

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*P. A. Панко, В. С. Пудов*

Недавно было установлено, что при термодеструкции поливинилхлорида (ПВХ) скорость выделения HCl  $w_{\text{HCl}}$  зависит от толщины пленки полимера и существует «критический» размер образца, превышение которого ведет к автокаталитическому ускорению реакции [1]. Это явление было объяснено конкуренцией двух процессов с участием HCl: катализитического дегидрохлорирования ПВХ и диффузии HCl из полимера.

Цель данной работы — исследование температурной зависимости «критического» размера образца и влияния акцептора HCl на кинетику дегидрохлорирования.

Методика проведения экспериментов аналогична [1]. Стеарат натрия, применяющийся в качестве акцептора HCl, очищали перекристаллизацией из горячего спирта. Однородные пленки ПВХ со стеаратом Na приготовляли медленным испарением раствора ПВХ и стеарата в смеси тетрагидрофурана с бензolem. Дальнейшую обработку пленок проводили также, как в работе [1].

Зависимость скорости выделения HCl из пленок ПВХ различной толщины от температуры показана на рис. 1. В пленке, толщина которой равна «критической»,  $w_{\text{HCl}}$  растет во времени линейно, а из углового наклона этой прямой может быть найден коэффициент диффузии HCl —  $D$  [1]. Найденные таким образом  $l_{\text{кр}}$  и  $D$  при разных температурах приведены ниже.

| $T, ^\circ\text{C}$                    | 190 | 200  | 210  |
|--|-----|------|------|
| $D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{мин}$ | 2,4 | 3,3  | 4,0  |
| $l_{\text{кр}} \cdot 10^2, \text{см}$  | 2,4 | 1,8  | 1,5  |
| $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$        | 4,2 | 10,3 | 17,5 |

Как было показано в [1],  $l_{\text{кр}}$ ,  $D$  и константа автокатализа  $k$  связаны соотношением

$$k = \pi^2 D / l^2$$

По значениям  $k$  при разных температурах была определена энергия активации каталитической реакции; она оказалась равной 32 ккал/моль. Как видно из приведенных выше данных, «критический» размер образца уменьшается с повышением температуры. Отсюда следует, что для одного и того же образца полимера существуют различные режимы (стационарный и нестационарный) в разных температурных областях. При переходе от одного режима к другому существенно изменяется соотношение между скоростями некаталитического и каталитического образования HCl. Это в свою очередь должно приводить к изменению температурной зависимости скорости дегидрохлорирования.

Далее было исследовано влияние акцептора HCl — стеарата натрия на кинетику выделения HCl из пленок ПВХ, размер которых превышает «критический» (рис. 2). Из рисунка видно, что малые добавки стеарата Na уменьшают скорость выделения HCl, но скорость реакции растет во времени. Однако существуют такие концентрации акцептора, при которых процесс становится стационарным (рис. 2, кривые 4 и 5). Для того чтобы понять эти результаты, необходимо рассмотреть, как изменяется концен-

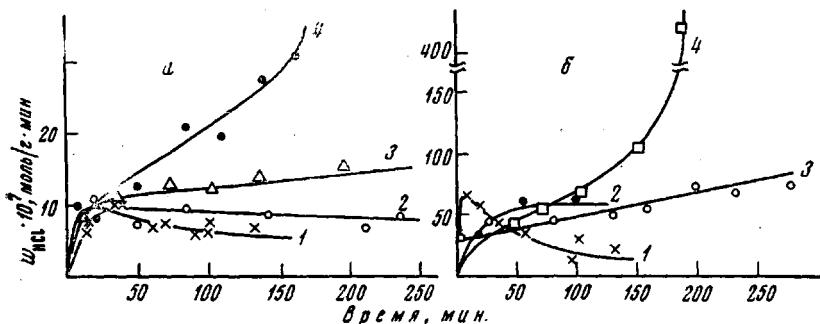


Рис. 1

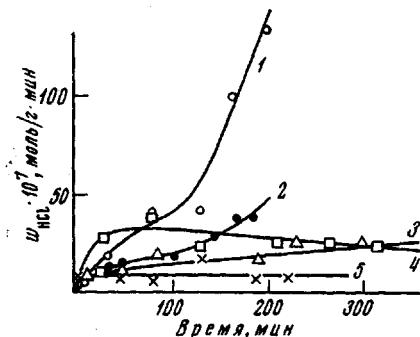


Рис. 2

Рис. 1. Скорость образования HCl в пленках ПВХ при 190 (а) и 210° (б). Толщина пленок  $l \cdot 10^{-2}$  см:

а: 1—1,9; 2—2,2; 3—2,4; 4—2,5; б:

1—1,2; 2—1,4; 3—1,5; 4—1,6

Рис. 2. Скорость образования HCl при 200° для пленок ПВХ толщиной  $(2,1-2,2) \cdot 10^{-2}$  см

Содержание стеарата натрия  $c \cdot 10^4$  моль/г: 1—0; 2—0,5; 3—3,5; 4—5,7 и 5—9

трация HCl в полимере. Изменение концентрации HCl внутри образца полимера в присутствии акцептора можно описать следующим уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + w_0 + k_{\text{eff}} \cdot c \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями

$$c(0, x) = 0, \quad c(0, t) = 0, \quad c(l, t) = 0$$

В уравнении (1)

$$k_{\text{eff}} = k - k_A [A]$$

( $k_A$  — константа взаимодействия HCl с акцептором,  $k$  — константа автокатализа,  $[A]$  — концентрация акцептора HCl),  $c(x, t)$  — объемная концентрация HCl в пленке,  $D$  — коэффициент диффузии HCl в пленке,  $w_0$  — скорость некаталитического образования HCl).

Для того, чтобы решить уравнение (1), необходимо учесть еще уравнение, описывающее изменение концентрации акцептора. Однако здесь мы ограничимся более простым, приближенным решением для случая, когда концентрацию акцептора можно считать постоянной. При этом условии решение уравнения (1) будет таким же, как и в [1], с той только разницей, что везде  $k$  будет заменено на  $k_{\text{eff}} = k - k_A [A]$ . Условие перехода к стационарному режиму запишется следующим образом:

$$k - k_A [A] = \pi^2 D / l^2 \quad (2)$$

Таким образом для образца полимера любого размера можно выбрать такую концентрацию акцептора, определяемую условием

$$[A] > \frac{k - \pi^2 D / l^2}{k_A} \quad (3)$$

при которой режим процесса дегидрохлорирования будет стационарным. Очевидно, что концентрация акцептора, равная

$$[A]_{kp} = \frac{k - \pi^2 D / l^2}{k_A} \quad (4)$$

определяет переход от нестационарного режима к стационарному и может быть названа «критической». С помощью уравнения (4) можно определить  $k_A$  — константу скорости взаимодействия акцептора и HCl. Она оказывается равной при  $200^\circ 7,8 \text{ г/мин}\cdot\text{моль}$ .

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Высокомолек. соед., Б12, 218, 1970.