

УДК 541(127+64)

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРПОЛИЭТИЛЕНА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

Минскер К. С., Панчешникова Р. Б., Шаехова В. Г.,  
Троицкая Т. А., Пудов В. С.

Изучен процесс дегидрохлорирования хлорполиэтилена в замкнутом объеме. Установлена связь кинетических характеристик процесса с параметрами системы. Предложены уравнения, описывающие процесс накопления хлористого водорода при деструкции тонких пленок хлорполиэтилена в присутствии термостабилизатора – акцептора HCl, находящегося вне полимера.

Хлорполиэтилен (ХПЭ) по стабильности занимает одно из последних мест в ряду эластомерных продуктов, уступая даже хлоропреновому каучуку [1]. Однако до настоящего времени особенности кинетики процесса термодеструкции ХПЭ, как и влияние термостабилизаторов на процесс дегидрохлорирования полимера, практически не изучены.

Цель настоящей работы – установление связи кинетических характеристик процесса с условиями эксперимента и изучение влияния термостабилизаторов – акцепторов хлористого водорода на термораспад ХПЭ.

В работе использовали ХПЭ с содержанием хлора 40 мол.%, полученный хлорированием ПЭ как в растворе в тетрахлорэтане, так и в водной суспензии [2]. Полимерные пленки отливали из раствора в дихлорэтане на стеклянном круге с целлофановой подложкой. Навеску пленки образца ХПЭ и отдельно термостабилизатора на подложке помещали в ампулы, калиброванные по объему с фиксированной отметкой места отпаивания ( $V=8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>). После вакуумирования при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па ампулы отпайвали в намеченном месте. Термическую экспозицию ( $448 \pm 0,5$  К) проводили в алюминиевом блоке-термостате со сплавом Вуда в качестве теплоносителя.

Количество HCl, связанного термостабилизатором, определяли согласно методике [3] после полного растворения образующегося хлорида металла в воде (40 мл; 343–353 К; 1,5–2 ч).

Количество эlimинированного HCl при термодеструкции ХПЭ без добавок определяли меркуриметрическим титрованием после вскрытия запаянных ампул под водой [4]. В качестве термостабилизаторов – акцепторов HCl использовали химически чистые стеарат бария и карбонат кальция.

Процесс термодеструкции ХПЭ в замкнутом объеме характеризуется автокатализитическим накоплением HCl, причем скорость некатализитического процесса на начальных стадиях дегидрохлорирования образцов ХПЭ, синтезированных суспензионным хлорированием полиэтилена выше скорости эlimинирования HCl образцов ХПЭ, синтезированных растворенным методом ( $0,56 \cdot 10^{-3}$  и  $0,27 \cdot 10^{-3}$  моль/кг·мин при 448 К соответственно) (рис. 1).

В общем случае изменение концентрации HCl в газовой фазе при термодеструкции хлорсодержащих полимеров в замкнутом объеме описывается выражением, впервые предложенным применительно к распаду поливинилхлорида [5]

$$\frac{dc_2}{dt} = -D \frac{S}{V} \Delta c_{1 \text{ пов}}$$

Здесь  $c_2$  – концентрация HCl в газовой фазе;  $D$  – коэффициент диффузии HCl в полимере;  $S$  – поверхность образца полимера;  $V$  – объем системы;

$\Delta c_{\text{пов}}$  — градиент концентрации HCl на поверхности образца полимера. При незначительном объеме полимера относительно объема ампулы

$$c_2 = \frac{\omega_0}{\sigma k} \left( e^{\frac{\sigma g}{\rho V} kt} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $\omega_0$  — скорость некатализитического образования HCl;  $k$  — эффективная константа каталитической реакции;  $\sigma$  — растворимость HCl в полимере;  $g$  и  $\rho$  — навеска и плотность полимерного продукта.

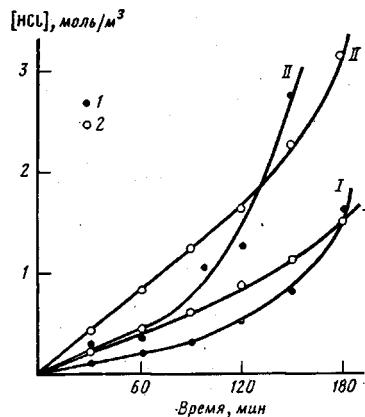


Рис. 1

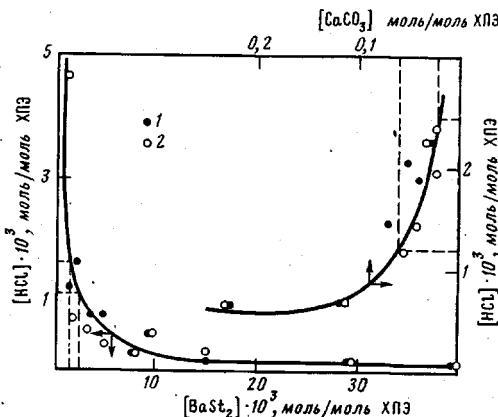


Рис. 2

Рис. 1. Накопление HCl при термодеструкции пленки ХПЭ ( $l=0,2$  мм, 448 К,  $10^{-2}$  Па): I —  $g=0,1 \cdot 10^{-3}$  кг,  $V=8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>; II —  $g=0,2 \cdot 10^{-3}$  кг,  $V=8 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>. Здесь и на рис. 2 ХПЭ, синтезированный хлорированием полиэтилена в растворе (1) и в супензии (2).

