Том (А) XXIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1982 № 9

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ АКЦЕПТОРОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Генкина Л. Г., Пудов В. С.

Получены уравнения, описывающие кинетику накопления хлористого водорода при деструкции ПВХ как в отсутствие, так и в присутствии акцепторов хлористого водорода. Обнаружена связь кинетических характеристик процесса с макроскопическими параметрами системы.

Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии акцепторов хлористого водорода изучалось во многих работах. Достаточно полный обзор исследований содержится в монографии [1]. Вместе с тем некоторые особенности кинетики этого процесса в замкнутом объеме до сих пор изучены недостаточно. Цель настоящей работы — установление связи кинетических характеристик процесса с условиями эксперимента, в частности с макроскопическими параметрами всей системы.

Методика эксперимента описана в работе [2]. В опытах использовали суспензионный ПВХ марки С-70 и химически чистый стеарат свинца.

Дегидрохлорирование ПВХ в замкнутом объеме характеризуется непрерывным накоплением в системе хлористого водорода и как следствие увеличением скорости каталитического отщепления HCl. Для полного описания кинетики процесса необходимо рассмотреть изменение концентрации HCl как в полимере, так и в газовой фазе

$$\partial c_1/\partial t = D\nabla^2 c_1 + kc_1 + w_0 \quad (1)$$

$$dc_2/dt = -D\frac{S}{V}\nabla c_{1\,\text{пов}} \quad (2)$$

Здесь c_1 и c_2 — концентрация HCl в полимере и в газовой фазе соответственно, D — коэффициент диффузии HCl в полимере, k — эффективная константа каталитической реакции, w_0 — скорость некаталитического образования HCl, которую при малых степенях превращения можно считать величиной постоянной, S — поверхность образца полимера, V — объем системы и $\nabla c_{1\,\text{пов}}$ — градиент концентрации HCl на поверхности образца полимера. При составлении этой системы уравнений предполагалось, что диффузия HCl в газовой фазе происходит быстро, и поэтому в течение всей реакции концентрацию HCl в газовой фазе можно считать равномерной.

В том случае, когда полимер представляет собой порошок с частицами, имеющими сферическую форму, уравнения (1) и (2) запишутся в виде

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} + ky + rw_0 \quad (3)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{3Dg}{\rho VR^2}\left(\frac{y}{R} - \frac{\partial y}{\partial r}\right)_{r=R} \quad (4)$$

Здесь $y = c_1 r$, R — радиус частиц, $S = \dfrac{4\pi R^2 g}{\rho\frac{4}{3}\pi R^3} = \dfrac{3g}{\rho R}$, ρ — плотность полимера, g — навеска. Переменная r — расстояние от центра частицы.

Так как в начале опыта HCl в системе нет, то $y(r, 0) = c_2(0) = 0$. Кроме того, на поверхности полимера должно выполняться условие $y(R, t) = \sigma R c_2$

(σ — растворимость HCl в полимере), а в центре частицы полимера — $y(0, t)=0$.

При этих граничных и начальных условиях концентрация HCl в газовой фазе определяется следующим уравнением:

$$c_2=\frac{w_0R^2}{\sigma D}\sum_1^{\infty}\frac{e^{[k-(D/R^2)Z_n^2]t}}{Z_n^2\left(1+\frac{3\sigma g}{2\rho V}\right)+\left(\frac{kR^2}{D}-Z_n^2\right)\frac{1}{2}\left(\frac{kR^2/D-Z_n^2}{3\sigma g/\rho V}-1\right)}-\frac{w_0}{k\sigma} \tag{5}$$

Здесь Z_n — корни уравнения

$$\frac{R^2k}{D}-Z^2=\frac{3\sigma g}{\rho V}(1-Z\operatorname{ctg}Z) \tag{6}$$

Величина корней зависит от двух параметров. Обычно в эксперименте объем полимера составляет небольшую долю от объема ампулы, и отношение $3\sigma g/\rho V$ не превышает 10^{-3}—10^{-2}. Известно [3], что k/D при 200° равно $3\cdot10^8$ м$^{-2}$, а так как размер частиц порошка ПВХ лежит в пределах 10^{-6}—$(2$—$3)\cdot10^{-5}$ м, то параметр kR^2/D может принимать значение от нескольких единиц до 10^{-3}—10^{-4}.

Уравнение (6) имеет один корень, лежащий в пределах $0<Z<\pi/2$, такой, что величина $k-\frac{D}{R^2}Z^2>0$. Остальные корни дают $k-\frac{D}{R^2}Z^2<0$.

