

УДК 678.01:54+678.743

О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУСПЕНЗИОННОГО  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*З. В. Попова, Н. В. Тихова, Г. А. Разуваев*

По мнению многих авторов, изучавших термический распад поливинилхлорида, низкая стабильность полимера обусловлена присутствием в макромолекулах функциональных групп, отличающихся по химическому строению от основных элементов цепи. К их числу относят изолированные и сопряженные двойные связи [1—5], разветвления цепи [4—6], звенья, присоединенные по типу «голова к голове» [7, 8, 16], кислородсодержащие функциональные группы [9—13] и свободные радикалы [11]. Согласно теории радикальной полимеризации, концентрация таких групп в макромолекулах зависит от температуры и наличия примесей, участвующих в процессе полимеризации [7, 13—15]. Активность этих групп в реакциях инициирования распада поливинилхлорида, особенно в присутствии стабилизаторов, способных существенно изменять скорость распада, может быть различной.

В настоящей работе для образцов супензионного поливинилхлорида, полученных в интервале температур от 40 до 65°, определена термическая стабильность в отсутствие добавок, а также в присутствии гексаэтилдистанана и желтой модификации окиси свинца. Соединения на основе свинца и олова относятся, как известно, к наиболее эффективным термостабилизаторам поливинилхлорида.

Экспериментальная часть

В работе использовали супензионный поливинилхлорид (ПВХ), полученный при 40, 45, 50, 55, 60 и 65° в четырех- и стосорокалитровых автоклавах с дезаэрированием и без дезаэрирования полимеризационной среды. При получении образцов без дезаэрирования реакционной среды (серия I) концентрация кислорода составляла 0,1% от веса мономера; при дезаэрировании — 0,0025% (серия II). В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты, в качестве эмульгатора — сополимер стирола с малеиновым ангидридом.

Скорость термического дегидрохлорирования в токе воздуха и азота определяли по методике, описанной в работе [17]. Концентрация добавок составляла 0,00025 моля на 10 г полимера. Для определения скорости дегидрохлорирования в присутствии окиси свинца, которая связывает хлористый водород с образованием легко гидролизующегося хлорида, применяли метод, описанный в работе [18].

Методом йодометрического титрования в уксуснокислой среде полимер анализировали на содержание групп, активных в реакциях с восстановителем в присутствии воздуха и в среде азота.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены условия полимеризации и свойства полученных образцов ПВХ. Из таблицы видно, что продолжительность полимеризации во всем диапазоне температур зависит от концентрации кислорода в реак-

ционной среде — она больше при большем содержании кислорода. Длительность стадии полимеризации до начала падения давления в автоклаве (60—70%-ная конверсия) при 40—50° больше в случае полимеризации в присутствии 0,1% кислорода; при 60—65° длительность начальной стадии больше при содержании кислорода 0,0025%. При 55° продолжительность полимеризации практически не зависит от концентрации кислорода в реакционной среде.

#### Условия полимеризации и свойства полученных образцов ПВХ

температура, °C	содержание кислорода, % от веса мономера	Условия полимеризации		Мол. вес·10 <sup>-3</sup>	Стабильность полимера в среде воздуха		
		продолжительность процесса, часы			температура разложения, °C	индукционный период до начала выделения HCl, мин.	
		полная	начальная стадия				
40	0,0025	44	42	237	122	1	
45	0,0025	30	28	192	119	1	
50	0,0025	22	20	170	119	1	
55	0,0025	14	12	169	118	1	
60	0,0025	10	7	123	125	1	
65	0,0025	7,5	3,5	106	118	1	
40	0,1	55	36	229	104	1	
50	0,1	23	15	145	102	1	
55	0,1	15	10	142	116	1	
60	0,1	11	5	117	104	1	
65	0,1	8	4	102	105	1	

При одинаковых температурах полимеризации образцы серии I имеют меньший молекулярный вес, чем образцы серии II. Температура разложения, являющаяся одним из показателей собственной стабильности полимера, зависит от содержания кислорода в полимеризационной среде, но, также как и продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода (термостабильность), не зависит от температуры полимеризации.

Скорость дегидрохлорирования при 150° для кислородсодержащих образцов выше, чем для бескислородных, и в обеих сериях имеет минимум для образцов, полученных при 55°. При 175° зависимость скорости дегидрохлорирования от температуры полимеризации такого минимума не имеет (рис. 1, а).

У полимера серии I, полученного при 40°, скорость дегидрохлорирования в начале распада в среде азота при 150° имеет максимальное значение; после 30 мин. нагревания она становится постоянной. При 175° в среде азота или при разложении полимера в присутствии воздуха ускорения распада в начальный период не наблюдается. Образцы, полученные в четырех- и стосорокалитровых автоклавах, имеют одинаковый характер дегидрохлорирования (рис. 1, б и в).

