

УДК 541.64:542.976

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

К. С. Минскер, В. П. Малинская

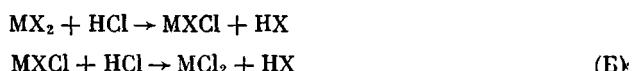
Для получения полимерных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) в состав композиции обычно вводят смесь различных продуктов и, в первую очередь, металлоксодержащие «первичные» термостабилизаторы (ТС). Общим свойством для всех ТС является способность реагировать с HCl, выделяющимся при термической деструкции ПВХ, и устранять тем самым его вредное действие.

В работе [1] изучены некоторые кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ТС на основе M^{1+} . К такого рода соединениям относятся, например, стеараты щелочных металлов, применяющиеся в качестве стабилизаторов ПВХ [2]. Однако чаще для стабилизации ПВХ используются соли двухвалентных металлов: основные сульфаты и фосфиты Pb, металлические мыла на основе Ca, Cd, Ba, Zn и т. д. Поэтому больший интерес представляет кинетическое рассмотрение реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ТС на основе M^{2+} .

Реакцию таких ТС с HCl можно представить либо как тримолекулярное взаимодействие



либо как процесс, состоящий из двух последовательно-параллельных реакций второго порядка



Исследование взаимодействия ПВХ с основными сернокислыми солями свинца [3] показало, что PbO в основных сульфатах переходит в $PbCl_2$, и изменения основности солей не происходит.

По-видимому, связывание HCl основными солями свинца протекает по реакции А. Для солей органических кислот, очевидно, более вероятен бимолекулярный механизм (Б).

Возможные механизмы действия ТС на реакцию дегидрохлорирования ПВХ приводят к кинетическим уравнениям I—IV (табл. 1). Принятые обозначения: a_0 — число молей HCl, приходящееся на моль полимера до начала дегидрохлорирования; x — число молей HCl, выделившееся на моль ПВХ к моменту времени t ; c_0 и c — начальная и текущая концентрации ТС соответственно ($\text{г-экв ТС}/\text{г-экв ПВХ}$), z и y — текущие концентрации MCl_2 и $MXCl$ (моль Cl⁻/моль ПВХ), d_0 — концентрация активной добавки, не расходующейся в процессе реакции (моль/моль ПВХ), dx/dt , dz/dt , dy/dt и dc/dt — скорости элиминирования HCl, накопления MCl_2 и $MXCl$ и расходования ТС соответственно; k_1 — константа скорости дегидрохлорирования ПВХ (сек^{-1}); k_2 — константа скорости реакции тримолекулярного взаимодействия HCl с ТС (моль² ПВХ/моль²·сек); k_2' и k_2'' — константы скорости реакций второго порядка взаимодействия ТС с HCl и $MXCl$ с HCl соответственно (моль ПВХ/моль·сек); k_3 , k_3' , k_3'' — константы скорости катализитического дегидрохлорирования ПВХ под влиянием соли металла, ПР и ТС соответственно (моль ПВХ/моль·сек).

При выводе уравнений I—IV было принято, что процесс дегидрохлорирования ПВХ подчиняется закономерностям реакции нулевого порядка [4, 5]. Это допущение справедливо, так как химия стабилизации полимеров — это химия ничтожно малых степеней превращения. Обычно содержание ТС в реальных композициях на основе ПВХ не превышает 2—3%, т. е. изменение содержания хлора в полимере за время действия ТС весь-

Таблица 1

Кинетические уравнения реакций дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ТС

Вариант	Влияние ТС и продуктов его взаимодействия с HCl (ПР) на реакцию дегидрохлорирования ПВХ	Кинетические уравнения	
		тримолекулярное взаимодействие ТС с HCl (A)	параллельно-последовательные бимолекулярные реакции (B)
I	Ни ТС, ни ПР не оказывают влияния на скорость образования HCl	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 - k_2 x^2 c$ $\frac{dc}{dt} = -k_2 x^2 c = -\frac{dz}{dt}$	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 - \frac{1}{2} (k_2' xc + k_2'' xy)$ $\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2} (k_2' xc - k_2'' xy)$ $\frac{dc}{dt} = -k_2' xc$ $\frac{dz}{dt} = k_2'' xy$
II	ТС и ПР оказывают одинаковое катализитическое действие, ускоряя реакцию дегидрохлорирования ПВХ	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 + k_3 a_0 c_0 - k_2 x^2 c$ $\frac{dc}{dt} = -k_2 x^2 c = -\frac{dz}{dt}$	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 + k_3 a_0 c_0 - \frac{1}{2} \times (k_2' xc + k_2'' xy)$ $\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2} (k_2' xc - k_2'' xy)$ $\frac{dc}{dt} = -k_2' xc$ $\frac{dz}{dt} = k_2'' xy$
III	ТС не оказывает влияния на процесс дегидрохлорирования ПВХ, но ПР ускоряют реакцию элиминирования HCl	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 + k_3' a_0 (c_0 - c) - k_2 x^2 c$ $\frac{dc}{dt} = -k_2 x^2 c = -\frac{dz}{dt}$	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 + k_3' a_0 (y + z) - \frac{1}{2} \times (k_2' xc + k_2'' xy)$ $\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2} (k_2' xc - k_2'' xy)$ $\frac{dc}{dt} = -k_2' xc$ $\frac{dz}{dt} = k_2'' xy$
IV	ТС ускоряет реакцию дегидрохлорирования ПВХ, а ПР не влияют на скорость образования HCl	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 + k_3 a_0 c - k_2 x^2 c$ $\frac{dc}{dt} = -k_2 x^2 c = -\frac{dz}{dt}$	$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 + k_3'' a_0 c - \frac{1}{2} \times (k_2' xc + k_2'' xy)$ $\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2} (k_2' xc - k_2'' xy)$ $\frac{dc}{dt} = -k_2' xc$ $\frac{dz}{dt} = k_2'' xy$

ма незначительно и им можно пренебречь. Изучение же кинетики процесса дегидрохлорирования ПВХ на более поздних стадиях не столь актуально, поскольку даже незначительные изменения химической природы макромолекул приводят к практически полной утрате полимером ряда ценных свойств.