Положительный показатель степени в уравнении (5) при параметрах R^2k/D и $\sigma g/\rho V$, лежащих в указанных пределах, с ошибкой не превышающей 3%, может быть определен из соотношения

$$k-\frac{D}{R^2}Z_1^2=\frac{3\sigma gD}{\rho VR^2}\left(1-\sqrt{\frac{k}{D}}R\operatorname{ctg}\sqrt{\frac{k}{D}}R\right) \tag{7}$$

Если $R^2k/D<1$, то разложением $\operatorname{ctg}\sqrt{k/d}\cdot R$ в ряд выражение (7) приводится к виду

$$k-\frac{D}{R^2}Z_1^2=k\frac{\sigma g}{\rho V} \tag{8}$$

Далее можно убедиться, что $k-\frac{D}{R^2}Z_1^2$ всегда значительно меньше по абсолютной величине, чем $k-\frac{D}{R^2}Z_n^2$. Лишь когда R^2k/D приближается к π^2, показатель степени при первом члене ряда (5) становится близким по абсолютной величине к показателю степени второго члена. Поэтому в большинстве случаев величину c_2 можно аппроксимировать уже при довольно малых t выражением

$$c_2=\frac{w_0}{\sigma k}\{e^{\frac{3\sigma gD}{\rho VR^2}\left(1-\sqrt{\frac{k}{D}}R\operatorname{ctg}\sqrt{\frac{k}{D}}R\right)t}-1\}, \tag{9}$$

а при $R^2k/D\leqslant1$

$$c_2=\frac{w_0}{\sigma k}(e^{\frac{\sigma g}{\rho V}kt}-1) \tag{10}$$

В том случае, когда образец представляет собой пленку толщиной l, эквивалентом выражения (9) будет уравнение

$$c_2=\frac{w_0}{\sigma k}\left\{\exp\left(\frac{2D\sigma g}{\rho Vl}\sqrt{\frac{k}{D}}\operatorname{tg}\sqrt{\frac{k}{D}}\frac{l}{2}\right)t-1\right\} \tag{11}$$

Уравнение (10) не изменится. При выводе уравнений (9)—(11) предполагалось, что растворимость HCl в полимере σ в ходе процесса не меняет-

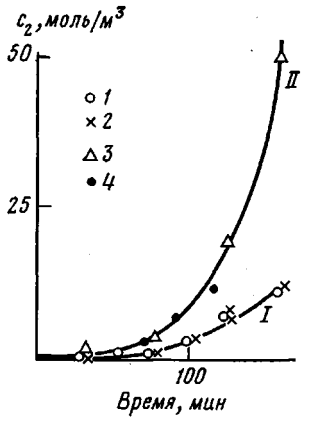

Рис. 1

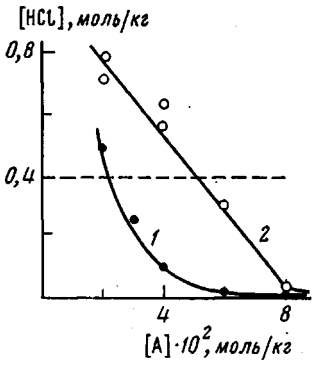

Рис. 2

Рис. 1. Накопление хлористого водорода при деструкции ПВХ в ампулах при 200° и g/V=13,3 (*I*) и 26,6 кг/м^3 (*II*): *1* – g=0,04·10^{-3} кг, V=3·10^{-6} м^3; *2* – g=0,02·10^{-3} кг, V=1,5·10^{-6} м^3; *3* – g=0,08·10^{-3} кг, V=3·10^{-6} м^3; *4* – точки, полученные при трансформации кривой *I* при изменении масштаба оси абсцисс

Рис. 2. Зависимость количества накопившегося хлористого водорода от концентрации акцепторов: *1* – стеарат свинца, *2* – стеарат кальция. g=0,2·10^{-3} кг; объем ампулы 3·10^{-6} м^3; продолжительность опыта 40 мин; 200°. Штриховая линия – $w_0\tau$

ся, хотя на самом деле это не так [4]. Следовательно, уравнения (9)–(11) применимы при неглубоких степенях превращения.

Из полученных соотношений следует, что дегидрохлорирование ПВХ в замкнутой системе всегда является автоускоренным процессом. Его кинетика зависит от соотношения объема образца и объема всей системы. На рис. 1 показаны кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ в запаянных ампулах, полученные при 200° при различном отношении $g/\rho V$. Все эти кривые могут быть совмещены изменением масштаба оси t, как это следует из уравнения (10).

