

УДК 678.743:678.01:54

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

*К. С. Минскер, Ю. А. Пуринсон, Т. Б. Заварова,
Н. А. Платэ, Г. Т. Федосеева, В. А. Каргин*

Оловоорганические соединения широко применяются в качестве термостабилизаторов поливинилхлорида (ПВХ) [1, 2].

Многочисленными работами [1—6] показано, что основная роль термостабилизаторов заключается в связывании хлористого водорода, выделяющегося при термоокислительной деструкции ПВХ. Однако до настоящего времени не существует однозначного объяснения механизма этого процесса. Например, Кенyon [3] утверждает, что при стабилизации ПВХ

Таблица 1
Состав исследуемых образцов

Образец	Оловоорганическая группа	Содержание Sn, %	Содержание Cl, %
ПВХ-6	$(C_6H_5)_3Sn$	16,85	26,26
ПВХ-9	То же	3,68	49,38
ПВХ-10	»	13,64	29,82
ПВХ-17	$(n-C_4H_9)_3Sn$	9,88	40,68
ПВХ-19	То же	12,10	36,94
ПВХ-22	»	5,50	47,50
ПВХ-25	»	4,20	45,66

диацетатом дибутилолова образуются бутильные радикалы, которые рекомбинируют с макрорадикалами, обрывая процесс цепного распада. Что происходит с хлористым водородом в данном случае — неясно. Фрай с сотр. [4] объясняет стабилизирующее действие малеата дубитилолова обменной реакцией между полимерами и стабилизатором, в результате которой эфирная группа присоединяется к полимеру на место

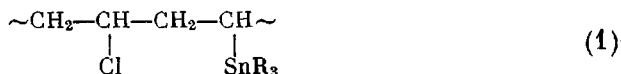
атомов хлора, а хлор присоединяется к атому олова в оловоорганическом соединении.

Вывод Фрайа основан на том, что радиоактивность полимера после деструкции в присутствии стабилизатора увеличивается только в том случае, когда меченный углерод находится в эфирной группе. Если же меченный углерод находится в бутильной группе или помечен атом олова, увеличения радиоактивности полимера не происходит.

Однако этот же экспериментальный факт можно объяснить и по-другому. Выделившийся из ПВХ хлористый водород отщепляет малеатную группу стабилизатора, которая присоединяется к полимеру по сопряженным связям, образовавшимся при его дегидрохлорировании. Такой механизм специфичен для производных малеиновой кислоты, так как они легко участвуют в реакции Дильса — Альдера.

В данной работе была поставлена задача изучить процесс дегидрохлорирования ПВХ, в котором часть атомов хлора замещена на трифенил- или трибутилстанильные группы. Такой станинированный ПВХ (Sn -ПВХ) образуется при взаимодействии ПВХ и трифенил- или трибутил-

оловолития [7] и имеет следующее строение (1):

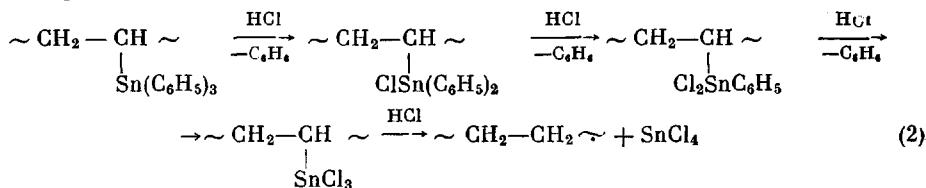


В качестве объектов исследования были взяты трифенил- и трибутилстанильные производные ПВХ с разным содержанием олова и хлора (табл. 1). Контрольным образом служил ПВХ, применявшийся для получения Sn-ПВХ.

