

**ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ПРИСУТСТВИИ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК**

Шевердяев О. Н.

Дегидрохлорирование ПВХ в присутствии антистатических добавок изучали во многих работах. Достаточно полный обзор исследований содержится в работе [1].

Антистатические добавки ускоряют дегидрохлорирование ПВХ. Представляло интерес рассмотреть влияние антистатиков на кинетические закономерности распада ПВХ. Рассмотрим случай разложения ПВХ в замкнутой системе (объем системы V_2 , образца полимера V_1).

Будем полагать, что скорость отщепления HCl под действием антистатаика пропорциональна его концентрации, а скорость этой реакции равна скорости расходования антистатаика. При этих условиях суммарную скорость отщепления HCl от порошкообразного ПВХ в присутствии антистатаиков можно выразить как скорость первичного дегидрохлорирования, скорость каталитической реакции хлористого водорода и скорость, определяемую действием антистатаика

$$w_{\text{HCl}} = w_0 + k c_1 + k_a A,$$

где w_0 — скорость некatalитического образования HCl; k — константа скорости автокаталитического отщепления HCl; c_1 — концентрация HCl в полимере; k_a — константа скорости отщепления хлористого водорода под действием антистатаика, A — концентрация антистатаика в ПВХ.

Общее количество хлористого водорода в системе с составляет

$$c = c_1 V_1 + c_2 V_2,$$

где V_1 — объем полимера, c_2 — концентрация HCl в газовой фазе, V_2 — объем газовой фазы.

Если хлористый водород в полимере находится в равновесии с газовой фазой (быстрая диффузия), то выполняется следующее равенство [2]:

$$c_1 = \sigma C_2,$$

где σ — коэффициент растворимости HCl в полимере. Отсюда имеем

$$c = c_1 V_1 + \frac{c_1}{\sigma} \cdot V_2, \quad c_1 = \frac{c}{V + \frac{V_2}{\sigma}}$$

Тогда скорость накопления хлористого водорода в системе будет описываться следующим уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = w_0 V_1 + k \frac{c}{1 + \frac{V_2}{V_1 \sigma}} + k_a A V_1 \quad (1)$$

Изменение концентрации антистатаика описывается уравнением

$$-\frac{dA}{dt} = k_a A \quad \text{или} \quad A = A_0 e^{-k_a t},$$

где A_0 — концентрация антистатаика при $t=0$.

Решая уравнение (1) при начальном условии $C(0)=0$, получим

$$c = \frac{w_0 V_1}{k} \left(1 + \frac{V_2}{V_1 \sigma} \right) \left(e^{\frac{kt}{1+\frac{V_2}{V_1 \sigma}}} - 1 \right) + \frac{k_a V_1 A_0}{k_a + \frac{k}{1 + \frac{V_2}{V_1 \sigma}}} \left(e^{\frac{kt}{1+\frac{V_2}{V_1 \sigma}}} - e^{-k_a t} \right) \quad (2)$$

Видно, что процесс в этих условиях всегда автоускоренный, а количество отщепившегося HCl в присутствии антистатика превышает эту величину для чистого ПВХ в следующее число раз:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{k_a A_0}{w_0 \left[\frac{k_a}{k} \left(1 + \frac{V_2}{V_1 \sigma} \right) + 1 \right]} \end{array} \right\}$$

Рассмотрим дегидрохлорирование ПВХ-композиций, содержащих кроме антистатика стабилизирующую добавку — акцептор хлористого водорода.

В этом случае система уравнений принимает вид

$$\frac{dc}{dt} = w_0 V_1 + k_a A V_1 + k \frac{c}{1 + \frac{V_2}{V_1 \sigma}} - k_1 S \frac{c}{1 + \frac{V_2}{V_1 \sigma}} \quad (3)$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_a A \quad (4)$$

$$-\frac{dS}{dt} = k_1 S \frac{c}{V_1 + \frac{V_2}{\sigma}}, \quad (5)$$

где S — концентрация акцептора хлористого водорода.