Для решения систем дифференциальных уравнений I—IV применен метод численного интегрирования на ЭВМ «Наира-С», так как указанные системы не имеют точного аналитического решения. Значение k_1 задано равным $1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$, что соответствует экспериментальным значениям константы дегидрохлорирования чистого ПВХ при 175°. Значения k_3 , k_3' , k_3'' выбраны порядка 10^{-5} — 10^{-1} (моль ПВХ/моль·сек); k_2 (моль 2 ПВХ/моль 2 ·сек), k_2' и k_2'' (моль ПВХ/моль·сек), экспериментально неизвест-

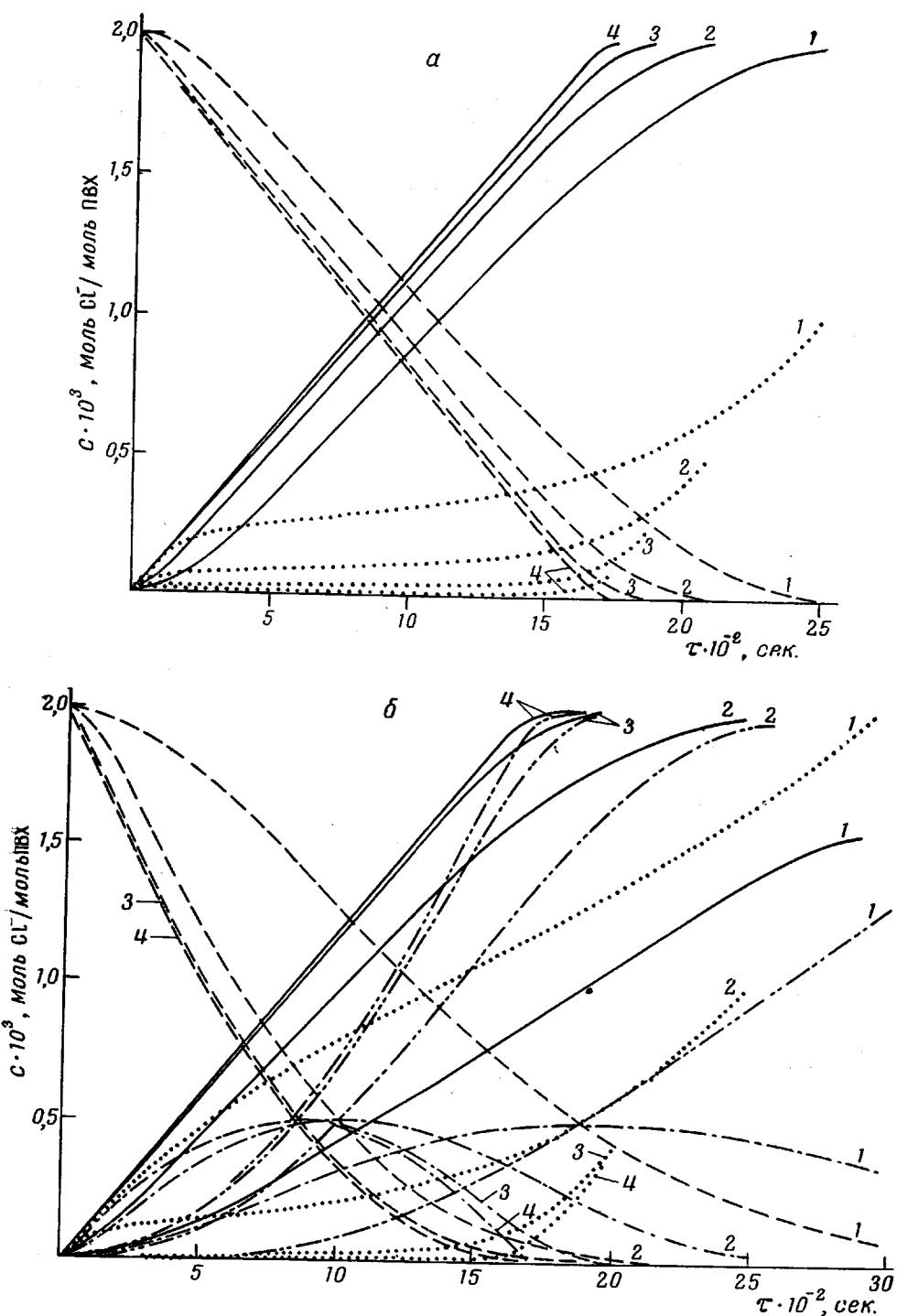
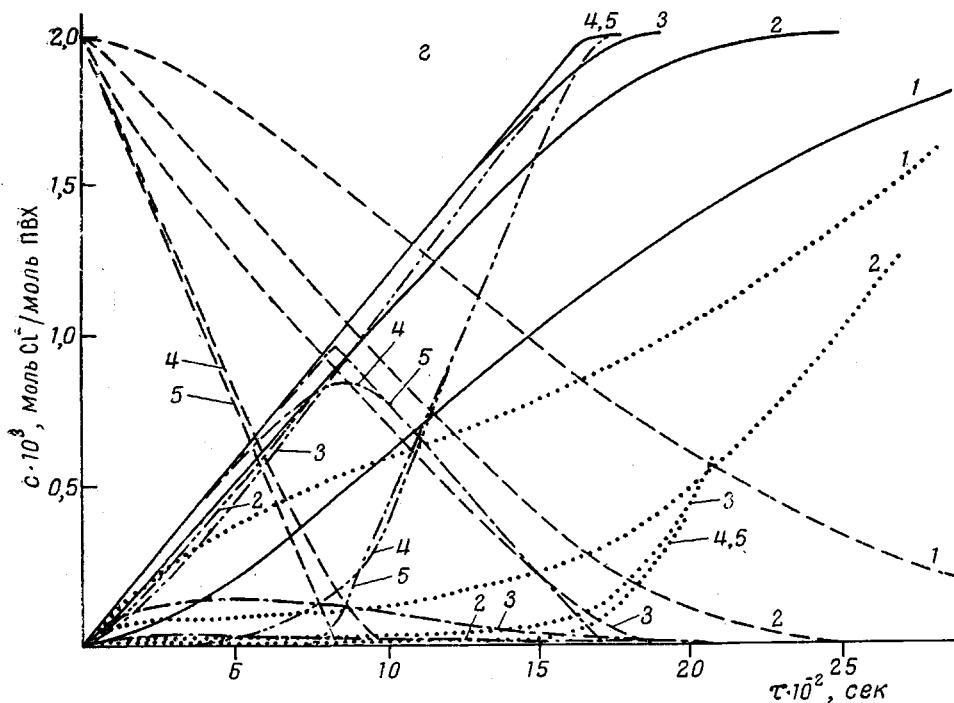
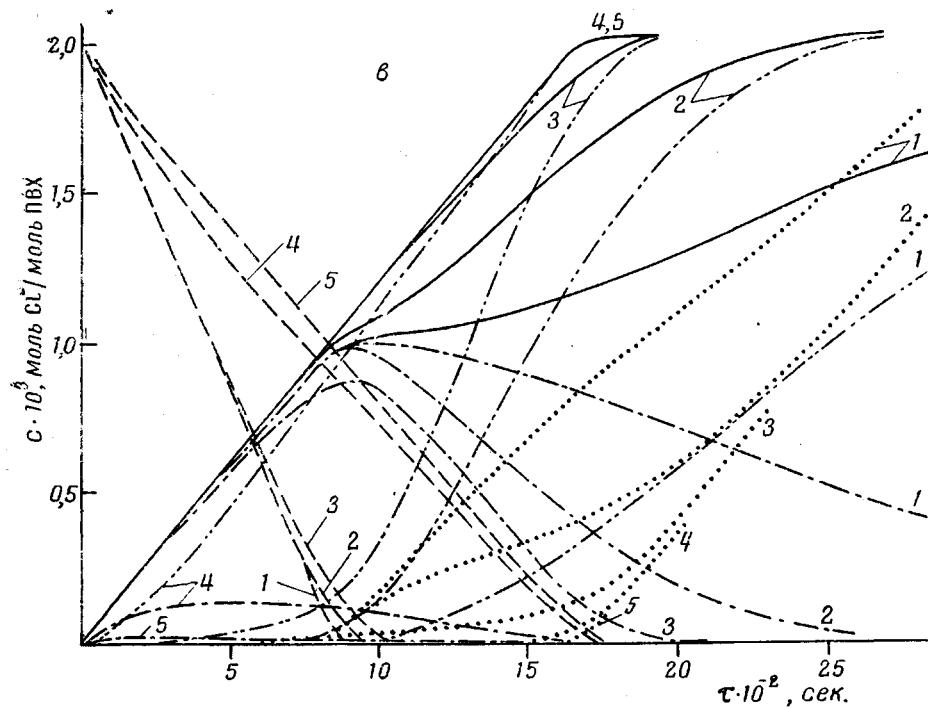


