

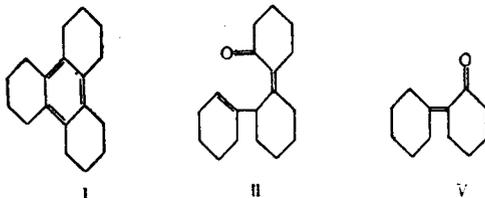
СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРОДУКТАМИ
АВТОКОНДЕНСАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

З. В. Попова, Д. М. Яновский

Действие тепла или света в процессе переработки поливинилхлорида или эксплуатации изделий из него вызывает разложение полимера. Поскольку при разложении преобладающими являются процессы дегидрохлорирования и окисления, для стабилизации поливинилхлорида наряду с веществами, препятствующими дегидрохлорированию, необходимо вводить антиокислители. В качестве антиокислителей при стабилизации высокомолекулярных соединений широкое распространение получили азотсодержащие органические соединения [1, 2]. Некоторые из них применяются и для стабилизации поливинилхлорида [3]. Известно, однако, что органические соединения, содержащие азот, могут способствовать ускорению термораспада галоидсодержащих полимеров [4].

В последнее время в литературе появляется все больше указаний на использование для стабилизации поливинилхлорида несодержащих азота органических антиокислителей, поглощающих в УФ-области спектра [5, 6]. В числе таких соединений упоминается продукт автоконденсации циклогексанона, а именно 2-циклогексилиденциклогексанон, который не нашел, однако, практического применения из-за летучести и плохой совместимости с полимерами.

В данной работе исследовано стабилизирующее действие нелетучих, хорошо совмещающихся с поливинилхлоридом продуктов автоконденсации циклогексанона: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-додекагидротрифенилена (I), 2-[2-(Δ' -циклогексенил)-циклогексилиден]-циклогексанона (II) и продукта конденсации шести молекул циклогексанона с молекулярным весом 500—550 (III), строение которого точно не установлено [7].



Для сравнительной оценки стабилизирующей активности продуктов I, II, III было изучено также стабилизирующее действие 2-циклогексилиденциклогексанона (IV), 2,4-доксибензофенона (V), 2,4,6-триоксибензофенона (VI), 2,4-доксиацетофенона (VII) и дибензоата резорцина (VIII).

Экспериментальная часть

Стабилизирующее действие антиокислителей было определено на поливинилхлориде (ПВХ) марки «ПФ — специальная» в порошке и в пластика-те с пластификатором ED-242.

Таблица 1

Стабилизирующее действие антиокислителей

Антиокислитель	Количество на 10 г ПВХ, г	Температура разложения ПВХ, °C	Время УФ-облучения ПВХ, часы	Термостабильность при 175°, минуты	$\frac{v}{v_0}$, мг HCl / 1 г ПВХ	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$, %
ПВХ без антиокислителя	—	168	—	7,0	5,2	100
			4	1,5	8,6	100
I	0,0600	171	—	7,0	4,2	81
			4	1,5	6,7	78
II	0,0645	155	—	5	3,4	65
			4	1	5,8	67
III	0,1290	168	—	7	3,2	62
			4	2	6,4	74
IV	0,0445	167	—	6	3,9	75
			4	1,5	8,0	93
V	0,0543	162	—	8	4,6	88
			4	2	8,4	98
VI	0,0560	170	—	7	3,0	58
			4	1,5	6,0	70
VII	0,0380	163	—	7	4,1	79
			4	1,5	7,4	86
VIII	0,0795	170	—	7	5,0	96
			4	1,5	8,5	99

