

УДК 541(127+64):536.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПОЛИУРЕТАН

Колесов С. В., Небойлова И. В., Стеклова А. М.,
Владычина С. В., Минскер К. С.

Исследованы кинетические закономерности термической деструкции порошкообразных и пленочных образцов ПВХ в смеси с термопластичным полиуретаном. Предложены кинетические уравнения дегидрохлорирования стабилизированных и нестабилизированных смесей ПВХ — термопластичного полиуретана. Рассчитаны эффективные константы скорости катализитического дегидрохлорирования ПВХ под действием уретановых групп, под действием гидрохлоридных комплексов уретановых группировок, константа скорости распада гидрохлоридных комплексов и константа скорости связывания HCl уретановыми группировками.

Исследованию кинетических закономерностей деструкции композиций из нескольких полимеров уделяется сравнительно мало внимания, несмотря на расширяющееся использование полимерных смесей для получения различных материалов и необходимость создания научных основ защиты композитов от различных видов деструкции. Задача особенно актуальна для смесей, включающих ПВХ, деструкция которого может значительно ускоряться различными химическими агентами, в том числе и некоторыми полимерными добавками [1]. К числу полимерных добавок, ускоряющих термораспад ПВХ, относятся полиуретаны [2], которые в то же время придают полимерным композициям и материалам на их основе ряд ценных эксплуатационных свойств.

Качественно действие полиуретанов на процесс деструкции ПВХ описывается с точки зрения представлений об ускоряющем влиянии азотсодержащих соединений, в данном случае уретановых групп и продуктов их взаимодействия с HCl на процесс дегидрохлорирования полимера [1]. Однако для разработки эффективных приемов стабилизации полимерных смесей необходимо количественное изучение кинетических закономерностей деструкции композиций ПВХ — полиуретан.

В работе использовали супензионный ПВХ марки С-7059м, соответствующий ГОСТ 14332-82, со скоростью дегидрохлорирования $v_{HCl}=0,32 \cdot 10^{-6}$ при 433 К и $1,17 \cdot 10^{-6}$ моль/(моль ПВХ·с) при 448 К и термопластичный полиуретан (ТПУ) марки Витур Т-1013-75, синтезированный по реакции поликонденсации полибутиленингликольдициниата с $M=2 \cdot 10^3$, 1,4-бутандиола и 4,4-дифенилметандиизоцианата, взятых в соотношении 1,0 : 1,5 : 2,5. Образцы полиуретана получали в виде тонкодисперсного порошка механическим размолом при температуре жидкого азота. Взаимодействие ТПУ с HCl изучали при 423–463 К. В качестве источника HCl брали ПВХ. Количество выделяющегося HCl рассчитывали по скорости дегидрохлорирования полимера. Хлористый водород продували через слой порошка полиуретана, смешанного со стеклянным порошком для предотвращения спекания. Остаток HCl после прохождения слоя полиуретана поглощался в ловушке с дистиллированной водой, и количество его определяли методом титрования. Гидрохлорированный полиуретан готовили путем насыщения порошка полимера хлористым водородом при 423–463 К. Кинетику его дегидрохлорирования оценивали по количеству HCl, выделяющегося при термической экспозиции. Кинетику деструкции смесей ПВХ — ТПУ в присутствии металлысодержащих стабилизаторов-акцепторов HCl изучали ампульным методом по количеству HCl, связанного в виде хлоридов металлов, после их экстракции водой из циклогексановых растворов деструктированных полимерных образцов согласно работе [3]. Экспериментальные данные обрабатывали на мини-ЭВМ «Электроника ДЗ-28».

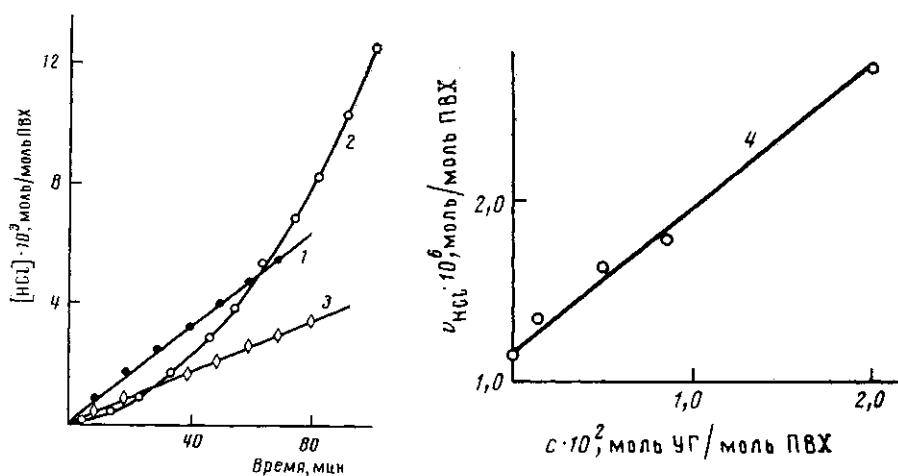
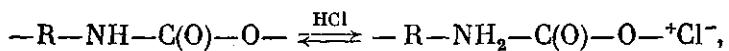


