

УДК 678.743:678.01:54

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СОЕДИНЕНИЯМИ  
ФЕНОЛЬНОГО ТИПА*К. С. Минскер, И. К. Пахомова*

Проблема стабилизации большинства полимерных материалов обусловлена химическими изменениями макромолекул в процессе переработки и эксплуатации, вызываемыми действием тепловой и (или) световой энергии, и промотируемыми атмосферным кислородом. В общем случае разложение полимеров включает разрыв молекулярных цепей, образование поперечных связей и реакции превращения заместителей.

Поливинилхлорид (ПВХ) относится к полимерам, деструкция которых обусловлена реакциями превращения заместителей (т. е. элиминированием HCl). В результате потери HCl наблюдается окрашивание полимерных макромолекул вплоть до глубокого черного цвета, вызванное появлением сопряженных двойных связей полиенового типа [1] и, возможно, других хромофорных группировок [2, 3].

Скорость реакции термического дегидрохлорирования ПВХ значительно увеличивается в присутствии HCl или O<sub>2</sub> [4–6], поэтому стабилизация ПВХ осуществляется внесением, по меньшей мере, двух типов химических веществ: термостабилизаторов (ТС) и стабилизаторов-антиоксидантов (АО). ТС, связывая образующийся при разложении ПВХ хлористый водород, сообщают композициям на его основе некоторый индукционный период ( $\tau$  — время до начала выделения HCl) в свободном состоянии при выбранной температуре [7]. Во время индукционного периода (175°) реакции разрыва молекулярных цепей или образования поперечных связей существенного значения не имеют; нерастворимая фракция полимерного продукта не обнаружена [6]. Вышеизложенное, во-первых, позволяет с достаточной степенью точности принять скорость реакции элиминирования HCl(*v*) во время индукционного периода постоянной (при условии, что ни ТС, ни продукты его взаимодействия с HCl неактивны по отношению к ПВХ [7]), а во-вторых, предспределяет возможность изучения именно во время индукционного периода действия различных активных по отношению к ПВХ добавок, в частности соединений фенольного типа (СФТ), являющихся антиоксидантами.

Исследования в области ингибиции антиоксидантами термоокислительной деструкции ПВХ имеют существенное значение для обоснованного подхода к выбору стабилизаторов. Данные на эту тему в литературе практически отсутствуют.

Представляло интерес провести изучение стабилизирующего действия на ПВХ СФТ различного строения. Это тем более интересно, что одни и те же СФТ оказывают благоприятное влияние как на ПВХ, так, например, и на полиолефины, хотя характер химических процессов, развивающихся в период индукции при термоокислительном воздействии на макромолекулы этих полимеров, принципиально различен. Напомним, что для полиолефинов под периодом индукции ( $\tau$ ) понимают промежуток времени, в течение которого не наблюдают заметного окисления полимерных макромолекул [8, 9].

## Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Поливинилхлорид получен методом супензионной полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ПВХ-1, ПВХ-2) или перекиси лаурила (ПВХ-3) в качестве инициатора и метилцеллюлозы (ПВХ-1) или метоцела (ПВХ-2, ПВХ-3) в качестве эмульгатора. Характеристики поливинилхлорида ПВХ-1 —  $k_F = 76$ , плотность 1,42 г/см<sup>3</sup>, насыпной вес 0,36 г/см<sup>3</sup>; ПВХ-2 —

$k_f = 75$ , плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ , насыпной вес  $0,49 \text{ г/см}^3$ ; ПВХ-3 —  $k_f = 70$ , плотность  $1,49 \text{ г/см}^3$ , насыпной вес  $0,46 \text{ г/см}^3$ ; содержание влаги не выше  $0,03\%$ , зольность не более  $0,055\%$ .

Принципиального различия в характере результатов, полученных с различными марками ПВХ не наблюдалось. Характеристики ТС — стеарата бария (СБ) и трехосновного сульфата свинца (ТОСС) даны в [6].

В качестве антиоксидантов использовали различные СФТ (таблица), которые можно разделить на 4 группы: 1 — монофенолы, различающиеся по положению заместителей и их строению (СФТ — I—XII); 2 — 2,5-ди-трет.бутил-*n*-замещенные фенолы (СФТ — XIII—XIX); 3 — *o*- и *n*-алкилен-бисфенолы (СФТ — XXI—XXVI); 4 — *o*- и *n*-тиобисфенолы (СФТ — XXVII—XXXIV).