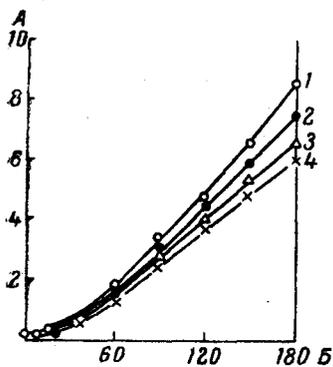


Рис. 1

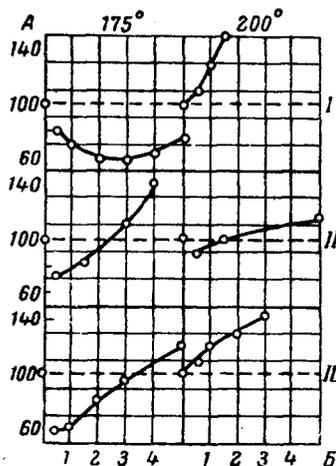


Рис. 2

Рис. 1. Скорость дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха в присутствии продуктов автоконденсации циклогексанона (I, II, III), А — количество HCl в мг на 1 г ПВХ; Б — время нагревания образца в минутах
 1 — ПВХ без антиокислителя; 2 — с антиокислителем I; 3 — с антиокислителем II; 4 — с антиокислителем III (по 0,00025 моля антиокислителя на 10 г ПВХ)

Рис. 2. Скорость распада ПВХ при 175 и 200° в токе воздуха в присутствии различных количеств антиокислителей I, II, III
 А — скорость распада ПВХ, в % по отношению к скорости распада нестабилизированного ПВХ; Б — концентрация антиокислителей в весовых частях на 100 вес. частей ПВХ

ПВХ разлагали при 175° в токе воздуха; при этом определяли термостабильность, т. е. продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода (качественно по конго), и скорость выделения хлористого водорода в свободном состоянии — v .

v находили по среднеинтегральной ординате в координатах: А — количество выделившегося HCl в мг на 1 г ПВХ; Б — время нагревания образца в минутах.

Время выдерживания образца при 175° во всех случаях составляло

Таблица 2

Активность продуктов I, II, III после обработки их HCl и УФ-облучения

Антиокислитель	Температура разложения ПВХ, °С	Время УФ-облучения ПВХ, часы	Термостабильность при 175°, минуты	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$, % мг HCl 1 г ПВХ	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$, %
I После обработки	170	—	9	3,5	73
		4	2	6,1	71
II То же	157	—	6	3,5	73
		4	2	6,1	71
III » »	170	—	7	3,2	67
		4	2	6,2	73
I После УФ-облучения	170	—	6	4,1	86
		4	1,5	7,2	84
II То же	158	—	7,5	3,6	75
		4	2,0	6,9	80
III » »	169	—	6	3,1	65
		4	2	7,0	75

Таблица 3

Синергическое действие антиокислителей в смеси с силикатом свинца

(Концентрация стабилизаторов 0,000125 моля на 10 г ПВХ)

Стабилизаторы	Количество на 10 г ПВХ, г	Температура разложения ПВХ, °С	Время УФ-облучения ПВХ, часы	Термостабильность при 175°, минуты	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$, % мг HCl 1 г ПВХ	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$, %	Синергическое действие ¹		
							температура разложения	термостабильность	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$, %
Силикат свинца I	0,0354	189	—	15	3,4	66	$\frac{182}{+7}$	$\frac{15}{-}$	$\frac{70}{+4}$
	0,030		4	2,5	8,1	94	$\frac{2,5}{-}$	$\frac{2,5}{-}$	$\frac{83}{-11}$
Силикат свинца II	0,0354	191	—	15	3,0	58	$\frac{174}{+17}$	$\frac{14}{+1}$	$\frac{62}{+4}$
	0,0322		4	2	7,2	84	$\frac{2}{-}$	$\frac{2}{-}$	$\frac{78}{-6}$
Силикат свинца III	0,0354	188	—	16	2,7	52	$\frac{180}{+8}$	$\frac{15}{+1}$	$\frac{60}{+8}$
	0,0645		4	3	5,7	66	$\frac{3}{-}$	$\frac{3}{-}$	$\frac{81}{+15}$
Силикат свинца IV	0,0354	185	—	17	3,0	58	$\frac{180}{+5}$	$\frac{15}{+2}$	$\frac{66}{+8}$
	0,0222		4	4	7,3	85	$\frac{2}{+2}$	$\frac{2}{+2}$	$\frac{90}{+5}$
Силикат свинца V	0,0354	193	—	18	3,6	69	$\frac{177}{+16}$	$\frac{16}{+2}$	$\frac{78}{+4}$
	0,0267		4	1,5	8,0	93	$\frac{2,5}{-1}$	$\frac{2,5}{-1}$	$\frac{93}{-}$

¹ Числитель — значения, вычисленные на основании предположения об аддитивности действия стабилизаторов в смеси. Знаменатель — изменение показателя по сравнению с аддитивным значением.

