

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1968

УДК 678.743:678.01:54

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина,
И. Л. Бендерский, Г. Т. Федосеева, Н. А. Мукменева,
Л. В. Верижников*

Среди стабилизирующих добавок, вводимых в поливинилхлорид (ПВХ) с целью сохранения исходных свойств ПВХ и материалов на его основе в процессе получения и эксплуатации изделий, повышенный интерес вызывают фосфорсодержащие соединения и в первую очередь производные фосфористой кислоты — органические фосфиты (ОФ) [1, 2].

ОФ являются составной частью большого числа комплексных стабилизаторов ПВХ и ПВХ-композиций, преимущественно в сочетании с солями жирных кислот металлов II группы [3, 4]. Присутствие ОФ позволяет получать прозрачные изделия на основе ПВХ, отличающиеся повышенной стабильностью и погодостойкостью.

Исключительные успехи в практическом использовании ОФ не сочетаются с четырьмя научными разработками. Нет стройного представления о механизме стабилизирующего действия ОФ [3, 7], не предложено и удобного метода оценки их эффективности [3—6].

Трудность интерпретации действия ОФ при стабилизации ПВХ обусловлена тем, что еще далеко не полностью установлен механизм термической или термоокислительной деструкции ПВХ. Однако многочисленные эксперименты, проводимые как с порошкообразными, так и с переработанными в пленку композициями ПВХ + ОФ или ПВХ + ОФ + термостабилизатор, показали, что основной реакцией деструкции ПВХ в обычных условиях переработки или ускоренного старения, определяющей эксплуатационные свойства материалов на основе ПВХ, является реакция дегидрохлорирования ПВХ. Это позволяет изучение стабилизирующего действия ОФ в интервале времен, определяемых временем термостабильности, проводить в связи с реакцией дегидрохлорирования ПВХ.

В настоящей работе приведены результаты разработки достаточно надежного метода испытания ОФ. В ходе экспериментального исследования одновременно изучено влияние ОФ различного строения на ПВХ; предложена схема реакционных процессов, протекающих при стабилизации ПВХ органическими фосфитами.

Методическая часть

Принятые обозначения. ТС — первичный стабилизатор ПВХ, термостабилизатор — соединение, способное связывать HCl, выделяющийся из ПВХ при различных видах воздействия. В настоящей работе ТС — стеараты Ca, Ba, Cd и Zn; x_{HCl} — HCl, выделяющийся из 1 г ПВХ за время t ; τ , мин. — время термостабильности — продолжительность индукционного периода до начала выделения HCl из ПВХ-композиции при выбранной температуре. Определяли по изменению цвета индикаторной бумаги «конго-красный» [8, 9] или по излому графической зависимости $x = f(t)$ (рис. 1), N , моль — количество ТС, вводимое в ПВХ-композицию; a — доля ТС, способная взаимодействовать с HCl в условиях эксперимента за время t ; k_1 и k_1' , мин^{-1} — константы скорости дегидрохлорирования порошкообразного ПВХ без и-

в смеси с ОФ, соответственно; k_2 и k_2' , мин^{-1} — константы скорости дегидрохлорирования ПВХ, переработанного в пленку, без и в смеси с ОФ, соответственно; Ц, мин.— цветостойкость — время допустимого изменения первоначального цвета материала (пленки) при экспозиции в термостате при выбранной температуре.

Методики эксперимента x в порошкообразных смесях определяли по [9, 10], а в композициях, подвергнутых переработке — после растворения 1 г пленки в 50 мл циклогексанона (60°) и экстракции продуктов реакции водой (50 мл) при интенсивном перемешивании с последующим потенциометрическим титрованием хлор-иона 0,001 н. раствором AgNO_3 .

Для определения хлора, связанного в RCl, газообразные продукты дегидрохлорирования ПВХ-композиций улавливали абсолютным этиловым спиртом и титровали AgNO_3 после кипячения раствора с металлическим натрием и нейтрализации концентрированной HNO_3 .

Таблица 1
Среднеквадратичные ошибки в определении экспериментальных величин

Определяемый показатель	ПВХ	Число замеров, n	Сумма квадратов отклонений замеров от среднеарифметической величины, ϵf^2	Квадратичная ошибка среднего значения $F_m = \sqrt{\frac{\epsilon f^2}{n(n-1)}}$	Мера точности, n	$\sigma = F_m t$	$\frac{F_m t}{x \cdot 100\%}$
x	Порошок	12	0,03527	0,01635	2,2	0,03265	2,0
x	Пленка	5	0,04682	0,01529	2,8	0,04270	2,7
k_1	Порошок	10	0,02837	0,001772	2,3	0,004723	3,1
k_1'	То же	10	0,04326	0,02194	2,3	0,04865	3,8
k_2	Пленка	5	0,07330	0,01470	2,8	0,04112	4,3
k_2'	То же	5	0,04460	0,01492	2,8	0,04171	4,5
τ	Порошок	10	0,03126	0,02286	2,3	0,05265	4,2
τ	Пленка	5	0,04347	0,01476	2,8	0,04143	4,8

k_1 , k_1' , k_2 и k_2' рассчитывали из зависимостей $x = f(t)$, согласно [9, 10]; τ определяли по [8, 10]. Среднеквадратичные ошибки в определении величин сведены в табл. 1.

Ц установливали по моменту резкого изменения интенсивности окраски (методом касательных, рис. 2) после экспозиции пленок в воздушном термостате. Интенсивность окраски оценивали по условной шкале: от 0 (бесцветная, прозрачная или белая) до 10 (черная). Пленки получали переработкой композиций ПВХ + ТС или ПВХ + ТС + ОФ на валяцах (диаметр валков — 160 мм; длина — 320 мм, фрикцион — 1,25, зазор — 0,3 мм) при 165° за 7 мин. Смешение компонентов проводили в лопастном смесителе типа «Бернер» (0,5 л; фрикцион — 1,2) при $70 \pm 2^\circ$ в течение 30 мин.