**Методика исследования.** Стабилизирующее действие СФТ на ПВХ изучали двумя методами: по изменению скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ в периода индукции  $\tau$  в присутствии стабилизаторов, связывающих HCl (ТС) [6, 7], а также по влиянию СФТ на разложение ПВХ в токе газа при  $175^\circ \pm 0,1^\circ$  [10]. Продолжительность индукционного периода до начала выделения HCl из композиции фиксировали по изменению цвета индикаторной бумаги «Конго-красный» и (или) по излому графической зависимости  $x = f(t)$  (рис. 1) ( $x, m_2$  — количество HCl, связываемое ТС, в процессе нагревания). Коэффициент вариации ( $w$ ) единичного измерения  $\tau$  не превышал  $2\%$ , а  $x, m_2$  — не более  $3\%$ .

Цветостойкость (ЦС) — время допустимого изменения первоначального цвета материалов на основе ПВХ (вальцованные при  $160^\circ$  в течение 7 мин. пленки толщиной  $0,5 \text{ мм}$ ) при экспозиции в воздушном термостате ( $175^\circ$ ) — устанавливали по моменту резкого изменения интенсивности окраски, которую оценивали с помощью цветокодирующих номеров по десятичной шкале от прозрачного (1) до черного (10).

СФТ вводили в ПВХ-композиции путем механического смешения компонентов, а также в растворе спирта с последующим полным удалением растворителя из смесителя в течение 1 часа (теплоноситель — водяной пар с температурой  $95—100^\circ$ ). Порошкообразные смеси для отдельных измерений содержали 1 г ПВХ с соответствующим количеством стабилизирующих добавок ( $1 \cdot 10^{-4} — 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$  ПВХ).

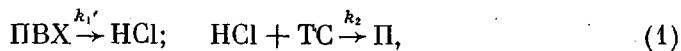
Изменение молекулярного веса определяли по предельному числу вязкости растворов ПВХ в циклогексаноне при  $25^\circ$ . Потенциалы полуволн электроокисления СФТ ( $E_{1/2}$ ) определяли при  $20 \pm 1^\circ$  на полярографе ПЭ-312 с графитовым (мелкозернистый марки В4) поляризующимся электродом — анодом, пропитанным в вакууме парафином; рабочая поверхность —  $50,2 \text{ мм}^2$ . Электрод сравнения Cd / CdSO<sub>4</sub> 0,5 M имел потенциал 0,678 в относительно насыщенного каломельного электрода. Скорость поляризации —  $10 \text{ мв/сек}$ . Электролит — водно-спиртовой (40% абс. спирта) универсальный буферный раствор (фосфорная, уксусная, борная кислоты и гидроокись натрия) с pH = 2,0. Концентрация СФТ в электролите —  $10^{-4} \text{ моль}$ . Перед снятием каждого вольтамперной кривой электрод подвергал зачистке [11]. Отклонение от среднего значения  $E_{1/2}$  при 3—5 определениях составляло не более  $\pm 10 \text{ мв}$ . Значения  $E_{1/2}$  при pH = 2,0 приведены в таблице.

Электронные спектры поглощения образцов ПВХ, подвергнутых частичному дегидрохлорированию в токе газа ( $175^\circ$ ) без и с добавкой СФТ, снимали на спектрофотометре СФ-4а. Для этого использовали растворы полимера в тетрагидрофуране; толщина поглащающего слоя — 1 см.

Радиометрические измерения проводили на торцовом счетчике БФЛ (установка Б-2) с использованием диафрагмы диаметром 14 мм. Оценивали интенсивность  $\beta$ -излучения порошка ПВХ слоем 5 мм.

### Результаты и их обсуждение

**Действие стабилизаторов-антиоксидантов на поливинилхлорид.** На ранних стадиях реакции процесс дегидрохлорирования ПВХ протекает с постоянной скоростью и в присутствии используемых в данной работе ТС во время индукционного периода в первом приближении описывается системой последовательных реакций:



где  $k_1'$  — константа скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере инертного газа (азот);  $\Pi$  — продукт взаимодействия HCl с ТС, неактивный по отношению к ПВХ.

Поскольку  $k_2 \gg k_1'$ , то согласно [6, 7],

$$\tau_{\text{TC}} = \frac{aN}{k_1'}, \quad (2)$$

где  $a$  — эффективная доля ТС, прореагировавшая с HCl за время  $\tau$ ;  $N$  — эквивалентное содержание ТС, отнесенное к количеству хлора в полимере.

