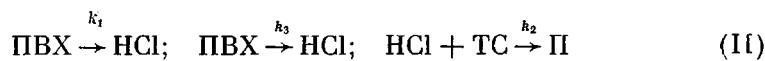
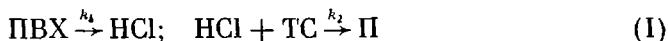
I. ТС и его продукт взаимодействия с HCl(Π) не оказывают влияния на скорость образования HCl.

II. ТС и Π оказывают одинаковое катализитическое действие, ускоряя образование HCl при дегидрохлорировании ПВХ. Этот же вариант описывает процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии активных добавок, которые в ходе реакции не расходуются (например, хлориды металлов).

III. ТС не оказывает влияния на процесс дегидрохлорирования ПВХ, но Π ускоряет реакцию элиминирования HCl.

IV. ТС ускоряет реакцию дегидрохлорирования, а Π не влияет на скорость образования HCl.

Схемы вариантов I—IV приведены ниже



В настоящей работе на основании предполагаемого механизма действия ТС, солей одновалентных металлов, выведены соответствующие кинетические уравнения. Это позволило экспериментальным путем количественно охарактеризовать их влияние на дегидрохлорирование ПВХ и процесс связывания HCl термостабилизаторами. К такого рода ТС относятся, например, стеараты щелочных металлов.

С учетом того, что реакция дегидрохлорирования ПВХ до потери полимером примерно 4–5% хлора подчиняется закономерностям реакции первого порядка [6–8], схему варианта I можно описать системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1(a_0 - x) \\ \frac{dz}{dt} &= k_2(x - z)(c_0 - z) = -\frac{dc}{dt},\end{aligned}\tag{1}$$

где a_0 — число молей HCl, приходящееся на элементарное звено полимера до начала дегидрохлорирования; x — число молей HCl, выделившееся на элементарное звено ПВХ к моменту времени t ; c_0 и c — начальная и текущая концентрации ТС соответственно (моль/моль ПВХ); z — текущая концентрация П (моль/моль ПВХ); dx/dt , dz/dt , dc/dt — скорости элиминирования HCl, накопления П и расходования ТС соответственно; k_1 — константа скорости дегидрохлорирования ПВХ (сек^{-1}); k_2 — константа скорости реакции взаимодействия HCl с ТС (моль ПВХ/моль · сек $^{-1}$).

Подстановка x во второе уравнение системы (1) дает выражение для скорости расходования ТС

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 c [a_0 (1 - e^{-k_1 t}) - c_0] - k_2 c^2\tag{2}$$

Уравнение (2) точного решения не имеет. Однако, если иметь в виду, что в реальных композициях на основе ПВХ c_0 обычно очень мала по сравнению с a_0 ($a_0 : c_0 = 1000 : 10$), то стабилизатор израсходуется намного раньше, чем существенно изменится a_0 , т. е.

$$a_0 - x \approx a_0\tag{3}$$

Постоянство скорости дегидрохлорирования ПВХ отмечалось многими авторами [8–10].

С учетом (3) система (1) преобразуется в

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 a_0 \\ \frac{dz}{dt} &= k_2 (x - z)(c_0 - z),\end{aligned}\tag{1'}$$

а уравнение для расходования ТС после подстановки x существенно упрощается

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 c (k_1 a_0 t - c_0) - k_2 c^2\tag{2'}$$

Уравнение (2') имеет решение

$$c = c_0 \exp \left(-\frac{k_1 k_2 a_0 t^2}{2} \right)^2 [1 - k_2 \sqrt{k_1 k_2 a_0} \Phi \sqrt{k_1 k_2 a_0 t}]^{-1}\tag{4}$$

Соответственно для хлорида металла получаем

$$z = c_0 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{k_1 k_2 a_0 t^2}{2} \right) [1 - k_2 \sqrt{k_1 k_2 a_0} \Phi \sqrt{k_1 k_2 a_0 t}]^{-1} \right\}\tag{4'}$$

Из (4') видно, что в общем случае содержание хлорида металла в любой момент времени есть функция двух констант: константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ — k_1 и константы скорости реакции взаимодействия ТС с HCl — k_2 . Величина k_1 известна и доступна экспериментальному определению [7–9]. Численное значение k_2 неизвестно.

Можно лишь предположить, что, поскольку реакция взаимодействия HCl с ТС есть обменная реакция, она протекает очень быстро, следовательно, значение k_2 велико.

Варианту II с учетом (3) отвечает система

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 a_0 + k_3 a_0 c_0 \\ \frac{dz}{dt} &= k_2(x - z)(c_0 - z) = -\frac{dc}{dt},\end{aligned}\quad (5)$$

где k_3 — константа скорости катализитического дегидрохлорирования ПВХ под влиянием соли металла. Формула (5) имеет решение

$$z = c_0 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{k_1' k_2 a_0 t^2}{2} \right) [1 - k_2 \sqrt{k_1' k_2 a_0} \Phi \sqrt{k_1' k_2 a_0 t}]^{-1} \right\}, \quad (6)$$

отличающееся от (4') только тем, что вместо k_1 стоит $k_1' = k_1 + k_3 c_0$.