Термическую устойчивость и стойкость к окислению ОФ оценивали по скорости изменения содержания P^{3+} за 3 часа в атмосфере инертного газа и воздуха, соответственно. P^{3+} определяли по реакции с гидроперекисью трет-бутила с последующим измерением оптической плотности окрашенных растворов, образующихся при взаимодействии непрореагировавшей гидроперекиси с ионом I^- в ледяной уксусной кислоте [11].

Эффективность действия ОФ как стабилизаторов ПВХ оценивали по изменению k (с соответствующими индексами) и t , с учетом изменения показателя Ц.

Таблица 2
Характеристики ТС

Показатели	Стеараты			
	Ba	Ca	Cd	Zn
Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	1,12	—	1,2	—
T , $^\circ\text{C}$	178	150	104—106	120
Содержание влаги, %	0,11	0,5	0,1	0,3
Кислотное число	1	1	0,9	1
Содержание Me^{2+} , %	19	6,8	16,3	10,2

Исходные вещества. ПВХ с K_{cp}^* = 60,2 получали методом суспензионной полимеризации при 65° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и стиromалата натрия в качестве эмульгирующего агента. Характеристики ТС и ОФ приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

* K_{cp} — константа Фикентчера.

Характеристика органических фосфитов

Таблица 3

Номер п/п	Органический фосфит	Формула	Т. кипения °C, мм	n_{D}^{20}	Содержание P, %		Кислотное число KOH/g	$k_1, \text{млн}^{-1} \cdot 10^4 **$ (TC — стеарат Ba)	
					найдено	вычислено		в воздухе	в азоте
I	Три-(<i>n</i> -нонилфенил)fosфит	$(C_9H_{19}-C_6H_5O)_3P$	—	1,5240	4,25	4,5	0,14	5,7	4,5
II	Трифенилфосфит	$(C_6H_5O)_3P$	190/1	1,5900	10,1	10,1	0,1	5,6	4,3
III	Изодециловый эфир дифенилфосфористой кислоты	$(C_6H_5O)_2P-OC_{10}H_{11}-u_3O$	—	1,517	8,28	8,3	0,1	3,5	2,2
IV	Изооктиловый эфир дифенилфосфористой кислоты	$(C_6H_5O)_2P-OC_8H_{17}-u_3O$	148—152/0,002	1,5445	8,5	8,6	—	3,4	2,1
V	Триизодецилфосфит	$(u_3O-C_9H_{19}O)_3P$	—	1,457	5,15	5,96	0,19	5,9	4,8
VI	Тринониофосфит	$(C_6H_5O)_3P$	225/13	1,4500	6,5	6,7	—	6,0	5
VII	Триэтилфосфит	$(C_2H_5O)_3P$	—	1,4480	19	19,3	—	6,5	5,4
VIII	Изоамиловый эфир салицилфосфористой кислоты		119—120/0,5	1,5135	11,86	12,20	—	3,9	2,7
IX	2- α -Метилбензил-4-метилфениловый эфир пиракатехинфосфористой кислоты		183—184/1	1,5940	8,79	8,85	—	2,3	1,1
X	Изооктиловый эфир-0-0'-дифенилфосфористой кислоты		156—158/0,002	1,5578	8,7	9	—	5,4	4,2
XI	Дидодецилпентаэритрит-дифосфит		T. пл. 33—41°	—	10,98	11,02	0,25	4	2,8
XII	Дизобутилпентаэритрит-дифосфит		T. пл. 162—162,5°	—	17,90	18,23	0,3	4,8	2,5

* Номера ОФ в табл. 3 соответствуют номерам кривых на рисунках.

** k_1 в атмосфере азота и воздуха $11,4 \cdot 10^{-4}$ и $15,6 \cdot 10^{-4} \text{ млн}^{-1}$, соответственно (TC — стеарат Ba).

Обсуждение результатов

Оценка эффективности ОФ как стабилизаторов ПВХ. Сравнение эффективности фосфорсодержащих стабилизаторов ПВХ обычно проводят на порошкообразных смесях при повышенных температурах ($130\text{--}220^\circ$) по изменению скорости дегидрохлорирования ПВХ или численных значений величин k_1 , k_1' и τ [4, 5, 6, 12, 13]. При использовании этих методов было показано, что некоторые алкилфосфоновые кислоты [12], дифосфиты [13], эфиры пирокатехинфосфористой кислоты [6] яв-

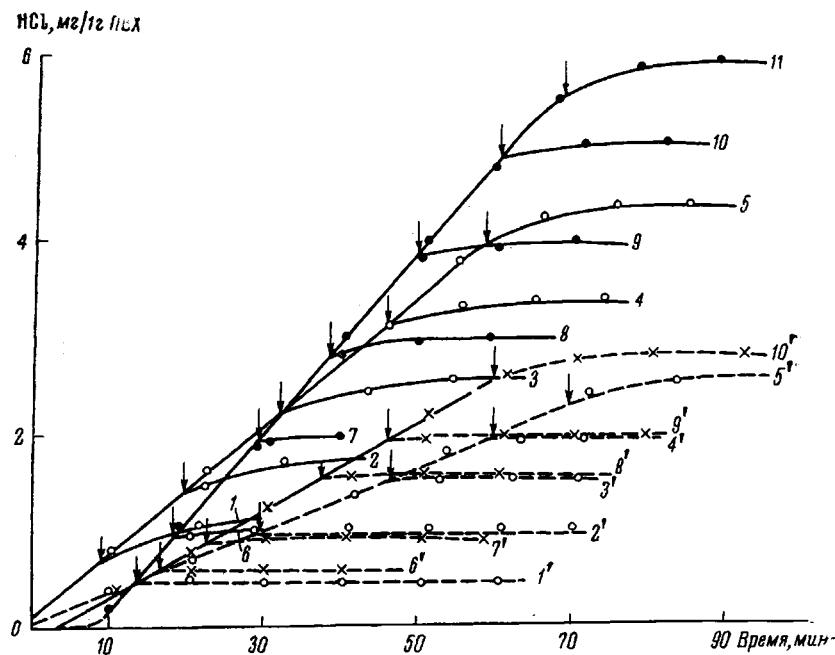


Рис. 1. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ при 175° в присутствии стеарата Ва (1—5 — в пленке, 6—11 — в порошке) и смесей стеарата Ва ОФ-І (1'—5' — в пленке, 6'—10' — в порошке)