Скорость дегидрохлорирования ПВХ ( $v$ ) в присутствии кислорода всегда выше значений  $v$  в азоте или атмосфере другого инертного газа (рис. 1), причем наблюдаемые константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ ( $k_1$ ) зависят от парциального давления кислорода в газовой фазе.

Следовательно,

$$\tau_{TC} = \frac{aN}{k_1' + k_1''[pO_2]^n} = \frac{aN}{k_1}, \quad (3)$$

где  $k_1''$  — константа скорости дегидрохлорирования ПВХ под действием  $O_2$ ;  $pO_2$  — парциальное давление  $O_2$ , которое в условиях эксперимента практически не меняется (21% об.)

Вышеприведенное свидетельствует о том, что помимо чисто термического, происходит также окислительное инициирование процесса дегидрохлорирования по свободно-радикальному механизму [12].

Введение СФТ, обладающих свойствами АО, заметно понижает скорость элиминирования  $HCl$  из ПВХ, приближая ее к значениям  $v$  в инертной атмосфере (рис. 1); при этом, как следует из многочисленных экспериментов, значение  $\alpha$  для одного и того же ТС при неизменном  $N$  остается (в пределах ошибки опыта) постоянным (таблица). Таким образом, действие СФТ эквивалентно понижению содержания  $O_2$  в реакционной системе. В этом случае уравнение (3) трансформируется в выражение:

$$\tau_{TC} = \frac{\alpha N}{k_1^{AO}}, \quad (4)$$

где  $k_1^{AO}$  — константа скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии антиоксиданта.

Справедливость уравнения (4) для различных ПВХ-композиций, содержащих ТС, иллюстрируется таблицей.

При увеличении содержания СФТ в смеси ПВХ и ТС (вес. ч. 100 : 2) до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг ПВХ наблюдалось заметное понижение  $k_1$  и, соответственно, увеличение  $\tau$  (рис. 2). Дальнейшее повышение содержания антиоксиданта в выбранном интервале оказывало незначительное влияние на реакцию дегидрохлорирования;  $k_1$  и  $\tau$  при этом оставались близки к  $k_1'$  и  $\tau$  в азоте.

Стабилизирующее действие проявляется при введении СФТ на любой стадии дегидрохлорирования ПВХ (по крайней мере, в интервале  $\tau$ ) (рис. 1, кривые 5—7).

Установлена зависимость

$$\frac{t_1 k_1 + t_2 k_1^{AO}}{\alpha N} = 1,$$

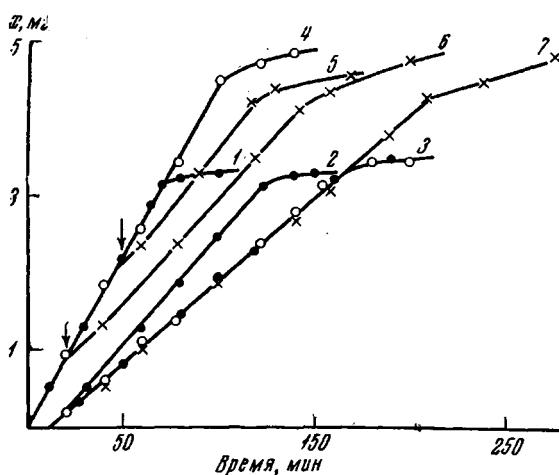


Рис. 1. Влияние СФТ на скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ-2 при 175° в присутствии ТОСС:

ТОСС — 0,02 (1—3) и 0,03 (4—7) моль/кг; СФТ — 0,005 моль/кг; 1, 4 — без СФТ; 2 — СФТ-В; 3 — СФТ-XXV (○) и без СФТ в атмосфере азота (●); 5, 6, 7 — СФТ-XXIII (стрелки — момент введения СФТ); x — количество  $HCl$ , связываемое ТС

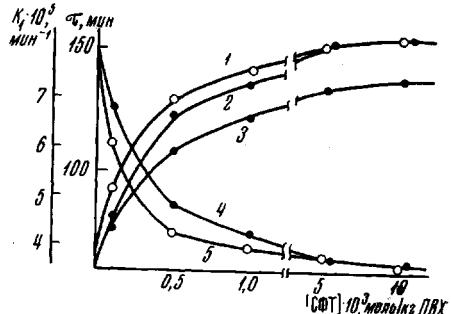


Рис. 2. Зависимость  $\tau$  (1, 2, 3) и  $k_1$  (4, 5) смеси ПВХ-2 и ТОСС от содержания СФТ-2:

1, 5 — СФТ-XXIII; 2, 4 — СФТ-XXV; 3 — СФТ-XXI

концентраций до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг

где  $t_1$  и  $t_2$  — продолжительность нагревания ПВХ без и после внесения СФТ;  $t_1 + t_2 = \tau$ .