По методике, описанной в работе [8], был исследован процесс дегидрохлорирования образца Sn-ПВХ-6, содержащего трифенилстанильные группы, в токе азота при 175°. Скорость дегидрохлорирования определяли по изменению количества ионного хлора, связываемого полимером (рис. 1, кривая 1), и по содержанию ионного хлора в газообразных продуктах реакции, поглощенных водой (рис. 1, кривая 2). Как видно из рисунка, кривая зависимости количества связанного хлора от времени (рис. 1, кривая 1) проходит через максимум. Точки максимума соответствуют началу появления ионного хлора в газообразных продуктах реакции (рис. 1, кривая 2), т. е. время достижения максимума равно индукционному периоду выделения HCl в свободном состоянии. В газообразных продуктах дегидрохлорирования, кроме HCl, были обнаружены

также бензол и хлорное олово. Присутствие SnCl_4 было доказано качественными реакциями с аммиаком. Бензол определяли хроматографически и нашли, что его выделяется в 3,5 раза больше, чем при дегидрохлорировании чистого ПВХ в тех же условиях.

Полученные результаты можно объяснить, если принять, что при взаимодействии Sn-ПВХ и HCl происходит последовательное замещение фенильных групп при атоме олова на атомы хлора до стадии образования трихлорстанильных групп, после чего олово полностью отщепляется от полимера в виде SnCl_4 :



Такой ход реакции хорошо согласуется с известными данными о реакционной способности различных заместителей при атоме олова в оловоорганических соединениях. Многочисленными исследованиями установлен следующий ряд убывания легкости отщепления различных заместителей от атома олова при действии хлористого водорода: *o*-толил >

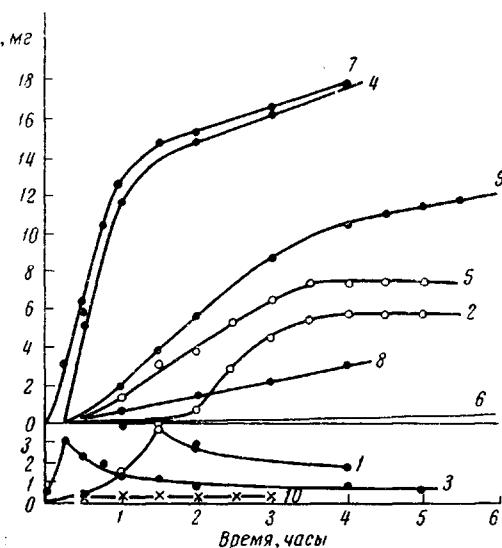


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося HCl (A) от продолжительности термообработки полимера при 175°

1 — 0,05 г Sn-ПВХ-6, связанный HCl; 2 — 0,05 г Sn-ПВХ-6, свободный HCl; 3 — смесь 0,05 г Sn-ПВХ-6 и 1 г ПВХ, связанный HCl; 4 — смесь 0,05 г Sn-ПВХ-6 и 1 г ПВХ, свободный HCl; 5 — 0,05 г Sn-ПВХ-6, суммарное количество HCl; 6 — 0,05 г ПВХ, свободный HCl; 7 — смесь 0,05 г Sn-ПВХ-6 и 1 г ПВХ, суммарное количество HCl (экспериментальное); 8 — 1 г ПВХ, свободный HCl; 9 — смесь 0,05 г Sn-ПВХ-6 и 1 г ПВХ, суммарное (расчетное) количество HCl; 10 — 0,05 г Sn-ПВХ-22, связанный HCl

$> n\text{-толил} > \text{фенил} > \text{бензил} > \text{винил} > \text{метил} > \text{этил} > \text{пропил} >$
 $> \text{изобутил} > \text{бутил} > \text{изоамил} > \text{амил} > \text{гексил} > \text{гептил} > \text{октил}$ [9]. Из этого ряда видно, что алкильные заместители отщепляются с большим трудом, чем арильные, и эта трудность возрастает с увеличением