Рис. 1. Графики машинного решения систем дифференциальных уравнений IA (а) и IB (б, в, г); $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$; $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ г-экв ТС/экв ПВХ

а: k_2 : 1 — 10^4 ; 2 — 10^5 ; 3 — 10^6 ; 4 — 10^7 и 10^8 моль 2 ПВХ / моль·сек; k_2' : 1 — 1; 2 — 10;
 3 — 100; 4 — 1000; ϵ : $k_2'' = k_2'$: 1 — 1; 2 — 10; 3 — 100; 4 — 10 000; 5 — 100 000; б: $k_2'' = k_2'$: 1 — 10;
 2 — 100; 3 — 1000; 4 — 10 000; 5 — 100 000 моль ПВХ / моль ТС · сек



Здесь и на рис. 2—4: — выделение свободного (не связанный ТС) HCl , — расходование ТС, — накопление MCl_2 [тримолекулярное взаимодействие HCl с ТС (или $\text{MXCl} + \text{MCl}_2$) параллельно-последовательные реакции второго порядка]; — накопление MeCl_2 и — накопление MXCl (параллельно-последовательные реакции второго порядка); c — концентрация, τ — время

ные константы подбирали в процессе интегрирования. Начальная концентрация ТС(c_0) принята порядка $2 \cdot 10^{-3}$ г-экв ТС/экв ПВХ, что соответствует обычно применяемому в практике стабилизации ПВХ содержанию ТС в реальных композициях. Шаг интегрирования выбирался автоматически при заданной точности ($\Delta f/f \leq 0,03$, f — функция, получающаяся при интегрировании дифференциальных уравнений: x , y , z и c ; Δf — погрешность функции).

На рис. 1 представлены данные машинного решения дифференциальных уравнений IA и IB (I вариант) в зависимости от величины k_2 для одной и той же k_1 . Как видно из рис. 1, а, при не очень больших k_2 вид кривых накопления ПР, расходования ТС и выделения свободного (не связанного ТС) HCl есть функция двух констант — k_1 и k_2 . Однако, по мере увеличения k_2 , различие между кривыми становится все меньшим и, наконец, при $k_2 \geq 10^7$ кривые совпадают, т. е. накопление ПР и расходование ТС уже не зависит от k_2 и определяется только величиной k_1 . Появление свободного HCl происходит после израсходования ТС. Следовательно, для того чтобы соединение, взаимодействующее с HCl по реакции третьего порядка было эффективным ТС, константа скорости его взаимодействия с HCl должна быть на 12—13 порядков больше, чем константа скорости дегидрохлорирования ПВХ. Такое большое различие в константах есть следствие того, что концентрация ТС в композициях ПВХ, как правило, не превышает 2—3 %.

Для бимолекулярной реакции (IB) были рассмотрены кинетические кривые для различного соотношения констант k_2' и k_2'' : $k_2' = k_2''$ (рис. 1, б) и $k_2' \geq k_2''$ (рис. 1, в, г). При $k_2' = k_2''$ кривые накопления MXCl проходят через максимум, положение которого зависит, а величина не зависит от значений констант. Кривая накопления MCl₂ имеет S-образный характер, период автоускорения которой совпадает со временем достижения максимального значения MXCl. Кривые накопления ионного хлора (MXCl + MCl₂), характеризующие эффективность действия ТС, перестают зависеть от k_2' и k_2'' при $k_2' = k_2'' \sim 1000$. В этом случае ТС поглощает весь выделяющийся при дегидрохлорировании ПВХ HCl, и скорость накопления ПР полностью определяется величиной k_1 .

При $k_2' \gg k_2''$ накопление MCl₂ начинается лишь после достижения максимума на кривой накопления MXCl (кривые 1, 2 рис. 1, в и кривые 4, 5 рис. 1, г). Величина максимального значения MXCl определяется соотношением констант k_2' и k_2'' , причем, если $k_2' = 1000$, то при $k_2'' < k_2'$ больше, чем на два порядка, двухвалентный ТС действует как одновалентный стабилизатор. До достижения максимума на кривой MXCl кривая накопления ПР не зависит от k_2 , т. е. ТС поглощает весь выделяющийся HCl. Впоследствии на кривой наблюдается резкий перегиб, реакция образования ПР замедляется и одновременно в системе появляется свободный HCl (кривые 1, 2 рис. 1, в).

