

УДК 541.64:536.4:532.77

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СМЕСИ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В РАСТВОРАХ

© 1993 г. С. В. Колесов, Е. И. Кулиш, Р. М. Ахметханов, К. С. Минскер

Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 05.06.92 г.

Рассмотрена жидкофазная деструкция ПВХ в смеси с ПЭ. В растворах ПВХ в 1,2,3-трихлорпропане и 1,2,4-трихлорбензоле скорость термической деструкции ПВХ в смеси с ПЭ увеличивается по мере роста содержания ПЭ в смеси по сравнению со скоростью дегидрохлорирования чистого ПВХ в этих растворителях, а в циклогексаноле, напротив, уменьшается, в то время как в совместно осажденных порошках ПВХ-ПЭ последний не оказывает никакого влияния на термическую стабильность ПВХ. Влияние ПЭ на термостабильность ПВХ существенно зависит от физического состояния ПВХ в полимерной смеси (отсутствия или присутствия растворителя) и от природы растворителя в случае жидкофазной деструкции.

Термическая устойчивость ПВХ в смесях с другими полимерами определяется [1]: химической природой второго полимера, в частности наличием в его звеньях функциональных группировок, способных влиять на процесс дегидрохлорирования ПВХ; устойчивостью второго полимера в условиях деструкции смесей с ПВХ, т.е. образованием низкомолекулярных или полимерных продуктов при деструкции, отрицательно влияющих на стабильность ПВХ. С этой точки зрения ПЭ с его исключительно простым химическим строением и достаточно высокой устойчивостью к термодеструкции при умеренных температурах (<473 К) оказывать влияние на процесс дегидрохлорирования ПВХ в полимерной смеси не должен.

Действительно, в смесях тонкодисперсных порошков ПВХ-ПЭ при любом соотношении компонентов (5 - 95 мас. % ПЭ в смеси) изменения скорости дегидрохлорирования ПВХ не наблюдается (рис. 1, кривая 1).

При деструкции ПВХ в смеси с ПЭ в растворах картина резко меняется, и скорость термического распада ПВХ в смеси с ПЭ определяется природой растворителя, при этом имеет значение и состав полимерной смеси.

Известно, что влияние растворителей, химически не взаимодействующих с ПВХ в процессе жидкофазной деструкции полимера, определяется их основностью B [2]. В зависимости от численного значения этого показателя скорость жидкофазной деструкции ПВХ может быть ниже ($B < 50 \text{ см}^{-1}$) или выше ($B > 50 \text{ см}^{-1}$) значения скорости деструкции исходного ПВХ.

В растворах ПВХ в 1,2,3-трихлорпропане и 1,2,4-трихлорбензоле ($B < 50 \text{ см}^{-1}$) скорость жидкофазной деструкции ПВХ ниже значения

скорости дегидрохлорирования полимера в отсутствие растворителя. При деструкции ПВХ в смеси с ПЭ неожиданно наблюдается возрастание скорости термической деструкции ПВХ, причем тем в большей степени, чем больше ПЭ содержится в полимерной смеси (рис. 1, кривые 2 и 3). При содержании ПЭ в смеси >30 - 40% значения скорости дегидрохлорирования ПВХ значительно превышают величину скорости термодеструкции исходного ПВХ.

При деструкции ПВХ в смеси с ПЭ в растворе циклогексанола ($B > 50 \text{ см}^{-1}$) скорость деструкции ПВХ выше значения скорости дегидрохлори-

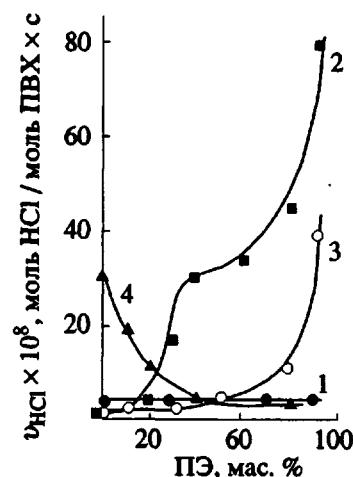


Рис. 1. Зависимость скорости деструкции ПВХ в смеси с ПЭ от содержания ПЭ в смеси (N_2 , 423 К): 1 - совместно осажденные смеси ПВХ-ПЭ; 2 - смесь ПВХ-ПЭ в 1,2,3-трихлорпропане (2), 1, 2, 4-трихлорбензоле (3) и в циклогексаноле (4).