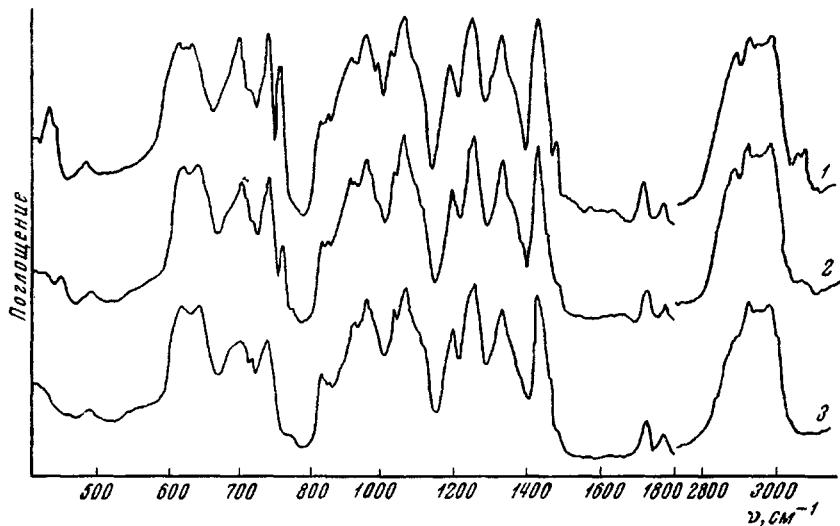


Рис. 2. ИК-спектры полимера Sn-ПВХ-9 до и после обработки хлористым водородом (спектрофотометр UR-10):

1 — исходный полимер; 2 — через 15 мин. обработки HCl; 3 — через 90 мин. обработки HCl

ем длины их цепи. Так, например, в работе [10] показано, что при взаимодействии диэтилдифенилолова с HCl образуется диэтилоловодихлорид с выходом 89,6 %. Очевидно, в случае взаимодействия Sn-ПВХ с HCl вероятность отщепления от атома олова фенильных групп больше, чем полимерной цепи.

Для доказательства предлагаемого механизма было исследовано взаимодействие Sn-ПВХ с HCl в условиях, когда дегидрохлорирование самого полимера не происходило. Это позволило исключить различные побочные реакции, происходящие при термодеструкции полимера, и наблюдать процесс связывания HCl в чистом виде.

Через раствор Sn-ПВХ в тетрагидрофуране с постоянной скоростью пропускали HCl и определяли изменение содержания хлора в полимере во времени. В результате замещения фенильных групп на атомы хлора по реакции (2) содержание последнего повышалось (табл. 2).

При рассмотрении ИК-спектров полимера, обработанного HCl (рис. 2), видно, что по мере замещения фенильных групп на атомы хлора полосы поглощения бензольного ядра ($730, 1478, 1574, 3050$ и 3069 см^{-1}) уменьшаются по интенсивности, а затем исчезают совсем. То же самое происходит с полосой поглощения связи Sn-C (447 см^{-1}).

Таким образом, наличие индукционного периода до начала выделения HCl в свободном состоянии из Sn-ПВХ можно объяснить образованием в

пределе трихлорстаннильных групп в полимере. В этом случае восходящая ветвь кривой 1 (рис. 1) характеризует рост количества замещенных на атомы хлора фенильных групп. Нисходящая ветвь кривой после максимума соответствует образованию SnCl_4 , которое удаляется током азота, в результате чего количество связанного хлора понижается. Кривые, полученные при термодеструкции смеси 0,05 г Sn-ПВХ-6 и 1 г собственно ПВХ (рис. 1, кривые 3 и 4), имеют тот же характер. Так как содержание олова в композиции значительно ниже, чем в чистом Sn-ПВХ, то индукционный период в этом случае гораздо меньше.