При $k_2'' > k_2'$ на 2 и более порядков образующийся MXCl практически мгновенно переходит в MCl₂, и кривые накопления ионного хлора и MCl₂ совпадают на всем промежутке времени действия ТС (кривая 5, рис. 1, в).

Таким образом, из анализа кинетических кривых, характеризующих связывание выделяющегося HCl по реакции Б, следует, что наименьшая из констант скорости взаимодействия MX₂ и MXCl с HCl должна быть больше 100, если вторая константа не меньше 1000, т. к. только в этом случае лимитирующей стадией становится реакция дегидрохлорирования ПВХ. Отношение констант k_2' и k_2'' при выполнении вышеуказанного условия оказывает влияние лишь на соотношение MXCl и MCl₂ и скорость расходования MX₂, но не влияет при этом на вид кривой накопления ПР.

Системы дифференциальных уравнений IIА и IIБ (II вариант) отличаются от систем IA и IB только тем, что в первом кинетическом уравнении систем II варианта появляется дополнительный член — $k_3 a_0 c_0$, т. е.

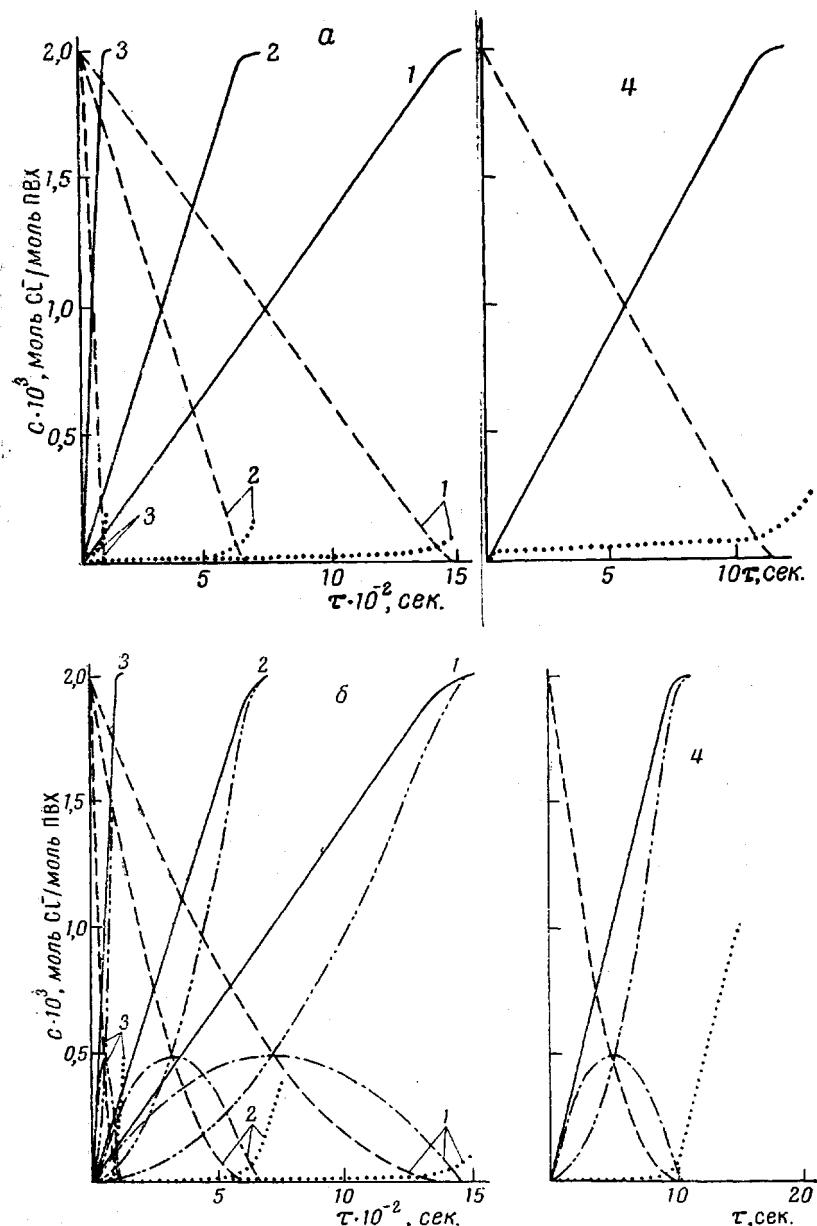


Рис. 2. Графики машинного решения систем дифференциальных уравнений ПА (а) и ПБ (б); $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$; $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ г-экв ТС/экв ПВХ:
 а, б — k_3 : 1 — 10^{-4} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2} ; 4 — 10^{-1} моль ПВХ / моль·сек; а — k_2 :
 1, 2 — 10^0 ; 3, 4 — 10^{-1} моль 2 ПВХ / моль 2 ·сек; б — $k_2' = k_2''$: 1, 2 — 1000 ; 3 — $10\ 000$;
 4 — $100\ 000$ моль ПВХ / моль·сек

они тождественны системам дифференциальных уравнений I варианта с константой скорости дегидрохлорирования ПВХ $k'_1 = k_1 + k_3 c_0$. На рис. 2 приведены графики машинного решения систем II A и II B в зависимости от k_3 и только тех k_2 ($k_2' = k_2''$), начиная с которых скорость накопления ПР перестает зависеть от k_2 (k_2'). Из рисунка видно, что каждому значению k_3 отвечает свое значение k_2 (k_2'), а независимость скорости накопления ПР от константы скорости связывания HCl наблюдается при $k_2 > k'_1 = k_1 + k_3 c_0$ на 12—13 порядков (тримолекулярное взаимодействие HCl с MX_2), либо при $k_2' = k_2'' > k'_1$ на 7—8 порядков (параллельно-по-

следовательные реакции второго порядка). Вид кинетических кривых рис. 2 аналогичен соответствующим кинетическим кривым рис. 1. На рис. 2, б приведены решения системы ПБ только для случая $k_2' = k_2''$, поскольку, как было показано выше, вид

