

ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ В ЦЕПЯХ
МАКРОМОЛЕКУЛ

XXIV. О ВЛИЯНИИ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ
НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский

В течение последних лет в литературе, относящейся к стабилизации высокомолекулярных соединений, термо-светораспад поливинилхлорида (ПВХ) рассматривается как процесс, протекающий по свободнорадикальному механизму [1, 2].

В связи с этим большой интерес представляет исследование в качестве стабилизаторов веществ, относящихся к ингибиторам цепных радикальных реакций, независимо от их способности акцептировать хлористый водород. Особо важное значение приобретает вопрос о получении и исследовании соединений, которые не содержали бы и не образовывали в процессе распада полимера радикалов, способных инициировать дегидрохлорирование или окисление поливинилхлорида. К таким веществам относятся полимерные ароматические и гетероциклические соединения, полимеры с системой сопряженных связей, получаемые при полимеризации ацетиленовых мономеров или при отщеплении от макромолекул групп, приводящих к образованию полиеновых структур [3—6]. Все эти вещества содержат неспаренные делокализованные электроны, обладают сравнительно низкой энергией возбуждения и поэтому способны акцептировать радикалы в условиях термоокислительной деструкции полимеров [7].

Исследование некоторых типов поливиниленов в качестве ингибиторов термического распада поливинилхлорида подтверждает сказанное и дает основание для более широкого развития работ по определению эффективности этих новых ингибиторов [7].

В настоящем сообщении приводятся данные об ингибирующей активности полифенилацетилена, сополимеров фенилацетилена и *n*-диэтинилбензола, а также продуктов дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Экспериментальная часть

Полифенилацетилен [5] (ПФА) был получен нагреванием фенилацетилена в атмосфере азота при 150° в течение 6 час.; полимер дважды переосажден из раствора в бензоле в метаноле.

Найдено, %: С 93,87; Н 6,13
C₈H₆. Вычислено, %: С 94,12; Н 5,88

Число парамагнитных частиц в 1 г 2,4 · 10¹⁷.

Сополимер фенилацетилена с *n*-диэтинилбензолом (СФА) был получен нагреванием смеси мономеров, взятых в соотношении 2 : 1 в азоте при 300° в течение 6 час. Полимер очищали от непрореагировавших мономеров и растворимого ПФА экстракцией бензолом.

Найдено, %: С 94,37; Н 5,63. Вычислено для эквимольного соотношения звеньев; %: С 94,65; Н 5,38.

Продукты дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВ). Получено четыре типа образцов: 1) Поливинилен ПВ-1 — из суспензионного полимера, имеющего абсолютную вязкость 1%-ного раствора в дихлорэтане $\eta = 2,15$ *спуаз*. 2) Поливинилен ПВ-2 — из фракции с $\eta = 1,38$ *спуаз*, полученной при фрак-

ционировании того же полимера. 3) Поливинилен ПВ-3 — из фракции с $\eta = 2,18$ *стуаз*, полученной при фракционировании того же полимера с $\eta = 2,15$ *стуаз*. 4) Поливини-

Таблица 1

Стабильность поливинилхлорида, на котором испытаны полимерные ингибиторы

Температура начала разложения, °С	Температура опыта, °С	Т, мин		v, мг HCl/г ПВХ	
		До УФ-облучения	После УФ-облучения	До УФ-облучения	После УФ-облучения
158	175	7,0	1,5	3,91	7,05
	185	6,0	—	10,0	—
	195	5,0	—	20,7	—

Таблица 2

Ингибирующее действие поливиниленов (ПВ) при термораспаде поливинилхлорида

Условия получения поливиниленов					Ингибирующее действие поливиниленов				
ПВХ, использованный для дегидрохлорирования	Температура, °С	Абсолютное давление, мм рт. ст.	Время обработки, часы	Содержание хлора в поливиниле, %	Концентрация поливинилена в ПВХ, %	Температура опыта, °С	Т, мин	v ₂ , мг HCl/г ПВХ	v ₁

Поливинилен-1

Суспензионный ПВХ $\eta = 2,15$ <i>стуаз</i>	300	1,0	0,5	Следы	1,0	185	6,5	7,4	0,74
			1,0	»	10,0	195	3,5	30,0	1,45
					1,0	185	5,5	7,7	0,77
					10,0	195	3,0	30,0	1,45
					1,0	185	7,0	7,7	0,77
10,0	195	4,0	31,9	1,54					
Суспензионный ПВХ $\eta = 2,15$ <i>стуаз</i> в м-возстаноламине	171	760, азот	6	16,20	1,0	175	6	3,72	0,95
			10	4,62	1,0	175	11	3,52	0,90
			15	0,76	1,0	175	11	2,93	0,75
			20	0,60	1,0	175	11	2,81	0,72
			40	Следы	1,0	175	13	3,01	0,77