Из рис. 1 видно, что дегидрохлорирование Sn-ПВХ (кривые 1, 2 и 5) идет с большей скоростью, чем дегидрохлорирование собственно ПВХ (кривая 6). Ускорение дегидрохлорирования по сравнению с ПВХ наблюдается также и для смеси 0,05 г Sn-ПВХ-6 и 1 г ПВХ (кривые 4, 7 и 8), причем скорость дегидрохлорирования смеси (рис. 1, кривая 7) больше суммарной скорости дегидрохлорирования ее компонентов (рис. 1, кривая 9, полученная сложением кривых 5 и 8). В перечисленных случаях сопоставлены данные для равных весовых количеств Sn-ПВХ.

Ускорение дегидрохлорирования может быть вызвано влиянием строения полимера, содержащего трифенилстаннильные группы, или влиянием образующихся при дегидрохлорировании галоидпроизводных олова, главным образом SnCl_4 .

Для выяснения причины ускорения дегидрохлорирования Sn-ПВХ была изучена кинетика его разложения в присутствии трехосновного сульфата свинца. Трехосновный сульфат свинца эффективно связывает кислые продукты реакции — HCl и SnCl_4 , причем образующиеся хлориды свинца совершенно не влияют на кинетику дегидрохлорирования ПВХ [11].

Эта методика позволила исключить из числа продуктов реакции SnCl_4 , и, таким образом, выяснить влияние трифенилстаннильных групп. Оказалось, что в данном случае зависимость количества выделяющегося при дегидрохлорировании Sn-ПВХ хлористого водорода от продолжительности термообработки при 175° линейна (рис. 3). При этом скорость дегидрохлорирования Sn-ПВХ ниже, чем собственно ПВХ, и понижается с увеличением числа трифенилстаннильных групп в полимере (рис. 4). Таким образом, наличие в полимере трифенилстаннильных групп не ускоряет, а наоборот, замедляет его дегидрохлорирование. Следовательно, ускорение дегидрохлорирования происходит в результате каталитического действия SnCl_4 , что согласуется со сведениями, имеющимися в литературе [12].

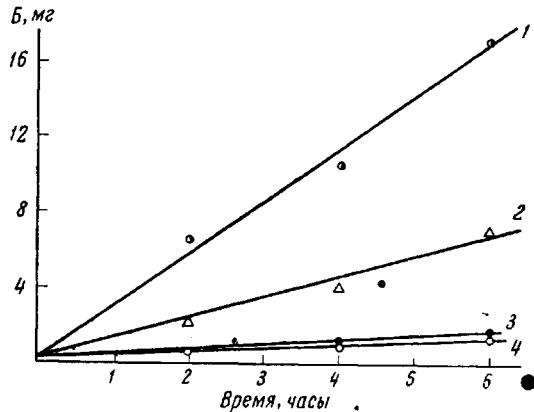


Рис. 3. Зависимость количества связанного HCl (B) от продолжительности термообработки при 175° смесей 0,3 г Sn-ПВХ и 0,15 г трехосновного сульфата свинца:

1 — ПВХ; 2 — Sn-ПВХ-9; 3 — Sn-ПВХ-10;
4 — Sn-ПВХ-6

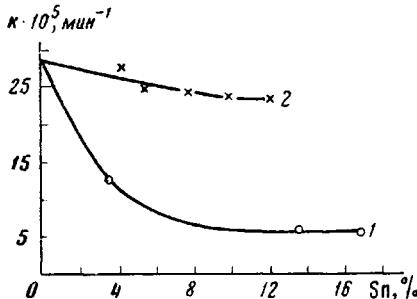


Рис. 4. Зависимость константы скорости дегидрохлорирования Sn-ПВХ от содержания олова:

1 — трифенилстанильное производное;
2 — трибутилстанильное производное

Ускорение дегидрохлорирования Sn-ПВХ подтверждено кинетическими исследованиями процесса дегидрохлорирования по другой методике. Образцы полимера выдерживали при 175° в запаянных ампулах, заполненных азотом. Затем ампулы охлаждали и вскрывали. Полимер обрабатывали 2%-ным раствором NH₄OH для извлечения HCl, который оттитровывали потенциометрически. Полученные зависимости количества выделившегося HCl от времени представлены на рис. 5. Так же, как на рис. 1, на рис. 5 видно наличие индукционного периода до начала выделения HCl, продолжительность которого увеличивается с повышением содержания олова в полимере. Константы скорости дегидрохлорирования образцов Sn-ПВХ-6 и Sn-ПВХ-10, найденные на основе экспериментальных данных рис. 5, на порядок выше констант, рассчитанных из экспериментальных данных рис. 3.