При последовательном внесении нескольких активных добавок, произвольно изменяющих  $k_i$ , очевидно:

$$\frac{t_1 k_1 + t_2 k_1^{\text{AO}_1} + \dots + t_{n+1} k_1^{\text{AO}_n}}{aN} = 1$$

в этом случае

$$\tau = \sum_1^{n+1} t_i.$$

Результаты, представленные в таблице, показывают, что при содержании СФТ в композиции выше 0,002 моль/кг значения  $k_1^{\text{AO}}$  в 1,5—2 раза меньше, чем  $k_1$ . Если, прервав разложение полимера в присутствии СФГ или ТС и СФТ до окончания периода индукции (например, через 120 мин.), удалить стабилизирующие агенты путем экстракции спиртом и последующим трехкратным переосаждением, а затем продолжить процесс дегидрохлорирования ПВХ, то константа скорости реакции термоокислительного дегидрохлорирования этого полимера останется в 1,3; 1,5; 1,9 раза меньше (для СФТ-XIII, СФТ-XXV, СФТ-XXIX, соответственно) по сравнению с  $k_1$  предварительно нестабилизированного ПВХ и подвергнутого аналогичной обработке.

Наблюдаемое явление качественно напоминает повторный период индукции в процессе окисления полиолефинов, появление которого объясняется влиянием продуктов превращения АО [8, 9]. Используя  $\alpha$ -нафтол, меченный радиоуглеродом, удалось показать, что этот эффект может быть связан также и с вхождением СФТ в состав полимерных макромолекул. После двухчасовой экспозиции смеси ПВХ с  $\alpha$ -нафтолом при 175° в полимере обнаруживалась остаточная радиоактивность, не изменяющаяся при трехкратном переосаждении ПВХ метанолом из растворов в циклогексаноне. ( $A_{\text{исх.}} = 1516$ ;  $A_{\text{остаточн.}} = 790$ , 796, 743 импульсов/мин).

Расчеты показали, что 1—2 молекулы АО прививаются на 1—10 макромолекул полимера. Таким образом, в схеме, описывающей механизм стабилизирующего действия АО при термоокислительном дегидрохлорировании ПВХ [12], по-видимому, следует считаться с реакцией прививки АО к полимеру.

Влияние СФТ на ПВХ проявляется и в изменении содержания сопряженных двойных связей в макромолекулах, определяемых по значениям оптических плотностей ( $D$ ) образцов в максимумах поглощения, соответствующих полиеновым последовательностям с 4—11 двойными связями в сопряжении [1]. Результаты приведены на рис. 3.

Как видно из спектральных данных, введение антиоксидантов (СФТ-XIII) при термоспаде ПВХ в токе воздуха понижает значения оптической плотности полимера. Это свидетельствует о том, что антиоксидант замед-

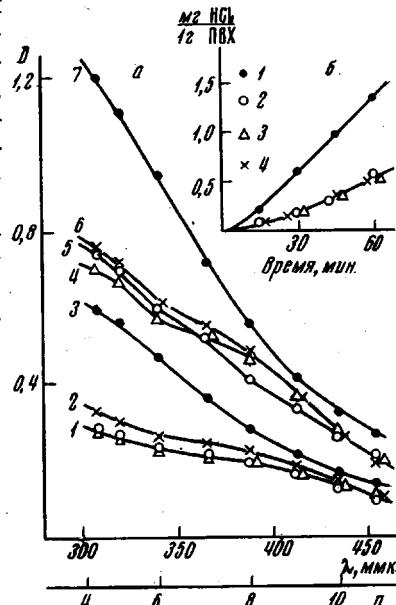


Рис. 3. Влияние СФТ-XIII (0,01 моль/кг) на величину оптической плотности ПВХ в тетрагидрофуране (0,3 г/10 мл) (а) и на скорость дегидрохлорирования (б) при 175° в токе воздуха (1 — ПВХ, 2 — ПВХ + СФТ-XIII) и в токе азота (3 — ПВХ, 4 — ПВХ + СФТ-XIII):

1—3—30; 4—7 — 60 мин;  $n$  — число сопряженных двойных связей в последовательности

ляет образование сопряженных двойных связей в ПВХ, уменьшая их суммарную концентрацию. Интересно отметить, что оптические плотности ПВХ, разложенного в присутствии СФТ-XIII в токе воздуха и азота, весьма близки по значениям к  $D$  ПВХ в атмосфере азота.