Рис. 1. Деструкция ПВХ в смеси с ТПУ (448 К) в присутствии (1, 4) и в отсутствие экзентора HCl стеарата бария (2). 1, 2 — кинетические кривые элиминирования HCl из смеси; 3 — дегидрохлорирование ПВХ без ТПУ; 4 — зависимость скорости дегидрохлорирования смеси от концентрации уретановых группировок (УГ). Содержание ТПУ в смесях 15 вес. ч./100 вес. ч. смеси; содержание стеарата бария 0,2 г/г смеси

В зависимости от условий термодеструкции смесей ПВХ с полиуретатом наблюдаются различные кинетические закономерности процесса выделения хлористого водорода.

В условиях, когда выделяющийся из ПВХ хлористый водород быстро и количественно связывается стабилизатором — акцептором HCl, например стеаратом бария, предотвращается процесс гидрохлорирования уретановых группировок ТПУ с образованием комплексов типа четвертичных аммониевых оснований



сильно ускоряющих деструкцию ПВХ [4].

Кинетика дегидрохлорирования стабилизированных смесей ПВХ — ТПУ в этом случае описывается линейными зависимостями выхода HCl от времени деструкции (рис. 1, кривая 2). При этом v_{HCl} возрастает с увеличением мольного соотношения уретановых групп к винилхлоридным звеньям в полимерной смеси (рис. 1, кривая 4) и описывается уравнением

$$v_{\text{HCl}} = v_1 + v_2 = k_1 a_0 + k'_3 a_0 c_0,$$

где v_1 и v_2 — скорости дегидрохлорирования чистого ПВХ и при катализитическом влиянии ТПУ соответственно k_1 и k'_3 — константы скорости брутто-дегидрохлорирования чистого ПВХ (с^{-1}) и эффективная константа

Таблица 1

Константы скоростей катализитического дегидрохлорирования ПВХ
в смеси с полиуретаном под действием уретановых групп и их
гидрохлоридных комплексов

T, K	$v_{\text{HCl}}^{\text{стап.}} \cdot 10^6$, моль HCl моль ПВХ · с	$(z_0 - z_p) \cdot 10^6$, моль/г ТПУ	$k_1 \cdot 10^4$, с^{-1}	$k'_3 \cdot 10^2$, с^{-1}
423	0,24 ± 0,03	37,13	0,14	0,40
433	0,76 ± 0,04	36,85	0,30	0,84
448	3,65 ± 0,05	36,40	0,80	2,45
463	10,8 ± 1,1	35,74	2,51	4,17

Примечание. Энергия активации $E'_3 = 116 \pm 4$, $E''_3 = 107 \pm 8$ кДж/моль.

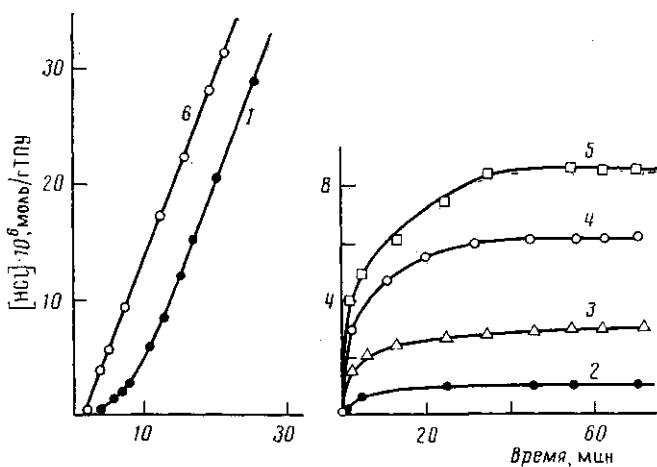


Рис. 2. Поглощение HCl полиуретаном в условиях термодеструкции смесей ПВХ - ТПУ (448 К) (1) и элиминирование HCl из предварительно гидрохлорированного ТПУ (2-5) при 423 (2), 433 (3), 448 (4) и 463 К (5); 6 - элиминирование HCl при деструкции ПВХ без добавок. Навеска ТПУ 0,05 г

скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием уретановых группировок ($\text{моль}/\text{моль ПВХ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$); a_0 — содержание HCl, приходящееся на мономерное звено ПВХ до начала дегидрохлорирования (моль HCl/моль ПВХ); c_0 — концентрация уретановых групп, рассчитанная по данным элементного анализа исходного полимера (моль/моль ПВХ).

Найденные значения k_3' приведены в табл. 1.