Количество стабилизаторов (вес. ч.): 1, 6 — 1; 2, 7 — 2; 3, 8 — 3; 4, 9 — 4; 5, 10 — 5; 11 — 6; стеарат Ва + І (соответственно): 1', 6' — 1 + 5; 2', 7' — 2 + 4; 3', 8' — 3 + 3; 4', 9' — 2 + 4; 5', 10' — 5 + 1

ляются в простых смесях с ПВХ достаточно эффективными стабилизирующими агентами, оказывающими благоприятное действие на k_1' и τ .

Для некоторых из них [6] отмечено понижение k_1 не только в присутствии кислорода воздуха (функция стабилизаторов-антиоксидантов: ПВХ), но и в атмосфере инертного газа. Аналогичная картина наблюдалась нами при использовании ОФ из классов полных эфиров фосфористой и дифосфористой кислот. При действии ОФ на порошкообразный или переработанный в пленку ПВХ (как в отсутствие, так и в сочетании с ТС) имело место значительное снижение константы скорости дегидрохлорирования полимера, независимо от химического строения используемых ОФ и ТС (табл. 3, рис. 1). Это действие ОФ — существенная особенность фосфорсодержащих соединений как стабилизаторов ПВХ. Однако в смесях ПВХ + ОФ + ТС по сравнению с ПВХ + ТС (без ОФ) неожиданно наблюдалось аномальное снижение τ (рис. 1, 3, а, 4, а, 4, б), вместо ожидаемого увеличения, обусловливаемого уменьшением k_1 или k_2 [9, 10]. Снижение τ порошкообразных смесей ПВХ + ОФ + ТС настолько значительно, что наблюдалось явление антагонизма по τ . Экспериментально показано, что это явление обязано снижению α (рис. 3, б), вероятно, за счет взаимодействия ТС с ОФ. Действительно, соли жирных кислот раство-

ряются в жидкых ОФ, а в [7] описано взаимодействие стеарата бария и Р(OC₆H₅)₃ с образованием соответствующей соли. Прямыми опытами показано, что продукты взаимодействия ОФ с ТС не реагируют в условиях эксперимента с HCl, благодаря чему эквивалентное прореагировавшему ОФ количество ТС не участвует в связывании HCl и, как следствие, снижаются α и τ . Это вторая существенная особенность фосфорорганических соединений как стабилизаторов ПВХ. Подобная же картина в отношении изменения α и k_2' наблюдалась и после переработки соответствующих

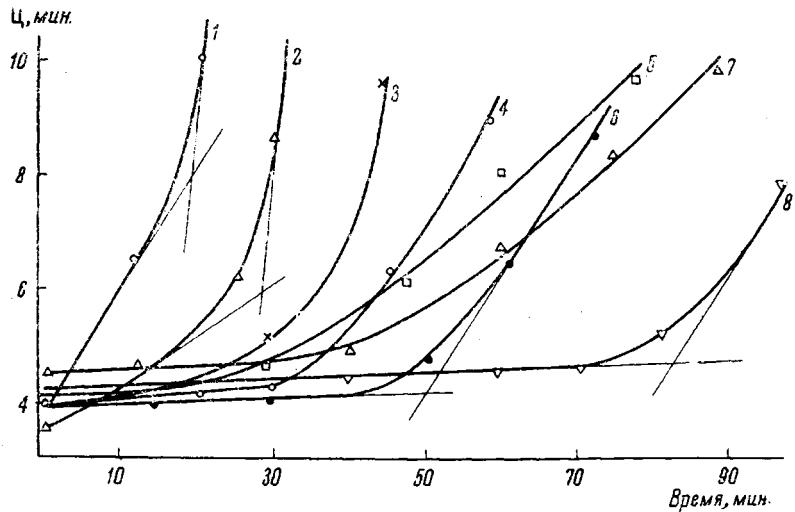


Рис. 2. Изменение цветостабильности пленок от времени термообработки при 175°

Содержание стабилизаторов (стеарат Cd + ОФ-I), моль · 10³ на 100 г ПВХ:
1 — 1,47 + 7,36; 2 — 2,95 + 6,0; 3 — 8,85 + 0; 4 — 8,35 + 0,295; 5 — 4,4 + 4,4; 6 — 3,1 + 0,744; 7 — 5,9 + 2,95; 8 — 7,35 + 1,47

ПВХ-композиций в пленку (рис. 1). Однако в этом случае одновременно снижение k_2 и α приводило к четкому синергическому эффекту по τ , особенно заметному при малых содержаниях ОФ (рис. 4, а, кривые 9—16, рис. 4, б, кривые 1, 7, 9, 11).

Наблюдаемый синергический эффект по τ может быть связан с тем, что при термомеханическом воздействии за счет лучшего совмещения большее количество макромолекул ПВХ подвержено стабилизирующему действию ОФ. Это обусловливает более благоприятное изменение величин k_2' и α .

Действительно, увеличение времени вальцевания (до 5—7 мин.) приводило к монотонному возрастанию значений τ (для ОФ I—III) с 30—40 мин. до 80—130 мин.

Эффективность ОФ как стабилизаторов ПВХ по показателю τ , характеризующему, по сути дела, максимально допустимое время переработки ПВХ-композиций, оказалась в прямой связи с эксплуатационными характеристиками ПВХ-материалов, полученных из этих же композиций, в частности с показателем Ц. Чем выше значение Ц, тем более длительное время сохраняются эксплуатационные свойства, тем более долговечен материал.

Сопоставляя данные рис. 4, б и рис. 4, в, нетрудно видеть, что синергическое действие ОФ в смеси с ТС по τ для ПВХ, переработанного в пленку, воспроизводится и по цветостойкости Ц. Максимумы τ и Ц находятся в одной и той же области содержания ОФ в композиции.