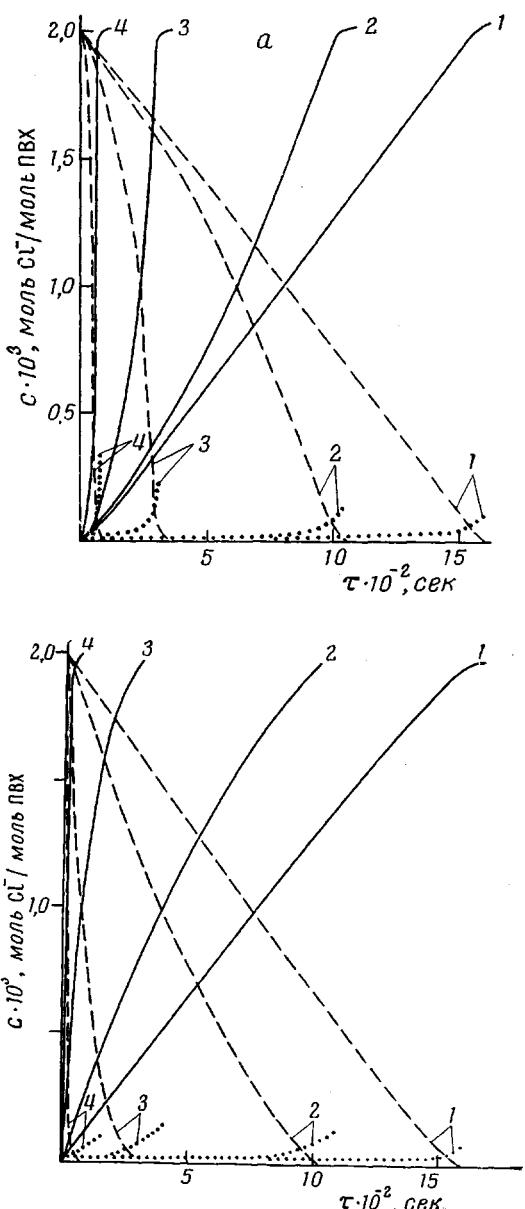


Рис. 3. Графики машинного решения систем дифференциальных уравнений IIIA (а) и IVA (б): $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ г-экв ТС/экв ПВХ:

$a - k_3': 1 - 10^{-4}; 2 - 10^{-3}; 3 - 10^{-2}; 4 - 10^{-1}$ моль · ПВХ / моль · сек; $k_2: 1, 2 - 10^{-7}; 3, 4 - 10^{-6}$ моль² ПВХ / моль² · сек, $b - k_2'': 1 - 10^{-4}; 2 - 10^{-3}; 3 - 10^{-2}; 4 - 10^{-1}$ моль ПВХ / моль · сек; $k_2: 1, 2 - 10^{-7}; 3, 4 - 10^{-6}$ моль² ПВХ / моль² · сек

На рис. 4, а приведены графики машинного решения системы ПБ для $k_3' = 10^{-3}$ (рассматривается катализ MXCl, MCl₂ и MXCl + MCl₂) и $k_2'' \geq k_2'$, обеспечивающих полное связывание выделяющегося HCl. Как вид-

ется от соотношения констант k_2' и k_2'' , если значения этих констант обеспечивают полное связывание выделяющегося HCl.

На рис. 3 показаны графики машинного решения систем дифференциальных уравнений IIIA и IVA (III и IV варианты, тримолекулярное взаимодействие MX₂ с HCl) в зависимости от k_3' и k_3'' , количественно характеризующих меру воздействия ПР и ТС на реакцию элиминирования HCl. Как и на рис. 2, здесь приведены кривые только для тех k_2 , начиная с которых скорость накопления ПР однозначно определяется значениями k_1 и $k_3'(k_3'')$. Для системы IIIA кривые накопления MCl₂ имеют вид, характерный для автокаталитической реакции. После израсходования ТС выделение свободного HCl идет с константой скорости $k_1' = k_1 + k_3'c_0$. В случае системы IVA скорость накопления ПР падает по мере расходования ТС и затем выделение HCl идет с константой скорости k_1 .

Кинетические зависимости для системы ПБ несколько сложнее. Выше отмечалось, что соотношение между MXCl и MCl₂ зависит от отношения констант k_2' и k_2'' . Можно предположить, что эти продукты оказывают одинаковое катализическое действие на реакцию дегидрохлорирования ПВХ (как это записано в первом кинетическом уравнении системы ПБ), либо катализ осуществляется только MCl₂ или MXCl. Тогда второй член в первом кинетическом уравнении системы ПБ записывается как $k_3'a_0z$, либо $k_3'a_0y$. Отсюда ясно, что вид кинетических кривых накопления ПР будет существенно зависеть от соотношения k_2' и k_2'' .

но из рисунка, в случае каталитического действия $\text{MXCl} + \text{MCl}_2$, при $k_2' = k_2''$ и MCl_2 при $k_2'' > k_2'$ кинетические кривые накопления ПР совпадают и имеют вид, характерный для автокатализитической реакции (кривые 2, 3). Такой же вид имеет и кривая накопления ПР при катализе

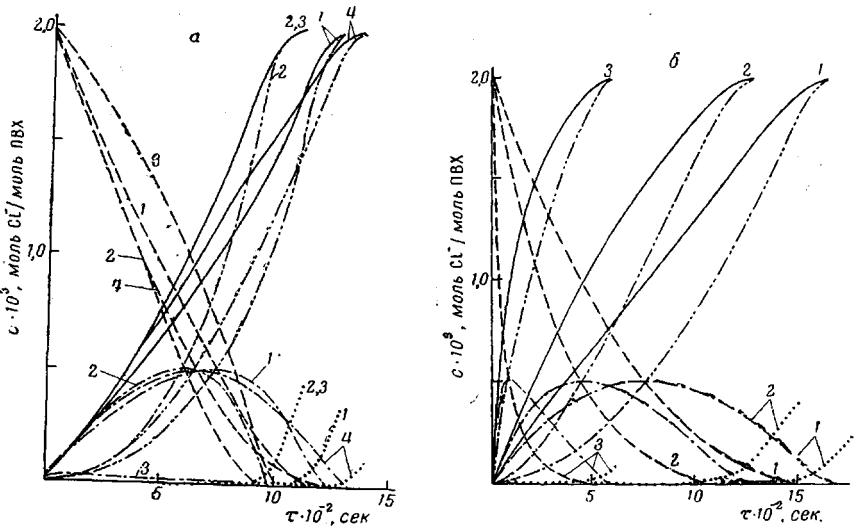
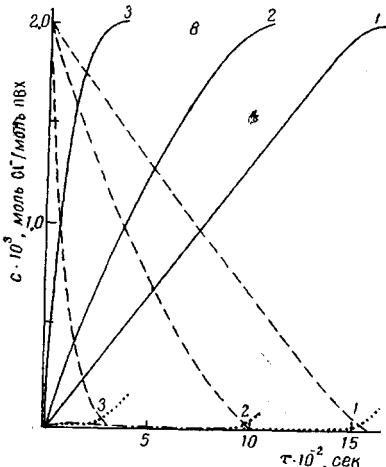