В отсутствие стабилизаторов-акцепторов HCl реализуется возможность взаимодействия выделяющегося HCl с уретановыми группировками ТПУ с формированием гидрохлоридных комплексов, ускоряющих отщепление HCl от ПВХ (рис. 1, кривая 3). Процесс взаимодействия уретановых группировок с HCl обратим, и в условиях термодеструкции полимерных смесей между реакциями гидрохлорирования и дегидрохлорирования уретановых групп устанавливается динамическое равновесие.

Кривые элиминирования HCl из предварительно гидрохлорированного полиуретана при 423–463 К (рис. 2, кривые 1–4), удовлетворительно описываются уравнением $[HCl] = z_p(1 - e^{-k_p t})$, где z_p — равновесная концентрация гидрохлорированных уретановых групп; k_p — константа скорости распада гидрохлоридных комплексов в макромолекулах полиуретана. Кинетические параметры процесса образования комплексов HCl с уретановыми группами определены в условиях установившегося равновесия, когда при больших временах термической экспозиции наблюдаемая скорость выделения HCl из ПВХ после прохождения через слой полиуретана, количественно совпадает с v_{HCl} ПВХ при той же температуре (рис. 2, кривые 5, 6). Равновесие выражается соотношением $k_2(z_0 - z_p)[HCl]_m = k_p z_p$, где z_0 — число уретановых групп, участвующих в связывании HCl;

Таблица 2

Кинетические параметры взаимодействия полиуретана с хлористым водородом ($z_0 = 37,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г полиуретана)

$T, \text{ К}$	$v_{HCl} \cdot 10^4$, моль HCl моль ПВХ · с	$z_p \cdot 10^4$, моль HCl г ТПУ	$k_p \cdot 10^3$ ($\pm 20\%$), с^{-1}	$k_2 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 50\%$), моль HCl · с $^{-1}$	$(k_2/v_{HCl}) \cdot 10^{-10}$
423	0.16 ± 0.03	0,7	1,5	0,8	5,0
433	0.32 ± 0.02	3,5	2,8	2,6	8,1
448	1.17 ± 0.07	8,0	3,3	3,3	2,8
463	3.08 ± 0.06	14,6	5,1	6,9	2,2

Примечание. Энергия активации $E_1 = 45 \pm 9$, $E_2 = 80 \pm 19$ кДж/моль.

$[HCl]_m$ — мгновенная концентрация HCl в реакционном объеме, определяющаяся скоростью его выделения из ПВХ; k_2 — константа скорости связывания HCl уретановыми группами. Значения кинетических параметров обратимого процесса взаимодействия полиуретана с HCl приведены в табл. 2.

Соотношение констант скоростей связывания HCl полиуретаном и брутто-процесса элиминирования HCl из ПВХ $k_2/k_1=10^8-10^9$, что в соответствии с работой [5] позволяет отнести его к эффективным акцепторам HCl.

Высокие значения k_2 объясняют наблюдаемые кинетические особенности процесса дегидрохлорирования смесей ПВХ с полиуретаном, в частности значительный индукционный период до начала выделения свободного HCl из полимерной композиции и автокатализический характер кривых выделения HCl из ПВХ в смеси (рис. 1, кривая 3), обусловленный каталитическим влиянием накапливающихся гидрохлорированных уретановых группировок ТПУ.

Стационарное значение v_{HCl} для ПВХ, устанавливающееся после начального нелинейного периода выделения HCl, очевидно, описывается уравнением

$$v_{HCl} = k_1 a_0 + k_3' a_0 (z_0 - z_p) + k_3'' z_p a_0,$$

где k_3'' — эффективная константа скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием гидрохлоридных комплексов уретановых группировок.

Найденные значения k_3'' приведены в табл. 1.

Таким образом, способность полиуретана выступать эффективным акцептором HCl при деструкции смесей ПВХ — ТПУ приводит к отрицательному эффекту — каталитическому ускорению деструкции ПВХ в полимерной смеси. Соответственно, первичная задача стабилизации смесей ПВХ — ТПУ состоит в быстром и эффективном связывании HCl стабилизатором-акцептором для предотвращения его взаимодействия с полиуретаном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1979.
2. Благова С. Н., Самойленко Л. Н., Страхов В. В. // Исследования технологии получения искусственных кож технического назначения. М., 1984. С. 108.
3. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., 1982.
4. Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Зильбермана Е. Н. М., 1968.
5. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1972.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
14.IX.1987

KINETIC REGULARITIES OF THERMAL DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE — POLYURETHANE BLENDS

Kolesov S. V., Neboikova I. V., Steklova A. M.,
Vladychina S. V., Minsker K. S.

Summary

Kinetic regularities of thermal degradation of powder and film PVC samples in a blend with thermoplastic polyurethane have been studied. The kinetic equations of dehydrochlorination of stabilized and nonstabilized PVC — thermoplastic polyurethane blends were derived. The effective rate constants of catalytic dehydrochlorination of PVC under the action of urethane groups, under the action of hydrochloride complexes of urethane groups, the rate constant of decay of hydrochloride complexes and the rate constant of HCl binding with urethane groups were calculated.