При сопоставлении значений τ , полученных при дегидрохлорировании порошкообразной смеси ПВХ + ТС + ОФ, с Ц пленок из тех же композиций корреляции не наблюдалось (рис. 4, б, кривые 4, 6, 8, 10 и рис. 4, в).

Таким образом, метод оценки эффективности ОФ при испытании в смесях с порошкообразным ПВХ, не позволяет полно и надежно характеризовать ОФ как стабилизаторы ПВХ. Это весьма существенно, ибо определяет необходимость изучения эффективности ОФ только с учетом переработки ПВХ-композиций в сравнимых условиях.

Удобным, достаточно полным и надежным методом испытания эффективности ОФ как стабилизаторов ПВХ с их количественной характеристикой является экспериментальное определение τ , Ц и кинетических зависимостей $x = f(t)$ (рис. 1) с последующим определением k_2' и a в пленках, полученных после переработки испытываемых ПВХ-композиций вальцеванием.

При экспресс-методах (рис. 4), возможно ограничиться выявлением одной зависимости — по τ или Ц.

Оценка эффективности ОФ по методам, обсужденным в работе [8] и реализованным в [4, 6, 12, 13], на основании приведенных экспериментальных данных и с учетом существенных особенностей ОФ как стабилизаторов ПВХ, может иметь лишь частное значение. По-видимому, оценка стабилизирующего действия ОФ в порошкообразных смесях с ПВХ целесообразна лишь при первичной качественной оценке новых фосфорсодержащих соединений [6, 12, 13], ранее не изученных, а также при изучении возможных реакций ПВХ или продуктов его деструкции с фосфорсодержащими органическими стабилизаторами, как это имело место, например, в работах [7, 14].

Об эффективности ОФ как стабилизаторов ПВХ. Экспериментальные данные по изучению ОФ в качестве вторичных стабилизаторов ПВХ (с учетом переработки методом вальцевания) позволили выявить некоторые закономерности.

Смешанные алкиларилфосфиты превосходят по активности ОФ, содержащие только алифатические или только ароматические радикалы. В частности (табл. 3, рис. 4), дифенилизодецилфосфит намного более эффективен, чем трифенил- или триизодецилфосфиты. Эффективность ОФ как стабилизаторов ПВХ повышается и с увеличением числа атомов С у алифатического радикала (очевидно до определенного предела, ограниченного совместимостью ОФ с ПВХ). ОФ со сложными объемными заместителями также могут быть весьма эффективны.

Сравнение полученных результатов с термической и термоокислительной устойчивостью ОФ (рис. 5, а, б) не позволило выявить корреляции.

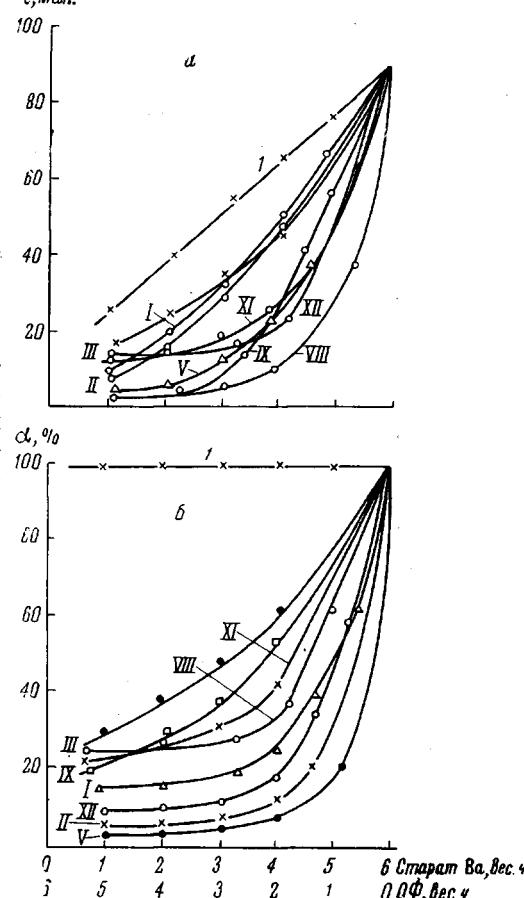


Рис. 3. Зависимость τ (а) и α (б) в присутствии стеарата бария и ОФ при 175°

Суммарное количество стеарата Ba и ОФ — 6 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ. I — зависимости для одного стеарата Ba

