

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIIІ

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1966

УДК 678.01:54+678.743

### ОБ ОЦЕНКАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ

*К. С. Минскер, Т. Б. Заварова, Л. Д. Бубис,  
Г. Т. Федосеева, Г. И. Бурлакова, И. К. Пахомова*

При исследовании термо- и термоокислительной деструкции суспензионного поливинилхлорида (ПВХ) и оценке эффективности действия стабилизирующих добавок в ПВХ необходимо сочетать несколько объективных показателей. Эти характеристики должны иметь четкий физический смысл и связывать природу ПВХ с химическим действием стабилизаторов и перерабатываемостью ПВХ в известных композициях.

Наиболее часто термическую устойчивость ПВХ и эффективность действия стабилизатора ПВХ определяют по изменению температуры начала разложения полимера ( $t_p$ ) при одной произвольно выбранной скорости подъема температуры [1—5], по продолжительности индукционного периода до начала выделения HCl ( $\tau$ , мин.) при одной, в лучшем случае двух температурах [1, 2, 4—7], а также по скорости выделения HCl по окончании индукционного периода (в процентах выделившегося HCl [3, 8—10] или в процентном содержании оставшегося хлора [14], в миллиграммах HCl на единицу веса полимера [4—6, 11], в миллимолях HCl [7]). Для того чтобы при сравнении скоростей дегидрохлорирования различных образцов ПВХ не приводить большое число графиков, было введено понятие «интегральная скорость выделения HCl в свободном состоянии» ( $V$ ) [4—6]. Эта величина определяется по среднеинтегральной ординате в координатах: количество выделившегося HCl (в мг) на 1 г ПВХ как функция времени выдерживания образца в течение произвольно выбранного времени (180 мин.). Исходя из интегральных скоростей ( $V$ ), устанавливается различие в поведении стабилизированного и нестабилизированного ПВХ ( $(V_{\text{stab}} / V_{\text{нестаб}}) \cdot 100, \%$ ) [6], ПВХ необлученного и после его облучения УФ-светом ( $(V_{\text{УФ}} / V) \cdot 100, \%$ ) [6], стабилизированного и нестабилизированного полимера в среде азота и воздуха ( $a = V_b - V_a / V_b$ ) [4] (показатель окисляемости) и т. д.

Указанные методы в некоторой степени характеризуют термодеструкцию и эффективность действия вводимых термостабилизаторов ПВХ. Однако в том виде, в каком они предложены, они не отражают всего богатства возможной информации о поведении полимера в отсутствие и в присутствии стабилизатора. Более того, понятие «интегральная скорость выделения хлористого водорода за 180 мин.» ( $V$ ) и величины, из нее рассчитываемые [4—6], не имеют физического смысла. К тому же оперирование величиной  $V$  часто вводит в заблуждение, ибо среднеинтегральная ордината может иметь одинаковую величину при различном ходе кривой выделения HCl из ПВХ за 180 мин.

Вместо показателя  $V$  целесообразнее оперировать обычными величинами констант скоростей реакции дегидрохлорирования ПВХ ( $k$ ). Извест-

но, что реакция дегидрохлорирования ПВХ в токе азота является реакцией первого порядка [8, 15]. Этот порядок сохраняется и при дегидрохлорировании ПВХ в токе воздуха до момента автокаталитического окисления ПВХ. Отметим, что и по данным работы [8] автоокисление ПВХ при 180° даже в токе кислорода наступает более чем через 3 часа. Наши опыты, проведенные на большом числе образцов супсепзионного ПВХ, показали, что в токе воздуха (0,5 л/мин) автоокисление ПВХ при 180° начинается через 4—5 час., поэтому в выбранном интервале времени