Варианты III и IV описываются соответственно системами

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 a_0 + k_3' a_0 z \\ \frac{dz}{dt} &= k_2(x - z)(c_0 - z) = -\frac{dc}{dt}\end{aligned}\quad (7)$$

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 a_0 + k_3''(c_0 - z) \\ \frac{dz}{dt} &= k_2(x - z)(c_0 - z) = -\frac{dc}{dt},\end{aligned}\quad (8)$$

где k_3' и k_3'' — константы скорости катализитического дегидрохлорирования ПВХ под влиянием П и ТС соответственно.

После подстановки x из первых уравнений систем во вторые получаем

$$t^2 c'' + P(c) = 0, \quad (9)$$

где

$$P(c) = \frac{a_0 [k_1 + k_3'(c_0 - c)]}{-k_2 c} \quad (9')$$

в случае (7) и

$$P(c) = \frac{a_0 (k_1 + k_3'' c)}{-k_2 c} \quad (9'')$$

в случае (8).

Уравнение (9) может быть решено приближенными методами. Для систем (1') и (5), хотя и получены решения в явном виде, однако вычисление изменения содержания ТС и П по (4) и (6) связано с большими неудобствами, так как в знаменателе стоит интеграл вероятности и подстановка его табличных значений приводит к большому разбросу точек, особенно для малых t . Поэтому для получения решений систем (1') и (5), как и для (7) и (8), использовали численное интегрирование на ЭВМ «Наира». Значения k_1 задавали в интервале $10^{-7} - 10^{-4}$ сек $^{-1}$, что соответствует экспериментальным значениям при 130—200°. Значения k_3 , k_3' , k_3'' были выбраны порядка $10^{-5} - 10^{-1}$ моль ПВХ/моль · сек $^{-1}$; значения k_2 подбирали в процессе интегрирования. Начальная концентрация ТС была выбрана порядка $2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль ПВХ, что обычно соответствует содержанию ТС в реальных композициях на основе ПВХ. Шаг интегрирования выбирался автоматически.

Как видно из рис. 1, чем больше k_2 , тем меньше концентрация HCl в свободном виде и тем больше друг к другу прилегают кривые накопления хлоридов металлов. При дальнейшем увеличении k_2 скорость накопления П уже не зависит от k_2 и определяется только величиной k_1 . Отсюда следует, что для того, чтобы соединение было эффективным ТС, константа скорости его взаимодействия с HCl должна быть на восемь — девять по-

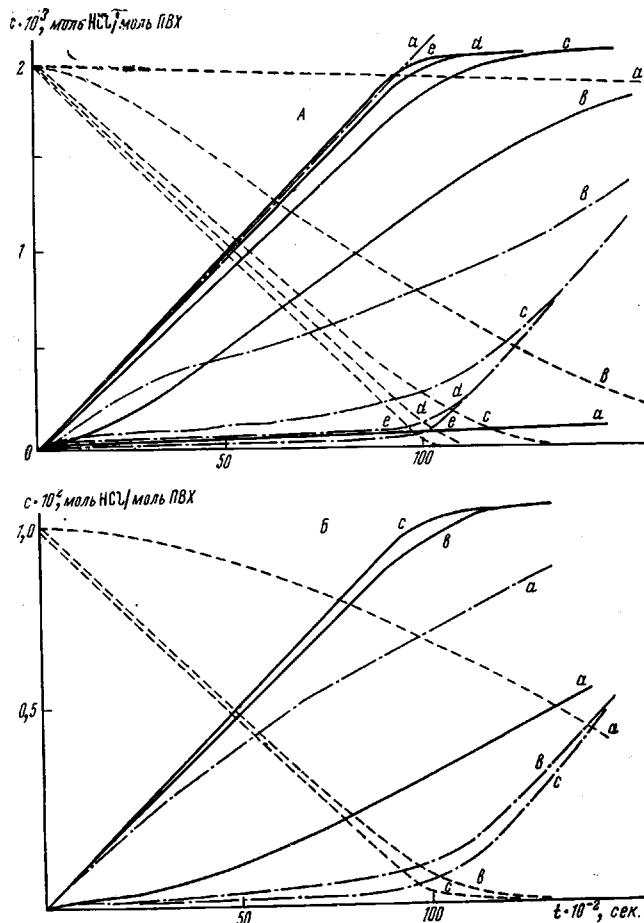


Рис. 1. Графики решения системы дифференциальных уравнений (1') на ЭВМ «Наири» при $k_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$ и $k_2 = 10^{-2}$ (a); 1 (b), 10 (c), 10 2 (d), 10 3 (e) моль ПВХ моль·сек $^{-1}$ для $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ (A) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль ТС/моль ПВХ (B)

Здесь и на рис. 2 и 3 сплошные кривые — накопление П, штриховые — расходование ТС, штрихпунктирные — выделение HCl в свободном виде

рядков большие константы скорости дегидрохлорирования ПВХ, так как, только начиная с этого соотношения констант, лимитирующей становится первая реакция — реакция эlimинирования HCl. На протяжении всего времени действия ТС концентрация HCl в свободном виде поддерживается стационарной, а накопление П идет с постоянной скоростью практически до полного израсходования ТС. Во всех остальных случаях происходит возрастание концентрации HCl в свободном виде еще до израсходования ТС.

Так как скорость связывания HCl ТС зависит от содержания ТС, то понятно, что увеличение количества ТС в смеси понижает требование к k_2 . Так, для $c_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль ПВХ (рис. 1) скорость накопления П не зависит от k_2 уже при $k_2 = 10$ моль ПВХ/моль · сек $^{-1}$, т. е. при $k_2 > k_1$ на семь порядков.