Аналогичные результаты получены и для ПВХ с добавкой СФТ-XXV. Эффективность соединений фенольного типа как стабилизаторов-антиоксидантов поливинилхлорида. Эффективность СФТ как АО для ПВХ сле-

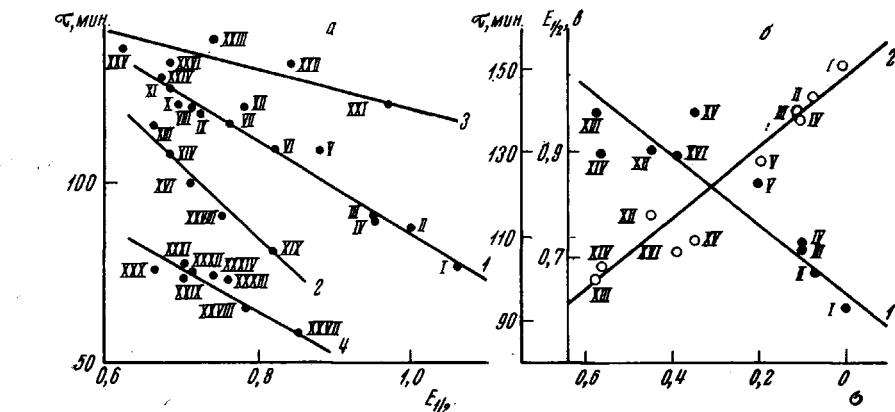


Рис. 4. Взаимосвязь потенциалов полузволни ( $E_{\frac{1}{2}}$ ) электроокисления СФТ ( $pH = 2,0$ ) и констант Гамметта  $\sigma$  со значениями  $\tau$  ПВХ-композиций (175):  
а: 1, 2, 3 — ПВХ-2 + ТОСС (0,02 моль/кг) + СФТ (0,001 моль/кг); 4 — ПВХ-1 + СВ (0,028 моль/кг) + СФТ (0,005 моль/кг); б: ПВХ-2 + ТОСС (0,02 моль/кг) + СФТ (0,005 моль/кг); 1 —  $\tau$ ; 2 —  $E_{\frac{1}{2}}$

дует оценивать, по меньшей мере, по двум показателям;  $k_1^{AO}$  (в сравнении с  $k_1$ ) или  $\tau$  и «цветостойкости», которая не обязательно связана прямой зависимостью с  $k_1^{AO}$  и  $\tau$ .

Эффективность антиокислительного действия СФТ зависит от их реакционной способности и определяется строением этих соединений. Величиной, характеризующей реакционную способность может служить потенциал полузволни электроокисления фенолов ( $E_{\frac{1}{2}}$ ), отражающий взаимное влияние атомов и групп в молекуле.  $E_{\frac{1}{2}}$  является постоянной величиной для данного СФТ при определенном типе электрода, значении  $pH$  электролита и скорости поляризации. Следовательно, должна существовать взаимосвязь между потенциалом полузволни и эффективностью СФТ при термоокислительном разложении ПВХ. Результаты опытов, показанные на рис. 4, подтверждают это предположение. При сопоставлении  $k_1^{AO}$ ,  $\tau$  и  $E_{\frac{1}{2}}$  следует отметить достаточно строгую линейную зависимость между этими величинами, однако лишь внутри узкого ряда органических соединений, т. е. в каждой из четырех групп выбранных СФТ. Различие в эффективности СФТ является следствием влияния замещающих групп. Заместители, обусловливающие увеличение отрицательного индукционного эффекта, повышают стабилизирующее действие СФТ. Электроноакцепторные группы понижают эффективность СФТ как стабилизаторов-антиоксидантов ПВХ.

Общее влияние заместителей на  $E_{\frac{1}{2}}$ ,  $\tau$  и  $k_1^{AO}$  можно охарактеризовать количественно с помощью корреляционных уравнений Гамметта — Тафта, исходя из положения о независимости различных эффектов заместителей и аддитивности их общего действия. Так как действие заместителей в  $\sigma$ -положении в реакциях электроокисления фенолов носит преимущественно полярный характер, для них были использованы значения  $\sigma_n^0$  [13].