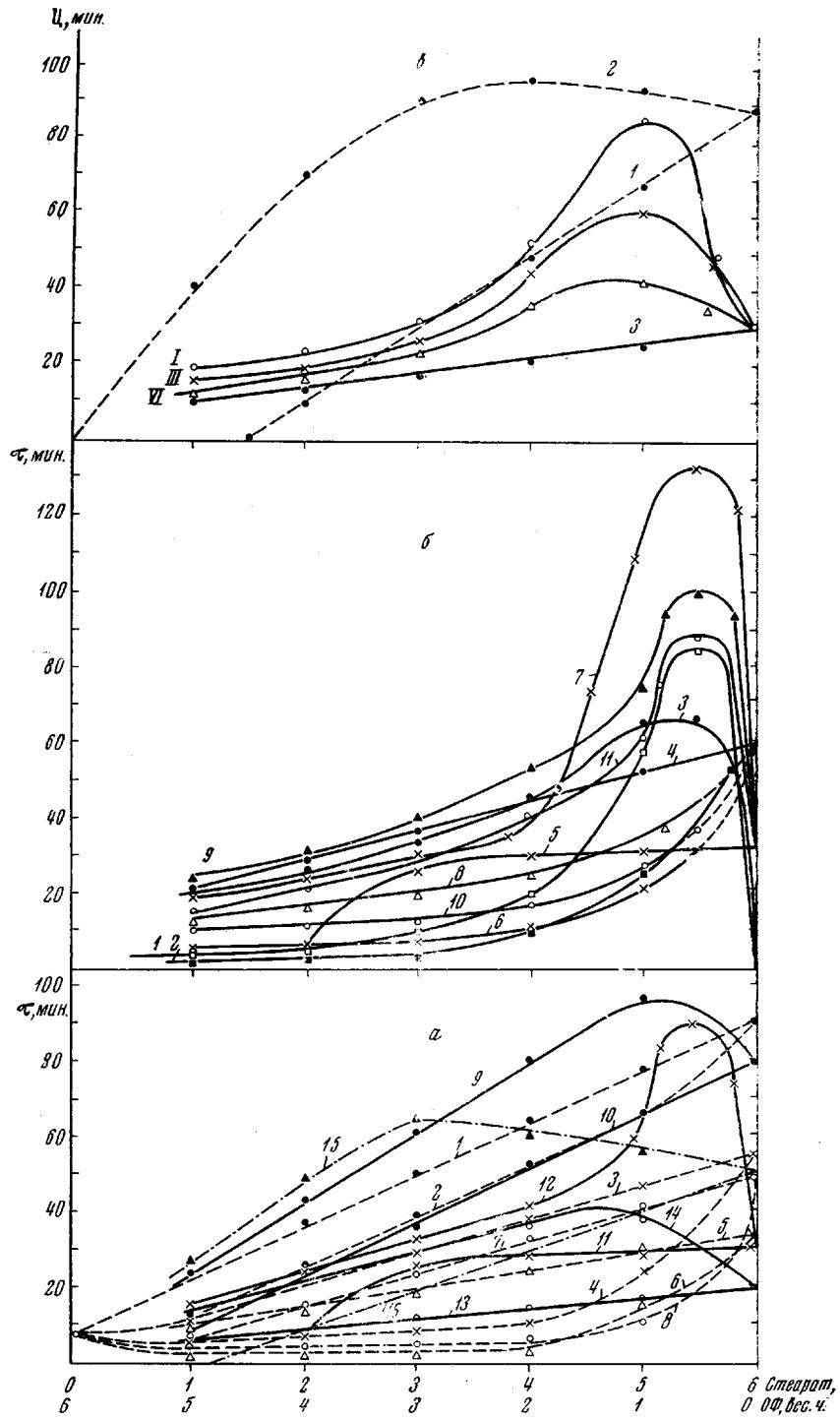


Рис. 4. Зависимость τ (а, б) и Π (в) при 175° в присутствии стеаратов металлов от содержания ОФ (ОФ + стеарат металла 6 в. ч. на 100 вес. ч. ПВХ)

а: 1, 9 — стеарат Ba; 2, 10 — то же + ОФ-I; 3, 11 — стеарат Cd; 4, 12 — то же + ОФ-I; 5, 13 — стеарат Ca; 6, 14 — то же + ОФ-I; 7, 16 — стеарат Zn (140°); 8, 15 — то же + ОФ-I (140°); 1—8 — в порошке; 10—16 — в пленке. б — Стеарат Cd + ОФ (4, 6, 8, 10 — в порошке; 1, 3, 5, 7, 9, 11 — в пленке). 1 — ОФ-X; 2 — $\text{O}_2\text{P}(\text{H})_2\text{O}$; 3 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$; 4, 5 — без ОФ; 6, 7 — ОФ-I; 8—9 — ОФ-III; 10, 11 — ОФ-VI. в: 1, 2 — стеарат Zn (140°); 3, I, III, VI — стеарат (175°); 1, 3 — без ОФ; 2 — ОФ-I.

По стойкости к термическому воздействию ОФ располагаются в ряд: IV > II > X > I > > III > VI > XI, а по скорости окисления кислородом воздуха: VI > XI > III > I > > II > X > IV. Следовательно, термическая и термоокислительная устойчивость ОФ не являются определяющими при стабилизации ПВХ, хотя и существенны с точки зрения сохранения ОФ в композициях и материалах. Лучшая корреляция обнаружена между эффективностью ОФ и скоростью их взаимодействия с перекисными соединениями, в частности с гидроперекисями (рис. 5, б). По скорости взаимодействия с гидроперекисью изопропилбензола исследованные ОФ можно разбить на 2 группы: энергично взаимодействующие с гидроперекисью — III, IV, V, X, XI и медленнее реагирующие — I, II, VI. В соответствии с этим, наиболее эффективными из исследованных ОФ являются III, IV, VIII, IX, XI, XII, значительно понижающие k_1 в атмосфере воздуха.

Механизм стабилизирующего действия ОФ. В основе наблюдаемых явлений при стабилизации ПВХ лежат разнообразные химические реакции ОФ с ПВХ или продуктами его разложения ввиду повышенной реакционноспособности атома P^{3+} .

Подавление вредного влияния O_2 воздуха в процессе термоокислительной деструкции ПВХ обусловлено тем, что ОФ будет подвергаться окислительному воздействию, сопровождающемуся переходом $P^{3+} \rightarrow P^{5+}$, и в первую очередь воздействию образующихся *in situ* пероксигрупп и свободных радикалов (полимерных и мономерных):

