

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

*Том (A) X*

*№ 2*

*1968*

УДК 678.743:678.01:54

**О ПРИРОДЕ СИНЕРГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
СМЕСЕЙ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОР — АНТИОКСИДАНТ  
ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, И. К. Пахомова*

Для получения полимерных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) в состав композиции обычно вводят смесь различных продуктов и, в первую очередь «первичные» термостабилизаторы (ТС) и «вторичные» стабилизаторы, например антиоксиданты (АО). Одной из основных функций ТС является подавление путем химического взаимодействия вредного влияния хлористого водорода, выделяющегося из ПВХ при переработке композиций или эксплуатации изделий из них; АО противодействуют термоокислительному дегидрохлорированию полимера [1—3].

Было отмечено, что смеси термостабилизаторов с некоторыми АО могут проявлять синергическое действие при стабилизации ПВХ [3], превышающее аддитивную эффективность компонентов и недостижимое при индиви-

**Влияние СФТ на термостабильность композиции ПВХ + ТС + СФТ  
(Температура опытов 175°)**

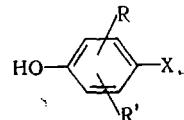
Индекс СФТ	Стабилизирующая система	Мол. вес	т. пл., °C	$\alpha$	$k \cdot 10^5$ , мин <sup>-1</sup>	$\tau_{\text{ТС}}$ , рассчитанное по (1), мин.	$\tau_{\text{СФТ}}$ , мин. (т — т <sub>II</sub> )
I	Стеарат бария без СФТ	704,3	—	0,88	8,0	40	39
I	<i>n</i> -трет.амилфенол	164,24	89—92	0,87	4,8	65	66
II	2,6-Ди-трет.бутил-4-метилфенол	220,36	69—70	0,91	5,2	62	63
III	2,5-Ди-трет.бутилгидрохинон	222,33	212	0,92	6,1	54	55
IV	2,5-Ди-трет.амилгидрохинон	250,38	175	0,92	6,2	53	54
V	бис-(3-Метил-5-трет.бутил-4-оксифенил) метан	340,51	95	0,91	4,4	74	73
VI	бис-(5-Метил-3-трет.бутил-2-оксифенил) метан	340,51	127	0,91	4,4	74	74
VII	2,2'-бис-(4-Оксифенил) пропан	228,28	—	0,91	4,2	76	76
VIII	бис-(2-Метил-5-трет.бутил-4-оксифенил) моносульфид	358,55	158	0,91	4,5	72	73
IX	бис-(5-Метил-3-трет.бутил-2-оксифенил) моносульфид	358,55	82—84	0,88	4,2	75	76
X	бис-(5-Метил-3- $\alpha$ -ди-метил-бензил-2-оксифенил) моносульфид	482	116	0,89	4,3	74	76
—	Трехосновной сульфат свинца без СФТ	990,84	—	0,75	8,2	104	104
II	2,6-Ди-трет.бутил-4-метилфенол	—	—	0,79	4,2	213	212
III	2,5-Ди-трет.бутилгидрохинон	—	—	0,73	5,4	153	151
V	бис-(3-Метил-5-трет.бутил-4-оксифенил) метан	—	—	0,81	3,3	279	276

П р и м е ч а н и е: Состав композиций: ПВХ + СБ (0,028 моль/кг) + СФТ (0,005 моль/кг); ПВХ + ТОСС (0,03 моль/кг) + СФТ (0,01 моль/кг).

дуальном применении наиболее активного компонента при концентрации, равной концентрации смеси. Однако этот интересный эффект, обусловленный совместным присутствием веществ, относящихся к различным типам стабилизаторов ПВХ, практически не был изучен. Очевидно, поэтому механизм явления синергизма, проявляющийся в присутствии смесей ТС — АО, оказался не раскрытым.

Целью настоящей работы явилось изучение природы синергического действия смесей ТС — АО по показателю время термостабильности  $\tau$ .

