

УДК 541(64+127): 542.94

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ТРОЙНЫХ СМЕСЯХ
С АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫМ СОПОЛИМЕРОМ
И ПОЛИУРЕТАНОМ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ**

**Небойкова И. В., Панчешникова Р. Б., Владычина С. В.,
Минскер К. С.**

Изучены критические явления при дегидрохлорировании ПВХ в смеси с акрилонитрилбутадиен-стирольным сополимером и термопластичным ПУ в замкнутом объеме. Оценена растворимость HCl в полимерной пленке в зависимости от температуры деструкции.

Смеси ПВХ с другими термопластами в последнее время применяют все шире. В этой связи следует обращать особое внимание на возможное изменение кинетических параметров при термической деструкции ПВХ в смесях с другими полимерами.

Цель настоящей работы — изучение кинетических параметров процесса дегидрохлорирования ПВХ в замкнутом объеме в смеси с акрилонитрилбутадиен-стирольным сополимером (АБС) и термопластичным полиуретаном (ТПУ), взятых в соотношении 30 : 45 : 25 вес. % соответственно. Композиции на основе указанных выше полимеров применяют для изготовления ряда изделий с комплексом полезных свойств [1, 2].

Использовали супензионный ПВХ марки С-7059М, сополимер АБС-2501К с содержанием звеньев акрилонитрила, бутадиена и стирола соответственно 24, 20 и 56 вес.% и ТПУ марки «Витур-Т», синтезированный из полибутиленгликольадипината ($M=2000$), 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандизоцианата при мольном соотношении 1,0 : 1,5 : 2,5.

Полимерные пленки из смеси ПВХ — АБС — ТПУ отливали из раствора в очищенном от перекисей и свежеперегнанном ТГФ. Толщину пленок контролировали с точностью до 0,001 мм. Термическую экспозицию пленочных образцов проводили в интервале температур (428—458) ± 0,5 К. Количество хлористого водорода в газовой фазе, выносимого из зоны реакции током инертного газа (азот, 3 л/ч), определяли методом кислотно-основного титрования [3]. Количество несвязанного стабилизатора HCl определяли меркуриметрическим титрованием после вымораживания жидким азотом и вскрытия запаянных (10^{-2} Па) ампул под водой [4]. В качестве термостабилизатора-акцептора HCl использовали химически чистый стеарат бария ($BaSt_2$).

Процесс дегидрохлорирования ПВХ в смеси с термопластами АБС и ТПУ в замкнутом объеме сопровождается автокаталитическим накоплением HCl (рис. 1).

Известно, что скорость эlimинирования HCl определяется концентрацией HCl в полимере, которая в свою очередь зависит от скорости диффузии HCl из образца и растворимости HCl [5]

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + kc_1 + w_0 \quad (1)$$

$$c_1 = \sigma c_2$$

Здесь $c_1(x, t)$ — концентрация HCl в пленке; D — коэффициент диффузии HCl в полимерной пленке; k — эффективная константа автокатализа; w_0 — скорость некаталитического образования HCl; c_2 — концентрация HCl в газовой фазе; σ — коэффициент растворимости HCl в полимерном образце. Начальными и граничными условиями уравнения (1) являются $c_1(0, x) = 0$; $c_1(0, t) = 0$; $c_1(l, t) = 0$.

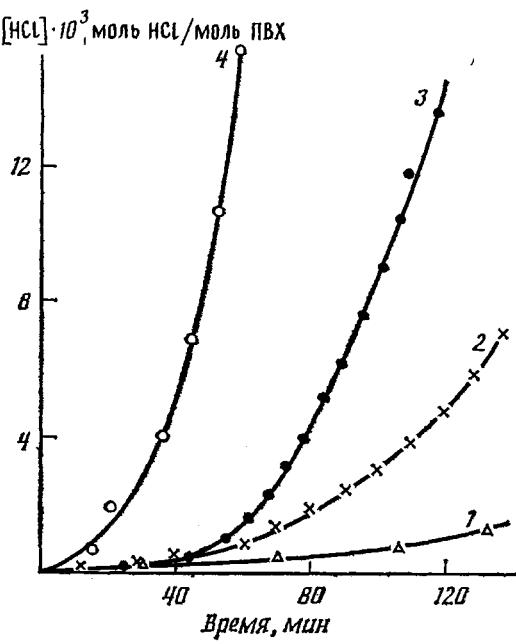


Рис. 1. Накопление HCl при термодеструкции пленочных образцов смеси ПВХ – АБС – ТПУ ($l=0,04$ мм, $g=0,1 \cdot 10^{-3}$ кг, атмосфера азота) при 428 (1), 438 (2), 448 (3), 458 К (4)