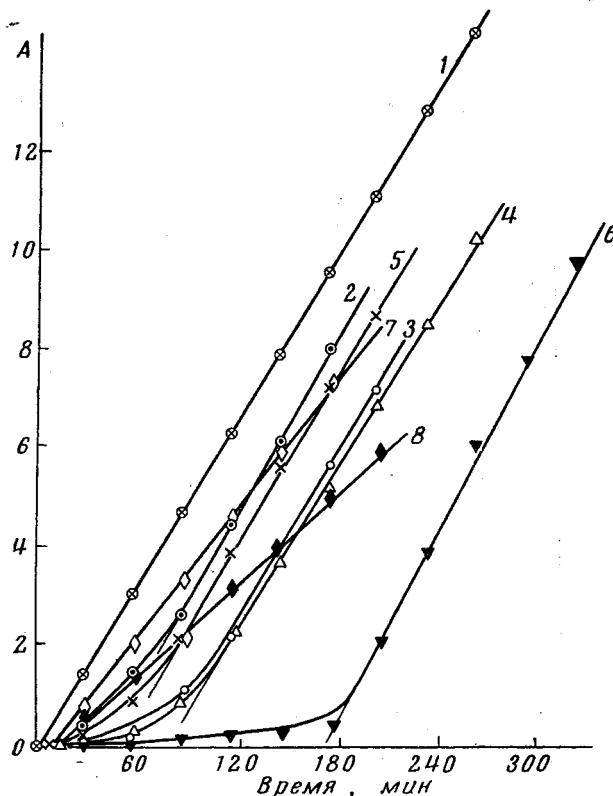


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы зависимостей выделившегося из ПВХ HCl от времени нагревания композиций (175°, 0,5 л/мин):

1 — нестабилизированный ПВХ; 2 и 3 — 3PbO·PbSO<sub>4</sub> — 0,003 (2) и 0,006 (3) экв. акт. Pb/100 вес. ч. ПВХ; 4 — малеинат дигубтилолова, 0,003; 5 — дигутил-4,5-эпоксигексагидрофталат 0,004; 6 — стеарат свинца, 0,003; 7 — 2-окси-4-метоксибензофенон, 0,003; 8 — 0,03 моль/100 вес. ч. ПВХ. По оси ординат:  $(-2,3 \lg [(c_0 - c_x)/c_0]) \cdot 10^{-3}$

(A)

дегидрохлорирование ПВХ в токе воздуха, так же как и в токе азота, описывается уравнением  $-2,3 \lg (c_0 - c_x) / c_0 = kt$  (рис. 1, кривая 1). Здесь  $c_0$  — начальное содержание HCl в полимере,  $c_x$  — выделившееся количество HCl,  $t$  — время термообработки образцов при заданной температуре.

На рис. 1 приведена зависимость  $-2,3 \lg (c_0 - c_x) / c_0 = f(t)$  для некоторых типов стабилизаторов при 175°. При рассмотрении зависимостей видно, что в случае использования стабилизирующих добавок — акцепторов HCl — в начальной стадии процесса имеется некий установочный период (время  $\theta$ ), после которого для трехосновного сульфата свинца (кривые 2, 3), оловоорганической соли (кривая 4), эпоксисоединения\* (кривая 5), стеарата свинца (кривая 6) скорость дегидрохлорирования ПВХ снова начинает удовлетворять уравнению первого порядка. Рассчитан-

\* Проявляет одновременно стабилизирующее и пластифицирующее действие.

ные по этому уравнению константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ после установочного периода близки к величинам констант скоростей реакции дегидрохлорирования исходного полимера. Исходя из этого, с достаточной приближенностью можно считать, что время  $\theta$  — это время работы стабилизатора при условиях эксперимента, которое зависит от

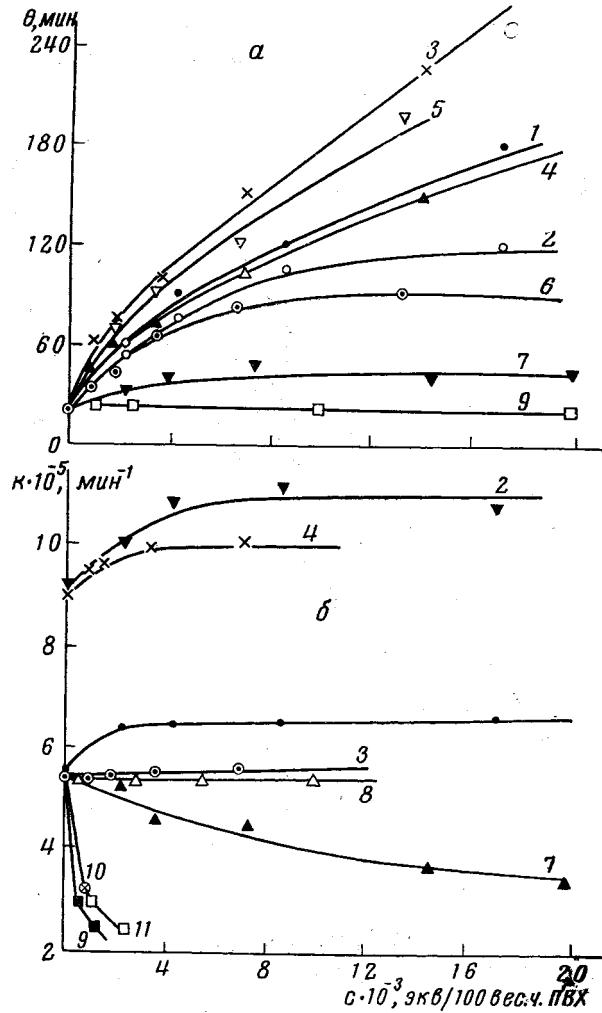


Рис. 2. Зависимость показателя  $\theta$ (*a*) и  $k$ (*b*) от концентрации вводимых стабилизаторов:

1 —  $\text{ZrO} \cdot \text{PbSO}_4$ ,  $175^\circ$ ; 2 — то же,  $180^\circ$ ; 3 — дилаурат дибутилолова,  $175^\circ$ ; 4 — то же,  $180^\circ$ ; 5 — стеарат кальция,  $175^\circ$ ; 6 — то же,  $180^\circ$ ; 7 — 2-окси-4-метоксибензофенон,  $175^\circ$ ; 8 — дигутил-4,5-эпоксигексагидрофталат,  $175^\circ$ ; 9 — дифенилолпропан,  $175^\circ$ ; 10 — бис-(2-метил-4-окси-5-трет.бутилфенил)-сульфид,  $175^\circ$ ; 11 — бис-(3-(метил-4-окси-5-трет.бутилфенил)-метан,  $175^\circ$

концентрации вводимых добавок и температуры опыта (рис. 2, *a*, кривые 1—7, 9).

Зависимости констант скоростей реакций для выбранных стабилизирующих добавок ( $k$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ) от концентрации стабилизатора и температуры опыта приведены на рис. 2, *b*. Оказалось, что изменение констант скоростей реакции дегидрохлорирования ПВХ в широком диапазоне концентраций характерно лишь для стабилизаторов — антиоксидантов (2-окси-4-метоксибензофенон, дифенилолпропан, бис-(2-метил-4-окси-5-трет.бутилфенил)сульфид и бис-(3-(метил-4-окси-5-трет.бутилфенил)метан).

Таким образом, величины константы скорости разложения ПВХ ( $k$ ) и время  $\theta$ , за которое устанавливается первый порядок реакции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стабилизирующих добавок, могут служить характеристиками полимеров и эффективности действия стабилизаторов.

#### Характеристические величины для различных образцов ПВХ и некоторых ПВХ-композиций

ПВХ *	Константа Фикенчера	Стабилизатор	$A$ , сек $^{-1}$	$E$ , ккал/моль	$n$	$B$ , мин/ммоль
На стиромалеинате натрия	59	—	$1 \cdot 10^{16}$	33	—	—
На метилцеллюзоподобной	79	—	$5 \cdot 10^{15}$	33	—	—
То же	82	—	$1 \cdot 10^{14}$	30	—	—
» »	82	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	$5 \cdot 10^{12}$	35	—	—
» »	82	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	—	—	1,1	12
» »	82	$(C_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ba}$	—	—	1,4	17
» »	76	$(C_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(C_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	—	—	2,0	33
Латексный	81	—	$2 \cdot 10^7$	18	—	—

\* Характеристика образцов ПВХ и условия опыта приведены в подписи под рис. 3.

Из изложенного выше с неизбежностью вытекает особое, обязательное требование к ПВХ, выбранному для исследования эффективности действия стабилизаторов. Для правильной однозначной оценки вводимых в ПВХ добавок необходимо, чтобы исходный полимер характеризовался величиной  $\theta$ , равной или близкой к нулю. Мы подсчитали из априори выбранных работ, что ПВХ, взятый для исследования, часто характеризовался недопустимо большим временем  $\theta$ . В частности, в работах [4, 5, 7, 9] для исходного ПВХ величины  $\theta$  равны 150 мин. при  $170^\circ$  [9], 50—90 мин. при  $175^\circ$  [4, 5, 9], 10 мин. при  $190^\circ$  [7]. Естественно, что экспериментальные результаты, полученные с такими полимерными продуктами, не могут иметь ни научного, ни практического интереса и приводят к разногласию в оценке эффективности действия стабилизаторов ПВХ.

Относительно стабилизаторов — антиоксидантов следует отметить, что при практически неизменной величине  $\theta$  увеличение концентрации добавки в ПВХ ведет к изменению константы скорости реакции дегидрохлорирования (рис. 2, б, кривые 7—11). В этом случае эффективность действия стабилизатора — антиоксиданта может быть охарактеризована по изменению константы скорости выделения  $\text{HCl}$ , например, показателем  $n = (k_0 - k_{ct}) / k_0$  для нестабилизированного ( $k_0$ ) и стабилизированного ( $k_{ct}$ ) ПВХ.