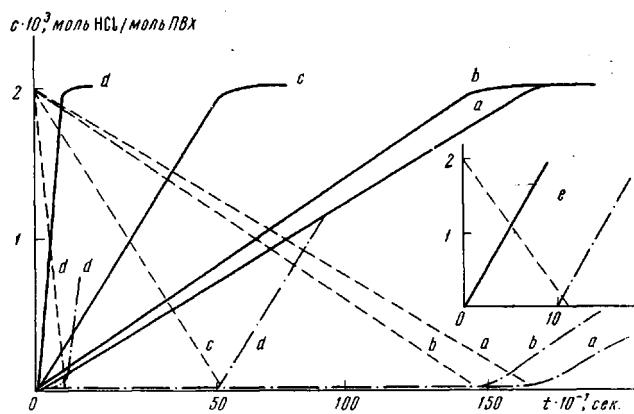


Рис. 2. Графики решения системы дифференциальных уравнений (5) на ЭВМ «Наира» для $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль ТС/моль ПВХ при $k_1 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$ и $k_3 = 10^{-5}$, $k_2 = 10^2$ (a); $k_3 = 10^{-4}$, $k_2 = 10^2$ (b); $k_3 = 10^{-3}$, $k_2 = 10^2$ (c); $k_3 = 10^{-2}$, $k_2 = 10^4$ (d); $k_3 = 10^{-1}$, $k_2 = 10^5$ моль ПВХ/моль·сек $^{-1}$ (e)

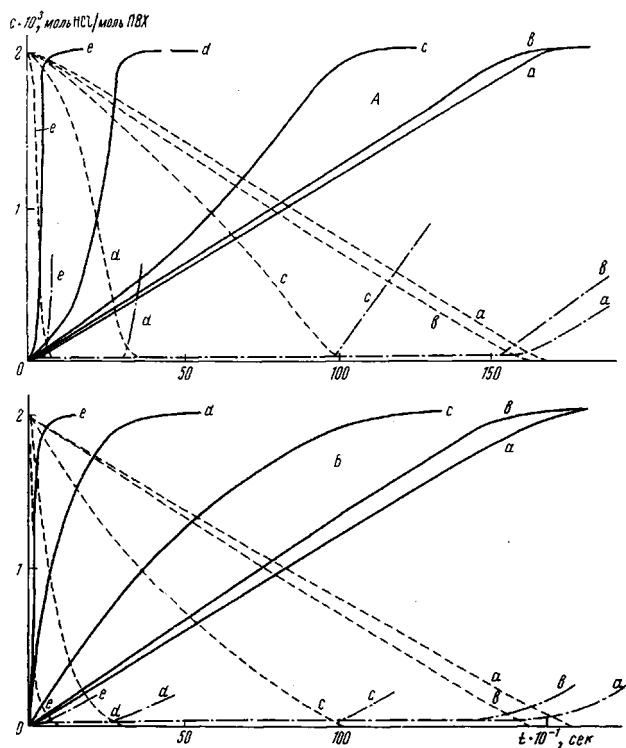


Рис. 3. Графики решения систем дифференциальных уравнений (7) (A) и (8) (B) для $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль ТС/моль ПВХ при $k_1 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$ и $k_3' = k_3'' = 10^{-5}$, $k_2 = 10^2$ (a); $k_3' = k_3'' = 10^{-4}$, $k_2 = 10^2$ (b); $k_3' = k_3'' = 10^{-3}$, $k_2 = 10^2$ (c); $k_3' = k_3'' = 10^{-2}$, $k_2 = 10^3$ (d); $k_3' = k_3'' = 10^{-1}$, $k_2 = 10^4$ (e)

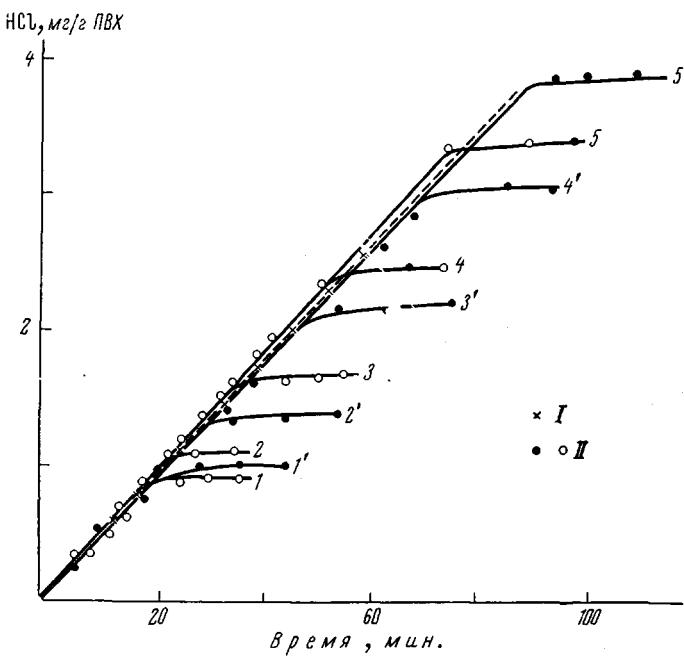


Рис. 4. Экспериментальные кинетические кривые процесса дегидрохлорирования ПВХ (175°) в присутствии стеаратов калия (I—5) и натрия (I'—5') для c_0 (ммоль ТС/моль ПВХ):