Для тонких пленок, когда диффузия HCl происходит очень быстро, скорость выделения HCl из образцов определяется скоростью его некаталитического накопления, что обусловливает наличие критического размера образца l_{kp} . Для смеси ПВХ – АБС – ТПУ l_{kp} при 428 К оценен в $0,20 \pm 0,02$ мм и уменьшается с увеличением температуры на каждые 10° в $\sim 1,3$ раза (таблица). Зависимость критической толщины пленки от температуры можно представить в виде

$$l_{kp_2} = l_{kp_1} / [1 + 0,03(T_2 - T_1)],$$

где l_{kp_1} и l_{kp_2} – критические толщины пленки при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Введение акцептора HCl способствует увеличению критической толщины пленок и установлению стационарного режима процесса. Тогда изменение общего количества HCl в системе описывается уравнением [6]

$$\frac{dc}{dt} = w_0 V_1 + k c_1 V_1 - k_1 S c_2,$$

где V_1 – объем полимера; k_1 – константа скорости взаимодействия акцептора с HCl, отнесенная к единице поверхности; S – поверхность, которую занимает акцептор (S пропорционально содержанию акцептора в системе).

При стационарном режиме процесса, когда выполняется условие $k_0 V_1 = k_1 S$ [6], скорость накопления HCl в системе равна скорости неката-

Кинетические параметры процесса дегидрохлорирования ПВХ в смеси с АБС и ТПУ в замкнутом объеме при разных температурах (ПВХ : АБС : ТПУ = 30 : 45 : 25 вес. %, продолжительность деструкции 80 мин)

$T, \text{ К}$	$l_{kp}, \text{ мм}$	$[\text{BaSt}_2]_{kp} \cdot 10^6, \text{ кг}$	$\sigma \pm 0,5$	$c_2 \cdot 10^3$	$c_1 \cdot 10^3$
				моль/моль ПВХ	моль/моль ПВХ
428	0,20	1,5	27	0,8	24,6
438	0,14	2,5	20	1,7	34,0
448	0,12	3,5	12	4,5	54,0
458	0,10	5,0	9	40,0	360,0

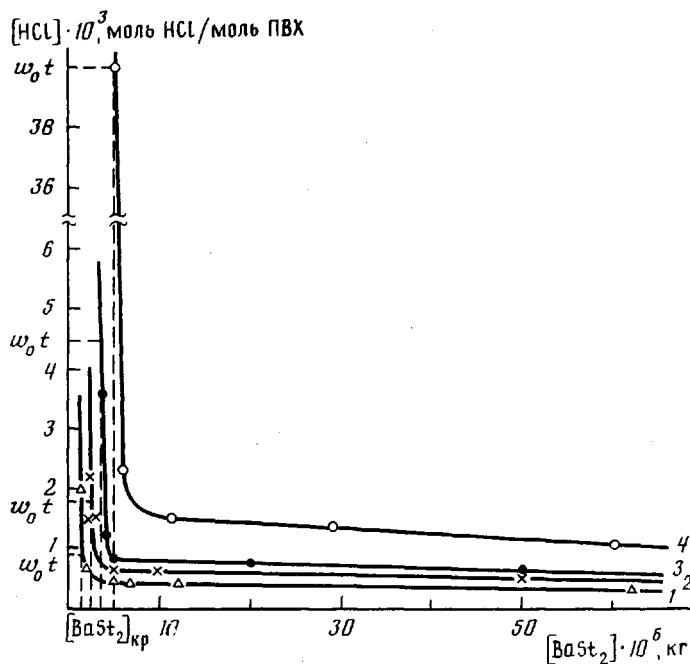


Рис. 2. Зависимость количества несвязанного HCl от содержания BaSt₂ при термодеструкции пленочных образцов смеси ПВХ – АБС – ТПУ ($g=0,1 \cdot 10^{-3}$ кг, $l=0,03\text{--}0,05$ мм, 80 мин) при 428 (1), 438 (2), 448 (3), 458 К (4) (штриховые линии соответствуют $w_0 t$)