В отношении продолжительности индукционного периода до начала выделения  $\text{HCl}$ , обычно называемого термостабильностью ( $\tau$ , мин.) (более правильно, по нашему мнению, эту величину имеловать временем термостабильности), необходимо указать, что более полной характеристикой в этом плане представляется температурная зависимость величины  $\tau$ , которая, как оказалось, описывается уравнением Аррениуса  $1/\tau = A \exp(-E/RT)$ .  $A$  (множитель, связанный с фактором вероятности) и  $E$  (энергия активации дегидрохлорирования в начальной стадии) являются характеристическими величинами для различающихся по химической природе образцов ПВХ (рис. 3, таблица).

Зависимости  $\tau$  для разных марок ПВХ и одной из типичных композиций от обратной абсолютной температуры приведены на рис. 3, а.

Видно, что ввиду различного наклона получающихся прямых возможно пересечение их для различных образцов ПВХ. Этот эксперимен-

тальный факт ставит под сомнение возможность сопоставления приведенных различными авторами значений.

Таким образом, величины  $A$  и  $E$  позволяют соответствующим образом характеризовать химическую природу ПВХ, что важно для оценки переработываемости его в различных композициях. Использование уравнения

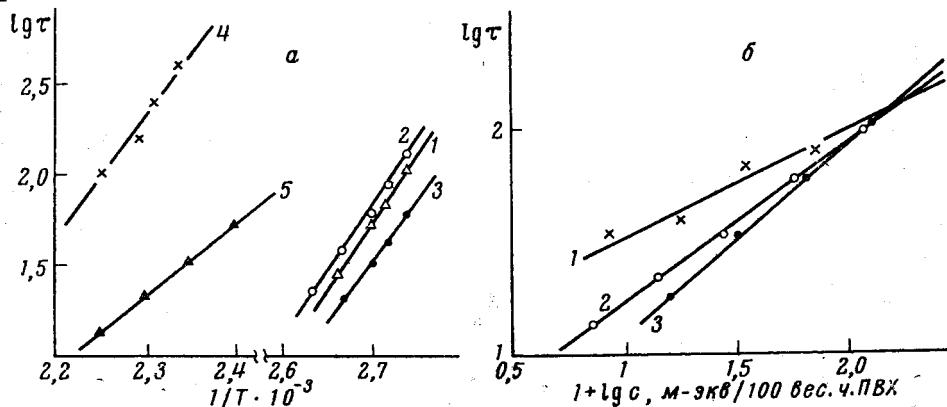


Рис. 3. а — Зависимость  $\lg \tau = \phi(1/T)$ :

1 — ПВХ на стиромалеинате натрия; 2 — ПВХ на метилцеллюлозе из зоны полимеризации воздуха не удалялся; 3 — ПВХ на метилцеллюлозе; 4 — ПВХ на метилцеллюлозе с добавкой трехосновного сульфата свинца; 12,5 милли-экв активного свинца на 100 вес. ч. ПВХ; 5 — ПВХ латексный после коагуляции

б — Зависимость  $\lg \tau = f(\lg c)$  при  $170^\circ$ :

— ПВХ на метилцеллюлозе с добавкой диглаурата дигидроцилолова; 2 — ПВХ на метилцеллюлозе с добавкой стеарата бария; 3 — ПВХ на метилцеллюлозе с добавкой трехосновного сульфата свинца

$1/\tau = A \exp(-E/RT)$  для оценки композиций ПВХ (рис. 3, а, кривая 4) должно позволить при накоплении соответствующего материала подойти к более глубокой трактовке действия вводимых в ПВХ стабилизирующих добавок.

В работе [16] предложено уравнение, характеризующее зависимость времени термостабильности от концентрации вводимых стабилизаторов

$\tau = B \cdot C^n$ , где  $C$  — концентрация введенной добавки в молях на 100 вес. ч. ПВХ,  $B$ ,  $n$  — величины, постоянные для данного ряда экспериментов. Применимость этого уравнения обнаружена и для исследованных нами систем ПВХ — стабилизатор — акцептор HCl (рис. 3, б). (Необходимо отметить, что значение  $\tau$  фактически является разностью времен стабильности композиции и чистого полимера.) Величины  $B$  и  $n$  отличаются для различных классов стабилизаторов (таблица), т. е. эффективность стабилизаторов — акцепторов HCl для ПВХ можно характеризовать предлагаемыми константами  $B$ ,  $n$ ,  $A$  и  $E$ , которые, на наш взгляд, могут помочь в оценке поведения композиции при переработке. Знание же наряду