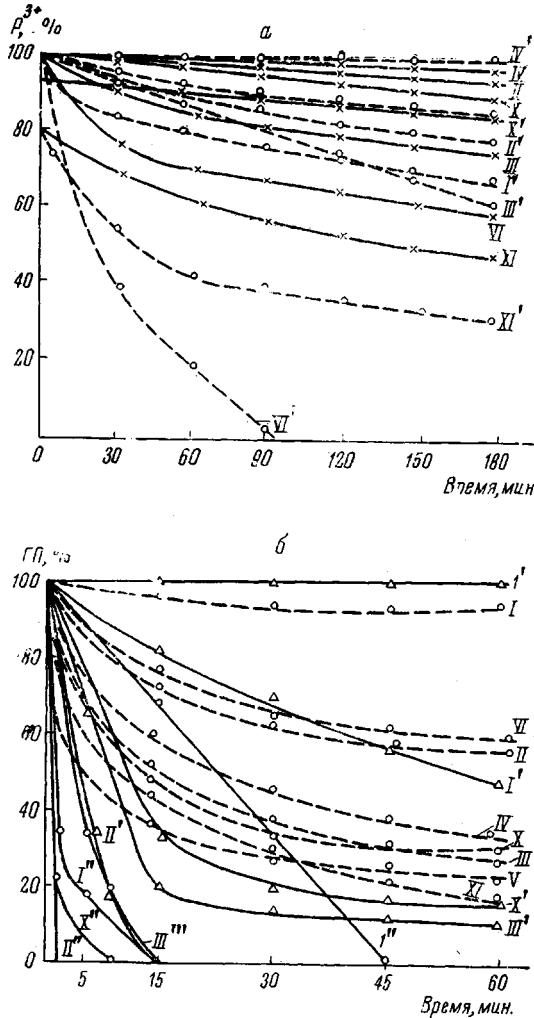
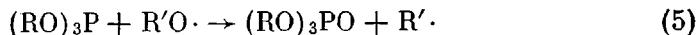
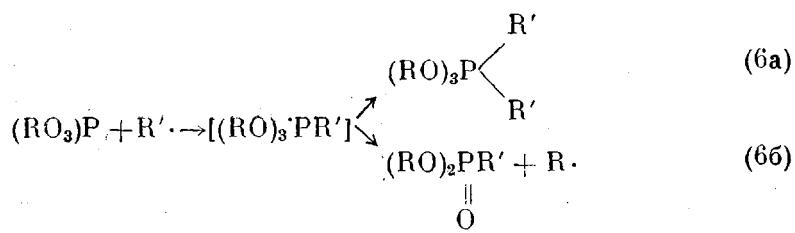


Рис. 5. а — Кинетика разложения ОФ при 175°; пунктир — в токе воздуха, сплошные линии — в токе азота; б — кинетические кривые взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола (ГП) с фосфитами (без штриха — 20°; со штрихом 70°, с двумя штрихами — 120°; I', I'' — гидроперекись без ОФ)



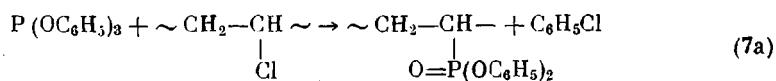
R' и R — могут гибнуть.

Способность ОФ окисляться по реакциям (1) — (3) иллюстрируется данными рис. 5.

Среди конечных продуктов прямого взаимодействия ОФ с O_2 или перекисными соединениями удается идентифицировать соответствующие фосфаты. Например, при окислении трифенилфосфита гидроперекисью изопропилбензола выделен триフェнитофосфат. Существенно, что продукты окисления ОФ — фосфаты — не являются инертными или вредными для ПВХ. Они также проявляют стабилизирующее действие, хотя и несколько более слабое, чем соединения с P^{3+} (рис. 4, б, кривые 1, 2). В этом состоит еще одна, четвертая, существенная особенность фосфорорганических соединений как стабилизаторов ПВХ.

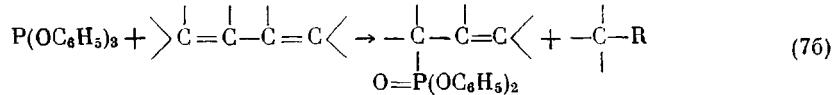
Возможность свободно-радикальных реакций органических фосфитов обсуждается в ряде работ [4, 5, 17, 19]. Реакционная способность соединений трехвалентного фосфора по отношению к ROO' и RO' обусловлена возможностью sp^3d -гибридизации, в результате чего атом фосфора имеет не 8, а 9 электронов [18]. Очевидно, имеет место прямая атака атома P^{3+} кислородсодержащими радикалами с образованием промежуточных продуктов свободно-радикального характера.

Ингибиование реакции дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере инертного газа, кроме реакции (6), может быть обвязано фосфорилированию ПВХ по реакции Арбузова. Одна из возможных схем (7а) рассмотрена в работах [7, 14]:

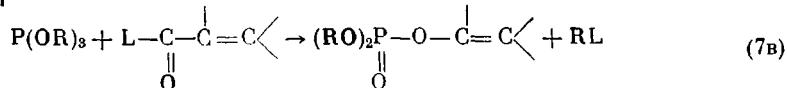


Поскольку эта реакция со вторичными галоидалкилами не идет, то авторы работы [7] предположили, что с органическими фосфитами реагируют преимущественно лабильные атомы Cl, содержащиеся в макромолекулах ПВХ, например, в аллильной группе.

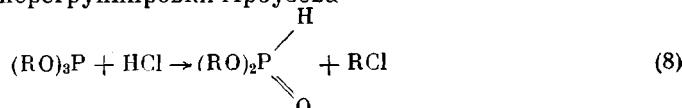
Однако не исключена возможность, что может иметь место перегруппировка Арбузова под действием π-сопряженных систем, уже после частичного дегидрохлорирования ПВХ, например, по схемам (7б)



или (7в) [23]:



При рассмотрении химических реакций, могущих протекать при ингибиции дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ОФ, необходимо иметь в виду и взаимодействие ОФ с HCl, образующимся при дегидрохлорировании ПВХ по реакции перегруппировки Арбузова



Возможность реакции деалкилирования ОФ при взаимодействии с HCl при рассмотрении механизма стабилизирующего действия ОФ в отношении ПВХ до сих пор не рассматривалась. Тем не менее этот процесс имеет место, что видно, например, из рис. 6. Разница в кажущихся скоростях дегидрохлорирования ПВХ, наблюдавшаяся при различных методах определения (например, кривые 1 и 1' → 2 и 2' и т. п.), связана с тем, что при улавливании газообразных продуктов реакции спиртом, с последующим взаимодействием раствора с Na, удается определять и Cl в RCl.