татитического процесса. На рис. 2 приведена зависимость содержания несвязанного газообразного HCl от количества содержащегося в ампуле BaSt₂ при различных температурах. Штриховая линия соответствует $w_0 t$, т. е. стационарному состоянию. Видно, что критическая концентрация акцептора BaSt₂ в случае использования смеси ПВХ – АБС – ТПУ несколько больше соответствующих значений, известных, например, для порошкообразного ПВХ и хлорированного полиэтилена (ХПЭ) [5, 6]. Увеличение температуры термодеструкции способствует росту критической концентрации акцептора (таблица), что связано с увеличением скорости элиминирования HCl.

При интерпретации экспериментальных данных о каталитическом действии HCl следует учитывать не только кинетические, но и термодинамические параметры, в частности растворимость HCl в полимерной пленке σ .

Использование известного уравнения [6]

$$c_{ct}/V_1 = \alpha V_2 + \alpha \sigma V_1,$$

где c_{ct} – общее количество свободного HCl, определяющее стационарное состояние; $V_1 = g/\rho$ (g и ρ – навеска и плотность полимерного продукта соответственно); V_2 – объем газовой фазы и $\alpha = w_0/(k_1 S - k_2 V_1 \sigma)$ позволяют оценить коэффициент растворимости HCl в полимерной пленке.

На рис. 3 показана зависимость c_{ct}/g от g при различных температурах. Отношение отсекаемого отрезка на оси ординат к угловому коэффициенту прямой дает значение σ/V_2 . Оказалось, что коэффициент растворимости HCl в пленочном образце смеси ПВХ – АБС – ТПУ при 428 К, содержащем $5,0 \cdot 10^{-6}$ кг BaSt₂, равен $27 \pm 0,5$, и с увеличением температуры на каждые 10° значение σ уменьшается в $\sim 1,4$ раза (таблица). Однако с ростом температуры термодеструкции пленочных образцов ПВХ – АБС – ТПУ количество элиминированного HCl возрастает, что приводит к чрезвычайно высоким значениям содержания HCl в полимерной матрице (c_1), несмотря на уменьшение коэффициента растворимости σ . Последнее способствует автокатализическому накоплению HCl при термодеструкции тройных смесей ПВХ с АБС и ТПУ с ростом температуры.

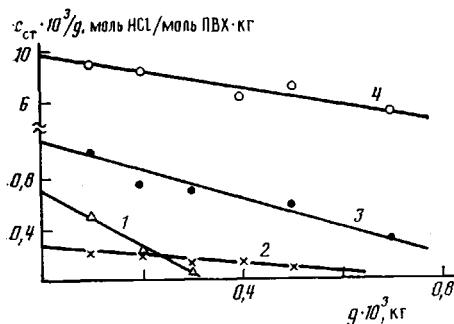


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость c_{ct}/g от g при деструкции пленочных образцов смеси ПВХ – АБС – ТПУ в замкнутом объеме в присутствии BaSt_2 ($[\text{BaSt}_2] = 5,0 \cdot 10^{-6}$ кг; 80 мин; $\rho = 1,17 \cdot 10^3$ кг/м³): 1 – 428 К, $V_2 = 8,5 \cdot 10^{-6}$ м³; 2 – 438 К, $V_2 = 15 \cdot 10^{-6}$ м³; 3 – 448 К, $V_2 = 11 \cdot 10^{-6}$ м³; 4 – 458 К, $V_2 = 15 \cdot 10^{-6}$ м³

