

УДК 541.64:542.92

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СМЕСЯХ С НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

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

Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

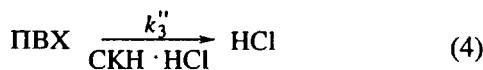
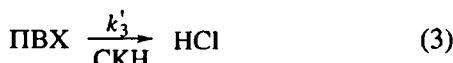
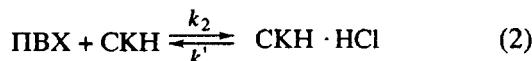
Поступила в редакцию 05.08.92 г.

Изучена термическая деструкция ПВХ в смесях с нитрильными каучуками СКН-18, СКН-26, СКН-40. Каучуки вызывают увеличение скорости распада ПВХ благодаря наличию в их составе азотсодержащих групп. Скорость дегидрохлорирования ПВХ увеличивается под действием как самих азотсодержащих групп, так и продуктов их взаимодействия с HCl-гидрохлоридных комплексов. Исследованы кинетические закономерности термической деструкции пленочных образцов ПВХ-СКН. Рассчитаны эффективные константы скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием нитрильных групп, гидрохлоридных комплексов, константа скорости распада гидрохлоридных комплексов и константа скорости связывания HCl нитрильными группами. Рассмотрены закономерности деструкции ПВХ в смесях с СКН в растворе 1,2,3-трихлорпропана и циклогексанона. Выявлено существенное различие процессов деструкции ПВХ в смесях с СКН в присутствии и в отсутствие растворителя.

На термическую стабильность ПВХ при его деструкции в смесях с другими полимерами оказывает влияние не только химическая природа функциональных групп второго полимера [1], но и доступность их для взаимодействия с ПВХ, которая в свою очередь зависит от совместимости ПВХ со вторым полимером и от физического состояния смеси полимеров. Влияние этих факторов четко прослеживается на примере использования смесей ПВХ с нитрильными каучуками, у которых в зависимости от содержания акрилонитрильных групп в составе макромолекул меняется термодинамическая совместимость с ПВХ: от полной совместимости при любом соотношении полимеров в смеси в случае использования СКН-40 до ограниченной термодинамической совместимости при использовании СКН-26 и СКН-18. При содержании второго полимера больше определенного значения (20% в случае СКН-26 и 10% в случае СКН-18) смеси становятся несовместимыми [2 - 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема процессов, протекающих при взаимодействии ПВХ с СКН представлена ниже.



При термической деструкции ПВХ с СКН различного состава наблюдается автоускорение процесса элиминирования HCl из ПВХ (рис. 1, кривые 1 - 3), как и в случае использования полиуретанов [5], что обусловлено влиянием азотсодержащих групп в составе макромолекул и продуктов их взаимодействия с HCl. Скорость элиминирования HCl возрастает до тех пор, пока по реакции (2) не установится равновесное содержание *N*-замещенных нитрилиевых солей, определяющих постоянную скорость элиминирования HCl из ПВХ $v_{\text{HCl}}^{\text{равн}}$.

Для смесей ПВХ-СКН-40 (полная термодинамическая совместимость), используемых в виде пленок из раствора в 1,2-дихлорэтане, наблюдается увеличение $v_{\text{HCl}}^{\text{равн}}$ по мере роста содержания СКН-40 в смеси во всем интервале соотношений полимеров (рис. 2, кривая 1). При использовании смесей ПВХ с СКН-18 и СКН-26 $v_{\text{HCl}}^{\text{равн}}$ повышается при увеличении содержания второго полимера в смеси лишь до 10 и 20 мас. % соответственно (рис. 2, кривые 2, 3). При увеличении содержания СКН выше значения, соответствующего термодинамической совместимости, он выделяется в отдельную фазу. Как следствие, дальнейший рост содержания СКН и объема фазы каучука в смеси не изменяет содержания нитрильных групп, доступных для взаимодействия с ПВХ. Очевидно, поэтому $v_{\text{HCl}}^{\text{равн}}$ перестает меняться при дальнейшем увеличении содержания СКН (СКН-18, СКН-26).