Реакция (8) полезна, ибо таким образом выводится HCl, который, с одной стороны, способен ускорять реакцию дегидрохлорирования ПВХ,

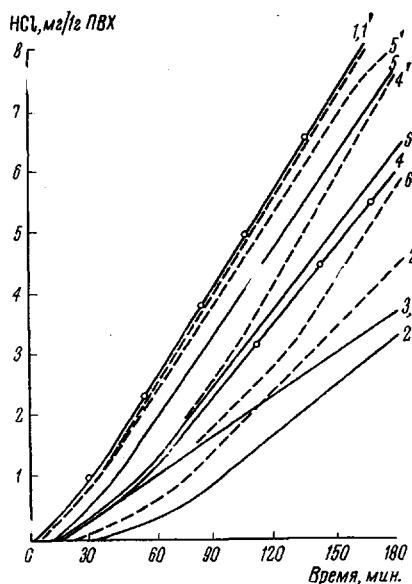


Рис. 6. Влияние стабилизирующих добавок на скорость дегидрохлорирования ПВХ (175° в токе воздуха и поглощении HCl спиртом (пунктир) и дистиллированной водой (сплошные линии)):

1, 1' — ПВХ без стабилизатора; 2, 2' — IX; 3, 3' — I; 4, 4' — VII; 5, 5' — VI; 6, 6' — XII

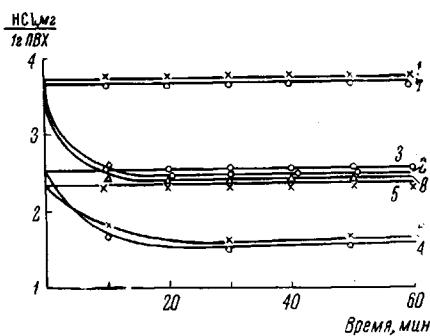
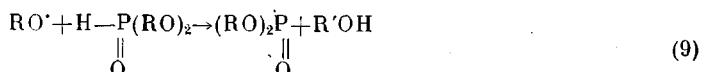


Рис. 7. Кинетика взаимодействия хлоридов металлов ($3,52 \cdot 10^{-4}$ моль / 10 г ПВХ) с ОФ-1 ($1,49 \cdot 10^{-4}$ моль / 10 г ПВХ):

1 — $ZnCl_2$; 2 — $ZnCl_2 + O\Phi$; 3 — $CdCl_2$; 4 — $CdCl_2 + O\Phi$; 5 — $BaCl_2$; 6 — $BaCl_2 + O\Phi$; 7 — $CaCl_2$; 8 — $CaCl_2 + O\Phi$

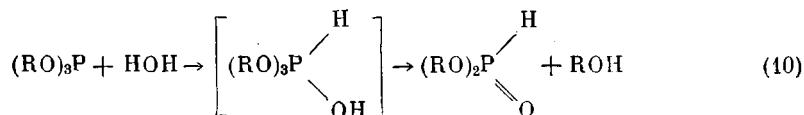
а с другой взаимодействуя с ТС, уменьшает τ. Существенно, что образующаяся в соответствии со схемой (8) диалкилфосфористая кислота сама проявляет определенное стабилизирующее действие в отношении ПВХ (рис. 4, б, кривая 2). Возможно, что этот эффект связан с взаимодействием диалкилфосфористой кислоты с продуктами свободнорадикального характера, образующимися при термической или термоокислительной деструкции ПВХ, как это отмечено в [4]:



Возможность протекания реакции (8) необходимо иметь в виду при кинетических исследованиях влияния ОФ на скорость дегидрохлорирования ПВХ. Однако следует указать, что некоторые ОФ, как например триарилфосфиты, устойчивы к HCl. Можно ожидать, что подобная реакция будет иметь место и с кислотами жирного ряда, образующимися при взаимодействии ТС (соли жирных кислот и металлов II группы) с HCl.

Рассматривая механизм стабилизации ПВХ ОФ, следует указать на возможность протекания в реальных условиях побочного процесса, связанного с генерированием соединений с OH-группами; эти соединения,

в свою очередь, могут являться стабилизаторами и оказывать благоприятное действие на перерабатываемость ПВХ-композиций и эксплуатационные свойства материалов на их основе. В окружающей среде, да и в ПВХ, часто присутствует влага. Поэтому гидролиз используемых для стабилизации ОФ по реакции перегруппировки Арбузова представляется достаточно вероятным:



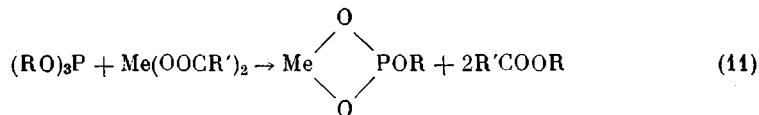
Однако специальными опытами показано, что смеси диалкилфосфористых кислот с фенолами или спиртами менее эффективны, чем соответствующие ОФ. Выше было показано (рис. 4, в), что ОФ оказывают благоприятное действие и на цветостойкость ПВХ-материалов в процессе их эксплуатации или ускоренного старения. Появление окраски в ПВХ связывается с образованием в макромолекулах длинных ($n \geq 7$) сопряженных участков [20] и (или) карбениум-ионов, строения



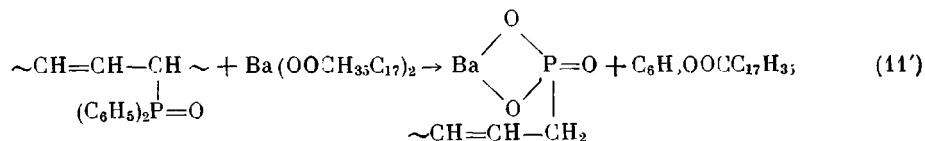
Поэтому улучшение показателя Ц следует связать в первую очередь со всеми реакциями, приводящими к снижению константы скорости дегидрохлорирования ПВХ, а также с реакциями, нарушающими участки с сопряженными связями, т. е. с реакциями (1) — (10).