180 мин. Отношение $v/v_0 \cdot 100\%$ (где v_0 — скорость выделения HCl из нестабилизированного ПВХ) характеризует уменьшение скорости выделения HCl за счет введения стабилизатора. Количество HCl определяли по ионному хлору титрованием 0,001 н. раствором азотнокислого серебра с ртутно-серебряным электродом.

Температуру разложения образцов определяли нагреванием полимера до начала разложения (по помутнению раствора азотнокислого серебра).

Светостабилизирующее действие определяли по уменьшению термостабильности и увеличению скорости выделения хлористого водорода из ПВХ после облучения стабилизированного и нестабилизированного полимера под лампой ПРК-2.

Способность антиокислителей ингибировать распад ПВХ была определена по соотношению скоростей дегидрохлорирования при нагревании стабилизированного и нестабилизированного полимеров. Скорость дегидрохлорирования определяли по суммарному количеству хлористого водорода, выделившегося в свободном состоянии и оставшегося в полимере. Содержание ионного хлора в полимере определяли титрованием 1%-ного раствора ПВХ в смеси диоксана и циклогексанона (1,0 : 0,6). Перед титрованием к раствору полимера добавляли равный объем бидистиллированной воды.

В табл. 1 охарактеризовано стабилизирующее действие антиокислителей при их индивидуальном введении в порошок полимера из расчета 0,00025 моля на 10 г ПВХ.

Ингибирующее действие продуктов I, II, III на термораспад ПВХ представлено на рис. 1.

Зависимость активности продуктов I, II и III от их концентрации и температуры, при которой проводилось разложение ПВХ, представлена на рис. 2.

Была проверена активность продуктов I, II и III после обработки их хлористым водородом при 175° в течение 10 час., а также после облучения их под лампой ПРК-2 в течение 10 час. при концентрации 0,1 г на 10 г ПВХ (табл. 2).

Была определена активность антиокислителей I, II, III и IV в смеси с силикатом свинца и стеаратом кальция (табл. 3 и 4) при испытании в порошке (табл. 3) и в пластике (табл. 4).

Таблица 4

Стабилизирующее действие антиокислителей I, II, III, IV и V в смеси с силикатом свинца и стеаратом кальция

Стабилизатор	Количество на 100 г ПВХ, г	Температура разложения пластиката, °C	Время УФ-облучения пластиката, часы	Термостабильность пластиката при 275°, минуты	$\frac{v}{1g}$ образца	$\frac{v}{v_0} \cdot 100$
Силикат свинца	3	205	—	35—40	1,47	100
Стеарат кальция	1		20	20—25	1,33	100
Силикат свинца	3	205	—	70—80	0,40	30
Стеарат кальция I	1		20	22—26	0,90	60
Силикат свинца	3	208	—	100	0	0
Стеарат кальция II	1		20	30—35	0,3	20
Силикат свинца	3	206	—	130—140	0,11	10
Стеарат кальция III	1		20	25—30	0,94	60
Силикат свинца	3	205	—	70—80	0,77	50
Стеарат кальция IV	1		20	20—25	1,28	80
Силикат свинца	3	204	—	90—100	0,30	20
Стеарат кальция V	1		20	20—25	0,26	20

Обсуждение результатов

Испытанные антиокислители уменьшают скорость термо-светораспада поливинилхлорида, не влияя на температуру начала разложения полимера и продолжительность индукционного периода (табл. 1). Стабилизирующее действие антиокислителей не связано с акцептированием хлористого водорода, что подтверждается их инертностью по отношению к HCl в условиях, аналогичных условиям разложения поливинилхлорида. После обработки хлористым водородом при 175° в течение 10 час. продукты автоконденсации циклогексанона I, II и III не содержат хлора и сохраняют первоначальную стабилизирующую активность (табл. 2).