I и I' — 2; 2 и 2' — 3; 3 и 3' — 5; 4 и 4' — 7; 5 и 5' — 10; штриховая линия — расчетная кривая, полученная при решении системы уравнений (I') на ЭВМ «Наирис» для $k_1 = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ и $k_2 = 10^3 \text{ моль ПВХ/моль сек}^{-1}$. I — точки, рассчитанные по (11) для тех же значений k ; II — экспериментальные точки

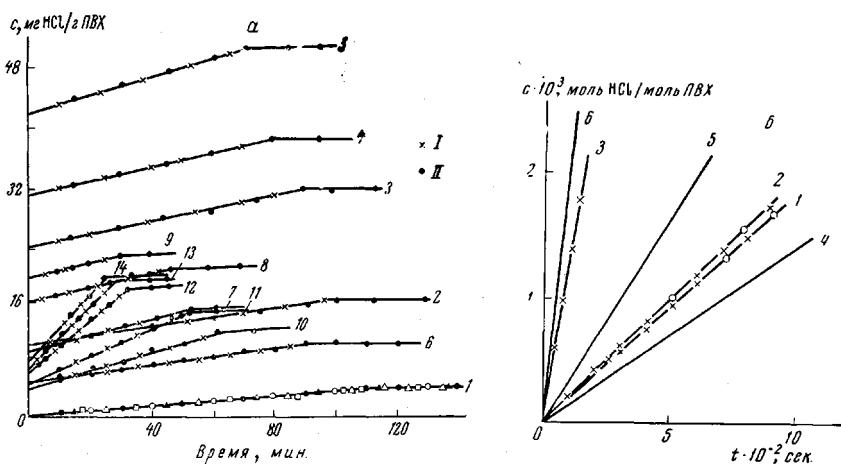


Рис. 5. Влияние хлоридов металлов на скорость дегидрохлорирования ПВХ (175°); концентрации акцептора HCl — стеарат натрия — 10—20 ммоль/моль ПВХ:

a: 1 — чистый ПВХ в отсутствие хлоридов металлов (●) или в присутствии CaCl_2 (○), BaCl_2 (Δ), MnCl_2 (▲) и PbCl_2 (□) в количествах $d_0 = 5, 10$ и $15 \text{ моль МCl}_n/\text{моль ПВХ}$; 2 — 8; 3 — 18,8; 4 — 24,6; 5 — 34 моль $\text{CdCl}_2/\text{моль ПВХ}$; 6 — 7,7; 7 — 15,7; 8 — 24,6; 9 — 30,1 моль $\text{LiCl}/\text{моль ПВХ}$; 10 — 2,9; 11 — 3,4; 12 — 4,1; 13 — 5; 14 — 6,5 моль $\text{ZnCl}_2/\text{моль ПВХ}$; б: 1—3 — в присутствии LiCl , CdCl_2 и ZnCl_2 соответственно ($d_0 = 10 \text{ моль MCl}_n/\text{моль ПВХ}$); 4—6 — расчетные кривые, полученные при решении системы дифференциальных уравнений (5) для $k_1 = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ и $k_2' = 2 \cdot 10^{-5}, 2 \cdot 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль ПВХ/моль сек}^{-1}$ соответственно, $d_0 = 10 \text{ моль MCl}_n/\text{моль ПВХ}$. I — точки, рассчитанные по (13) (см. таблицу); II — экспериментальные точки

Однако такое увеличение содержания ТС в композициях на основе ПВХ экономически невыгодно и, кроме того, большое содержание ТС может отрицательно сказываться на некоторых свойствах полимера.

На рис. 2 приведены графики машинного решения системы (5) — вариант II — для одной и той же k_1 , различных k_3 и только тех k_2 , начиная с которых скорость накопления Π перестает зависеть от k_2 . Из рисунка видно, что каждому значению k_3 отвечает свое значение k_2 , а независимость скорости накопления Π от константы скорости связывания HCl наблюдается при $k_2 > k_1' = k_1 + k_3 c_0$ как и в предыдущем случае на восемь — девять порядков. Следует отметить, что так как $k_1' = f(c_0)$, то увеличение содержания ТС в этом случае приводит не только к увеличению скорости связывания HCl, но и к увеличению скорости дегидрохлорирования ПВХ. Поэтому требование $k_2/k_1' = 10^8 - 10^9$ для варианта II является необходимым для любых значений c_0 .

На рис. 3 показаны графики машинного решения систем (7) и (8) (варианты III и IV) в зависимости от k_3' и k_3'' , количественно характеризующих меру воздействия Π или ТС на реакцию дегидрохлорирования ПВХ. Как и на предыдущем рисунке, здесь приведены кривые только для тех k_2 , начиная с которых скорость накопления Π полностью определяется значениями k_1 и $k_3'(k_3'')$. Из рисунка видно, что кривые накопления Π и расходования ТС отличаются от соответствующих кривых, приведенных на рис. 1 и 2. В случае варианта III кривые имеют вид, характерный для автокаталитической реакции. В случае варианта IV скорость накопления Π падает по мере расходования ТС. После полного израсходования ТС выделение свободного HCl идет с константой скорости k_1 (вариант IV), либо $k_1' = k_1 + k_3 c_0$ (вариант III).

