

678.743

О СОБСТВЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

Б. И. Федосеев, З. В. Попова, Д. М. Яновский

Переработка полимера и сополимеров винилхлорида, как правило, требует введения специальных добавок, обеспечивающих высокую стабильность композиций и получаемых из них изделий. Обычно стабилизаторы добавляются к порошку готового полимера при приготовлении композиции.

В литературе имеются сообщения о введении стабилизаторов в реакционную массу в процессе полимеризации винилхлорида [1, 2]. В этих работах указывается на увеличение эффективности действия стабилизаторов при введении в мономер по сравнению с их действием при введении в готовый полимер. Авторы объясняют это явление более равномерным распределением стабилизатора в полимере при его введении в полимеризационную массу. Однако такое объяснение не учитывает возможность влияния вводимого в реакционную среду стабилизатора на механизм процесса полимеризации, структуру и связанную с ней собственную стабильность полимера.

В данной работе исследовалась возможность повышения собственной стабильности полимера и сополимеров винилхлорида введением добавок в процессе полимеризации.

Экспериментальная часть

Полимеризацию винилхлорида проводили сусpenзионным методом при 45° с применением в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (0,5% от веса мономера). Защитным коллоидом служил 0,5%-ный раствор желатина в воде. Полученный поливинилхлорид (ПВХ) обрабатывали 0,1 н. раствором NaOH при 80—90° в течение 2 час., отмывали от щелочи и эмульгатора и высушивали.

Сополимеризацию винилхлорида и метилакрилата в соотношении 80 : 20, соответственно, проводили латексным методом при 53° с применением в качестве инициатора персульфата аммония (0,4% от суммарного веса мономеров) и эмульгатора типа мыл. Полученный сополимер выделяли из латекса коагуляцией алюмокалиевыми квасцами, отмывали от ионов и эмульгатора и обрабатывали 0,1 н. раствором NaOH. Высущенный сополимер содержал ~0,12% щелочи. Изучаемые добавки вводили в реакционную массу при загрузке мономеров перед началом полимеризации.

Стабильность полимера и сополимера оценивали по температуре разложения (t_p), индукционному периоду до начала выделения хлористого водорода при 175° (T) и средней интегральной скорости термического дегидрохлорирования (v) за 3 часа при 175° в токе воздуха [3, 4]. Стабильность сополимера оценивали, кроме скорости дегидрохлорирования, по интенсивности окраски образцов, возникающей при переработке сополимера.

Образцы для определения интенсивности окраски готовили вальцеванием композиций в течение 2 мин. при 120° с последующим прессованием в течение 6 мин. при 130° и давлении 160 кГ/см². В композиции на 100 вес. ч. сополимера содержалась 1 вес. ч. стеарата свинца. Получаемые образцы имели толщину ~0,5 мм.

Интенсивность окраски образцов оценивали по максимальной разности коэффициентов экстинкции в области спектра 432—726 мк. Разность коэффициентов экстинкции (ΔK) рассчитывали по спектрам светопропускания, определенным на универсаль-

ном спектрофотометре ФМ-56, по формуле

$$\Delta K = \frac{\lg A_{\max} - \lg A_{\min}}{0,4343 \cdot d},$$

где A_{\max} и A_{\min} — максимальная и минимальная величина светопропускания в области спектра 432—726 мкм, d — толщина образца, мм.

Результаты и их обсуждение

При полимеризации винильных мономеров в результате реакций диспропорционирования и передачи цепи через мономер и полимер образуются разветвления и кратные связи на концах макромолекул [5]. Эти структуры могут увеличивать подвижность [6—9] атомов водорода и хлора в макромолекулах, снижая тем самым собственную стабильность полимера.

Проведение полимеризации в присутствии активных переносчиков цепи, вследствие наличия конкурирующих реакций передачи цепи через мономер, полимер и переносчик, может привести к уменьшению количества разветвлений и кратных связей. Если при передаче цепи переносчик включается в макромолекулы с образованием более устойчивых структур, чем структуры, содержащие кратные связи и третичные атомы углерода в местах разветвлений, то можно ожидать повышения собственной стабильности полимера.

Собственная стабильность полимера зависит от степени подвижности атомов в макромолекулах и от концентрации лабильных структур. Лабильность атомов в макромолекуле может быть оценена совокупностью значений температуры разложения и продолжительности индукционного периода до начала выделения HCl при нагревании полимера (термостабильность).

О концентрации лабильных структур можно судить по скорости термического дегидрохлорирования полимера. Величина скорости отщепления HCl, кроме концентрации лабильных групп, зависит также от средней длины кинетической цепи при дегидрохлорировании. Однако в одних и тех же заданных условиях средняя длина кинетической цепи дегидрохлорирования изменяется незначительно и может не приниматься во внимание при сравнительной оценке концентрации лабильных структур.

Известно [5], что активными переносчиками цепи являются соединения, содержащие подвижные атомы водорода в молекуле. В качестве таких соединений нами были выбраны для исследования изопропилбензол, диизопропилбензол, дикумилметан, тетрагидрофталиин и ацетоуксусный эфир, которые содержат подвижный атом водорода у атома углерода.