Кинетика накопления хлористого водорода в замкнутой системе в присутствии акцепторов. Будем считать, что в системе существует равновесие между хлористым водородом в полимере и в газовой фазе (диффузия хлористого водорода происходит очень быстро). В этом случае концентрации HCl в полимере c_1 и в газовой фазе c_2 связаны соотношением

$$c_1=\sigma c_2 \tag{12}$$

Изменение общего количества HCl в системе должно описываться уравнением

$$dc/dt=w_0V_1+V_1kc_1-V_1k_1[\mathrm{A}]c_1, \tag{13}$$

где V_1 – объем полимера, [A] – концентрация акцептора, а k_1 – константа скорости взаимодействия акцептора с HCl. Так как $c=c_1V_1+c_2V_2$ (V_2 – объем газовой фазы), то $c_1=c/(V_1+V_2/\sigma)$ и уравнение (13) можно переписать в виде

$$\frac{dc}{dt}=w_0V_1-\frac{k_1[\mathrm{A}]-k}{1+\dfrac{V_2}{\sigma V_1}}c \tag{14}$$

Отсюда видно, что при $[\mathrm{A}]\geqslant k/k_1$ режим процесса становится стационарным. При этом за время $\tau\simeq(1+V_2/\sigma V_1)/(k_1[\mathrm{A}]-k)$ количество HCl в системе достигает стационарного значения

$$c_{\text{ст}}=\frac{w_0(V_1+V_2/\sigma)}{k_1[\mathrm{A}]-k}, \tag{15}$$

которое зависит не только от концентрации акцептора, но также и от объема системы. Таким образом, при сравнении эффективности различных

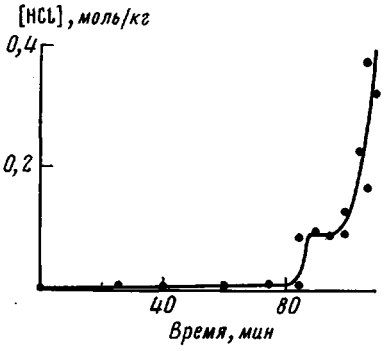

Рис. 3

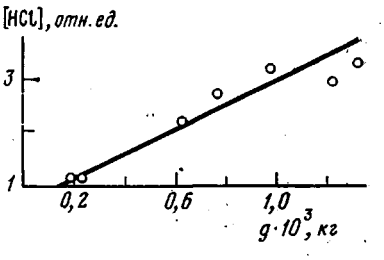

Рис. 4

Рис. 3. Кинетика накопления хлористого водорода при деструкции ПВХ в ампулах в присутствии стеарата свинца. $g=0{,}2\cdot10^{-3}$ кг; объем ампулы $3\cdot10^{-6}$ м^3; $[PbSt_2]=0{,}15$ моль/кг; 200°

Рис. 4. Зависимость количества накопившегося хлористого водорода от навески ПВХ при деструкции в запаянной ампуле ($V=1{,}5\cdot10^{-6}$ м^3) в присутствии стеарата свинца ($[PbSt_2]=0{,}15$ моль/кг). $\tau=80$ мин; 200°

акцепторов помимо всего прочего должны учитываться и геометрические факторы.

Важным аспектом проблемы стабилизации ПВХ является определение времени, в течение которого акцептор удерживает процесс в стационарном режиме. Очевидно, что это время определяется моментом уменьшения концентрации акцептора до критической

$$[A]_{кр}=k/k_1 \tag{16}$$

Изменение концентрации акцептора в полимере при условии, что его диффузией можно пренебречь, описывается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A]c_1=k_1[A]\frac{c}{V_1+V_2/\sigma} \tag{17}$$

Ограничимся стационарным случаем, когда величина c определяется уравнением (15). Тогда уравнение (17) запишется в виде

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A]\frac{w_0}{k_1[A]-k} \tag{18}$$

После интегрирования получается соотношение

$$t=\frac{[A]_0-[A]-\frac{k}{k_1}\ln([A]_0/[A])}{w_0}=\frac{[A]_0-[A]-[A]_{кр}\ln([A]_0/[A])}{w_0}, \tag{19}$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация акцептора. Следовательно, величина периода индукции определяется следующим образом:

$$\tau=\frac{[A]_0-[A]_{кр}-[A]_{кр}\ln([A]_0/[A]_{кр})}{w_0} \tag{20}$$

Рассмотрим экспериментальные данные, полученные со стеаратом свинца в качестве акцептора. На рис. 2 показана зависимость выхода HCl при деструкции ПВХ в запаянной ампуле от концентрации стеарата свинца. Из этой зависимости может быть найдена величина $[A]_{кр}$. Действительно, из уравнения (14) следует, что при $[A]=[A]_{кр}$ скорость накопления HCl в системе равна скорости некаталитического процесса, и количество HCl, накопившееся за время опыта $t_{оп}$, равно $w_0V_1t_{оп}$. $[A]_{кр}$ оказывается равной $2\cdot10^{-2}$ моль/кг.