В работе был использован ПВХ (константа Фикентчера 76, плотность 1,42 г/см<sup>3</sup>), полученный методом суспензионной полимеризации при 48° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и метилцеллюлозы. В качестве АО были выбраны некоторые соединения фенольного типа (СФТ) общей формулы:



где R и R' — H, алкил; X — OH, алкил, метилен- или тиоалкилоксифенильные группы (таблица), известные как стабилизаторы-антиоксиданты полиолефинов, каучука, ПВХ и др. [2—4]. В качестве ТС использовали эффективные первичные стабилизаторы ПВХ: стеарат бария (СБ) ( $\text{Ba}^{+2}$  — 19,51%, кислотное число 1,30,  $\text{Fe}^{+3}$  менее 0,003%) и трехосновной сульфат свинца (ТОСС) ( $\text{Pb}^{+2}$  — 83%, плотность при 25° 7,0 г/см<sup>3</sup>,  $\text{Fe}^{+3}$  — 0,001%), которые практически не оказывают влияния на процесс термоокислильного дегидрохлорирования ПВХ; их роль сводится к связыванию хлористого водорода, выделяющегося из полимера [1, 3, 5].

Для случая использования такого типа ТС было предложено и оказалось справедливым уравнение, связывающее время термостабильности  $\tau_{tc}$  с константой скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ ( $k_1$ ) и количеством ТС ( $aN$ ), полезно расходуемого за время  $\tau_{tc}$  [5]:

$$\tau_{tc} = \frac{aN}{k_1}, \quad (1)$$

где  $a$  — эффективная доля ТС, фактически прореагировавшего за время  $\tau$ ,  $N$  — эквивалентное содержание ТС, описанное к количеству хлора в полимере. Отметим, что значение  $\tau_{tc}$  в уравнении (1) обусловлено только присутствием в системе добавки, связывающей HCl, т. е. равно разности времени термостабильности композиции ( $\tau$ ) и полимера или полимера в смеси с добавкой, не связывающей HCl ( $\tau_b$ ) ( $\tau_{tc} = \tau - \tau_b$ ). Значение  $\tau$ , характеризующее продолжительность периода от начала нагревания до момента выделения HCl в свободном состоянии из композиции (ПВХ + ТС, ПВХ + ТС + СФТ) при выбранной температуре (175°), определяли индикаторным методом (конго красный) [6]. Количество HCl, связанного ТС в процессе нагревания, определяли эк-

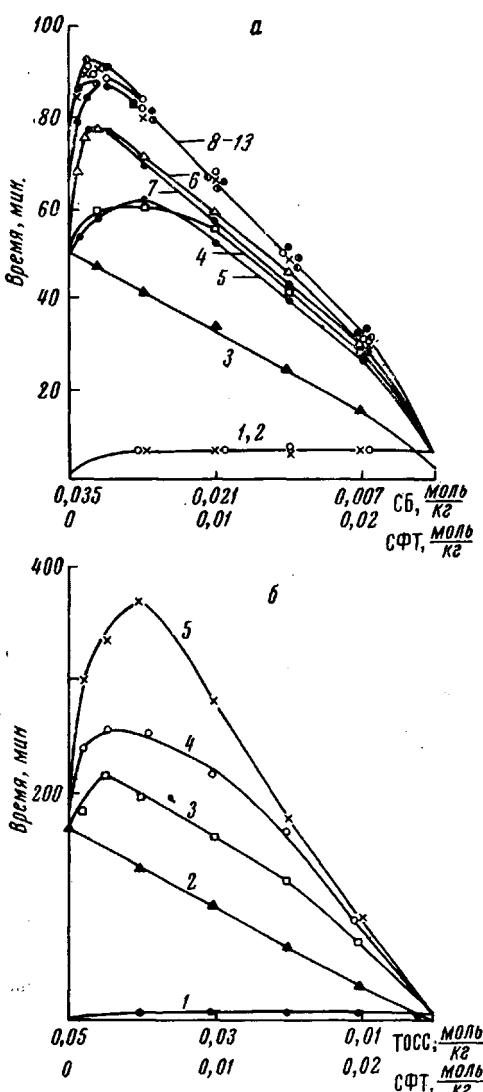


Рис. 1. Изменение времени термостабильности ПВХ от мольного состава его смеси с антиоксидантами и термостабилизатором при 175°  
а: 1, 2 — СФТ-V, СФТ-VIII; 3 — стеарат бария; смесь ПВХ — СБ — СФТ; 4 — СФТ-III; 5 — СФТ-IV; 6 — СФТ-I; 7 — СФТ-II; 8—13 — СФТ-V — СФТ-X;  
б: 1 — СФТ-II; 2 — ТОСС; смесь ПВХ — ТОСС — СФТ; 3 — СФТ-III; 4 — СФТ-II; 5 — СФТ-V