Скорость распада полимеров серий I и II в присутствии гексаэтилдистанана имеет экстремальную зависимость от температуры полимеризации. Полимер, полученный при 55°, в серии I имеет при 150° в среде азота минимальную термостабильность и максимальную скорость распада. В серии II аналогичный образец, полученный при 50°, имеет максимальную термостабильность и минимальную скорость распада (рис. 2).

Изменение стабильности полимера при введении желтой модификации окиси свинца показано на рис. 3. При 150° в среде азота для образцов серии I количество хлористого водорода, выделяющегося в свободном состоянии, наибольшее у полимера, полученного при 55°. Акцептированный окисью хлористый водород обнаружен только у образцов, полученных при

50, 55 и 60°; максимальное количество ионов хлора содержит полимер, полученный при 55°. Этот образец в присутствии окиси свинца имеет минимальную стабильность.

Введение окиси свинца позволило выявить различие в свойствах полимеров только в серии I. У бескислородных образцов такой зависимости стабильности от температуры полимеризации не замечено, поскольку при 150°

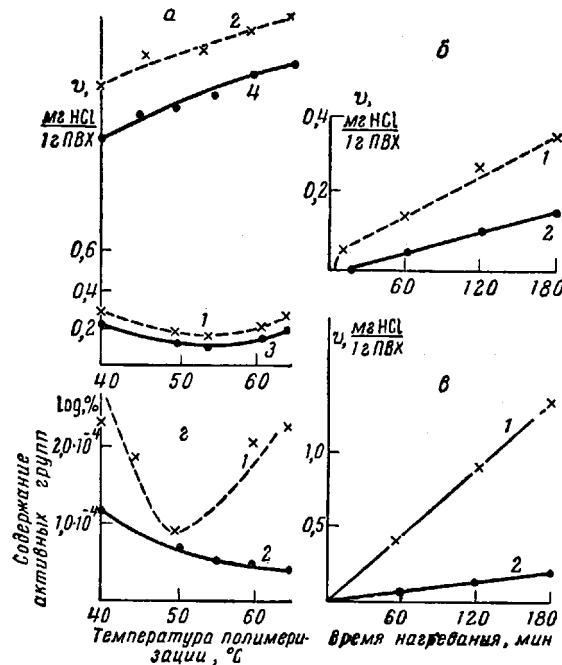


Рис. 1. Скорость дегидрохлорирования ПВХ  
в отсутствие добавок:

- а — в среде азота при 150° (1, 3) и 175° (2, 4): 1, 2 — серия I, 3, 4 — серия II;
- б — скорость распада ПВХ серий I и II, полученных при 40° в среде азота: 1 — полимер серии I, 2 — полимер серии II;
- в — то же, что и б, но в среде воздуха;
- г — зависимость концентрации групп, определяющих восстановителем, от температуры полимеризации: 1 — полимеры серии I в среде воздуха, 2 — то же в среде азота

с окисью свинца для них не найдено ни акцептированного, ни выделившегося в свободном состоянии хлористого водорода.

При 175° акцепторная способность окиси свинца зависит от содержания кислорода в полимеризационной среде. В серии I акцепторная способность не связана с температурой полимеризации, а общая скорость дегидрохлорирования увеличивается с повышением температуры полимеризации. Полимер, полученный при 55°, имеет минимальную термостабильность. В серии II акцептирование хлористого водорода наблюдается при нагревании образцов, полученных при 50, 55 и 60° с максимумом для 55°. Общая скорость дегидрохлорирования также имеет максимум для полимера, полученного при 55°.

Экстремальную зависимость стабильности суспензионного ПВХ от температуры полимеризации можно объяснить различной концентрацией в полимере функциональных групп, отличающихся по химическому строению от основных звеньев цепи.

Йодометрическим титрованием было установлено, что у полимеров серии I концентрация групп, активных в реакциях с восстановителем, имеет

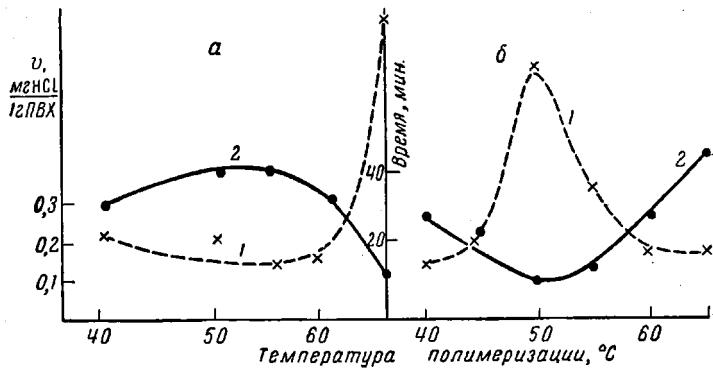


Рис. 2. Скорость термического распада ПВХ в присутствии гексаэтилдистаннана при  $150^{\circ}$  в токе азота:

*a* — серия I; *б* — серия II. 1 — продолжительность индукционного периода, 2 — скорость выделения хлористого водорода в свободном состоянии

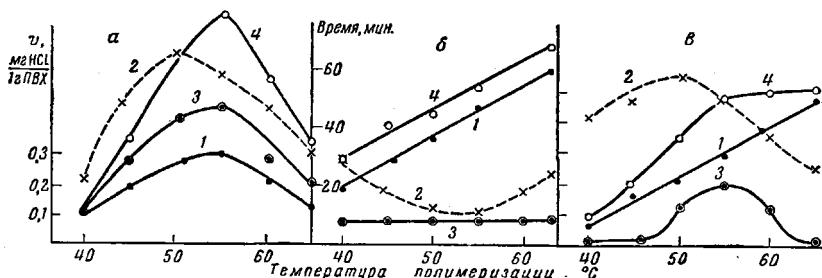


Рис. 3. Скорость распада ПВХ в присутствии желтой модификации окиси свинца в токе азота:

*а* — серия I,  $150^{\circ}$ ; *б* — серия I,  $175^{\circ}$ ; *в* — серия II,  $175^{\circ}$ . 1 — количество хлористого водорода, выделившегося в свободном состоянии, 2 — продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода, 3 — количество хлористого водорода, связанного окисью свинца, 4 — общая скорость дегидрохлорирования

экстремальную зависимость от температуры полимеризации с минимумом при  $55^{\circ}$ . Содержание активных групп, определяющихся в среде воздуха, намного больше, чем определяющихся в среде азота (рис. 1, *г*). В полимерах серии II такие группы ни в среде воздуха, ни в среде азота не найдены.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что реакционная способность ПВХ по отношению к наиболее эффективным стабилизаторам на основе свинца и олова связана с концентрацией групп, отличающихся по структуре и свойствам от основных элементов цепи полимера. Она зависит, кроме температуры полимеризации, от содержания кислорода в полимеризационной среде и от концентрации в полимере групп, активных в реакциях с восстановителями.

### Выходы

1. Зависимость стабильности суспензионного поливинилхлорида от температуры полимеризации в пределах  $40-65^{\circ}$  в отсутствие добавок и в присутствии гексаэтилдистаннана и желтой модификации окиси свинца является экстремальной, с минимумом или максимумом для  $50-55^{\circ}$ .

2. Температура разложения поливинилхлорида и продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода не зависят от температуры полимеризации, но зависят от концентрации кислорода в полимеризационной среде.

3. Экстремальная зависимость стабильности поливинилхлорида от температуры полимеризации объяснена наличием в макромолекулах функциональных групп, отличных по химическому строению и свойствам от основных звеньев цепи полимера.

Институт хлорорганических  
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
8 VI 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., **35**, 128, 1959.
2. J. M. Dyson, F. A. Norrocks, A. M. Fernley, Plastics, **26**, 288, 1961.
3. E. Šcalzo, Materie Plast., **28**, 682, 1962.
4. A. Cittadini, R. Paolillo, Chem. Ind., **41**, 980, 1959.
5. A. Cittadini, R. Rolillo, Materie Plast., **26**, 314, 1960.
6. M. Lisy, Chem. zvesti, **17**, 248, 1963.
7. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, М., 1959.
8. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Успехи химии, **32**, 305, 1963.
9. S. Sönnerskog, Acta chem. scand., **14**, 491, 1960.
10. H. C. Bailey, Industr. Chemist, **38**, 447, 1962.
11. Т. Морикава, Кагаку то коге, **34**, 54, 1960.
12. M. Lederer, Angew. Chem., **71**, 12, 1954.
13. Г. А. Разуваев, Р. С. Минскер, Ж. общ. химии, **37**, 983, 1958.
14. D. Henk, Mod. Plast., **24**, 158, 208, 1946.
15. F. Stepek, B. Dolezel, Chem. listy, **57**, 818, 1963.
16. A. Gujot, I. P. Benevise, Industr. plast. mod., **13**, 5, 1961.
17. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, **33**, 186, 1960.
18. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, **34**, 1324, 1961.

---

#### THERMAL STABILITY OF SUSPENSION POLYVINYLCHLORIDE

Z. V. Popova, N. V. Tikhova, G. A. Razuvaeve

#### Summary

The stability of suspension polyvinylchloride produced at temperatures varying from 40 to 65° in the absence of additives and in the presence of hexaethylstannates and the yellow modification of lead oxide has been investigated. It has been shown that the decomposition temperature and the length of the induction period until beginning of hydrogen chloride evolution does not depend on the polymerization temperature, but depends on the oxygen concentration in the polymerization medium. The dependence of the polymer stability on the polymerization temperature in both the presence and absence of additives displays a maximum or minimum at 55°. The observed effect is ascribed to the presence in the molecules of functional groups differing in chemical structure and properties from the main groups of the polymer chain.

---