Поливинилен-2

Фракция с $\eta = 1,38$ <i>стуаз</i> из суспензионного ПВХ с $\eta = 2,15$ <i>стуаз</i>	300	1,0	0,5	Следы	1,0	185	6,5	7,5	0,75
					10,0	195	3,0	30,5	1,46

Поливинилен-3

Фракция с $\eta = 2,18$ <i>стуаз</i> из суспензионного ПВХ с $\eta = 2,15$ <i>стуаз</i>	300	1,0	0,5	Следы	1,0	185	7,5	7,3	0,73
					10,0	195	3,5	31,0	1,48

Поливинилен-4

ПВХ блочный из очищенного мономера, полимеризация при УФ-облучении	300	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0	Отсутствие	1,0	175	9	3,09	0,79
					2,0	185	8	7,6	0,76
						195	6	27,1	1,31
						175	8	3,32	0,85
						185	7	7,7	0,77
						195	6	20,7	1,00
						175	10	2,31	0,59
						185	8	6,9	0,62
						195	7	19,0	0,92
						175	8	2,42	0,62
То же	300	$1 \cdot 10^{-5}$	40,0	То же	1,0	185	6	10,2	1,02
					2,0	195	4	26,1	1,26
						175	7	3,52	0,90
						185	6	9,0	0,90
						195	5	27,5	1,33
						175	8	2,27	0,58
						185	7	5,9	0,59
						195	5	21,1	1,02

Таблица 3

Ингибирующее действие ПФА, СФА и ПВ-4 при термораспаде ПВХ при 175° в токе воздуха

Поливинилхлор		Концентрация поливинилхлорида в ПВХ, %	Температура начала разложения ПВХ, °С	Т при 175°, мин.	$\frac{v_2}{v_1}$ мг HCl 1 г ПВХ	$\frac{v_2}{v_1}$
Название	Число пароманнитных частиц в 1 г					
ПФА	$2,41 \cdot 10^{17}$	0,1	—	8,5	2,16	0,55
		1,0	158	7,0	1,34	0,34
		5,0	—	7,0	1,30	0,33
		10,0	—	5,0	1,43	0,37
СФА	$4,35 \cdot 10^{18}$	0,1	—	6	2,54	0,65
		1,0	153	7	2,53	0,65
		10,0	—	5	3,30	0,84
ПВ-4	$2,10 \cdot 10^{17}$	1,0	160	9	3,07	0,78
		5,0	—	8	2,41	0,62
		10,0	—	10	3,13	0,80

лен ПВ-4 — из блочного ПВХ, полученного полимеризацией очищенного мономера при иницировании УФ-облучением.

Винилхлорид для продукта ПВ-4 очищали пропусканием через раствор Илосвая и последующей перегонкой мономера при низкой температуре после частичной полимеризации (около 10%). Дегидрохлорирование ПВХ проводили нагреванием порошка в вакууме и нагреванием суспензии полимера в моноэтаноламине в токе очищенного азота. Степень дегидрохлорирования оценивали по содержанию хлора, оставшегося в полимере. Условия получения поливинилхлоридов ПВ-1, ПВ-2, ПВ-3 и ПВ-4 приведены в табл. 2.

Ингибирующее действие ПВ-1, ПВ-2 и ПВ-3 при термораспаде ПВХ оценивали по влиянию этих веществ на температуру разложения, продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода (Т) и скорость выделения HCl (v) при нагревании полимера в токе воздуха. Экспериментально эти показатели определяли так же, как в работе [8].

При исследовании использовали ПВХ, полученный суспензионным методом и имеющий $\eta = 2,15$ спуаз. Стабильность его характеризуется данными, приведенными в табл. 1.

Значения Т и v для ПВХ с добавками полимеров с сопряженными связями (v_3 — до УФ-облучения и v_4 — после УФ-облучения) приведены в табл. 2—4.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 охарактеризовано ингибирующее действие при термораспаде поливинилхлорида, ПВ-1, ПВ-2, ПВ-3 и ПВ-4, полученных в различных условиях.

Из данных табл. 2 видно, что полное дегидрохлорирование ПВХ при 300° в вакууме достигается за сравнительно непродолжительное время (около 60 мин.).