Поскольку при изучении термического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ТС можно следить как за накоплением во времени Π , так и за появлением над полимером свободного HCl в объеме, то предложенные схемы могут быть проверены экспериментально. Совпадение экспериментальных и теоретических графиков является критерием адекватности выбранной математической модели и реально протекающего процесса.

Из рис. 4 видно, что накопление Π в течение определенного времени идет с постоянной скоростью, не зависящей от количества ТС и его природы, а затем реакция практически прекращается. Точки перегиба на кривых соответствуют израсходованию ТС до определенной величины a — эффективной доли ТС [8, 11]. Отметим, что время регистрации свободного HCl индикаторной бумагой «конго-рот» соответствовало времени появления изгиба на кинетических кривых. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами показало, что экспериментальные кривые тесно примыкают к кривой (рис. 4), получающейся при решении системы дифференциальных уравнений (1') для $k_1 = 1, 2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ и $k_2 = 1000 \text{ моль ПВХ/моль} \cdot \text{сек}^{-1}$ (т. е. $k_2 > k_1$ на девять порядков). Таким образом, сопоставление кривых указывает на протекание процесса дегидрохлорирования ПВХ в условиях эксперимента по схеме варианта I (полученные результаты подтверждают известный факт, что NaCl и KCl инертны по отношению к реакции дегидрохлорирования ПВХ [4]) и на независимость скорости накопления Π от константы скорости взаимодействия ТС с HCl.

С целью выяснения влияния диффузии на процесс образования Π были сняты кинетические кривые накопления Π при различных температурах и в зависимости от степени дисперсности системы. Температурный коэффициент скорости реакции оказался равным 2,5. Данные эксперимента показали, что скорость образования Π не зависит от дисперсности системы, при этом меняется лишь абсолютное значение a . Независимость скорости накопления Π от степени дисперсности и величина температурного коэффициента указывают на протекание процесса в кинетической области. Как показывают приведенные в таблице данные, значения констант скоростей

Константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата натрия и калия, смесей стеарата натрия и MCl_n (175°) и соответствующие энергии активации

Добавка к ПВХ	Концентрация добавки, ммоль/моль ПВХ	$k_1 \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	$k_2 \cdot 10^6$, моль ПВХ/моль·сек $^{-1}$	$k_3 \cdot 10^6$ по (14)	E_a , ккал/моль
		$\pm \frac{\tau_{\alpha n} S_n}{V_n}^{**}$			
Стеарат натрия	2	$1,10 \pm 0,023$			
	3	$1,12 \pm 0,075$			
	5	$1,15 \pm 0,087$			
	7	$1,21 \pm 0,034$			
	10	$1,14 \pm 0,085$			
Стеарат калия	2	$1,16 \pm 0,098$			$30,1 \pm 0,4$
	3	$1,15 \pm 0,085$			
	5	$1,18 \pm 0,060$			
	7	$1,11 \pm 0,119$			
	10	$1,16 \pm 0,100$			
Стеарат * натрия + + LiCl	7,7		$6,10 \pm 0,376$	6,04	26 ± 2
	15,7		$6,18 \pm 0,380$		
	24,6		$5,57 \pm 0,392$		
	30,1		$6,31 \pm 0,382$		
Стеарат * натрия + + CdCl ₂	8		$6,42 \pm 0,784$	7,21	34 ± 2
	18,8		$7,82 \pm 0,746$		
	24,6		$7,07 \pm 0,744$		
	34		$7,52 \pm 0,741$		
Стеарат натрия * + + ZnCl ₂	2,9		$132 \pm 11,1$	140	34 ± 2
	3,4		$131 \pm 11,2$		
	4,1		$131 \pm 11,2$		
	5		$152 \pm 11,0$		
	6,5		$144 \pm 1,05$		

* Эксперимент проводили в присутствии 10—20 ммоль стеарата натрия/моль ПВХ.

** $\tau_{\alpha n}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $\alpha = 0,95$; S_n — средняя квадратичная ошибка единичного измерения; n — число измерений.

накопления Π и энергии активации E_a соответствуют константе скорости дегидрохлорирования и E_a чистого ПВХ. Следовательно, в условиях эксперимента лимитирующей стадией является реакция эlimинирования HCl из ПВХ.

В этом случае к системе последовательных реакций можно применить метод стационарных концентраций, что приводит к следующему уравнению для скорости накопления Π :

$$\frac{dz}{dt} = k_1 a_0 \quad (10)$$

Соответственно

$$z = k_1 a_0 t \quad (11); \quad c = c_0 - k_1 a_0 t \quad (11')$$

Данные рис. 4 показывают хорошее соответствие кривой, рассчитанной по (11) для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$, с экспериментальными данными и кривой, получающейся при решении системы (1') для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$ и $k_2 = 1000$ моль ПВХ/моль · сек $^{-1}$. Таким образом, при изучении процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеаратов калия и натрия накопление Π (соответственно выделение HCl) может быть рассчитано по уравнению (11).