В отсутствие стабилизатора-акцептора HCl имеет место взаимодействие HCl, образующегося

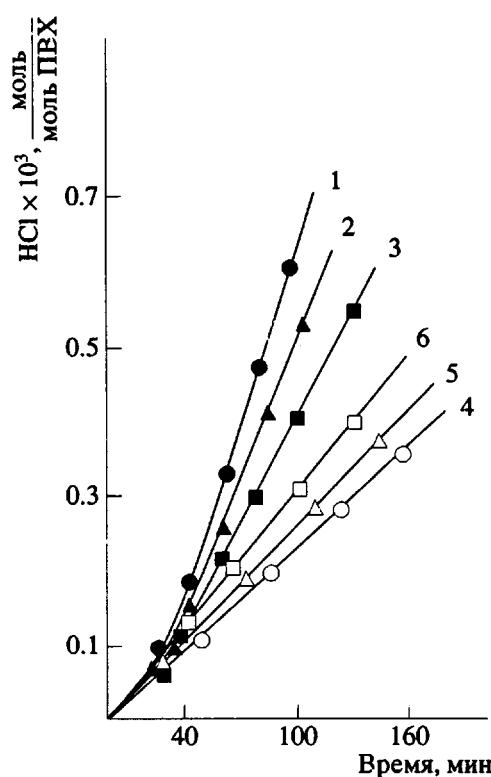


Рис. 1. Кривые элиминирования HCl из ПВХ в смеси с СКН в отсутствие (1 - 3) и в присутствии (4 - 6) стабилизатора-акцептора HCl (стеарата бария $BaSt$) (N_2 , 423 К, пленки полимеров, отлитые из совместного раствора с $d = 0.03 \times 10^{-3}$ м, состава 90% ПВХ - 10% СКН. Содержание $BaSt$ = 2 мас. ч.): 1 - ПВХ-СКН-18; 2 - ПВХ-СКН-26; 3 - ПВХ-СКН-40; 4 - ПВХ-СКН-18- $BaSt$; 5 - ПВХ-СКН-26- $BaSt$; 6 - ПВХ-СКН-40- $BaSt$.

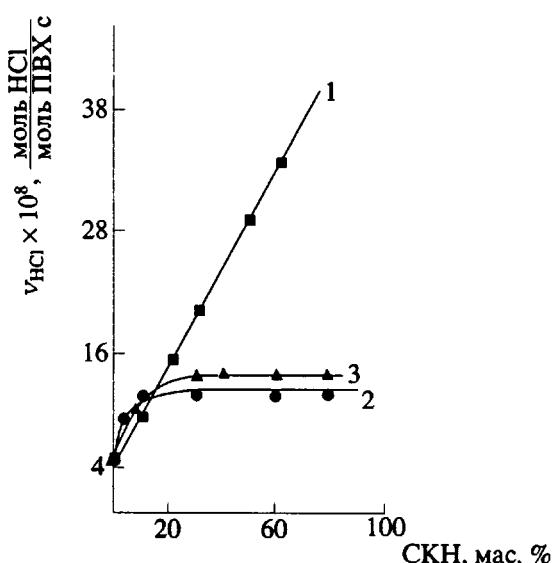


Рис. 2. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания СКН в смеси (N_2 , 423 К, пленки полимеров, отлитые из совместного раствора с $d = 0.03 \times 10^{-3}$ м): 1 - ПВХ-СКН-40; 2 - ПВХ-СКН-18; 3 - ПВХ-СКН-26.

при распаде ПВХ, с нитрильными группами макромолекул СКН; при этом формируются нитрилиевые соли (реакция (2)). Процесс взаимодействия нитрильных групп с HCl обратим. Между реакциями гидрохлорирования нитрильных групп и дегидрохлорирования комплексов устанавливается динамическое равновесие. Кинетические параметры распада нитрилиевых солей - комплексов нитрильных групп с HCl определены из кривых элиминирования HCl предварительно гидрохлорированных нитрильных каучуков (рис. 3) по уравнению

$$z_p = [HCl]_m (1 - e^{-k' t}). \quad (5)$$

Здесь z_p - равновесное содержание гидрохлорированных нитрильных групп в СКН (моль/моль СКН), k' - константа скорости распада гидрохлорированных комплексов в макромолекулах СКН (s^{-1}), t - продолжительность процесса (с), $[HCl]_m$ - мгновенная концентрация HCl в реакционном объеме, определяющаяся скоростью его выделения из ПВХ.

