

УДК 541(64+127) : 536.4

Э. И. Таничева, В. М. Гольдберг, Д. Н. Дикерман, Н. Г. Паверман

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОРОФОРА АЗОДИКАРБОНАМИДА В МАТРИЦЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Исследована кинетика вспенивания пластифицированных ПВХ-композиций. Получены уравнения для кинетики изменения концентрации азодикарбонамида. Формулы, получаемые по предложенной кинетической схеме, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Выделение азота при разложении азодикарбонамида происходит в результате сложной автокаталитической реакции. Оптимальное качество вспененного ПВХ достигается не при полном распаде азодикарбонамида, а при его разложении на 25–40%.

Вспененные полимерные материалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Экономическая эффективность их использования очень высока.

Решение проблемы создания газонаполненных композиций на основе ПВХ пластика и его переработки связано с преодолением дополнительных трудностей, вызванных, во-первых, присутствием значительного количества пластификатора в расплаве полимера и соответствующим снижением прочности стенок между пузырьками газа, а во-вторых, достаточно жесткими условиями переработки с точки зрения релогии. Газонаполнение образцов (кажущаяся плотность) и их свойства зависят от концентрации порофора и наличия активаторов его разложения, а также от температурных режимов переработки. Таким образом, создание технологии переработки газонаполненного ПВХ пластика оказывается невозможным без изучения кинетики вспенивания.

Газонаполнение материалов с помощью термического распада различных порофоров является одним из наиболее распространенных методов. Свойства данных материалов в значительной степени определяются количеством, средним размером пор и их распределением по размерам [1]. В свою очередь эта характеристика задается кинетикой распада соответствующего порофора.

Анализ литературы показывает наличие определенных противоречий в интерпретации экспериментальных данных по исследованию кинетики распада порофоров, в качестве которых часто используются азосоединения.

В технологических работах указывается [1–4], что распад азосоединений происходит, как правило, по первому порядку и таким образом, сравнительно простой и легко управляемый процесс.

Однако в приведенных работах имеются указания на существование периодов индукции в этой реакции. Как известно, наличие периода индукции представляет собой надежный критерий того, что исследуемый процесс является сложным — в общем случае автокаталитическим, в частном случае разветвленно-цепным. Действительно, изучение кинетики распада азосоединений показало [5], что процесс распада азосоединений, используемых в качестве инициаторов различных радикальных процессов, имеет очень сложный характер.

Кинетику вспенивания ПВХ композиций, содержащих 40 вес.ч. пластификатора (диоктилфталата) изучали при нагревании расплава и его пропускания через капиллярный вискозиметр в изотермическом режиме [1, 2]. Концентрация порофора азо-

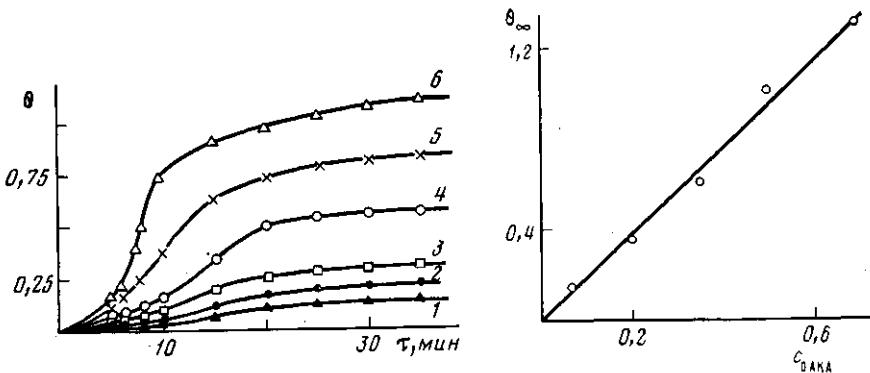


Рис. 1

Рис. 1. Изменение относительного объема во времени при 180°, 0,3 МПа для образцов, содержащих порофор АКА в концентрации: 0,07 (1); 0,15 (2); 0,20 (3); 0,35 (4); 0,50 (5); 0,70 вес.% (6)

Рис. 2. Зависимость предельных объемов газовыделения θ_∞ от концентрации порофора

дикарбонамида (АКА) ($\text{NH}_2\text{CON}=\text{NCONH}_2$), торговое название ЧХЗ-21, составляла 0,07–0,7 вес.%, давление 0,3 МПа, температура 180°. Измеряли относительное увеличение объема $\theta = \Delta V/V_0$, где V_0 – первоначальный объем композиции, ΔV – изменение объема.