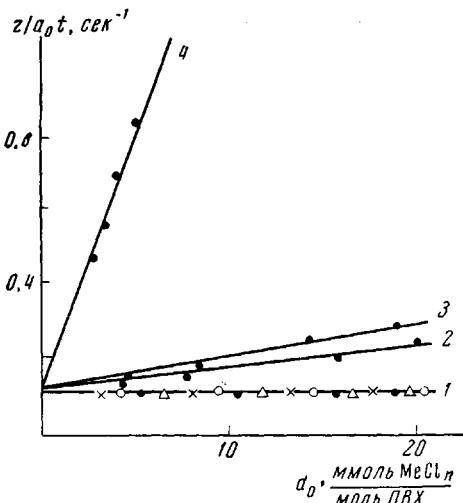


Рис. 6

Рис. 6. Экспериментальные зависимости $z/a_0 t = f(d_0)$ (175°) для: 1 — CaCl_2 (●), BaCl_2 (○), MnCl_2 (Δ) и PbCl_2 (×); 2 — LiCl ; 3 — CdCl_2 ; 4 — ZnCl_2 (концентрации стеарата натрия, 10—20 ммол/моль ПВХ)

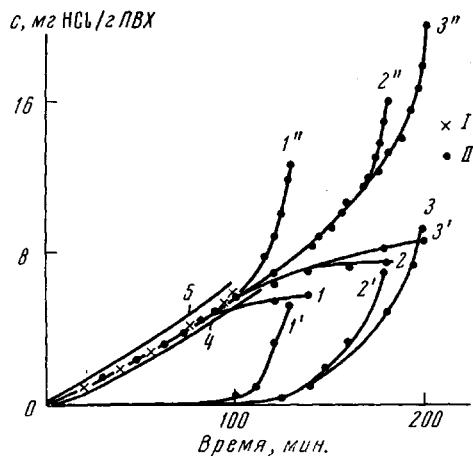


Рис. 7

Рис. 7. Влияние стеарата лития на процесс дегидрохлорирования ПВХ (175°):

1 — 1'' — 10; 2 — 2'' — 15; 3 — 3'' — 20 ммол/моль ПВХ. (Акцептор HCl — стеарат натрия 20 ммол/моль ПВХ); 1—3 — поглощение HCl стеаратом лития; 1'—3' — поглощение HCl стеаратом натрия; 1''—3'' — суммарные кривые поглощения HCl смесью стеаратов лития и натрия; расчетные кривые, полученные при решении системы дифференциальных уравнений (7) на ЭВМ «Байри» для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, $k_2 = 10^3$ моль ПВХ/моль · сек⁻¹, $k_3 = 10^{-6}$ (4) и $k_3' = 10^{-4}$ моль ПВХ/моль · сек⁻¹ (5). I — точки, рассчитанные по (15), II — экспериментальные точки

Как уже отмечалось, схема варианта II описывает процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии добавок, которые, ускоряя реакцию эlimинирования HCl , в ходе реакции не расходуются.

В работах [5, 12—15] отмечается катализитическое действие на реакцию дегидрохлорирования ПВХ хлоридов железа, алюминия, цинка и кадмия. Однако все имеющиеся в литературе данные о влиянии хлоридов на процесс термического дегидрохлорирования ПВХ носят качественный характер. Авторы отмечают ускоряющее действие того или иного хлорида на реакцию эlimинирования HCl , но ничего не пишут о количественной мере этого воздействия.

В данной работе изучали влияние хлоридов Li , Ca , Ba , Cd , Zn , Mn^{2+} и Pb^{2+} на процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии в качестве ТС стеарата натрия, который, как было показано выше, не влияет на реакцию эlimинирования HCl .

Экспериментальные кривые представлены на рис. 5. Как видно, накопление П в присутствии CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 и PbCl_2 и стеарата натрия без добавки хлоридов идет с одинаковой скоростью. Следовательно, хлориды этих металлов не оказывают влияния на процесс дегидрохлорирования ПВХ. Полученные данные согласуются с результатами [4, 8, 11].

Вид кривых, характеризующих накопление П под действием LiCl , CdCl_2 и ZnCl_2 , аналогичен виду кривых накопления П в присутствии только стеарата натрия: накопление П идет с постоянной скоростью в течение определенного времени, затем реакция практически прекращается; точки перегиба на кинетических кривых также соответствует расходованию ТС до величины a и времени термостабильности, определяемому индикаторным методом. Однако тангенс угла наклона кривых накопления П к оси абсцисс зависит от природы хлорида металла и тем больше, чем большее количество введенной активной добавки, т. е. хлориды Li , Cd и Zn ускоряют процесс дегидрохлорирования ПВХ.

На рис. 5 экспериментальные кривые сопоставлены с теоретическими, полученными при решении системы дифференциальных уравнений варианта II (5) для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$, $k_3 = 2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль ПВХ/моль·сек $^{-1}$ и $k_2 > k_1 + k_3 d_0$ * на восемь порядков. Из рисунка видно, что экспериментальные кривые располагаются между теми или иными теоретическими кривыми в зависимости от природы активной добавки. Это позволяет сделать вывод о том, что и в данном случае скорость накопления П не зависит от k_2 и определяется только величиной $k_1' = k_1 + k_3 d_0$.

Применение метода стационарных концентраций приводит к уравнению для скорости накопления П

$$\frac{dz}{dt} = k_1 a_0 + k_3 a_0 d_0 \quad (12)$$

с решением

$$z = (k_1 + k_3 d_0) a_0 t \quad (13)$$

Как видно из рис. 5, теоретические кривые, рассчитанные по (13) для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$ и соответствующих k_3 (таблица), зависящих от природы активной добавки, хорошо согласуются с данными эксперимента.