Кинетические параметры образования комплексов по реакции (2) определены в условиях установившегося равновесия, когда при больших временах термической экспозиции наблюдаемая скорость выделения HCl из ПВХ после прохождения через слой СКН количественно совпадала с $v_{\text{ПВХ}}$ при той же температуре (рис. 3, кривые 4 - 7). Из данных рис. 3 при выбранной продолжительности деструкции τ найдено равновесное содержание центров распада $z_p = 2.1 \times 10^{-6}$ для СКН-18; 4.4×10^{-6} для СКН-26 и 6.6×10^{-6} для СКН-40 и по уравнению (5) определены численные значения соответствующих констант (табл. 1).

Таким образом, полученные результаты отражают процесс образования и распада комплексов нитрильных групп с HCl (реакция (2)). Условие равновесия выражается соотношением

$$k_2 [HCl]_m (z_0 - z_p) = k' z_p, \quad (6)$$

где k_2 - константа скорости связывания HCl нитрильными группами, содержащимися в макромолекулах СКН (моль HCl с) $^{-1}$; z_0 - начальная концентрация нитрильных групп, участвующих в связывании HCl , составляющая 4.2×10^{-2} для СКН-18; 6.08×10^{-2} для СКН-26 и 9.5×10^{-2} моль/моль СКН для СКН-40. По известному значению z_0 и экспериментально найденным z_p и k' из соотношения (6) определена константа скорости образования гидрохлорированных нитрильных группировок k_2 (табл. 1). По значениям k' и k_2 оценено и значение константы равновесия данного процесса K_p (табл. 1).

В условиях, когда выделяющийся при распаде ПВХ HCl быстро и количественно связывается эффективным стабилизатором-акцептором HCl , например стеаратом Ва, предотвращается процесс поглощения HCl нитрильными группами

СКН. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ в смеси с СКН в присутствии стабилизатора-акцептора HCl соответствует линейным зависимостям выхода HCl от времени (рис. 1, кривые 4 - 6) и описываются уравнением, характерным для деструкции ПВХ в присутствии добавок, оказывающих катализитическое действие на реакцию элиминирования HCl из ПВХ [1]

$$v_{\text{HCl}} = v_{\text{HCl}}^{\text{ПВХ}} + v_3 = k_1 a_0 + k'_3 a_0 c. \quad (7)$$

Здесь $v_{\text{HCl}}^{\text{ПВХ}}$ и v_3 – скорости дегидрохлорирования ПВХ и ПВХ при каталитическом влиянии СКН (моль HCl (моль ПВХ) $^{-1}$ с $^{-1}$) соответственно; k_1 и k'_3 – константы скорости процесса брутто-дегидрохлорирования ПВХ (с $^{-1}$) и скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием нитрильных групп (моль HCl (моль ПВХ) $^{-1}$ с $^{-1}$) соответственно; a_0 – содержание HCl, приходящееся на мономерное звено ПВХ до начала процесса дегидрохлорирования (моль/моль ПВХ); c – содержание нитрильных групп, отнесенных к количеству каучука, находящемуся в смеси с ПВХ определенного состава, равно 0.81×10^{-2} для СКН-18; 1.13×10^{-2} для СКН-26 и 1.84×10^{-2} моль/моль ПВХ для СКН-40. (Данные по c приведены для состава смеси 90% ПВХ – 10% СКН.)

В табл. 1 представлены кинетические параметры распада ПВХ в присутствии нитрильных каучуков СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Значение k'_3 , приведенное в работе [6] для случая деструкции ПВХ в смеси с полиуретаном, оказалось на 2 порядка выше, чем в нашем случае, вследствие более высокой основности полиуретана по сравнению с СКН (k'_3 в смеси ПВХ–полиуретан составляет 0.14×10^{-4} моль (моль ПВХ) $^{-1}$ с $^{-1}$). Выражения для стационарной скорости деструкции $v_{\text{HCl}}^{\text{равн}}$, устанавливающейся после окончания нелинейного (автокатализитического) периода выделения HCl имеет вид

$$v_{\text{HCl}}^{\text{равн}} = k_1 a_0 + k'_3 a_0 (z_0 - z_p) + k''_3 a_0 z_p, \quad (8)$$