Рис. 4. Графики машинного решения систем дифференциальных уравнений IIIБ
(*a*) и IVБ (*b*, *e*)

$k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$; $c_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв ТС / экв ПВХ}$;
 $a - k_3' = 10^{-3}$; $k_2' = 1000$; k_2'' : 1, 2, 4 — 1000 ;
3 — $400\ 000 \text{ моль ПВХ / моль \cdot сек}$; 1, 3 — катализ MCl_2 ; 2 — катализ $\text{MCl}_2 + \text{MXCl}$; 4 — катализ MXCl ; $b, e - k_2''$: 1 — 10^{-1} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — $10^{-2} \text{ моль ПВХ / моль \cdot сек}$; 6 — $k_2' = k_2''$: 1, 2 — 1000 ; 3, 4 — $10\ 000$; 6 — $k_2' = 1000$; k_2'' — $-100\ 000 \text{ моль ПВХ / моль \cdot сек}$



MCl_2 для $k_2' = k_2''$ (кривая 1), но она располагается ниже кривой 2. После израсходования ТС выделение HCl для всех рассмотренных случаев идет с константой скорости $k_1' = k_1 + k_3 c_0$.

Если каталитическим действием обладает только MXCl ($k_1' = k_2''$), то кинетическая кривая накопления ПР характеризуется особенностями вариантов III и IV (кривая 4). Вначале она совпадает с соответствующей кривой 2, затем начинает отставать и по мере уменьшения концентрации MXCl приближается к кинетической кривой 1 варианта для соответствующих k_2' и k_2'' . После израсходования ТС HCl выделяется с константой скорости k_1 . Вид кинетических кривых накоплений ПР, полученных при решении системы IVБ, аналогичен соответствующим кривым для системы IVА (рис. 4, б, в). Однако, поскольку скорость расходования ТС зависит от соотношения этих констант, то характер кинетических кривых накопления ПР также зависит от соотношения этих констант. Так, для одних и тех же k_3'' скорость накопления ПР (соответственно скорость дегидро-

хлорирования ПВХ во время действия ТС) будет выше при $k_2'' > k_2'$, чем при $k_2' = k_2''$. Это объясняется тем, что во втором случае ТС расходуется быстрее, следовательно, эффективная константа дегидрохлорирования ПВХ — $k_3'' = k_1 + k_2''c$ — убывает также быстрее, приближаясь к значению k_1 .

Предложенные кинетические уравнения и выявленные закономерности легко могут быть проверены экспериментально. Критерием адекватности математической модели и реально протекающего процесса является совпадение экспериментальных и расчетных графиков.

На рис. 5 представлены экспериментальные кривые накопления ПР в присутствии стеаратов Ba, Ca, Mg, одноосновного стеарата Pb и трехос-

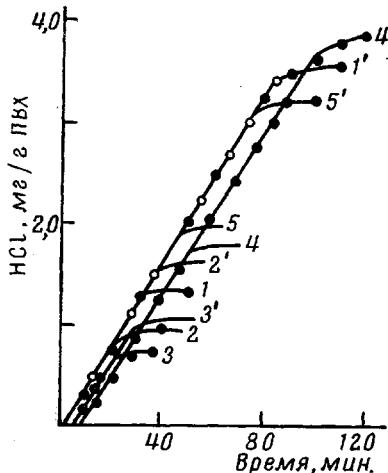


Рис. 5. Влияние некоторых ТС на дегидрохлорирование ПВХ. (В скобках количество ТС мг-экв/г-экв ПВХ): 1 — стеарат Ba (1 — 4, 1' — 10); 2 — стеарат Ca (2 — 5, 2' — 10); 3 — стеарат Mg (3 — 10; 3' — 20); 4 — одноосновной стеарат Pb (4 — 2; 4' — 5); 5 — трехосновной сульфат Pb (5 — 5); (5' — 10). ○ — точки, полученные при решении систем дифференциальных уравнений IA и IB для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹; $k_2 = 10^7$ (IA); $k_2' = k_2'' = 1000$ (IB) и расчетные по (1) для той же k_1

новного сульфата Pb. Видно, что накопление ПР в течение определенного времени идет с постоянной скоростью, не зависящей от количества ТС и его природы, после чего реакция практически прекращается. Точки перегиба на кинетических кривых соответствовали израсходованию ТС до величины α — эффективной доли ТС, зависящей от природы стабилизатора [6].

Время появления свободного HCl в объеме над полимером, регистрируемого индикаторной бумагой «конго-рот», соответствовало времени появления изгиба на кинетических кривых. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами показало, что экспериментальные кривые близки к кривой, получающейся при решении систем дифференциальных уравнений IA и IB для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹ и таких k_2 , начиная с которых скорость накопления ПР перестает зависеть от этих констант и является однозначной функцией k_1 .

Таким образом, из кинетических данных следует, что процесс дегидрохлорирования ПВХ в условиях эксперимента протекает по схеме варианта I и скорость накопления ПР не зависит от констант скорости взаимодействия ТС с HCl.

С целью выяснения влияния диффузии на процесс образования ПР были сняты кинетические кривые накопления ПР при различных температурах и в зависимости от степени дисперсности системы. Независимость скорости накопления ПР от степени дисперсности (при этом лишь незначительно менялось абсолютное значение α) и величина температурного коэффициента [2, 5] указывают на протекание процесса в кинетической области. Значения констант скоростей накопления ПР и $E_{акт}$ соответствуют константе скорости дегидрохлорирования и $E_{акт}$ чистого ПВХ (табл. 2). Следовательно, в условиях эксперимента лимитирующей стадией является реакция эlimинирования HCl из ПВХ. Это позволяет применить к системам дифференциальных уравнений IA и IB метод стацио-

нарных концентраций, что приводит к следующему уравнению для накопления ПР

$$z = k_1 a_0 t \quad (1)$$

и соответственно расходования ТС

$$c = c_0 - k_1 a_0 t \quad (2)$$

Данные рис. 5 показывают хорошее согласование кривой, рассчитанной по (1) для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, с экспериментальными данными и кривыми, получающимися при решении систем дифференциальных уравнений IA и IB для того же значения k_1 и соответствующих k_2 (k_2' и k_2'').