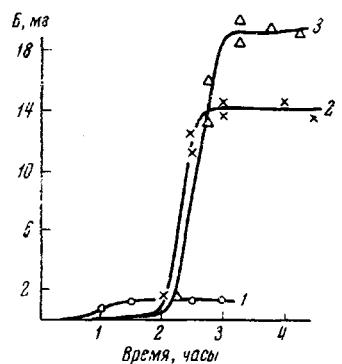
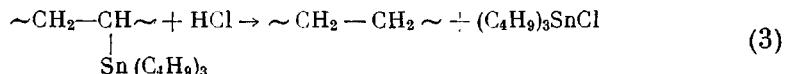


Рис. 5. Зависимость количества связанного HCl (*B*) от продолжительности термообработки полимера при 175° в ампулах:
1 — Sn-PBX-9; 2 — Sn-PBX-10;
3 — Sn-PBX-6

риворования не содержат хлорного олова, однако в них обнаружен трибутилоловохлорид, идентифицированный в виде трибутилоловофтормида (вычислено: Sn 38,41%, F 6,15%; найдено: Sn 36%, F 6,05%).

Эти факты можно объяснить на основе такой схемы взаимодействия полимера с HCl, по которой олово отщепляется от полимерной цепи в виде трибутилоловохлорида:



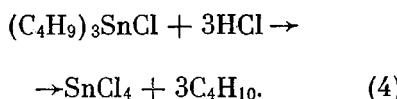
Из приведенного выше ряда убывания легкости отщепления различных заместителей от атома олова при действии хлористого водорода видно, что бутильные группы отщепляются значительно труднее, чем фенильные. Вполне вероятно, что бутильные группы отщепляются даже с большим трудом, чем полимерная цепь.

Отщеплением трибутилстанильных групп от полимерной цепи в виде трибутилоловохлорида объясняется незначительная величина индукционного периода выделения HCl в свободном состоянии. В этом случае один атом олова может связать только одну молекулу HCl, в то время как одна трифенилстанильная группа связывает три молекулы. Никаких превращений с образовавшимся трибутилоловохлоридом не происходит, и поэтому количество связанного хлора остается постоянным. Так как при взаимодействии ПВХ, содержащего трибутилстанильные группы, с HCl (3) не образуется хлорное олово, то ускорения дегидрохлорирования полимера после окончания индукционного периода не происходит, а образующийся трибутилоловохлорид не влияет на кинетику дегидрохлорирования [13]. Отсутствием в системе SnCl₄ объясняется также неизменность ско-

ности дегидрохлорирования при введении в полимер трехосновного сульфата свинца.

Как и для ПВХ, содержащего трифенилстанильные группы, в данном случае исследование взаимодействия полимера и HCl в модельной системе также подтверждает предлагаемый механизм. В результате отщепления от полимера трибутилстанильных групп в нем повышается содержание хлора и понижается содержание олова (табл. 3).

При проведении реакции в модельной системе не удается обнаружить трибутилоловохлорид. Вместо него в мономерных продуктах реакции с помощью газо-жидкостной хроматографии обнаружен бутан и качественными реакциями показано присутствие хлорного олова. Образование этих продуктов вызвано очень высокой концентрацией HCl в модельной реакционной системе. В результате этого после образования трибутилоловохлорида происходит отщепление бутильных групп от атома олова:



При собственном дегидрохлорировании полимера концентрация HCl гораздо меньше, чем в модельной системе, поэтому реакция (4) не имеет места, что позволяет обнаружить трибутилоловохлорид.