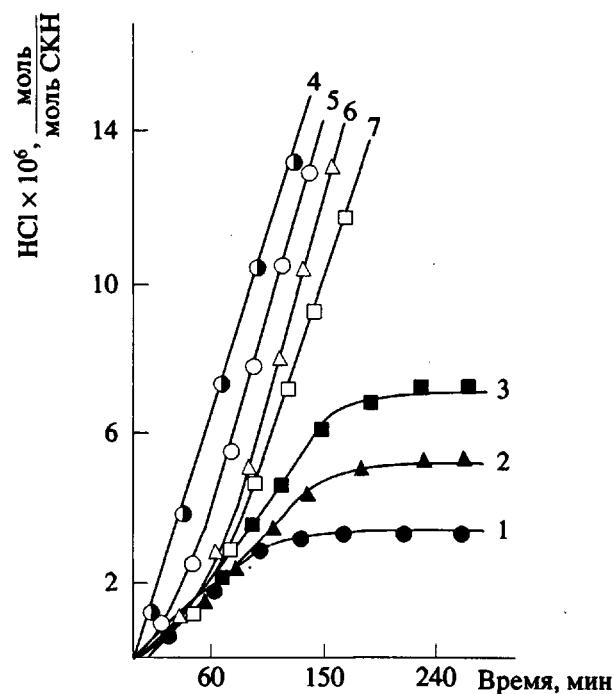


Рис. 3. Кривые элиминирования HCl из предварительно гидрохлорированного СКН (1 - 3), ПВХ (4) и кривые поглощения HCl каучуком СКН (5 - 7) (N_2 , 423 К, пленки полимеров с $d = 0.03 \times 10^{-3}$ м): 1 – СКН-18; 2 – СКН-26; 3 – СКН-40; 4 – ПВХ; 5 – СКН-18; 6 – СКН-26; 7 – СКН-40.

k''_3 – эффективная константа скорости каталитического дегидрохлорирования ПВХ под действием гидрохлорированных нитрильных групп (моль HCl (моль СКН) $^{-1}$ с $^{-1}$). Значения констант k'_3 , полученные путем решения уравнения (8) с использованием экспериментально найденных значений $v_{\text{HCl}}^{\text{равн}}$ и кинетических параметров процесса взаимодействия СКН с HCl, приведены в табл. 1. Следует отметить, что и в этом случае значения k'_3 при деструкции ПВХ в смеси с полиуретаном выше, чем при использовании в

Таблица 1. Кинетические параметры каталитического дегидрохлорирования ПВХ в смеси с СКН при 423 К в атмосфере N_2

Каучук	$v_{\text{HCl}}^{\text{равн}} \times 10^8$	$v_{\text{HCl}}^{\text{ПВХ}} \times 10^8$	$v_{\text{HCl}} \times 10^8$	$k' \times 10^4$, с $^{-1}$	$k_2 \times 10^{-2}$, (моль HCl) с $^{-1}$	$K_p \times 10^2$, (моль HCl) с $^{-1}$	$k'_3 \times 10^6$, моль HCl моль ПВХ с	$k''_3 \times 10^2$, моль HCl моль СКН с
	моль HCl/моль ПВХ с							
СКН-18	10.82 ± 0.54	5.50 ± 0.28	5.70 ± 0.29	0.84 ± 0.04	2.01 ± 0.10	2.39 ± 0.11	0.25 ± 0.12	2.03 ± 0.10
СКН-26	9.86 ± 0.50	5.50 ± 0.28	5.92 ± 0.29	2.33 ± 0.11	4.79 ± 0.23	2.05 ± 0.10	0.36 ± 0.20	0.49 ± 0.02
СКН-40	9.53 ± 0.47	5.50 ± 0.28	6.24 ± 0.31	3.23 ± 0.16	5.49 ± 0.27	1.69 ± 0.08	0.40 ± 0.21	0.030 ± 0.002

качестве второго полимера СКН (k_3 для смеси ПВХ–полиуретан равно 4.6×10^{-1} (моль НCl × с^{-1}) (моль ПУ) $^{-1}$). Сопоставляя значения констант k_3 и k_1 , можно сделать вывод, что существенно больший вклад в распад ПВХ в присутствии СКН вносят не нитрильные каучуки, а продукты взаимодействия их с НCl (~C≡N · HCl-группировка).