На рис. 1 показана зависимость относительного увеличения объема θ с учетом теплового расширения полимера – от времени τ для исходных концентраций АКА c_0 . Видно, что кинетические кривые изменения объема (газообразования) при распаде АКА имеют сложную форму, которая, тем не менее, повторяется при возрастании исходной концентрации АКА. Начальные участки всех кинетических кривых имеют ярко выраженный автомаркерный характер; точки перегиба также находятся примерно при одних и тех же степенях превращения и предельное увеличение объема – плато на кинетических кривых – явно возрастает с повышением c_0 .

Значения предельных величин увеличения объема могут быть оценены построением конечных участков кинетических кривых в координатах $\theta - \tau^{-1}$ и экстраполяцией полученных зависимостей к нулевому значению аргумента. Экстраполяция возможна, поскольку соответствующая зависимость для больших времен является линейной.

На рис. 2 показана зависимость предельных величин θ от c_0 . Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линией функции, проходящей через начало координат. Из этого экспериментального факта иногда делают вывод о том, что изучаемая реакция является мономолекулярной.

Полученные формы кинетических кривых газовыделения позволяют предположить, что основным источником выделяющегося газа является взаимодействие некого промежуточного продукта с исходным веществом. Указание на такого типа процессы имеются в литературе. Так, авторы работы [3] описали кинетику распада азо-бис-фенилэтана как вырожденно разветвленный цепной процесс, осуществляемый радикалами, которые получаются при распаде указанного соединения.

Предположим, что и в нашем случае выделение газа происходит при реакции свободных радикалов, образующихся при распаде исходного азо-соединения. В этом случае может быть записана следующая кинетическая схема процесса:

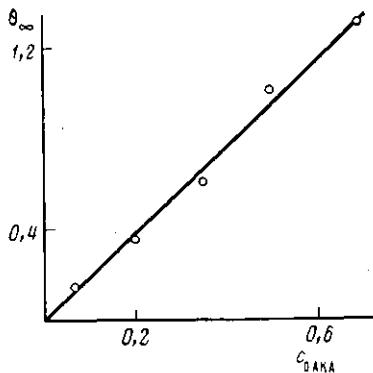
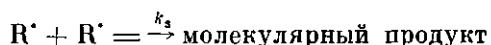
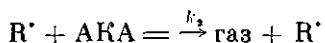


Рис. 2

В соответствии с данной схемой выделение азота происходит в цепной стадии реакции, а гибель радикалов происходит путем квадратичной рекомбинации. Тогда

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_{AKA} - k_3 c_R^2 \approx 0,$$

откуда

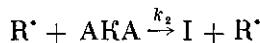
$$c_R = \left(\frac{k_1 c_{AKA}}{k_3} \right)^{1/2}$$

Скорости выделения газа и, соответственно, уменьшения c_{AKA} в данном случае равны

$$-\frac{dc_{AKA}}{d\tau} = k_2 c_R \cdot c_{AKA} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} c_{AKA}^{3/2}$$

Из приведенного уравнения видно, что порядок скорости газовыделения по c_{AKA} должен составлять величину, равную $\frac{3}{2}$, что не соответствует экспериментальным данным. Экспериментально наблюдаемые достаточно длинные периоды времени установления стационарной концентрации промежуточного соединения, которые можно оценить по времени достижения точек перегиба на кинетических кривых, показывают, что это промежуточное соединение достаточно стабильно и, по-видимому, имеет молекулярный, а не радикальный характер.