Ингибирующее действие дегидрохлорированного ПВХ зависит в основном от его концентрации в полимере и от температуры опыта. Усиление ингибирующего действия по мере углубления дегидрохлорирования наблюдается для продуктов, полученных нагреванием ПВХ как в вакууме, так и в моноэтаноламине. Понижение активности дегидрохлорированного ПВХ по мере повышения температуры испытания, что особенно заметно при высоких концентрациях, может служить подтверждением радикального механизма ингибирующего действия полимеров с сопряженными связями.

Для дальнейшего исследования был выбран наиболее активный образец ПВ-4. В табл. 3 охарактеризовано ингибирующее действие ПФА, СФА и продукта исчерпывающего дегидрохлорирования ПВХ (ПВ-4).

ПФА, полученный термической полимеризацией фенилацетилена при 150°, является весьма эффективным ингибитором термического дегидрохлорирования ПВХ; меньшую ингибирующую активность показывает полученный при 300° неплавкий и нерастворимый СФА, а также ПВ-4 — продукт исчерпывающего дегидрохлорирования ПВХ.

На рис. 1 приведены кинетические кривые отщепления HCl от ПВХ при 175° в присутствии некоторых распространенных стабилизаторов и ПФА; кривые показывают высокую эффективность действия ПФА по сравнению с известными стабилизаторами ПВХ.

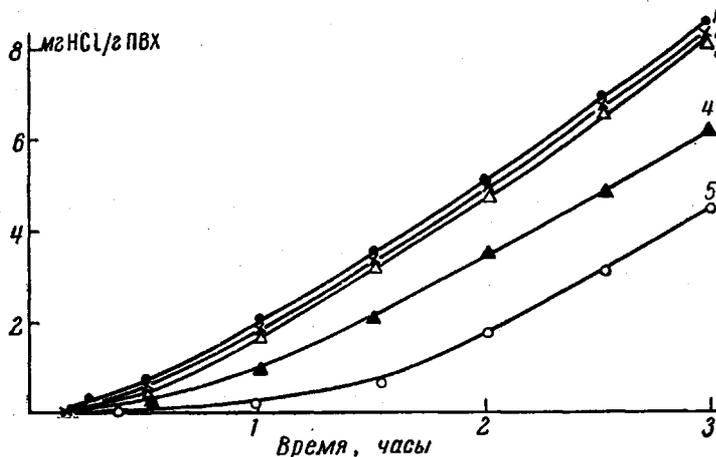


Рис. 1. Скорость дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха:

1 — без стабилизатора; 2 — с 1% стеарата свинца; 3 — с 1% малеината дибутилолова; 4 — с 1% этилрезорцина; 5 — с 1% полифенилвинилена

Ослабление ингибирующего действия при применении нерастворимых и неплавких полимеров можно объяснить стерическими факторами, затрудняющими контакт радикалов, образующихся при распаде ПВХ, с активными центрами полимерных ингибиторов.

В табл. 4 приведены данные, характеризующие ингибирующее действие ПФА, СФА и ПВ-4 на распад ПВХ при различных температурах.

Из данных табл. 4 следует, что эффективность действия поливиниленов при повышении температуры снижается. ПФА ингибирует термораспад ПВХ при 185° и не ускоряет его при 195°. В отличие от него ПВ-4 при 195° ускоряет термическое дегидрохлорирование ПВХ. Это изменение характе-

Таблица 4

Влияние поливиниленов на стабильность ПВХ при различных температурах

Поливинилен	Концентрация поливинилена в ПВХ, %	Температура, при которой определена скорость дегидрохлорирования ПВХ, °С	Продолжительность индукционного периода до начала дегидрохлорирования, мин	$\frac{v_2}{v_1}$ мг HCl 1 г ПВХ	$\frac{v_2}{v_1}$
ПФА	1,0	175	7	1,34	0,34
	1,0	185	5	6,30	0,63
	5,0	185	6	6,20	0,62
	10,0	185	7	6,17	0,62
	1,0	195	3	19,0	0,92
	5,0	195	3	20,0	0,96
	10,0	195	3	20,8	1,00
ПВ-4	1,0	175	9	3,07	0,78
	1,0	185	8	7,8	0,78
	5,0	185	6	6,4	0,64
	10,0	185	7	9,0	0,90
	1,0	195	6	27,0	1,30
	5,0	195	5	20,7	1,00
	10,0	195	6	31,2	1,51

ра действия ПВ-4, так же как и других образцов дегидрохлорированного ПВХ, по-видимому, связано не только с повышением активности радикалов, которые возникли в процессе испытания ингибитора, но также и с тем, что сам ингибитор содержит активные радикалы, образовавшиеся при его получении.