Результаты (на примере некоторых монофенолов) представлены на рис. 4. Наблюдается вполне удовлетворительная корреляция между  $E_{\frac{1}{2}}$ ,  $\tau$  и  $\sigma$ . Линейная зависимость между этими величинами позволяет оценивать

влияние отдельных заместителей на стабилизирующие свойства СФТ в отношении ПВХ в ряду родственных соединений. На основании известных или сравнительно легко измеренных потенциалов полуволн электроокисления можно с достаточной точностью судить об антиокислительных свойствах СФТ в процессе термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ без введения их в полимер и испытания стабилизирующего действия.

Что касается влияния СФТ на «цветостойкость» материалов на основе ПВХ, то ряды изменения активности целесообразно выводить на примере конкретных рецептур, поскольку изменение окраски будет зависеть от совокупности используемых компонентов ПВХ-композиции. На примере испытательной композиции (вес. ч.): ПВХ-3 — 100, диоктилфталат — 50, СБ — 1, стеарат кадмия — 1, переработанной в прозрачную пленку, показано (рис. 5), что достаточно высокую устойчивость начального цвета материала обеспечивали только бисфенолы (СФТ-XXI — XXXIV). Это подтверждает их общую высокую эффективность как стабилизаторов-антиоксидантов ПВХ. Следует иметь ввиду, что некоторые из СФТ, такие как метилен-бисфенолы, сообщали пленкам окраску уже при получении (кривая 7, рис. 5). Сопоставляя результаты, приведенные в таблице и на рис. 5, можно заметить, что скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии СФТ в конкретной рецептуре не связана прямой зависимостью с устойчивостью к изменению цвета.

**Синергизм.** В работе [6] был описан и обсужден синергический эффект по показателю  $\tau$  при термоокислительном дегидрохлорировании ПВХ в присутствии ТС (ТОСС, СБ) и ряда СФТ (V, XIII, XXI, XXIII, XXV, XXIX, XXXI, XXXIII). Явлению синергизма свойствен экстремальный характер зависимости периода индукции от мольного соотношения компонентов стабилизирующей системы в пределах постоянного суммарного содержания их в полимере. Из рис. 6 видно, что период индукции смеси ПВХ с ТС и СФТ значительно превышает  $\tau$  смеси полимера с наиболее эффективным компонентом при концентрации равной суммарной. Синергический эффект по показателю  $\tau$  обусловлен, с одной стороны, понижением константы скорости реакции термоокислительного дегидрохлориро-

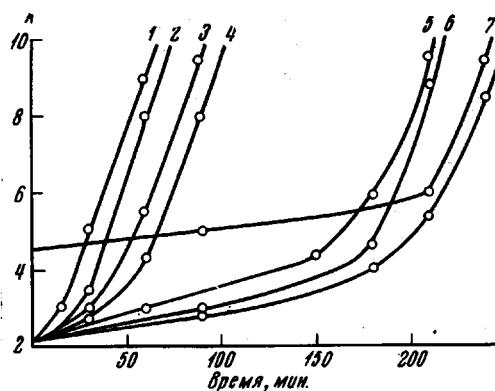


Рис. 5. Влияние СФТ (0,002 моль/кг) на изменение окраски пленок (A) на основе ПВХ-3 (175°):

- 1 — композиция без СФТ; 2 — СФТ-I; 3 — СФТ-V;  
4 — СФТ-XIII; 5 — СФТ-XXVII; 6 — СФТ-XXI; 7 — СФТ-XXIV; 8 — СФТ-XXIX

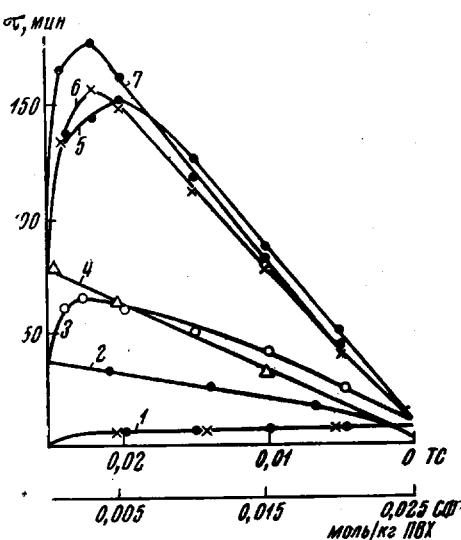


Рис. 6. Зависимость  $\tau$  от мольного состава смеси ПВХ-1 с ТС и СФТ (175°):

- 1 — СФТ-XXV; СФТ-XXXIII; 2 — СБ; 3 — СБ и СФТ-XXXIII; 4 — ТОСС; 5 — ТОСС и СФТ-XX; 6 — ТОСС и СФТ-XXI; 7 — ТОСС и СФТ-XXV