На рис. 3 показана кинетика накопления HCl при начальной концентрации акцептора $1{,}5\cdot10^{-1}$ моль/кг. На кривой отчетливо видны две «ступеньки», отвечающие двум стационарным режимам процесса. Первая из них обусловлена действием акцептора в форме $PbSt_2$, другая, по-видимому,— действием продукта превращения исходного акцептора PbClSt. Различие

в высоте ступенек или в величине $c_{ст}$ связано с разницей в константах скорости взаимодействия с HCl. Вычисленная по уравнению (20) продолжительность периода индукции оказывается равной ~90 мин.

Видно, что она хорошо совпадает с данными рис. 3. Критическая концентрация $2\cdot10^{-2}$ моль, очевидно, соответствует акцептору $PbSt_2$. Критическая концентрация PbClSt в соответствии с рис. 3 должна быть выше в 5—6 раз. Эти данные согласуются с результатами работы [5], в которой было показано, что скорости связывания HCl акцепторами в форме $MeSt_2$ и MeClSt в спиртовых дисперсиях отличаются в 5—20 раз.

В приведенном выше расчете τ было использовано значение w_0, полученное в случае ПВХ, не содержащего стеарата свинца. В то же время известно, что свинцовые стабилизаторы уменьшают w_0, причем величина эффекта, видимо, зависит от природы стабилизатора и от свойств полимера [1]. Совпадение расчета с экспериментальными данными указывает на то, что в наших условиях величина w_0 в присутствии стеарата свинца меняется мало.

Таким образом, критическая концентрация акцептора является основной характеристикой его эффективности, так как она непосредственно связана с константой скорости реакции акцептора и HCl уравнением (16). Кроме того, величина критической концентрации определяет полноту использования акцептора. Действительно, при $[A]_{кр}=2\cdot10^{-2}$ и $[A]_0=1{,}5\cdot10^{-1}$ моль/кг в периоде индукции расходуется $1{,}3\cdot10^{-1}$ моль/кг акцептора, т. е. ~87% исходного количества, а при критической концентрации в 5—6 раз большей, как, например, для PbClSt, в периоде индукции расходуется лишь ~30%, остальные 70% оказываются неработающими.

Рассмотренные выше соотношения позволяют определить не только величину критической концентрации акцепторов и величину периода индукции при известных $[A]_0$ и $[A]_{кр}$, но также и такой параметр, как растворимость HCl в полимере.

Действительно, из уравнения (15) видно, что величина $c_{ст}$ при прочих равных условиях зависит от соотношения объемов полимера и ампулы. В том случае, когда $V_1 \ll V_2$, $c_{ст}$ практически не зависит от V_1, т. е. от величины навески, и лишь при $V_1 \approx V_2$ такая зависимость должна наблюдаться.

На рис. 4 показана зависимость $c_{ст}$ от V_1 в широком интервале значений V_1. График представляет собой прямую линию с угловым наклоном, равным $w_0/(k_1[A]-k)$. На оси ординат отсекается отрезок, численно равный $\frac{w_0}{k_1[A]-k}\cdot\frac{V_2}{\sigma}$ Отношение этих двух параметров равно V_2/σ, откуда легко определяется σ. Растворимость HCl при 200° в ПВХ, содержащем $1{,}5\cdot10^{-1}$ моль/кг стеарата свинца, равна 4,7 (σ — это отношение концентраций HCl в полимере и в газовой фазе).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Минскер К. С., Федосеева Г. Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. 420 с.
2. *Нейман М. Б., Папко Р. А., Пудов В. С.* Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 841.
3. *Пудов В. С., Папко Р. А.* Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 218.
4. *Папко Р. А., Пудов В. С.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 864.
5. *Wypych J.* J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 1, p. 39.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.V.1981

KINETICS OF DEHYDROCHLORINATION OF POLYVINYL CHLORIDE IN CLOSED VOLUME IN THE PRESENCE OF ACCEPTORS OF HYDROGEN CHLORIDE

Genkina L. G., Pudov V. S.

Summary

The equations describing the kinetics of the accumulation of HCl during the degradation of PVC in the absence and in the presence of acceptors of HCl have been derived. The relation of kinetic characteristics of the process with macroscopic parameters of the system was found.