Таблица 2

Влияние некоторых ТС на скорость дегидрохлорирования ПВХ

ТС	$k_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	$E_{акт}$, ккал/ моль	ТС	$k_2' \cdot 10^3$, моль ПВХ/ моль·сек	$E_{акт}$, ккал/ моль
Стеарат Ba	1,20	30			
Стеарат Ca	1,18	31	Стеарат Zn	5,8/1,4 *	34
Стеарат Mg	1,10	31	Стеарат Cd	0,1/0,07 *	34
Одноосновной стеарат Pb	1,00	—			
Трехосновной сульфат Pb	1,20	34			

* В знаменателе $k_2' \cdot 10^3$, моль ПВХ/моль·сек для соответствующего MCl_2 .

Таким образом, при изучении процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ТС — солей Pb, Ca, Ba, Mg — накопление ПР (соответственно выделение HCl во время действия ТС) может быть рассчитано по уравнению (1).

Как уже отмечено, время появления HCl в свободном виде соответствовало израсходованию эффективной доли ТС. Из (2) легко получить выражение для времени термостабильности (τ), т. е. времени до появления свободного HCl

$$k_1 a_0 \tau = c_0 - (c_0 - a c_0) = a c_0$$

$$\tau = \frac{a c_0}{k_1 a_0} \quad (3)$$

Соотношение (3) совпадает с формулой для τ , предложенной в [6] на основании экспериментальных данных. Ошибка в значении τ , определенному по времени появления изгиба на кинетических кривых, индикаторным методом и по (3) не превышала 2 %. Сопоставление предложенных кинетических уравнений с экспериментальными данными по стабилизации ПВХ, имеющимися в литературе, показало, что процесс дегидрохлорирования в присутствии большинства солей Pb [6] и стеарата Sr [2] также подчиняется кинетическим закономерностям варианта I, и при этом лимитирующей стадией является реакция дегидрохлорирования ПВХ.

ТС, действующих по механизму варианта II, найти не удалось. Однако вариант II описывает процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии активных добавок, которые в ходе реакции не расходуются (например, хлориды металлов). В (1) изучено влияние на кинетику дегидрохлорирования хлоридов некоторых металлов в присутствии в качестве ТС стеарата Na. При замене стеарата Na на стеарат Ba или трехосновной сульфат Pb вид кинетических кривых не изменялся. Экспериментальные кривые соответствовали теоретическим, получающимся при решении систем дифференциальных уравнений IIА и IIБ для $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹

и соответствующих k_3 и $k_2(k_2', k_2'')$, обеспечивающих полное связывание выделяющегося HCl. Это позволяет сделать вывод о том, что и в данном случае скорость накопления ПР не зависит от константы скорости взаимодействия ТС с HCl и определяется лишь величиной $k'_1 = k_1 + k_3 d_0$.

Применение метода стационарных концентраций к системам дифференциальных уравнений ПА и ПБ приводит к уравнению для накопления ПР

$$z = (k_1 + k_3 d_0) a_0 t$$

или

$$\frac{z}{a_0 t} = k_1 + k_3 d_0, \quad (4)$$

т. е. в случае протекания реакции дегидрохлорирования ПВХ по схеме варианта II должна наблюдаться линейная зависимость $z / a_0 t$ от d_0 , что было подтверждено экспериментально. Константы k_3 , определенные по

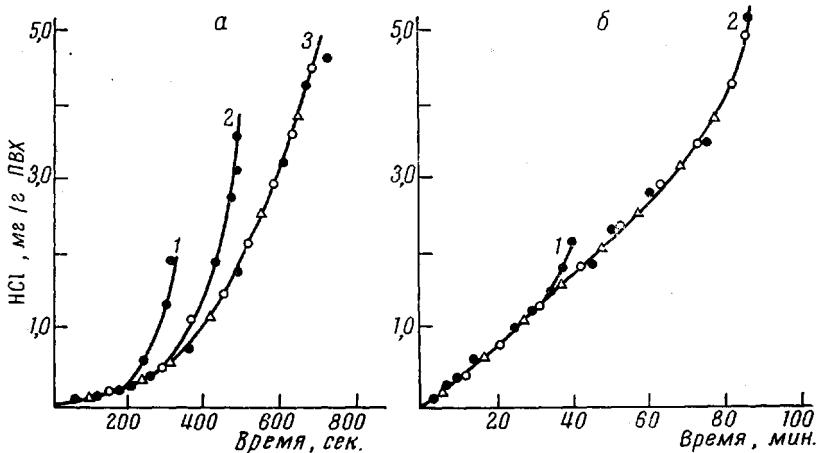


Рис. 6. Влияние стеаратов Zn (a) и Cd (б) на процесс дегидрохлорирования ПВХ при 175°

a: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; б: 1 — 5; 2 — 15 мг-экв стеарата / г-экв ПВХ: темные — экспериментальные и светлые — теоретические точки, полученные при решении системы дифференциальных уравнений III Б для $k_1 = 1,14 \cdot 10^{-6}$, $c_0 = 15$ м-экв ТС / г-экв ПВХ, $k_2' = 100$, $k_2'' = 100\ 000$, $k_3' = 5,8 \cdot 10^{-3}$ (a) и $k_3' = 1,0 \cdot 10^{-4}$ (б); Δ — точки, рассчитанные по (5) для тех же k_1 и k_3'

(4) для LiCl, CdCl₂ и ZnCl₂ при использовании в качестве ТС стеарата Ba и трехосновного сульфата Pb, совпали с соответствующими константами, определенными в [1].

На рис. 6 представлены кинетические кривые накопления ПР при дегидрохлорировании ПВХ в присутствии стеаратов Zn и Cd. Кривые имеют вид, характерный для автокаталитической реакции, что соответствует протеканию процесса дегидрохлорирования ПВХ по варианту III. Для I и II вариантов кривые накопления ПР совпадают при протекании процесса связывания HCl ТС по реакциям А и Б и не зависят от соотношения констант k_2' и k_2'' , если эти константы достаточны для полного связывания выделяющегося HCl. В случае варианта III, как было показано выше, соотношение констант может существенно отразиться на характере кинетических кривых. Вид экспериментальных кривых рис. 6 исключает случай катализа MXCl ($k_2' = k_2''$, связывание HCl по реакции Б). Согласно [2] изучение процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеаратов Ba, Cd и Zn дает одинаковые результаты в течение всего времени действия ТС. Это указывает на отсутствие в системе MXCl. Следовательно, процесс связывания HCl этими ТС протекает либо по реакции А, либо по Б при $k_2'' > k_2'$. Таким образом, S-образный характер кривых (рис. 6) обусловлен катализитическим действием MCl₂.