**Влияние СФТ на процесс термоокислительного дегидрохлорирования смеси ПВС с ТС при 175° С**

Индекс	Стабилизирующая система	Температура плавления, °C	$E_{1/2}$ , e	$\tau_{TC} = (\tau - \tau_p)$ , мин. [6]	$\alpha$	$k \cdot 10^5$ , мин. <sup>-1</sup>	$\eta_{TC}$ , мкН [расчитано по уравнению (4)]
—	Трехосновной сульфат свинца без СФТ	--	--	63	0,64	7,6	64
I	Фенол	41	1,06	88	0,63	5,8	82
II	3-Метилфенол	11--12	1,0	96	0,62	5,2	91
III	2-Метилфенол	30	0,95	102	0,61	4,7	98
IV	4-Метилфенол	33	0,95	103	0,63	4,8	99
V	4-Трет.амилфенол	90--92	0,88	119	0,62	4,2	112
VI	4-Изборнилфенол	78	0,82	112	0,62	7,0	118
VII	4-Метил-6-изборнилфенол	--	0,76	129	0,62	3,9	120
VIII	4-Метил-2,6-дизборнилфенол	68--70	0,71	124	0,63	4,1	116
IX	2,6-Ди-( <i>α</i> -метилбензил)-фенол	--	0,72	124	0,62	4,1	115
X	2,6-Ди-( <i>α</i> -метилбензил)-4-метилфенол	--	0,69	127	0,61	3,9	119
XI	4-Метил-6-трет.бутил-2-( <i>α</i> -метилбензил)фенол	65	0,68	132	0,64	3,9	125
XII	2,4,6-Три-трет.бутилфенол	69--70	0,78	125	0,64	4,1	118
XIII	2,6-Ди-трет.бутил-4-метилфенол	70	0,66	133	0,69	4,2	125
XIV	2,4,6-Три-трет.бутилфенол	131	0,68	127	0,67	--	--
XV	3,5-Ди-трет.бутил-4-окси-бензидметиловый эфир	92--95	--	134	0,68	4,1	126
XVI	3,5-Ди-трет.бутил-4-окси-бензиловый спирт	137	0,71	119	0,66	4,3	116
XVII	2,6-Ди-трет.бутил-4-фенилфенол	--	0,74	116	--	--	--
XVIII	3,5-Ди-трет.бутил-4-окси-бензилакрилат	64	0,75	115	0,55	--	--
XIX	3,5-Ди-трет.бутил-4-окси-бензойная кислота	203	0,82	99	0,61	4,8	96
XX	<i>α</i> -Нафтоль	96	--	138	0,61	--	--
XXI	2,2'-бис-(4-Оксифенил)пропан	155	0,97	127	0,63	4,0	119
XXII	2,2'-бис-(3-Метил-4-оксифенил)пропан	133	0,84	133	0,63	--	--
XXIII	бис-(3-Метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)метан	95--97	0,74	146	0,70	3,8	139
XXIV	бис-(3,5-ди-Грет.бутил-4-оксифенил)метан	153	0,67	144	0,64	--	--
XXV	бис-(5-Метил-3-грет.бутил-2-оксифенил)метан	130	0,62	147	0,71	3,8	141
XXVI	бис-(5-Метил-3- <i>α</i> -метилциклогексил-2-оксифенил)метан	134	0,68	135	--	--	--
—	Стеарат бария	--	--	41	0,91	7,8	41
XXVII	бис-(4-Оксифенил)моносульфид	141	0,85	56	0,92	5,9	55
XXVIII	бис-(3- <i>α</i> -Метилбензил-4-оксифенил)моносульфид	--	0,78	62	0,90	5,2	62
XXIX	бис-(2-Метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)моносульфид	158	0,70	70	0,92	4,6	71
XXX	бис-(3-Метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)моносульфид	123	0,66	72	0,91	--	--
XXXI	бис-(5-Метил-3-трет.бутил-2-оксифенил)моносульфид	84-86	0,70	73	0,89	4,2	74
XXXII	бис-(5-Метил-3- <i>α</i> -метилбензил-2-оксифенил)моносульфид	114	0,71	72	0,90	4,5	74

Индекс	Стабилизирующая система	Температура плавления, °С	$E_{1/2}$ , e	$\tau^{\text{TC}} = (\tau - \tau_0)$ , мин. [6]	$\alpha$	$k \cdot 10^5$ , мол. $\text{с}^{-1}$	$\tau^{\text{TC}}$ мин. [расчитано по уравнению (4)]
XXXIII	<i>bis</i> -(5-Метил-3- <i>a</i> -диметилбензил-2-оксифенил)моносульфид	116	0,76	69	0,90	4,7	68
XXXIV	<i>bis</i> -(5-Метил-3-изоборнил-2-оксифенил)моносульфид	118—184	0,74	72	—	—	—