Рассмотрим схему с учетом появления промежуточного молекулярного соединения



Тогда $\frac{dc_1}{d\tau} = k_2 c_R \cdot c_{AKA} - k_3 c_1$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_3 c_1 - k_4 c_R^2$$

$$c_R = \sqrt{\frac{k_3}{k_4} c_1}$$

$$c_1 \underset{\downarrow}{\text{стоц}} = \frac{k_2^2 c_{AKA}^2}{k_3 k_4}$$

$$\left(\frac{dc_1}{d\tau} = 0 \right)$$

равновесное $\frac{dc_{AKA}}{d\tau} = \frac{k_2^2 c_{AKA}}{R_4}$

Из этого уравнения видно, что после достижения стационарного состояния по промежуточному продукту, т. е. после точки перегиба на кинетической кривой, скорость уменьшения c_{AKA} должна иметь, если эта схема правильная, второй порядок по c_{AKA} , и соответствующие кинетические кривые должны спрямляться в координатах $c_{AKA}^{-1} - \tau^2$.

Относительная концентрация азодикарбонамида может быть вычислена через увеличение объема θ .

$$\frac{c_{0 AKA}}{c_{\tau AKA}} = \frac{\theta_\infty}{\theta_\infty - \theta}, \quad \frac{c_{0 AKA}}{c_{\tau AKA}} = 1 + \frac{k_2^2}{k_4} c_{0 AKA} \tau$$

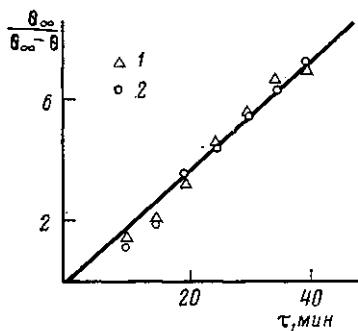


Рис. 3

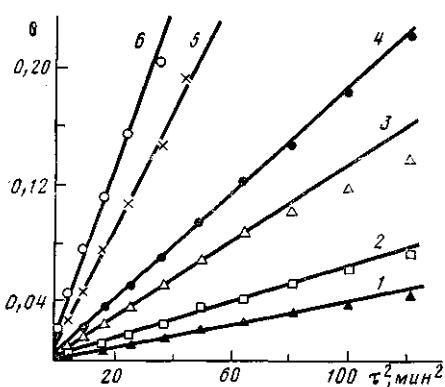


Рис. 4

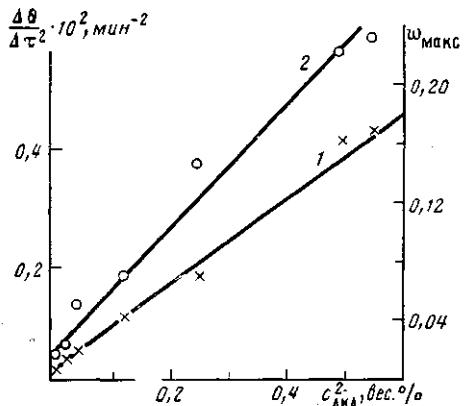


Рис. 5

На рис. 3 показано преобразование конечных участков кинетических кривых в координатах реакции второго порядка. Видно, что соответствующая функция хорошо описывает экспериментальные данные, линейность соблюдается удовлетворительно.

Для начальных участков кинетических кривых можно полагать концентрацию азодикарбонамида постоянной, и распадом промежуточного продукта также можно пренебречь. Поэтому

$$dc_1 = \frac{dc_{\text{АКА}}}{d\tau} = k_2 c_R c_0 \text{АКА} = k_2 \sqrt{\frac{k_3}{k_4}} V c_1 c_0 \text{АКА}$$

При интегрировании этого уравнения получается выражение для временной зависимости накопления промежуточного продукта 1 как

$$c_1 = \frac{k_2^2 k_3 c_0 \text{АКА}}{4k_4} \tau^2$$

После подстановки значения c_1 в исходное уравнение и его интегрирования, для кинетики изменения $c_{\text{АКА}}$ на начальных участках получается уравнение

$$c_0 \text{АКА} - c_{\tau} \text{АКА} = \theta = \frac{k_2^2 k_3}{4k_4} c_0 \text{АКА} \tau^2 \quad (1)$$

Из этого уравнения следует, что начальные участки кинетических кривых должны быть квадратичными параболами, угловой коэффициент которых пропорционален квадрату исходной концентрации АКА.