рования исходного ПВХ, но при увеличении содержания ПЭ в смеси с ПВХ скорость термической деструкции ПВХ падает и стремится к значению скорости дегидрохлорирования чистого ПВХ (рис. 1, кривая 4).

Причина такого неожиданного влияния ПЭ на термостабильность ПВХ при деструкции в растворе неясна. Можно лишь утверждать, что в случае деструкции ПВХ в растворе 1,2,3-трихлорпропана и 1,2,4-трихлорбензола наблюдаемое увеличение скорости элиминирования HCl не связано с процессами окисления ПВХ и ПЭ при приготовлении растворов полимерной смеси при повышенной температуре (373 К) [3], что было подтверждено хемилюминесцентным анализом.

Таким образом, представляется важным, что полимер, который в инертных условиях не оказывает воздействия при термической деструкции ПВХ (полиэтилен), при деструкции ПВХ в смеси с ним в растворе начинает заметно влиять на скорость дегидрохлорирования ПВХ. Степень и характер этого влияния различны в зависимости от природы растворителя. При деструкции смеси ПВХ-ПЭ в растворе наблюдается инверсия скорости распада ПВХ в смеси в зависимости от основности растворителя. В растворителях с $B < 50 \text{ см}^{-1}$, которые в отсутствие ПЭ замедляют деструкцию ПВХ, увеличение содержания ПЭ в смеси ГВХ-ПЭ приводит к повышению скорости дегидрохлорирования ПВХ и, наоборот, в том растворителе ($B > 50 \text{ см}^{-1}$), где скорость дегидрохлорирования ПВХ выше скорости его деструкции в отсутствие растворителя, увеличение содержания ПЭ в смеси уменьшает скорость деструкции ПВХ.

В работе использовали ПВХ марки С-70 (насыпной вес $0.46 \text{ г}/\text{см}^3$, плотность $1.4 \text{ г}/\text{см}^3$), ПЭ высокого давления (плотность $0.93 \text{ г}/\text{см}^3$). Полимеры двукратно переосаждали. Растворители очищали перегонкой, их чистоту оценивали по температуре кипения $T_{\text{кип}}$ и показателю преломления n^d : 430 К и 1.4832 для 1,2,3-трихлорпропана, 490 К и 1.5717 для 1,2,4-трихлорбензола; 434 К и 1.4641 для циклогексанола.

Растворы полимеров готовили смешением в заданных соотношениях ПВХ и ПЭ, которые заливали таким количеством растворителя, при котором общая концентрация полимеров в растворе составляла 2%. Полимеры растворяли в течение 2 ч при нагревании до 373 К и постоянном барботаже тока инертного газа. В случае жидкофазной деструкции (423 К) реактор, в котором проводилось дегидрохлорирование ПВХ, был снабжен обратным холодильником с целью избежания частичного испарения растворителя. Методика проведения дегидрохлорирования аналогична описанной в работе [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Небойкова И.В., Владычина С.Р., Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 49.
- Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Бучаченко А.Л. // Докл. АН ССР. 1984. Т. 276. № 3. С. 1181.
- Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Абдуллин М.И., Иванова С.Р., Казаченко Д.В., Малинская В.П. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 5. С. 1117.
- Минскер К.С., Абдуллин М.И., Крайкин В.А. // Пласт. массы. 1980. № 3. С. 31.

Thermal Stability of Poly(vinyl Chloride) in Blends with Polyethylene in Solutions

S. V. Kolesov, E. I. Kulish, R. M. Akhmetkhanov, and K. S. Minsker

Bashkirian State University, Ufa, Bashkortostan, Russia

Abstract – Liquid-phase degradation of PVC blended with PE was examined. In solutions in 1,2,3-trichloropropane and 1,2,4-trichlorobenzene, the rate of thermal degradation of PVC blended with PE rises with an increase in PE content in the blend, as compared to the rate of dehydrochlorination of pure PVC in these solvents. In cyclohexanol, however, it decreases, while in coprecipitated PVC/PE powders, the latter component has no effect on thermal stability of PVC. The effect of PE on the thermal stability of PVC is essentially dependent on the physical state of PVC in the polymer blend (presence or absence of a solvent) and on the nature of solvent, in the case of liquid-phase degradation.