Рис. 2. Зависимость количества несвязанного HCl от концентрации BaSt<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>:  $g=0,2 \cdot 10^{-3}$  кг;  $V=8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>;  $l=0,2$  мм; продолжительность опыта 90 мин, 448 К. Штриховые линии соответствуют  $\omega_0 t$

При небольшой глубине превращения в случае использования ХПЭ уравнение (1) еще более упрощается

$$c_2 = \omega_0 \frac{g}{\rho v} t \quad (2)$$

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, действительно свидетельствуют, что кинетика процесса дегидрохлорирования ХПЭ зависит от соотношения объемов образца и всей системы, при этом уравнение (2) применимо вплоть до соотношения  $g/V=62,5$  кг/м<sup>3</sup>, однако до определенной критической толщины пленки — порядка ~0,3 мм (таблица).

При достаточно быстрой диффузии (тонкие пленки образцов ХПЭ) в системе существует равновесие между HCl в полимере и газовой фазе. В этом случае изменение общего количества HCl в системе при использовании акцепторов хлористого водорода можно описать уравнением

$$dc/dt = \omega_0 V_1 + k c_1 V_1 - k_1 S c_2, \quad (3)$$

где  $V_1$  — объем полимера,  $c_1$  — концентрация HCl в полимере ( $c_1=\sigma c_2$ ),  $k_1$  — константа скорости взаимодействия акцептора с HCl, отнесенная к единице поверхности;  $S$  — поверхность, которую занимает акцептор ( $S$  — пропорционально содержанию акцептора в системе:  $S=a[A]$ ,  $a$  — поверхность, приходящаяся на единицу массы акцептора).

Принимая во внимание, что  $c=c_1 V_1 + c_2 V_2 = c_2 (\sigma V_1 + V_2)$  ( $V_2$  — объем газовой фазы), имеем

$$c_2 = \frac{c}{\sigma V_1 + V_2} \quad (4)$$

Подставив значение  $c_2$  из уравнения (4) в выражение (3), получим

$$dc/dt = \omega_0 V_1 + \left( \frac{k\sigma V_1}{\sigma V_1 + V_2} - \frac{k_1 S}{\sigma V_1 + V_2} \right) c,$$

откуда при  $\frac{k_1 S}{\sigma V_1 + V_2} \geq \frac{k\sigma V_1}{\sigma V_1 + V_2}$  имеем, что в системе через некоторое время устанавливается стационарное состояние.

Общее количество свободного HCl ( $c_{ct}$ ) равно

$$c_{ct} = \frac{\omega_0 V_1}{k_1 S - k V_1 \sigma} (\sigma V_1 + V_2) \quad (5)$$

При этом  $c_{ct}$  зависит не только от концентрации акцептора, но также и от объема всей системы.

Очевидно, при условии  $k\sigma V_1 = k_1 S$  скорость накопления HCl в системе равна скорости некаталитического процесса, а количество элиминированного HCl за время  $t$  равно  $\omega_0 V_1 t$ .

Таким образом, существует некоторое критическое количество акцептора в системе, при котором режим процесса становится стационарным

$$\frac{[A]}{V_1} = [A]_{kp} = \frac{k\sigma}{ak_1}$$

В данном случае  $[A]_{kp}$  не эквивалентно величине критической концентрации акцептора в работе [5], поскольку акцептор находится вне полимера. Поэтому  $[A]_{kp}$  зависит не только от величины  $k/k_1$ , но также от растворимости HCl в полимере и от степени диспергирования (удельной поверхности) акцептора.

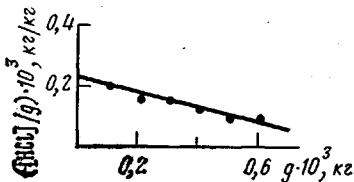
Найдено, что  $[A]_{kp}$  в случае использования в системе термостабилизатора — акцептора HCl стеарата бария равно 0,0012 моль/моль ХПЭ для супензионного образца ХПЭ и 0,0032 моль/моль ХПЭ для ХПЭ, полученного растворным методом хлорирования (рис. 2). Поскольку  $[A]_{kp}$  определяет полноту использования акцептора, можно сделать вывод, что при одной и той же начальной концентрации акцептора  $[A]_0$  расходование стеарата бария во время индукционного периода для супензионного образца ХПЭ будет выше, чем для ХПЭ, полученного растворным методом, что, в частности, согласуется и со значениями некаталитических скоростей дегидрохлорирования ХПЭ (таблица).