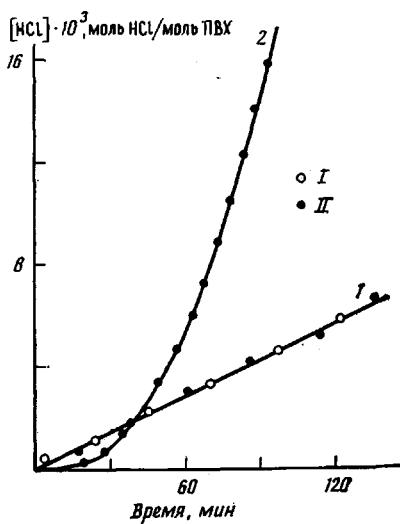


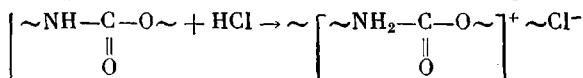
Рис. 4

Рис. 4. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ в бинарных смесях ПВХ – АБС и ПВХ – ТПУ (448 К, атмосфера азота): 1 – ПВХ : АБС = 25 : 75; 2 – ПВХ : ТПУ = 25 : 75 вес.%; I – ПВХ без добавок, II – смеси

Представляло интерес выявить, какой из полимеров – АБС или ТПУ оказывает определяющее влияние на процесс дегидрохлорирования ПВХ.

Результаты эксперимента показали, что при термической деструкции бинарных смесей ПВХ – АБС независимо от их состава скорость дегидрохлорирования ПВХ не изменяется (рис. 4, кривая 1), т. е. АБС в замкнутом объеме инертен по отношению к ПВХ.

Следовательно, высокое значение содержания HCl в пленочном образце, отлитом из смеси полимеров ПВХ – АБС – ТПУ, обусловлено катализитическим влиянием ТПУ на процесс дегидрохлорирования ПВХ (рис. 4, кривая 2). В данном случае уретановые группы ТПУ поглощают HCl с образованием гидрохлорированных уретановых группировок. Следует отметить также, что процесс дегидрохлорирования ПВХ в смеси с ТПУ сопровождается значительным усилением окрашивания образцов, что, очевидно, связано с формированием комплексов HCl с уретановыми группировками типа четвертичных аммониевых оснований [7]



Увеличение содержания ТПУ в бинарных смесях ПВХ – ТПУ приводит к росту коэффициента растворимости в пленочных образцах. Ниже приведена зависимость коэффициента растворимости HCl от состава пленочных образцов, полученных из смеси ПВХ – ТПУ (448 К, 10^{-2} Па, $V_2 = 8,5 \cdot 10^{-6}$ м³).

ПВХ : ТПУ, вес.%	85 : 15	75 : 25	50 : 50	25 : 75	15 : 85
$\sigma \pm 0,5$	7,2	8,3	12,5	13,5	14,4

Эти данные свидетельствуют о процессе интенсивного поглощения HCl термопластичным ПУ и о большей вероятности автокатализического дегидрохлорирования ПВХ с увеличением содержания ТПУ в смеси.

Таким образом, процесс дегидрохлорирования ПВХ в смеси с другими термопластами, в частности с АБС и ТПУ, существенно зависит от химической природы вводимых полимерных добавок, причем кинетические параметры заметно отличаются от соответствующих величин для чистого ПВХ и ХПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров А. С., Владычина С. В., Мирошников Ю. П., Клыкова В. Д., Кулез-нев В. Н. // Пласт. массы. 1984. № 11. С. 46.
2. Пронин М. А., Павлова Е. С., Максимова В. К., Москвитин М. Л. // Пласт. массы. 1985. № 7. С. 42.
3. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Крайкин В. А. // Пласт. массы. 1980. № 3. С. 31.
4. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 8.
5. Генкина А. Г., Пудов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1919.
6. Минскер К. С., Панчешникова Р. Б., Шаехова В. Г., Троицкая Т. А., Пудов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 158.
7. Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Зильбермана Е. Н. М., 1968. С. 344.

Ивановский научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи
технического назначения

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
3.XI 1986

FEATURES OF KINETICS OF DEHYDROCHLORINATION OF POLYVINYL CHLORIDE IN TERNARY BLENDS WITH ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER AND POLYURETHANE IN CLOSED VOLUME

Neboikova I. V., Pancheshnikova R. B., Vladychina S. V.,
Minsker K. S.

Summary

The critical phenomena during dehydrochlorination of PVC in the blend with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer and thermoplastic polyurethane in closed volume have been studied. Solubility of HCl in the polymer film was evaluated as a function of degradation temperature.