Более сложная картина наблюдается при деструкции ПВХ в смеси с нитрильными каучуками в растворе, так как в этом случае помимо влияния химической природы функциональных групп каучука и их совместимости с ПВХ следует учитывать и возможное влияние растворителя при дегидрохлорировании ПВХ. Как известно, термическая стабильность ПВХ в растворе существенно зависит от природы используемого растворителя. Это определяется наличием двух основных типов взаимодействия полимер–растворитель: специфической и неспецифической сольватацией [7]. Существенно больший вклад в изменение термической стабильности ПВХ вносит специфическое взаимодействие, которое

оценивается параметром основности растворителя B [8]. В зависимости от численного значения этого показателя, скорость деструкции ПВХ в растворе может быть ниже ($B < 50 \text{ см}^{-1}$) или выше ($B > 50 \text{ см}^{-1}$) значения скорости деструкции исходного ПВХ [8]. При добавлении в систему ПВХ–растворитель нитрильных каучуков наблюдаются неожиданные закономерности. При деструкции разбавленных растворов (2 мас. %) ПВХ (например, в 1,2,3-трихлорпропане ($B = 20 \text{ см}^{-1}$)) в смеси с СКН увеличивается скорость распада ПВХ по мере роста содержания второго полимера для всех трех каучуков (рис. 4, кривые 1–3). Однако при деструкции ПВХ в смеси с СКН в циклогексаноне ($B = 242 \text{ см}^{-1}$) скорость дегидрохлорирования ПВХ возрастает при увеличении содержания второго полимера в смеси только при использовании СКН-40 (рис. 4, кривая 6). Для смесей ПВХ с СКН-18 и СКН-26 скорость жидкофазной деструкции ПВХ изменяется экстремально (рис. 4, кривые 4, 5).

Исследование растворов смесей полимеров ПВХ–СКН в изученных растворителях показало, что в условиях эксперимента (423 К, 2%-ный

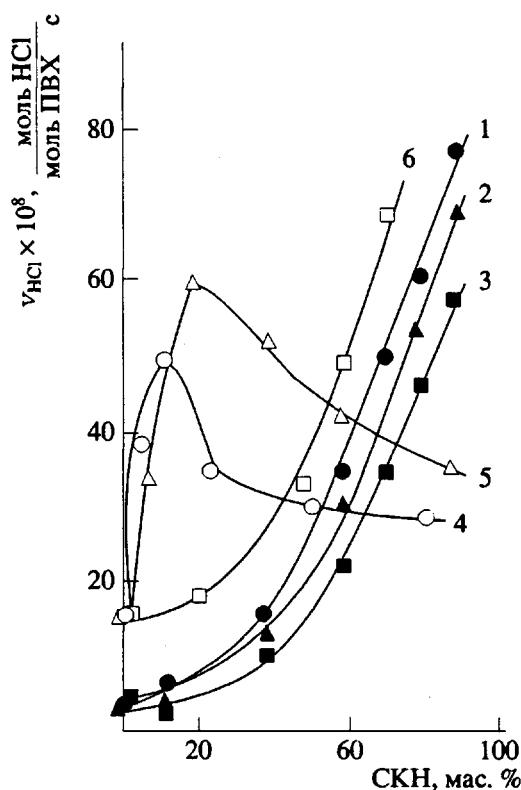


Рис. 4. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания СКН в смеси в растворе 1,2,3-трихлорпропана (1–3) и циклогексанона (4–6) (N_2 , 423 К, 2% раствор полимеров): 1 – ПВХ–СКН-18; 2 – ПВХ–СКН-26; 3 – ПВХ–СКН-40; 4 – ПВХ–СКН-18; 5 – ПВХ–СКН-26; 6 – ПВХ–СКН-40.