Таблица 1

Стабильность поливинилхлорида, полученного в присутствии соединений с подвижными атомами водорода в молекуле

Наименование добавки	Концентрация, % от веса мономера	$v, \text{ мг HCl}/1 \text{ г ПВХ}$	v/v_0^*
Изопропилбензол	0,5	2,4	0,71
Дикумилметан	0,5	2,1	0,62
Тетрагидрофталиин	0,5	2,0	0,59
Ацетоуксусный эфир	0,5	2,4	0,71

* Скорость выделения HCl при нагревании ПВХ, полученного без добавки $v_0 = 3,4 \text{ мг HCl}/1 \text{ г ПВХ}$.

Таблица 2

Стабильность сополимера винилхлорида с метилакрилатом, полученного в присутствии соединений с подвижными атомами водорода в молекуле

Наименование добавки	Концентрация, % от суммарного веса мономеров	ΔK	$t_p, ^\circ\text{C}$	T, мин.	$v, \frac{\text{мг HCl}}{1 \text{ г сополимера}}$
Без добавки	—	0,71	170	12	7,4
Изопропилбензол	1,0	0,42	184	26	5,4
Дизопропилбензол	1,0	0,45	185	25	3,9
Дикумилметан	1,0	0,33	179	16	—

В табл. 1 и 2 приведены данные, характеризующие собственную стабильность ПВХ и сополимера винилхлорида с метилакрилатом, полученных в присутствии выбранных переносчиков цепи.

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных видно, что и полимер и сополимер, полученные в присутствии исследованных переносчиков цепи, имеют значительно более высокую стабильность, чем соответствующие им контрольные образцы.

Было проверено стабилизирующее действие этих же соединений при введении их в контрольные образцы полимера и сополимера, полученные при полимеризации в отсутствие переносчиков цепи. В табл. 3 приведены данные, характеризующие стабилизирующее действие изопропилбензола и ацетоуксусного эфира при введении их в ПВХ.

Таблица 3

Стабилизирующее действие соединений с подвижными атомами водорода в молекуле при введении их в поливинилхлорид

Образец полимера	Добавка		$t_p, ^\circ\text{C}$	T, мин.	$v, \frac{\text{мг HCl}}{1 \text{ г ПВХ}}$
	наименование	количество, вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ			
Порошок	Без добавки	—	168	7,5	3,2
То же	Изопропилбензол	0,1	163	8	2,2
»	То же	1,0	164	8,5	2,1
»	»	10,0	163	8,5	2,2
»	Ацетоуксусный эфир	1,0	157	9	2,3
Пленка*, вальцовавшаяся при 175°	Без добавки	—	197	45	2,8
То же*	Изопропилбензол	1,0	201	50	1,8

* Состав пленки (в вес. ч.): ПВХ — 100, пластификатор — 47, стеарат свинца — 3.

Сопоставление данных, представленных в табл. 1, 2 и 3, указывает на различный механизм действия испытанных соединений при введении их в мономер или полимер.

При введении испытанных соединений в мономер наблюдается повышение температуры разложения и термостабильности полимера, что, по-видимому, является следствием уменьшения лабильности атомов хлора и водорода в макромолекуле. Наблюданное при этом снижение скорости термического дегидрохлорирования связано с уменьшением концентрации лабильных структур в полимере.

Введение добавки в готовый полимер практически не влияет на температуру разложения и термостабильность, но приводит к значительному уменьшению скорости термического дегидрохлорирования при нагревании полимера. Это явление может быть объяснено ингибирующим действием соединений с подвижными атомами водорода в молекуле в процессе радикальноцепного распада полимера.

Выводы

1. Исследовано влияние некоторых соединений с подвижным атомом водорода у атома углерода на термическую стабильность полимера и сополимеров винилхлорида.
2. Показано, что введение таких соединений в реакционную массу при полимеризации мономеров приводит к повышению собственной стабильности полимеров.
3. Установлено, что введение испытанных соединений в готовый поливинилхлорид замедляет его термораспад.
4. Сделан вывод, что механизм стабилизирующего действия испытанных соединений различен при их введении в мономеры и в готовые полимеры.

Поступила в редакцию
6 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eckelmann, O. Nehring, пат. ГДР 135993, 1957; РЖХим. 21571 П, 1959.
2. R. Staeger, пат. ФРГ 948016, 1956; РЖХим. 19827 П, 1958.
3. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 186, 1960.
4. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 871, 1960.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
6. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
7. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., 35, 3, 1959.
8. A. S. Kenijon, Polymer Degradation Mechanisms, National Bureau of Standards, Circular 525, Nov. 16, 1953, p. 81.
9. С. С. Иванов, Н. А. Юзевович, А. В. Сидорович, Е. Ф. Федорова, Коллоидн. ж., 18, 285, 1956.

INTRINSIC STABILITY OF VINYLCHLORIDE POLYMERS AND COPOLYMERS

B. I. Fedoseev, Z. V. Popova, D. M. Yanovskii

Summary

The effect of compounds with mobile hydrogen at the carbon atom (isopropylbenzene, diisopropylbenzene, dicumylmethane, tetrahydronaphthalene and acetoacetic ester) on the thermal stability of polyvinylchloride and of vinyl chloride-methyl methacrylate copolymer has been investigated. The addition of these compounds to the reaction mixture during polymerization of the monomers leads to enhanced stability of the polymers. Their addition to preformed polyvinylchloride retards its thermal degradation. It has been inferred that these agents act according to different mechanisms when added to the monomers or to the ready-made polymer.