На рис. 4 показано преобразование начальных участков в координатах $\theta - \tau^2$. Видно, что экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линейной зависимостью.

Рис. 3. Линеаризация кинетических кривых текущего объема θ в координатах реакции второго порядка $[\text{АКА}] = 0,07$ (1); $0,7$ вес. % (2)

Рис. 4. Начальные участки кинетических кривых текущего объема θ в полупараболических координатах $[\text{АКА}] = 0,07$ (1); $0,15$ (2); $0,20$ (3); $0,35$ (4); $0,50$ (5) и $0,70$ вес. % (6)

Рис. 5. Зависимости максимальной скорости газовыделения (1) и угловых коэффициентов полупараболической анаморфозы начальных участков пластических кривых (2) от квадрата концентрации АКА

На рис 5 показано выполнение теоретической зависимости (1), согласно которой угловые коэффициенты парабол пропорциональны $\frac{2}{\alpha}$. Таким образом, предложенная схема количественно описывает кинетику газовыделения.

В соответствии со схемой газ выделяется в качестве продукта реакции между исходным АКА и радикалами, которые, однако, возникают не непосредственно из АКА, а из промежуточного продукта — инициатора. Это означает, что основным источником радикалов в реакции индуцированного распада АКА является не сам АКА, а продукт его цепного превращения.

Выявленные количественные закономерности кинетики газовыделения позволяют с большой точностью определить оптимальные режимы переработки вспененных материалов.

Выделение азота при разложении порофора происходит в результате сложной автокаталитической реакции — с распадом промежуточного вещества на радикалы, реагирующие с исходным азоформамидом. Такой механизм в сочетании с требованием о равномерном и достаточно медленном выделении газа приводит к конкретным технологическим рекомендациям, а именно: необходимую степень газонаполненности лучше обеспечивать большей концентрацией порофора и малой степенью его распада; температурно-временной режим вспенивания должен давать распад порофора <30% исходной концентрации, поскольку при ~50% превращении вследствие высокой скорости распада, его трудно контролировать; с целью обеспечения равномерного по времени выделения газа в активной (по газовыделению) части экструдера необходимо снизить температуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М., 1980. С. 503.
2. Николаева Н. Е., Завгородняя Н. В. Реология в переработке полимеров. М., 1980.
3. Борисова О. И., Дикерман Д. Н., Лашивер Р. А., Семенова А. Б. Электротехническая пром-сть. Кабельная техника. 1983. Вып. 2(216). С. 17.
4. Дикерман Д. Н., Лашивер Р. А., Семенова А. Б. Кинетика вспенивания кабельных композиций полиэтилена. Электротехническая пром-сть. 1984. Вып. 9(235). С. 9.
5. Sümegi L., Hajdu J. P. // J. Nemes and D. Yál. Oxidation Communications. 1983. B. 3. № 2. S. 147.

Научно-производственное объединение
«Всесоюзный научно-исследовательский,
проектно-конструкторский и технологический
институт кабельной промышленности»

Поступила в редакцию
26.02.88

E. I. Tanicheva, V. M. Gol'dberg, D. N. Dikerman, N. G. Paverman

KINETIC FEATURES OF THERMAL DECAY OF AZODICARBON AMIDE POROFOR IN THE PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE MATRIX

Summary

Kinetics of foaming of plasticized PVC compositions has been studied. Equations derived following the proposed kinetic scheme are in agreement with experimental data. Nitrogen evolution in the course of decay of azodicarbon amide is a result of complicated autocatalytic reaction. The optimal quality of foamed PVC is attained at 25-40% of decomposition of azodicarbon amide.