Поделив правую и левую части уравнения (13) на $a_0 t$, получаем

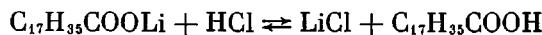
$$\frac{z}{a_0 t} = k_1 + k_3 d_0, \quad (14)$$

т. е. в случае протекания реакции дегидрохлорирования ПВХ по схеме варианта II должна наблюдаться линейная зависимость $z/a_0 t$ от d_0 , причем тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс должен быть численно равен константе скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием активной добавки, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — константе скорости дегидрохлорирования ПВХ в отсутствие добавок. Если введенная добавка инертна по отношению к процессу дегидрохлорирования, то в координатах $z/a_0 t - d_0$ должна получаться прямая, параллельная оси абсцисс. Из рис. 6 видно, что экспериментальные данные для различных количеств добавок укладываются на прямую.

Таким образом, для определения k_3 нет необходимости полностью снимать кинетические кривые накопления П. Достаточно знать содержание П, образовавшегося за некий определенный промежуток времени (в пределах действия ТС) для различных количеств активной добавки, и построить экспериментальные зависимости $z/a_0 t = f(d_0)$. Вид кривых однозначно позволяет сделать вывод, о том, что по схеме варианта I или II протекает процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии данной добавки, кроме того, обработка экспериментальных данных по уравнению (14) позволяет значительно упростить определение константы скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ k_3 . Экспериментальные данные (k_1 , k_3 и E_a) приведены в таблице.

Следует отметить, что процесс каталитического дегидрохлорирования ПВХ является гетерогенным, зависящим от дисперсности добавки и ее распределения в системе. Истинные значения констант k_3 , по-видимому, еще выше.

При изучении процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата лития было обнаружено, что точки перегиба на кинетических кривых, характеризующие время термостабильности композиции, не соответствуют времени фиксирования свободно выделяющегося хлористого водорода индикаторным методом. Этот факт можно объяснить обратимостью реакции



* d_0 — концентрация активной добавки (в нашем случае MCl_n), моль/моль ПВХ.

Для подтверждения этого был проведен контрольный опыт: эквивалентные количества стеариновой кислоты и хлорида лития выдерживали в термостате при 175°. Появление свободного HCl было зарегистрировано уже через 1—2 мин. (В работе [16] описывается обратимость реакции для стеарата кальция.)

Для улавливания HCl, выделяющегося из композиции до того как стеарат лития израсходуется до величины a , использовали стеарат натрия, который помещали над смесью ПВХ + стеарат лития.

Из рис. 7 видно, что улавливание HCl стеаратом натрия происходит до того, как израсходуется эффективная доля ТС. Суммарные кривые выделения HCl, т. е. HCl, поглощенного стеаратами лития и натрия, имеют вид, характерный для случая автокаталитической реакции. Следовательно, по мере накопления в системе II (LiCl) скорость дегидрохлорирования ПВХ увеличивается.

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами показало, что кривые накопления II располагаются между кривыми, полученными при решении системы дифференциальных уравнений (7) на ЭВМ для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, $k_2 = 10^3$ моль ПВХ/моль · сек⁻¹, т. е. $k_2 > k_1 + k_3'x$ на девять порядков, при $k_3' = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль ПВХ / моль · сек⁻¹ (рис. 7). Это позволяет сделать вывод о том, что в условиях эксперимента лимитирующей стадией является реакция дегидрохлорирования ПВХ.

Применение метода стационарных концентраций к системе (7) приводит к следующему уравнению для накопления II:

$$x = \frac{k_1}{k'} (e^{k_3' a_0 t} - 1) \quad (15)$$

Теоретическая кривая, рассчитанная по (15) для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹ и $k_3' = 8 \cdot 10^{-5}$ моль ПВХ/моль · сек⁻¹, накладывается на экспериментально полученную кривую накопления II (рис. 7).

Энергия активации реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата лития оказалась равной 26 ± 2 ккал/моль. Величина E_a и константа скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата лития соответствуют E_a и константе скорости реакции каталитического дегидрохлорирования полимера под действием LiCl. Это также является доказательством того, что именно LiCl катализирует реакцию дегидрохлорирования ПВХ, и процесс дегидрохлорирования в присутствии стеарата лития описывается схемой варианта III.

Таким образом, выведенные на основании предложенного механизма действия ТС кинетические уравнения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата натрия и калия описывается схемой, соответствующей случаю, когда ни ТС, ни II не оказывают влияния на процесс дегидрохлорирования ПВХ (вариант I). В присутствии стеарата лития процесс дегидрохлорирования ПВХ описывается схемой, соответствующей случаю ускорения реакции эlimинирования HCl под действием II (вариант III). При введении в систему хлоридов Li, Cd и Zn процесс дегидрохлорирования ПВХ описывается схемой варианта II — введенная добавка катализирует реакцию дегидрохлорирования ПВХ и в ходе реакции не расходуется. ТС, суммарное действие которых описывалось бы схемой вариантов II и IV, найти пока не удалось.