Характер зависимости константы скорости дегидрохлорирования от количества оловоорганических групп в полимере в случае трибутилстанильного производного ПВХ такой же, как и в случае трифенилстанильного. Однако уменьшение константы скорости дегидрохлорирования с увеличением числа трибутилстанильных групп в полимере очень незначительно (рис. 4).

Таким образом, совокупность данных физико-химических исследований процесса дегидрохлорирования станированного ПВХ свидетельствует о его значительном отличии от процесса дегидрохлорирования чистого ПВХ. Установленный механизм взаимодействия полимера с HCl позволяет считать, что химически связанные с ПВХ оловоорганические группы оказывают стабилизирующее действие при его дегидрохлорировании.

Выводы

1. Термическую устойчивость макромолекул ПВХ можно повысить введением в их состав трифенилстанильных групп.

2. В процессе дегидрохлорирования Sn-ПВХ трифенилстанильные группы способны связывать выделяющийся из ПВХ HCl подобно известным стабилизаторам, применяющимся для этих целей.

3. Совокупность данных физико-химических исследований продуктов дегидрохлорирования трифенилстанильного производного ПВХ позволяет сделать предположение, что при связывании хлористого водорода происходит последовательное замещение фенильных групп при атоме олова на атомы хлора. Конечным актом реакции является отщепление атома олова от полимерной цепи с образованием хлорного олова, которое катализирует процесс дегидрохлорирования полимера.

Таблица 3

Изменение содержания хлора и олова в образце Sn-ПВХ-22 при его взаимодействии с HCl

Время, мин.	Содержание хлора, %	Содержание олова, %
Исходный полимер	47,50	5,50
20	47,98	2,67
40	48,20	2,51
60	48,45	2,29
90	48,81	1,26
120	50,06	0

4. При дегидрохлорировании ПВХ, содержащего трибутилстанильные группы, их взаимодействие с хлористым водородом протекает в одну стадию, в результате чего олово отщепляется от полимера в виде трибутилоловохлорида.

Поступила в редакцию
6 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 256.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 174.
3. A. S. Kenyon, Natl. Bur. Standarts Circ., 525, 81, 1953; Chem. Abstrs, 48, 7338, 1954.
4. A. H. Frye, R. W. Horst, M. A. Pallobaghi, J. Polymer Sci., A2, 1765, 1964.
5. S. R. Stepek, C. Jirkal, Chemicke Listy, 59, 1201, 1965.
6. E. Scalzo, Mat. Plast., 28, 682, 1962.
7. Ю. А. Пуринсон, Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, З. С. Нуркесева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б10, 257, 1968.
8. К. С. Минскер, Т. Б. Заварова, Л. Д. Бубис, Г. Т. Федосеева, Р. И. Бурлакова, И. К. Пахомова, Пласт. массы, 1966, № 9, 56.
9. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 69.
10. Bullard, Holden, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3150, 1931.
11. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967.
12. А. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1966, № 7, 46.
13. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, И. Н. Малышева, Высокомолек. соед., Б10, 454, 1968.

REACTION OF ORGANOTIN DERIVATIVES OF POLYVINYLCHLORIDE WITH HYDROGEN CHLORIDE

*K. S. Minsk er, Yu. A. Purin son, T. B. Zavar ova, N. A. Platé,
G. T. Fedoseeva, V. A. Kargin*

Summary

Thermal stability of PVC can be increased by introduction of triphenylstannone groups into its macromolecules. In course of dehydrochlorination these groups can bind evolving HCl in similar way to stabilizers which are acceptors of HCl. Successive substitution of phenyl groups at tin atoms on chlorine atoms up to liberation of SnCl₄ catalyzing dehydrochlorination occurs. At dehydrochlorination of tributylstannyl PVC derivative reaction of organotin groups with HCl proceeds into one stage and tin liberates as tributyltinchloride.