нении (1) обусловлено только присутствием в системе добавки, связывающей HCl, т. е. равно разности времени термостабильности композиции ( $\tau$ ) и полимера или полимера в смеси с добавкой, не связывающей HCl ( $\tau_b$ ) ( $\tau_{tc} = \tau - \tau_b$ ). Значение  $\tau$ , характеризующее продолжительность периода от начала нагревания до момента выделения HCl в свободном состоянии из композиции (ПВХ + ТС, ПВХ + ТС + СФТ) при выбранной температуре (175°), определяли индикаторным методом (конго красный) [6]. Количество HCl, связанного ТС в процессе нагревания, определяли эк-

стракцией  $\text{Cl}^-$  водой (50 мл на 1 г ПВХ) при 80—90° в течение одного часа при периодическом перемешивании с последующим потенциометрическим титрованием фильтрата раствором  $\text{AgNO}_3$  [5]. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения не превышала 3,5%. При помощи экспериментально найденных значений  $k_1$  и  $a$  рассчитывали время термостабильности по уравнению (1). Отклонение  $\tau_{\text{tc}}$  от  $\tau_{\text{tc}}$ , определенного индикаторным методом, не превышало 3%.

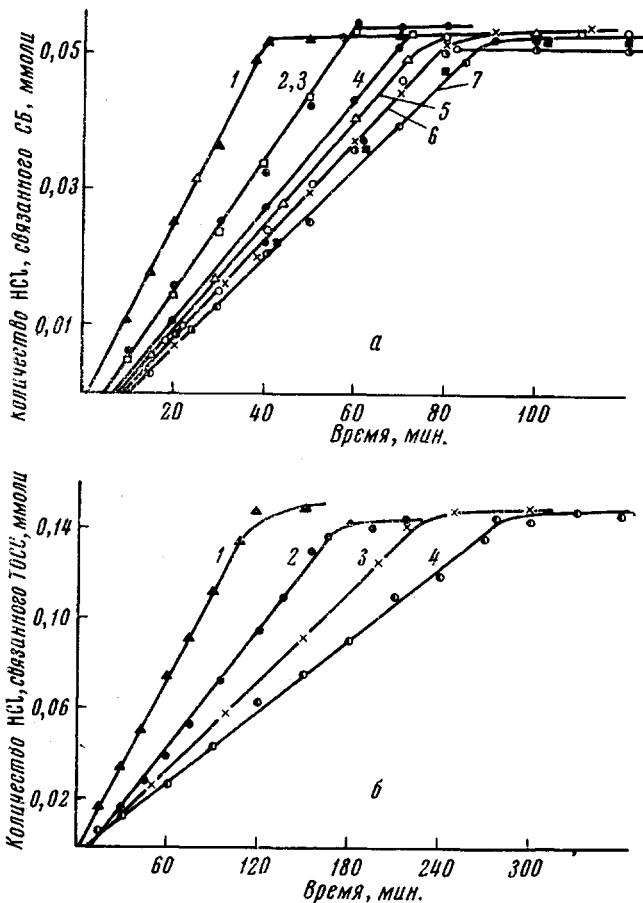


Рис. 2. Зависимость количества  $\text{HCl}$ , связанного термостабилизатором от времени выдерживания смеси при 175°

*а* — смеси ПВХ — СБ (0,028 моль/кг) — СФТ (0,005 моль/кг); 1 — СБ без СФТ;  
2 — СФТ-III; 3 — СФТ-IV; 4 — СФТ-II; 5 — СФТ-I; 6 — СФТ-V, VI, VIII, X;  
7 — СФТ-VII, IX;  
*б* — смеси ПВХ — ТОСС (0,03 моль/кг) — СФТ (0,01 моль/кг); 1 — ТОСС без СФТ;  
2 — СФТ-III; 3 — СФТ-II; 4 — СФТ-V

На рис. 1 в виде бинарных диаграмм приведены значения времени термостабильности при различных мольных концентрациях ТС и СФТ в композиции. Видно, что при термоокислительном дегидрохлорировании ПВХ во всех случаях введение СФТ (в интервале концентраций 0,005—0,02 моль/кг ПВХ) в композицию ПВХ + ТС приводило к заметному увеличению времени термостабильности. Увеличение  $\tau$  обусловлено четким синергическим действием смеси стабилизаторов ТС — СФТ независимо от их химического строения. Величина синергического эффекта (особенно при меньших мольных концентрациях СФТ) увеличивалась в ряду производных: гидрохиноны, монофенолы, бисфенолы.