Уравнение, связывающее между собой все переменные, можно представить следующим образом:

$$c = w_0 V_1 t + V_1 (A_0 - A) - V_1 (S_0 - S) + \frac{k V_1}{k_1} \ln \frac{S_0}{S} \quad (6)$$

Решение для уравнения (4)

$$A = A_0 e^{-k_a t}$$

Из анализа уравнения (3) видно, что при концентрации акцептора хлористого водорода, удовлетворяющей условию

$$S \geq \frac{k}{k_1}$$

в системе устанавливается стационарный режим [2]. Продолжительность существования стационарного режима можно оценить следующим образом. В уравнении (3) положим $\frac{dc}{dt} = 0$, т. е. будем считать концентрацию HCl стационарной. При этом условии, комбинируя уравнения (3)–(5), можно получить следующее дифференциальное уравнение:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{k_1 S}{k_1 S - k} (w_0 + k_a A)$$

или

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{k_1 S}{k_1 S - k} (w_0 + k_a A_0 e^{-k_a t})$$

Интегралом этого уравнения при условии $S(0)=S_0$ будет

$$S_0 - S + \frac{k}{k_1} \ln \frac{S}{S_0} = w_0 t + A_0 (1 - e^{-k_a t})$$

Период стационарного протекания процесса заканчивается, когда концентрация акцептора уменьшается до критического значения, определяемого условием [2]: $S_{kp}=k/k_1$. Тогда продолжительность стационарной стадии (период индукции) τ составит

$$\tau = \frac{S_0 - S_{kp} - S_{kp} \ln \frac{S_0}{S_{kp}} - A_0 (1 - e^{-k_a t})}{w_0} \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что антистатик уменьшает эффективность акцептора, понижая период индукции на величину

$$-\Delta\tau = \frac{A_0 (1 - e^{-k_a t})}{w_0}$$

Уравнение (7) позволяет рассчитывать период индукции дегидрохлорирования ПВХ композиций в присутствии антистата и акцептора хлористого водорода.

В инертной атмосфере скорость дегидрохлорирования антистатической композиции длительное время остается постоянной [1]. Это означает, что антистатик расходуется медленно и его концентрация в ходе эксперимента остается практически постоянной. Поэтому в уравнении (6) член $V_1(A_0 - A)$ можно заменить на $V_1 k_a A_0 t$. В соответствии с этим уравнение (7) запишется в другой форме

$$\tau = \frac{S_0 - S_{kp} - S_{kp} \ln \frac{S_0}{S_{kp}}}{w_0 + k_a A_0} \quad (8)$$

Рассмотрены экспериментальные данные, полученные в присутствии акцептора хлористого водорода (стеарата свинца), а также в присутствии стеарата свинца и антистата — синтамида-5. Кинетика накопления хлористого водорода при деструкции ПВХ исследована при 200° , $g=0,2 \cdot 10^{-3}$ кг, объем ампулы $3 \cdot 10^{-6}$ м³.

Установлено, что период индукции в первом случае равен 1,83 ч, а во втором — менее 0,17 ч. Имея в виду, что начальная концентрация стеарата свинца 0,15 моль/кг, его критическая концентрация при 200° , согласно работе [2], равна $2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, а $w_0=6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг·ч, нетрудно рассчитать с помощью уравнения (8), что период индукции должен составлять 1,5 ч. Если учесть, что время прогревания сосуда до заданной температуры составляет 0,14 ч, согласие расчета с экспериментом следует признать хорошим.

Измеренная нами скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии 3 вес. ч. синтамида-5 при 200° составляла 0,3 моль/кг·ч. Поэтому, в соответствии с уравнением (8), период индукции должен составлять всего 0,037 ч. Этот результат также согласуется с экспериментальными данными: период индукции в присутствии антистата сокращается до величины менее 0,17 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевердяев О. Н. Антистатические полимерные материалы. М.: Химия, 1983. 173 с.
2. Генкина Л. Г., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1919.

Всесоюзный заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
8.XII.1983