Было интересно проследить изменение ингибирующей активности ПФА в зависимости от условий его получения. Экспериментальные данные

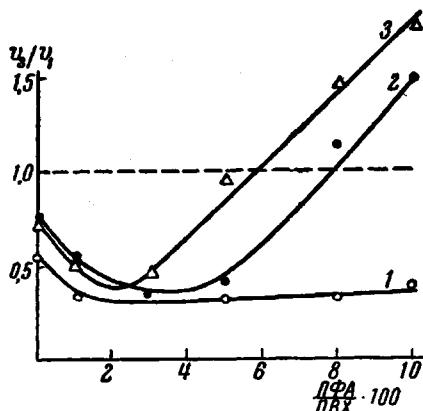


Рис. 2. Скорость дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха в присутствии:

1 — полифенилвинилена до термической обработки; 2 — полифенилвинилена после выдерживания в течение 6 час. при 300°; 3 — полифенилвинилена после выдерживания в течение 6 час. при 400°

способных инициировать деструкцию ПВХ при 150°, остается активным ингибитором в пределах концентраций от 0,1 до 10% (от веса ПВХ); полимер, полученный при 300°, способен инициировать распад в концентрациях 8% и выше, а в присутствии ПФА, полученного при 400°, инициирование распада начинается уже при концентрации 6%.

Полученные данные позволяют предположить, что низкая активность ПВ-4 по сравнению с ПФА обусловлена присутствием в ПВ-4 активных радикалов, возникших в процессе его получения. Эти радикалы могут взаимодействовать с кислородом воздуха и давать перекиси, инициирующие распад стабилизируемого ПВХ при повышенных температурах. Сказанное относится и к СФА, который получен при 300°.

Для наиболее активного ингибитора термического дегидрохлорирования ПВХ из группы поливиниленов — ПФА — была определена способность ослаблять последствие при УФ-облучении полимера.

Ниже приведены данные о светостабилизирующем действии полифенилацетилена:

Концентрация ПФА в ПВХ, %	1,0
Продолжительность индукционного периода, мин:	
до УФ-облучения	7,0
после УФ-облучения	2,0
v_3 , мг HCl/1 г ПВХ	1,30
v_4 , мг HCl/1 г ПВХ	6,8
v_3/v_1	0,33
v_4/v_2	0,94
v_4/v_3	5,1

Как видно из приведенных данных, ПФА не является светостабилизатором.

показывают, что полимеризация фенилацетилена при 300 и 400° приводит к увеличению степени сопряжения, о чем можно судить по углублению окраски полимера от желтой до коричневой и черной; концентрация неспаренных электронов, делокализованных по цепи сопряжения, увеличивается с $2,4 \cdot 10^{17}$ для продукта, полученного при 150°, до $4,2 \cdot 10^{18}$ и $3,4 \cdot 10^{19}$ частиц на грамм вещества для образцов, полученных при 300 и 400°, соответственно [3,6]. Одновременно наблюдается частичное дегидрирование полимера, на что указывает уменьшение содержания водорода с 6,12% до 5,88 и 5,16%.

Данные рис. 2 подтверждают правильность предположения о возможности образования при термической обработке ПФА активных радикалов,

Выводы

1. Изучено влияние на стабильность поливинилхлорида полимерных соединений с сопряженными связями, полученных дегидрохлорированием поливинилхлорида или полимеризацией фенилацетилена и *p*-диэтинилбензола.

2. Показано, что полимеры с сопряженными связями являются эффективными ингибиторами термического дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Поступила в редакцию
8 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., 35, 3, 1959.
2. G. Talamini, G. Pezzin, Makromolek. Chem., 39, 26, 1960.
3. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, 1960, 7—8, 139.
4. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 5, 23, 1960; 6, 6, 1960.
5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
6. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
7. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 131, 563, 1960.
8. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 186, 1960.

POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS IN THE MACROMOLECULAR CHAINS.
XXIV. EFFECT OF POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS
ON THE STABILITY OF POLYVINYLCHLORIDE

A. A. Berlin, Z. V. Popova, D. M. Yanovskii

Summary

The effect of polymers with conjugated bonds, namely, polyphenylvinylene, phenylacetylene-*p*-diethinylbenzene copolymer and thermally dehydrochlorinated polyvinylchloride upon the stability of polyvinylchloride suspensions has been investigated. It has been shown that polymers with conjugated double bonds are efficient inhibitors of the thermal dehydrochlorination of polyvinylchloride. The most active inhibitor of this reaction, polyphenylvinylene, is not a stabilizer against light.