В реальных ПВХ-композициях, содержащих в своем составе ОФ, практически обязательно присутствие в качестве ТС одной или нескольких солей жирных кислот металлов II группы. Как указывалось выше, в смесях ПВХ + ТС + ОФ по сравнению с композицией ПВХ + ТС (без ОФ) наблюдается снижение α и ожидаемого τ .

Возможно, в этом случае имеет место реакция фосфитов с ТС [7]:

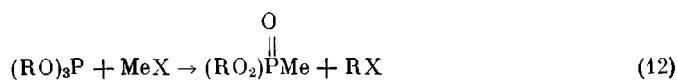


или



Появление солей эфиров фосфористой кислоты может обусловливать их участие, наряду с непрореагировавшими ОФ, в реакциях, ответственных за стабилизацию ПВХ. Такими, по-видимому, могут являться реакции (1) — (6).

Известна способность ОФ подавлять вредное в отношении ПВХ действие хлоридов поливалентных металлов (Zn, Cd, Fe и т. д.), присутствующих в виде примесей в ПВХ-композициях, или образующихся при взаимодействии HCl и ТС [15]. Эти процессы, возможность которых иллюстрируется рис. 7, — одни из существенных и характерных в общей картине стабилизирующего действия ОФ в отношении ПВХ и протекают за счет химического взаимодействия активных хлоридов металлов с ОФ. Возможность деалкилирования ОФ (триалкилфосфиты и их аналоги) галоидными солями металлов по схеме (12) показана на примере LiCl [22]:



Реакция протекает при нагревании выше 100°. Заметим, что переработка ПВХ-композиций в изделия или опыты по искусственному старению ПВХ-материалов проводят при 160—200°.

Таким образом, в реальных условиях механизм стабилизирующего действия ОФ в отношении ПВХ достаточно сложен вследствие переплетения многих химических и физических процессов.

Отличительной чертой стабилизации ПВХ ОФ является образование новых соединений, содержащих Р³⁺ или Р⁵⁺, например по реакциям (1) — (5), (8), (10), (12), которые в свою очередь способны участвовать в некоторых реакциях, ответственных за стабилизацию ПВХ.

Примечательно, что в основе большинства рассмотренных превращений лежат реакции, протекающие по механизму перегруппировки Арбузова [23].

Таким образом, стабилизирующее действие ОФ в отношении ПВХ нельзя связывать с каким-либо одним процессом (комплексообразованием [3, 16], фосфорилированием ПВХ [7, 14], ингибированием реакций дегидрохлорирования [6] или окислением полимера [3, 16] и др.). Этот процесс значительно сложнее и глубже.

Выводы

1. Предложен метод оценки эффективности фосфорсодержащих соединений, используемых в качестве стабилизаторов поливинилхлорида.
2. Показано, что эффективность фосфитов зависит от способа введения их в полимер.
3. Рассмотрены химические реакции, ответственные за стабилизацию поливинилхлорида органическими фосфитами.
4. Стабилизирующее действие органических фосфитов может быть связано: а) с подавлением вредного влияния кислорода воздуха, что проявляется в значительном снижении констант скорости дегидрохлорирования и увеличении времени термостабильности, определяемых в присутствии О₂; б) ингибированием собственно реакции дегидрохлорирования, что проявляется в дополнительном снижении констант скорости дегидрохлорирования, определяемых в атмосфере инертного газа; в) с увеличением долговечности материалов на основе ПВХ ввиду заметного возрастания показателя цветности; г) с подавлением вредного влияния активных хлоридов металлов, ускоряющих процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Hunter. Industr. and Engng Chem., 46, 1524, 1954.
2. O. Off, Matieres Plastiques, 8, 103, 1961.
3. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 242—253.
4. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 168.
5. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Сб. Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Центрально-Черноземное книжное изд-во, 1964, стр. 61.
6. П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, К. С. Минскер, Л. М. Попова, Г. Т. Федосеева, И. И. Тарлинская, Пласт. массы, 1966, № 12, 24.
7. Е. Н. Зильберман, С. Б. Мейман, А. Е. Кулкова, Высокомолек. соед., А9, 1554, 1967.
8. К. С. Минскер, Т. Б. Заварова, Л. Д. Бубис, Г. Т. Федосеева, Г. И. Бурлакова, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., 8, 1028, 1966.
9. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967.
10. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Пласт. массы, 1967, № 8, 17.
11. С. И. Басс, Ж. аналитич. химии, 17, 113, 1962.

12. З. В. Попова, Д. М. Яновский, П. А. Кирпичников, А. С. Капустина, В. М. Давыдова, Ж. прикл. химии, 36, 187, 1963.
13. Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 32, 2493, 1962; 33, 3192, 1963.
14. К. Такемото, Н. Моеекава, Kobunshi Kagaku, 22, 813, 1965; Chem. Abstrs, 64, 17725, 1966.
15. Н. И. Рудделл, Франц. пат. 1176735, 1959; РЖХим., 1961, 11П140.
16. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 133.
17. С. И. Басс, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 36, 2537, 1962.
18. А. Л. Бучаченко, Е. И. Сдобнов, С. Р. Рафиков, М. Б. Нейман. Изв. АН СССР, серия. химич., 1963, 1118.
19. C. Walling, R. Rabino witz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1939, 1960.
20. D. Braun, M. Thallmaier, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
21. R. Schlimper, Plaste und Kautschuk, 13, 196, 1966.
22. Е. И. Цветков, М. И. Кабачник, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, вып. 13, изд-во «Химия», 1964, стр. 267.
23. В. А. Кухтин, А. Н. Пудовик, Успехи химии, 28, 96, 1959.

STABILIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE WITH PHOSPHOROUSCONTAINING COMPOUNDS

*K. S. Minsker, P. A. Kirpichnikov, N. S. Kolubakina,
I. L. Benderskii, G. T. Fedoseeva, N. A. Mukmeneva,
L. V. Verizhnikov*

Summary

Test-method for efficiency of phosphorous acid derivatives (organic phosphites) as PVC stabilizers has been proposed. Stabilizing effects of different organic phosphites and chemical reactions providing stabilization have been considered.