Подобный эффект не наблюдался, если термообработку ПВХ при прочих равных условиях проводили в инертной атмосфере. Так, например, для смеси ПВХ — ТОСС (0,01 моль/кг) — СФТ-V (0,02 моль/кг) значение  $\tau$

в азоте составляло 85 мин. без антиоксиданта и 88 мин. в его присутствии; для смеси ПВХ — ТОСС (0,02 моль/кг) — СФТ-II (0,015 моль/кг) — 181 и 187 мин., соответственно. Наблюдаемое явление ингибирования соединениями фенольного типа влияния кислорода воздуха непосредственно связано с изменением константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ [7], поскольку основным процессом термоокислительного разложения ПВХ в условиях эксперимента является реакция дегидрохлорирования. Специально поставленными опытами было показано, что реакции деструкции и спшивания макромолекул в данном случае не имели существенного значения. В частности, изменение молекулярного веса полимера в ходе эксперимента колебалось в пределах  $\pm 6\%$  от первоначального; нерастворимая фракция (сплитые структуры) не была обнаружена.

Из кинетических зависимостей количества HCl, связанного ТС (рис. 2), следует, что значение  $\tau$  закономерно увеличивается при снижении значения  $k_1$ , определяемого эффективностью вводимого СФТ. Существенно, что доля ТС, целиком расходуемого на реакцию с HCl за время  $\tau$ , мало меняется при введении СФТ и определяется лишь химической природой ТС. Использование уравнения (1) показало весьма удовлетворительное совпадение экспериментально определенных значений  $\tau_{\text{TC}} = \tau - \tau_{\text{H}}$  с рассчитанными по найденным из независимых опытов значениям  $k_1$  и  $\alpha$  (при выбранном  $N$ ).

Приведенные результаты показывают, что изменение  $\tau$  практически обусловлено изменением константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ. Понижение величины  $k_1$  под действием стабилизаторов-антиоксидантов влечет за собой строго обратно пропорциональное увеличение значения  $\tau$ .

Это явление и определяет наблюдаемый синергический эффект действия смеси ТС — АО при стабилизации ПВХ по показателю времени термостабильности.

### Выводы

1. Синергический эффект по показателю времени термостабильности  $\tau$  при стабилизации поливинилхлорида смесями термостабилизатор — антиоксидант обусловлен понижением константы скорости реакции термоокислительного дегидрохлорирования поливинилхлорида под действием антиоксиданта. Термостабилизатор выполняет функцию поглотителя хлористого водорода.

2. Синергический эффект определяется эффективностью антиоксиданта и в случае использования соединений фенольного типа увеличивается в ряду производных: гидрохиноны, монофенолы, бисфенолы.

Научно-исследовательский  
институт хлорорганических  
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
20 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Scalzo, Materie Plast, 1962, 682.
2. F. Chevassus, R. de Brouelles. The stabilisation of Polyvinil Chloride, London, 1963, p. 57.
3. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 8, 64, 100, 148.
4. Е. Н. Матвеева, Э. И. Кириллова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 247, 261, 271, 279, 1966.
5. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис. Высокомолек. соед., А9, 52, 1967.
6. М. Ямада, М. Коно. Дэнки сикэнсэй хо, 17, 872, 1953.
7. К. С. Минскер, Т. Б. Заварова, Л. Д. Бубис, Г. Т. Федосеева, Г. И. Буракова, И. К. Пахомова. Высокомолек. соед., 8, 1028, 1966.

**TO THE NATURE OF SYNERGISTIC ACTION OF MIXTURES  
OF THERMOSTABILIZER — ANTIOXIDANT AT STABILIZATION  
OF POLYVINYLCHLORIDE**

**K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, I. K. Pakhomova**

**S u m m a r y**

Fenomen of synergistic prolongation of thermostability time ( $\tau$ ) at stabilization of polyvinylchloride (PVC) with mixtures thermostabilizer — antioxidant has been studied. The experimental results on thermooxidation dehydrochlorination of PVC in presence of barium stearate, tribasic lead sulphate and compounds of phenol type are given. Synergistic effect is owing to decrease of rate constant of thermooxidation dehydrochlorination in presence of antioxidant, thermostabilizer acts as absorber of hydrogen chloride. Synergistic effect is determined with efficiency of phenolic antioxidant growing in succession: hydroquinones, monophenoles, *bis*-phenoles.

---