Состав композиции: ПВХ-2+ТОСС (0,02 моль/кг)+СФТ-I — XII, XX—XXVI (0,005 моль/кг); ПРХ-3+ТОСС (0,02 моль/кг)+СФТ-XIII — XIX (0,005 моль/кг); ПВХ-1+СВ (0,028 моль/кг)+СФТ = XXVI — XXXIV (0,005 моль/кг).

вания ПВХ в присутствии СФТ и (поскольку ТС является стабилизатором, связывающим HCl) увеличением значений  $\tau$ , пропорциональным уменьшением  $k_1$  в соответствии с уравнением (2), (3) или (4); а с другой — зависимостью  $k_1$  от содержания СФТ в смеси ПВХ с ТС (рис. 2). Дальнейшие исследования с различными сочетаниями ТС и СФТ (рис. 6) привели к аналогичным результатам, что является дополнительным подтверждением справедливости объяснения природы синергического действия смесей ТС и СФТ при стабилизации ПВХ [6]. Применение уравнения (4) к новым данным также показало удовлетворительные совпадения экспериментально определенных значений с рассчитанными  $\tau$  по найденным из опытов значениям  $k_1$  и  $\alpha$  (при выбранном  $N$ ).

Авторы выражают благодарность Ю. В. Водзинскому, Л. Г. Пахомову и Э. О. Крац за помощь на отдельных стадиях работы.

## Выводы

1. Действие соединений фенольного типа как стабилизаторов-антиоксидантов поливинилхлорида (ПВХ) связано с подавлением окислительных процессов, приводящих к ускорению реакции элиминирования HCl, при введении их на любой стадии дегидрохлорирования ПВХ и проявляется в уменьшении скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ и уменьшении суммарной концентрации полиеновых последовательностей с 4—11 двойными связями в спряжении.

2. Действие соединений фенольного типа в процессе термоокислительного дегидрохлорирования поливинилхлорида связано с их превращениями, включая реакции с полимерными макромолекулами.

3. Эффективность соединений фенольного типа как стабилизаторов-антиоксидантов поливинилхлоридов зависит от их строения и находится в связи со значениями потенциалов полуволн их электроокисления  $E_{1/2}$  и с константами Гамметта  $\sigma$  внутри узкого ряда соединений.

4. Синергическое увеличение периода индукции  $\tau$  при стабилизации поливинилхлорида смесями термостабилизатор — антиоксидант определяется эффективностью компонентов и обусловлено главным образом понижением константы скорости термоокислительного дегидрохлорирования поливинилхлорида ( $k_1$ ) под действием соединений фенольного типа. Поскольку термостабилизаторы связывают HCl, уменьшение значений  $k_1$  пропорционально увеличению  $\tau$ .

Поступила в редакцию  
25 III 1968

## ЛИТЕРАТУРА

- D. Braun, M. Thallmaier, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
- R. Schlimper, Plaste und Kautschuk, 13, 196, 1966; 14, 657, 1967.
- G. M. Dyson, J. A. Horrocks, A. M. Fernley, Plastics, 26, 124, 1961.

4. G. Talamini, G. Cinque, G. Palma, Materie Plastiche ed Elastomeri, **36**, 317, 1964.
5. G. Talamini, G. Pezzini, Makromolek. Chem., **39**, 26, 1960.
6. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., **A10**, 395, 1968.
7. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., **A9**, 52, 1967.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 27.
9. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 247, 1966.
10. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, **33**, 186, 1960.
11. Ю. В. Водзинский, Н. П. Скворцов, К. Н. Кошин, Заводск. лаб., **33**, 936, 1967.
12. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., **35**, 3, 1959.
13. Справочник химика, изд-во «Химия», 1964, т. 3, стр. 958.

---

## STABILIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE WITH PHENOLIC COMPOUNDS

*K. S. Minsker, I. K. Pakhomova*

### Summary

Stabilizing effect of phenolic compounds on thermooxidative degradation of polyvinylchloride in presence and in absence of HCl acceptors has been studied. Correlation of the stabilizers efficiency and their half-wave potentials in electrooxidation has been observed. Nature of synergistic action of mixture of phenolic compounds and thermo-stabilizers has been discussed.

---