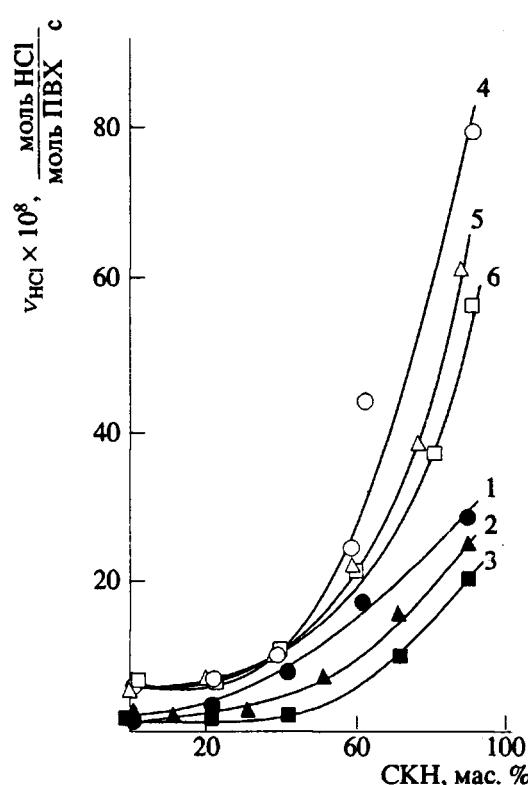


Рис. 5. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания СКН в смеси в концентрированных растворах 1,2,3-трихлорпропана (1–3) (25% раствор полимеров) и циклогексанона (4–6) (60% раствор полимеров) (N_2 , 423 К): 1 – ПВХ–СКН-18; 2 – ПВХ–СКН-26; 3 – ПВХ–СКН-40; 4 – ПВХ–СКН-18; 5 – ПВХ–СКН-26; 6 – ПВХ–СКН-40.

раствор полимеров) формируется одна фаза (условие термодинамической совместимости). Изменение условий эксперимента, например увеличение концентрации раствора до 25% в растворах 1,2,3-трихлорпропана и до 60% – циклогексанона, приводит к тому, что растворы полимеров становятся термодинамически несовместимыми. Это сказывается на характере зависимости скорости дегидрохлорирования ПВХ в смеси с СКН от содержания второго полимера. В таком случае и при деструкции в растворе 1,2,3-трихлорпропана, и при деструкции в растворе циклогексанона скорость распада ПВХ увеличивается по мере роста содержания СКН в смеси как при использовании СКН-40, так и при использовании СКН-26 и СКН-18. При этом природа растворителя оказывает влияние на крутизну зависимости скорости деструкции ПВХ от содержания СКН в смеси (рис. 5).

Таким образом, сложная картина зависимости изменения скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания второго полимера в смеси при деструкции ПВХ в смесях с нитрильными каучуками СКН-18, СКН-26 и СКН-40 в растворе обусловлена, по всей видимости, взаимным влиянием функциональных групп второго полимера, термодинамической совместимости ПВХ с СКН, а

также специфического взаимодействия полимер–растворитель. Проведенные исследования позволяют говорить о существенном различии процессов деструкции ПВХ в смесях с нитрильными каучуками в присутствии и в отсутствие растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация ПВХ. М.: Химия, 1979.
2. Оганесов Ю.Г., Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 691.
3. Айвазов А.Б., Миндияров Х.Г., Зеленев Ю.В., Оганесов Ю.Г., Раевский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 10. С. 10.
4. Годовский Ю.К., Белонов Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2293.
5. Колесов С.В., Небойкова И.В., Владычина С.В., Богорад Е.М., Минскер К.С., Кожев.-обувная пром-сть. 1987. № 4. С. 32.
6. Колесов С.В., Небойкова И.В., Стеклова А.И., Владычина С.В., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 430.
7. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
8. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 337.

Decomposition of Poly(Vinyl Chloride) in Blends with Nitrile Rubbers

E. I. Kulish, S. V. Kolesov, and K. S. Minsker

Bashkortostan State University, Ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan

Abstract – Thermal decomposition of PVC blends with nitrile rubbers SKN-18, SKN-26, and SKN-40 was studied. Due to the presence of nitrogen-containing groups, rubbers increase the rate of PVC decomposition. The rate of PVC dehydrochlorination also increases due to both the effect of nitrogen-containing groups and the effects of the products of their interaction with HCl-(hydrochloride complexes). The kinetics of thermal decomposition of PVC-NR films was studied. The effective rate constants of PVC catalytic dehydrochlorination conditioned by nitrile groups and hydrochloride complexes, the decomposition rate constant of hydrochloride complexes, and the complexation rate constant of HCl and nitrile groups were calculated. PVC decomposition in blends with NR in 1,2,3-trichloropropane and cyclohexanone solutions were examined. Considerable differences were found between the processes of PVC decomposition in blends with NR proceeding in the presence of a solvent as compared to without one.