Активность продуктов автоконденсации циклогексанона, так же как и других испытанных антиокислителей, зависит от их концентрации и температуры.

Увеличение концентрации против оптимального значения для каждого данного антиокислителя может вызвать ускорение распада поливинилхлорида. С повышением температуры активность антиокислителей понижается (см. рис. 2).

При совместном применении антиокислителей и таких широко используемых в промышленности стабилизаторов, как силикат свинца и стеарат кальция, наблюдается синергическое действие (табл. 3). Введение продуктов автоконденсации циклогексанона в пластикат сопровождается существенным увеличением его свето-термостойкости и не оказывает влияния на физико-механические показатели. Стабилизирующее действие продуктов автоконденсации циклогексанона настолько характерно, что оно не маскируется даже большими количествами такого сильного стабилизатора, как силикат свинца; так, добавление 0,5 вес. части антиокислителей к пластикату (содержащему 12 вес. частей силиката свинца и 3 вес. части стеарата кальция на 100 вес. частей ПВХ) обеспечивает увеличение термостабильности при 175° с 190 до 220 мин. при добавке продукта I, до 250 — продукта II и до 290 мин. — продукта III.

Выводы

1. Изучены продукты автоконденсации циклогексанона 1,2,3,4,5,6,7, 8,9,10,11,12-додекагидротрифенилен, 2-[2-(Δ' -циклогексенил)-циклогексиден]-циклогексанон и продукт конденсации шести молекул циклогексанона с молекулярным весом 500—550 в качестве антиокислителей — стабилизаторов поливинилхлорида.

Указанные продукты являются ингибиторами свето-термораспада поливинилхлорида; они уменьшают скорость распада полимера, не влияя на температуру начала разложения и продолжительность индукционного периода при нагревании.

2. Стабилизирующее действие продуктов автоконденсации циклогексанона не связано с акцептированием хлористого водорода; являясь эффективными ингибиторами при оптимальных значениях концентрации и температуры, указанные антиокислители могут вызывать ускорение распада при использовании в концентрациях, значительно превышающих оптимальные, а также при 190—200°.

3. При применении продуктов автоконденсации циклогексанона в смеси с такими широко используемыми стабилизаторами как силикат свинца и стеарат кальция наблюдается синергическое действие.

4. Введение продуктов автоконденсации циклогексанона в пластикат на основе поливинилхлорида позволяет значительно улучшить его свето-термостойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.
2. Ю. С. Зуев, А. Ф. Постовская, Световое старение, защита и рецептура изделий из цветной резины, Госхимиздат, 1959.
3. V. Smith, Brit. Plast., 1956, Oktober, 373.
4. G. H. Taft, Plast. Mod., 1957, May, 170.
5. W. F. Fischer, B. M. Vanderbilt, Mod. Plast., 33, 164, 1956.
6. O. Weicksel, Plast. World, 1958, 8, 8.
7. С. В. Световарский, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, 29, 1454, 1959.

STABILIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE BY CYCLOHEXANONE
AUTOCONDENSATION PRODUCTS

Z. V. Popova, D. M. Yanovskii

S u m m a r y

A study of cyclohexanone autocondensation products and some other antioxidant stabilizers of polyvinylchloride showed them to be inhibitors of the thermal and light decomposition of the latter. They lower the rate of degradation of the polymer without affecting its initial breakdown temperature nor the length of the induction period on heating.

The stabilizing effect of the cyclohexanone condensation products is not associated with hydrogen chloride acceptance. Being effective inhibitors at optimal concentrations and temperatures they may cause accelerated degradation at concentrations considerably above the optimum as well as at temperatures 190—200° C.

A synergetic action is observed when the cyclohexanone condensation products are used in mixture with the widely employed stabilizers lead silicate and calcium stearate.