Рис. 4. Зависимость  $t_p$  от скорости повышения температуры нагревания ПВХ ( $A$ )

ПВХ на эмульсии: 1 — метилцеллюлоза (полимеризация на воздухе); 2 — стиромалеинат натрия; 3 — метилцеллюлоза; 4, 5 и 6 — образцы суспензионного ПВХ, полученные при низкотемпературной полимеризации

с этими величинами константы скорости дегидрохлорирования ПВХ и показателя  $\theta$  должно помочь характеризовать поведение материала в процессе эксплуатации.

Что касается характеристики «температура разложения» полимера, служащей для оценки устойчивости ПВХ к действию высоких температур, то она в значительной степени зависит от таких субъективных факторов, как способ определения, навыки и внимание экспериментатора. Более точной величиной, характеризующей температуру разложения ПВХ и композиций на его основе, является «пределная температура разложения полимера», которую можно определить экстраполяцией к нулевой скорости кривой зависимости температуры разложения полимера от скорости повышения температуры (рис. 4).

### Выходы

1. Показана несостоительность оценки эффективности стабилизаторов для ПВХ по показателям «интегральная скорость выделения хлористого водорода за 180 мин.» и «термостабильность».

2. Предложено характеризовать химическую природу поливинилхлорида и его поведение при термическом и термоокислительном дегидрохлорировании временем установления постоянной скорости процесса  $\theta$ , константой скорости реакции дегидрохлорирования и температурной зависимостью времени термостабильности полимера.

3. Предложены показатели оценки эффективности действия стабилизаторов — акцепторов HCl и стабилизаторов — антиоксидантов при термическом и термоокислительном дегидрохлорировании поливинилхлорида.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт хлорорганических продуктов  
и акрилатов

Поступила в редакцию  
31 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 208.
- Старение и стабилизация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 166.
- А. С. Данюшевский, Пласт. массы, 1961, № 3, 35; Г. Я. Гордон, Пласт. массы, 1964, № 4, 6.
- З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 34, 1324, 1961; З. В. Попова, А. А. Берлин, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 36, 1091, 1963.
- З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 186, 1960.
- А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 871, 1960; З. В. Попова, Д. М. Яновский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 372; З. В. Попова, Н. В. Тихова, Н. С. Вязанкин, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 175; З. В. Попова, Н. В. Тихова, Б. П. Штакман, Тр. по хими и химич. технол., Горький, 1964, 322.
- W. Jascching, Kunststoffe, 52, 458, 1962.
- G. Talamini, G. Pezzin, Makromolek. Chem., 39, 26, 1960.
- A. Rieche, A. Grimm, H. Mücke, Kunststoffe, 52, 398, 1962.
- А. А. Берлин, Р. М. Асеева, З. С. Смуткина, В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1974.
- R. Nagatomi, J. Sacki, J. Polymer Sci., 61, 526, 1962.
- Миура Юдзо, Цукада Тосимити, Хаяси Сидзуру, Химия и химич. технол., 1963, № 1, 5.
- L. H. Wartman, Industr. and Engng. Chem., 47, 1013, 1955.
- Kiichi Takemoto, Memoirs of the Faculty of Engineering Osaka City University, 5, 197, 1963.
- J. Stepek, Z. Vymazal, B. Dolezel, Mod. Plast., 40, 146, 1963.
- М. Я마다, Дэнки сикэнё ихо; Bull. Electrotechn. Lab., 19, 666, 1955; РЖХим., 11945, 19449, 1957.

**TO THE ESTIMATIONS OF POLYVINYLCHLORIDE (PVC) HEAT  
RESISTANCE AND OF EFFICIENCY OF THERMOSTABILISERS**

**K. S. Minsker, T. B. Zavarova, L. D. Bubis, G. T. Fedoseeva,  
G. I. Burlakova, I. K. Pakhomova**

**S u m m a r y**

The indices of PVC stabilisers efficiency such as «integral rate of HCl evolution for 180 min» and «thermostability» are shown to be invalid. It was suggested to characterize chemical behaviour of PVC at thermal and thermooxidative dehydrochlorination with time of process constant rate setting, rate constant of dehydrochlorination and temperature dependance of the time of polymer thermostability. It were proposed the indices of efficiency of stabilizers (acceptors of HCl and antioxidants) at thermal and thermooxidative PVC degradation.