Сопоставление экспериментальных кривых с теоретическими расчетами показало, что кривые накопления ПР совпадают с кривыми, полученными при решении систем дифференциальных уравнений IIIA и IIIB для соответствующих k_1 , k_3' и k_2 ($k_2'' > k_2'$), обеспечивающих полное связывание выделяющегося HCl (рис. 6). Следовательно, в условиях эксперимента лимитирующей стадией является реакция дегидрохлорирования ПВХ. Применение метода стационарных концентраций к IIIA и IIIB приводит к уравнению для накопления ПР:

$$z = \frac{k_1}{k_3'} \cdot (e^{k_3' a_3 t} - 1) \quad (5)$$

Теоретические кривые, рассчитанные по (5) для соответствующих k_1' и k_3' , согласуются с экспериментальными данными (рис. 6).

Величины $E_{\text{акт}}$ и константа скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеаратов Cd и Zn близки соответствующим величинам для процесса дегидрохлорирования полимера под действием CdCl₂ и ZnCl₂ (табл. 2). Это также является доказательством того, что именно хлориды металлов ускоряют реакцию дегидрохлорирования ПВХ, и процесс дегидрохлорирования в присутствии стеаратов Cd и Zn описывается схемой варианта III.

Более высокие значения констант скоростей реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стеарата Cd и Zn по сравнению с константами скоростей процесса разложения полимера под действием хлоридов металлов можно объяснить тем, что процесс каталитического дегидрохлорирования ПВХ является гетерогенным, зависящим от дисперсности активной добавки и ее распределения в системе.

Таким образом, выведенные кинетические уравнения согласуются с экспериментальными данными. Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии стеаратов Ba, Ca, Mg, Sr и большинства солей Pb описывается схемой варианта I — ни ТС, ни ПР не оказывают влияния на реакцию элиминирования HCl. При введении в систему хлоридов Li, Cd и Zn процесс дегидрохлорирования описывается схемой варианта II — введенная добавка катализирует реакцию дегидрохлорирования ПВХ и в ходе реакции не расходуется. В присутствии стеаратов Cd и Zn процесс дегидрохлорирования ПВХ подчиняется закономерностям варианта III — реакция элиминирования HCl ускоряется по мере образования ПР. ТС, суммарное действие которых описывалось бы схемой вариантов II и IV, найти не удалось.

К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных по стабилизации ПВХ различными классами соединений. Несомненно, что их количественная интерпретация, основанная на рассмотрении строгих кинетических закономерностей, поможет в выяснении механизма стабилизирующего действия ТС.

В работе приведены данные для ПВХ, полученного методом суспензионной полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора и стиромалеата натрия в качестве эмульгатора. ПВХ имел $K_f = 70$, плотность 1,41 г/см³; насыпной вес 0,53; зольность 0,001. Принципиального различия в характере результатов, полученных с ПВХ марки С-55, не наблюдалось. Композиции ПВХ с ТС и MCl₂ готовили путем тщательного растирания и смешения компонентов. Для опыта брали композиции с содержанием 1 г ПВХ. Термическое дегидрохлорирование композиций проводили по [6] в интервале температур 150—190°; температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Количество ионного хлора определяли потенциометрическим титрованием водной вытяжки; время термостабильности τ и показатель акцептирующей способности ТС определяли по [6].

Выходы

1. Выведены кинетические уравнения процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии термостабилизаторов (ТС) на основе M²⁺ для вариантов, учитывающих каталитическое действие ТС, продуктов их взаимодействия с HCl и активных добавок.

2. Оценены константы скорости взаимодействия ТС с HCl. Найдено, что для того, чтобы соединение, взаимодействующее с HCl по реакции третьего порядка, было эффективным ТС, константа скорости его взаимодействия с HCl должна быть на 12—13 порядков выше константы скорости дегидрохлорирования ПВХ. При связывании HCl по бимолекулярному механизму (две параллельно-последовательные реакции) наименьшая из констант должна быть больше константы дегидрохлорирования ПВХ на 7—8 порядков.

3. Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии стеаратов Ba, Ca, Mg, Sr и большинства солей Pb протекает по схеме, соответствующей случаю, когда ни ТС, ни продукты его реакции с HCl (ПР) не оказывают влияния на скорость образования HCl.

4. Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии стеаратов Cd и Zn проходит по схеме, соответствующей случаю ускорения реакции дегидрохлорирования продуктом взаимодействия ТС с выделяющимся HCl.

5. Сопоставлением теоретических и экспериментальных кривых показано, что процесс накопления ПР во всех случаях лимитируется реакцией дегидрохлорирования полимера.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
14 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Minsk er, V. P. Malinskaya, B. B. Sajina, Высокомолек. соед., А14, 560, 1972.
2. R. Nagatomi, Y. Saeki, Japan Plast. Age, 5, 51, 1967.
3. E. H. Zillberman, A. E. Kulikova, C. B. Maiman, N. A. Okladnov, B. P. Lebedev, A. P. Pavlinova, Высокомолек. соед., А11, 1512, 1969.
4. W. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 267, 1967.
5. A. A. Berlin, R. M. Aceeva, Z. S. Smutkina, V. I. Kasatokhin, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1974.
6. K. S. Minsk er, L. D. Bubis, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967; Пласт. массы, 1967, № 8, 17.

KINETIC REGULARITIES OF THE DEHYDROCHLORINATION REACTION OF POLY (VINYL CHLORIDE) IN THE PRESENCE OF SOME STABILIZERS

K. S. Minsk er, V. P. Malinskaya

Summary

The kinetic equations have been derived describing the dehydrochlorination reaction of poly(vinyl chloride) (PVC) in the presence of heat stabilizers (HS) salts of bivalent metals for the cases taking account of the catalytic action of HS, the products of its interaction with HCl and active additions. It is shown that barium, magnesium and strontium stearates as well as most lead salts do not affect the rate of elimination of HCl from PVC. The dehydrochlorination reaction in the presence of cadmium and zinc stearates follows the scheme for the case of acceleration of the dehydrochlorination reaction of PVC by the interaction product of HS with evolving HCl. The constants of catalytic dehydrochlorination have been determined.