При использовании карбоната кальция в качестве термостабилизатора — акцептора HCl при дегидрохлорировании ХПЭ для супензионного ХПЭ  $[A]_{kp} = 0,02$  моль/моль ХПЭ, а для ХПЭ, полученного хлорированием в растворе,  $-0,055$  моль/моль ХПЭ, что более чем на порядок выше, чем при использовании стеарата бария (рис. 2). Поскольку критическая концентрация термостабилизатора-акцептора является основной характеристикой его эффективности, можно сделать вывод, что значительно меньшее количество CaCO<sub>3</sub> по сравнению со стеаратом бария будет расходоваться в периоде индукции и большее количество акцептора оказывается

Зависимость скорости некаталитического процесса дегидрохлорирования от толщины пленки и величины навески ХПЭ ( $10^{-2}$  Па,  $V=8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, 448 К)

Толщина пленки, мм	Навеска $g \cdot 10^3$ , кг	$\omega \cdot 10^6$ , моль/моль·с ( $\pm 20\%$ )	
		супензионный образец	образец получен хлорированием в растворе
0,15	0,10	0,47	0,20
	0,20	0,46	0,22
	0,50	0,42	0,18
0,25	0,20	0,41	0,25
0,40	0,20	0,11	0,14

Рис. 3. Зависимость  $HCl/g$  от  $g$  при деструкции ХПЭ в запаянной ампуле ( $V=8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ) в присутствии  $BaSt_2$ ,  $[BaSt_2]=0,13$  моль/кг, время 15 мин, 448 К,  $\rho=1 \text{ г/см}^3$



неработающим, т. е. стеарат бария значительно эффективнее как стабилизатор ХПЭ, чем карбонат кальция.

Следует иметь в виду, что величина стационарной концентрации  $HCl$  в системе зависит также и от параметра растворимости  $HCl$  в полимере  $\sigma$ .

Уравнение (5) можно представить в виде

$$c_{\text{ст}}/V_1 = \frac{\omega_0 \sigma V_1}{k_1 S - k V_1 \sigma} + \frac{\omega_0 V_2}{k_1 S - k V_1 \sigma} = \alpha V_2 + \alpha \sigma V_1,$$

$$\text{где } \alpha = \frac{\omega_0}{k_1 S - k V_1 \sigma}$$

На рис. 3 показана зависимость  $c_{\text{ст}}/V_1$  от  $V_1$  в широком интервале значений  $V_1$ . График представляет собой прямую линию с угловым наклоном, равным  $\alpha \sigma$ . На оси ординат отсекается отрезок, численно равный  $\alpha V_2$ . Отношение этих двух параметров равно  $\sigma/V_2$ , откуда легко определить  $\sigma$  — отношение концентрации  $HCl$  в полимере и в газовой фазе; это отношение при 448 К для пленки ХПЭ, содержащей 0,13 моль/кг стеарата бария, равно девятыи.

Таким образом, представленные данные дают возможность оценивать кинетические параметры процесса дегидрохлорирования галогенсодержащих эластомеров, в частности хлорполиэтилена, в тонких пленках в присутствии термостабилизатора — акцептора  $HCl$ , находящегося вне полимера. Критическая толщина пленки хлорполиэтилена, при которой нарушается стационарный режим процесса, близка к  $l_{\text{кр}}$  для поливинилхлорида [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Smilek A. Plast. hmoty a kaucs., 1970, v. 7, № 4, p. 109.
2. Ронкин Г. М. Каучук и резина, 1979, № 7, с. 5.
3. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова В. Б., Бердинская Л. С., Монаков Ю. Б., Григорьева В. П., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М. Пласт. массы, 1982, № 8, с. 8.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971, ч. 2, с. 326.
5. Генкина А. Г., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А., 1982, т. 24, № 9, с. 1919.
6. Пудов В. С., Папко Р. А. Высокомолек. соед. Б. 1970, т. 12, № 3, с. 218.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
23.V.1984

Институт химической физики  
АН СССР

#### FEATURES OF KINETICS OF DEHYDROCHLORINATION OF CHLOROPOLYETHYLENE IN THE CLOSED VOLUME

Minsker K. S., Pancheshnikova R. B., Shaekhova V. G.,  
Troitskaya T. A., Pudov V. S.

#### Summary

The process of dehydrochlorination of chloropolyethylene in the closed volume has been studied. The relation of kinetic characteristics of the process with parameters of the system was found. The equations were proposed describing the accumulation of  $HCl$  during degradation of thin films of chloropolyethylene in the presence of thermostabilizer — acceptor of  $HCl$  — being outside a polymer.