Полученные результаты позволяют сделать важное заключение: эффективные первичные стабилизаторы для ПВХ должны характеризоваться константой скорости взаимодействия с HCl на семь — девять порядков больше по сравнению с константой скорости эlimинирования HCl из ПВХ.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПВХ, полученный методом сусpenзионной полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора и в качестве эмульгатора стиromалеата натрия при водном модуле 1 : 1,5. ПВХ имел константу Фикентчера $k_f = 70$, плотность 1,41 г/см³, гомогенность 12,5, насыпной вес 0,48 г/см³. Константа скорости дегидрохлорирования ПВХ при 175° равна $1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹. Термическое дегидрохлорирование ПВХ в присутствии стеарата натрия и калия проводили по [11]. Для проведения дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата лития применяли специальные двухсекционные ампулы с цористой перегородкой. В нижнюю секцию помещали смесь ПВХ + стеарат лития, в верхнюю — стеарат натрия. Было изучено влияние хлоридов Ca, Ba, Mn²⁺, Pb²⁺, Li, Cd и Zn, которые очищали по [17]. Опыты проводили в интервале температур 130—190 ± 0,5°. Композиции готовили путем тщательного растирания и смешения компонентов. Для опыта брали композиции с содержанием 1 г ПВХ.

Количество ионного хлора определяли потенциометрическим титрованием водной вытяжки [18]. Время термостабильности τ и показатель акцептирующей HCl способности ТС α определяли по уже известной методике [7, 8].

Значения констант скоростей и энергии активации рассчитывали по методу наименьших квадратов.

Выводы

1. Разобраны схемы и выведены кинетические уравнения процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии термостабилизаторов (ТС) для вариантов, учитывающих каталитическое действие ТС, продуктов его взаимодействия с HCl и активных добавок.

2. Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии стеаратов натрия и калия протекает по схеме, соответствующей случаю, когда ни ТС, ни продукт его взаимодействия с HCl не оказывают влияния на скорость образования HCl.

3. Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии хлоридов лития, кадмия и цинка протекает по схеме, описывающей процесс дегидрохлорирования под действием активных добавок, не расходящихся в процессе реакции. Оценены константы скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием хлоридов лития ($6,0 \cdot 10^{-5}$), цинка ($1,4 \cdot 10^{-3}$) и кадмия ($7,2 \cdot 10^{-5}$ моль ПВХ/моль · сек⁻¹). Предложено уравнение, позволяющее значительно упростить определение константы каталитического дегидрохлорирования ПВХ k_3 под действием активных добавок.

4. Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии стеарата лития протекает по схеме, соответствующей случаю ускорения реакции дегидрохлорирования ПВХ продуктом взаимодействия ТС с выделяющимся HCl ($k_3' = 8 \cdot 10^{-5}$ моль ПВХ / моль · сек⁻¹).

5. Сопоставлением теоретических и экспериментальных кривых показано, что процесс накопления хлорида металла во всех случаях лимитируется реакцией дегидрохлорирования полимера, а эффективные ТС характеризуются константой взаимодействия с HCl на семь — девять порядков больше по сравнению с константой скорости дегидрохлорирования чистого полимера.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. Б. М. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 148.
2. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 370.
3. К. С. Минскер, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., А11, 646, 1969.
4. Л. С. Троицкая, Е. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1966, № 7, 46; № 11, 43.
5. C. Jirkal, J. Stepek, Ph. Lalat, Plast. Mod. et Elastomers, 21, 109, 1969.
6. M. Imoto, T. Otsu, J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., C4, 124, 1953.
7. G. Talamini, G. Pezzin, Makromolek. Chem., 39, 26, 1960.

8. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967.
9. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Коллоидн. ж., 18, 578, 1956.
10. B. Dolezel, J. Stepek, Chem. průmysl., 10, 381, 1960.
11. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Пласт. массы, 1967, № 8, 17.
12. Е. Н. Зильберман, Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 3, Госхимиздат, 1960, стр. 83.
13. Д. М. Яновский, А. А. Берлин, Н. А. Рыбакова, Ж. прикл. химии, 32, 1775, 1959.
14. L. Wolkofer, Симпозиум по термостойким полимерам, Лондон, 1960; Экспресс-информация, Синтетические высокополимерные материалы, № 3, 1961, реф. 35.
15. D. Druesedow, G. F. Gibbs, Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. Stand., Washington, 1953, p. 69.
16. Т. Ямада, Дэнки сикансэ ихо, 20, 256, 1956.
17. Г. Базэр, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд-во иностр. лит., 1956.
18. L. N. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.

ON SOME KINETIC REGULARITIES OF THE DEHYDROCHLORINATION
REACTION OF POLY (VINYL CHLORIDE) IN THE PRESENCE
OF PRIMARY STABILIZERS BASED ON Me^{1+}

K. S. Minskera, V. P. Malinskaya, V. V. Sayapina

Summary

The kinetic equations have been derived for dehydrochlorination of PVC in the presence of thermal stabilizers (TS)-salts of monovalent metal-for the cases taking account of the catalytic action of TS, its interaction products with HCl and active additions. Sodium and potassium stearates do not affect the rate of elimination of HCl from PVC. The dehydrochlorination in the presence of lithium stearate follows the scheme valid for the case of the acceleration of the dehydrochlorination reaction of PVC by the interaction product of TS with evolving HCl. The constants of catalytic dehydrochlorination of PVC under the action of LiCl , CdCl_2 , ZnCl_2 have been determined as well as the corresponding activation energies.
