

УДК 678.743:678.01:54

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
С ОСНОВНЫМИ СЕРНОКИСЛЫМИ СОЛЯМИ СВИНЦА*E. H. Зильберман, A. E. Куликова, C. B. Мейман,
H. A. Окладнов, B. P. Лебедев, A. P. Павлинова*

В литературе имеется мало данных о реакциях поливинилхлорида (ПВХ) с основными сернокислыми солями свинца. Известно лишь, что они связывают хлористый водород, выделяющийся при деструкции ПВХ [1]. Поскольку многие основные соли свинца широко используются в качестве стабилизаторов ПВХ, представляло интерес выяснить, какие изменения претерпевает полимер и в какие продукты превращаются при этом основные соли свинца.

Мы изучали реакцию ПВХ с окисью свинца, одноосновным $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ООСС), трехосновным $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ТОСС) и четырехосновным $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ЧОСС) сульфатами свинца. Было замечено, что ход кривой скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ТОСС (рис. 1) значительно отличается от хода кривой скорости дегидрохлорирования в присутствии карбоната натрия, который считают типичным акцептором HCl [2]. В то время как количество свободного HCl , выделившегося в присутствии ТОСС, меньше, чем в присутствии соды, количество связанного HCl в первом случае значительно больше, чем во втором. Этот факт свидетельствует о более активном акцептировании HCl ТОСС, чем содой. Вместе с тем, скорость дегидрохлорирования ПВХ, нагреваемого с ТОСС, превышает скорость термораспада чистого полимера с добавкой

Таблица 1

Взаимодействие ПВХ с основными солями свинца

Исходные соединения свинца	Цвет продуктов	Содержание ионного хлора	
		к взятой окиси свинца, %	к PbCl_2 , % от теоретич.
PbO	Светло-коричневый	18,6	58,0
$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	Темно-коричневый	34,5	109,0
$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Темно-желтый	27,9	78,8
$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	Светло-коричневый	19,9	62,7
$\text{PbO} + \text{PbSO}_4$ (смесь)	Темно-коричневый	21,0	66,2

соды. Вышеизложенное указывает на более сложный характер стабилизации ПВХ основными солями свинца, чем при стабилизации соединениями, играющими только роль акцепторов HCl . В связи с этим было исследовано взаимодействие основных солей свинца с ПВХ. При нагревании смеси ПВХ с 10 вес. % свинцовых соединений (175° в течение 3 час.) получены реакционные смеси, содержащие различное количество ионного хлора и с различной окраской (табл. 1).

Зависимость, аналогичную приведенной в табл. 1, получили при пропускании через основные соли свинца сухого HCl. Сульфат свинца с HCl практически не реагирует [1], и поэтому поглощение HCl основными солями свинца может быть обусловлено в первую очередь его реакцией со связанный окисью свинца. При этом окись свинца, входящая в состав основных солей (особенно OOCC и TOCC), более энергично взаимодействует с HCl, чем свободная окись свинца или ее смесь с сульфатом свинца. Образ-

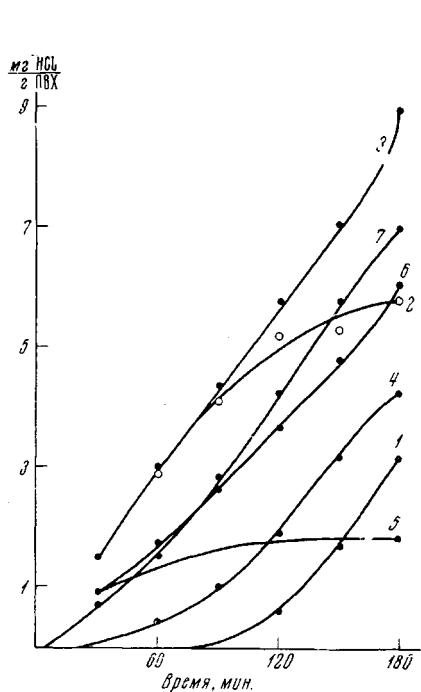


Рис. 1

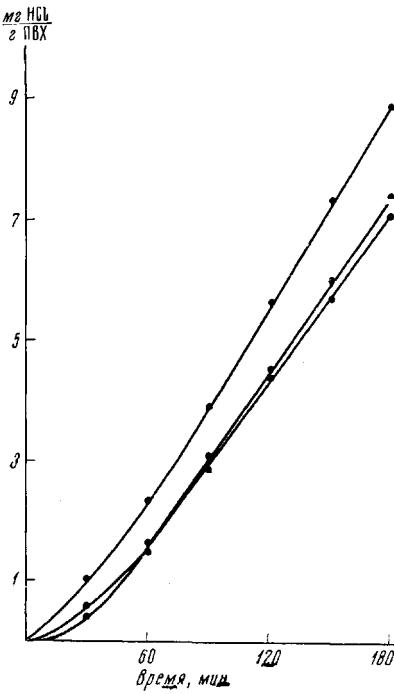


Рис. 2

Рис. 1. Термический распад ПВХ в присутствии 3 вес.% ТОСС и Na_2CO_3 :

1 — выделившееся, 2 — связанное, 3 — суммарное количество HCl в присутствии ТОСС;
4 — выделившееся, 5 — связанное и 6 — суммарное количество HCl в присутствии соды;
7 — дегидрохлорирование ПВХ в отсутствие добавок

Рис. 2. Термический распад ПВХ:

1 — исходный, 2 — в присутствии 1 вес.% PbCl_2 ; 3 — 1 вес.% комплексного соединения $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot n\text{HCl}$

щает на себя внимание, что количество связываемого HCl в ряде случаев, например при нагревании ПВХ с OOCC (табл. 1), превышает теоретически возможное, исходя из предположения о том, что в результате реакции HCl переходит только в хлористый свинец. По-видимому, в продуктах взаимодействия OOCC с ПВХ кроме хлора, входящего в состав хлорида свинца, имеется также HCl, связанный в виде комплекса с продуктами превращения основных солей. Высокая устойчивость этих комплексов к нагреванию подтверждается тем, что в продукте взаимодействия OOCC с HCl эмпирического состава $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 0,4\text{HCl}$ при 175° в течение одного часа в токе азота содержание HCl не меняется. На рис. 2 видно, что указанный комплекс OOCC с хлористым водородом в отличие от PbCl_2 является весьма сильным катализатором дегидрохлорирования ПВХ. Поэтому более глубокая окраска полимера, нагретого с OOCC, по сравнению с окраской полимера, нагретого с ТОСС, объясняется тем, что в первом случае быстрее образуется комплекс, который в дальнейшем катализирует дегидрохлорирование. Таким образом, отличие хода кривых разложения ПВХ в присутствии основных сернокислых солей свинца и соединений, являю-

щихся только акцепторами HCl, основано, в частности, на том, что основные сернокислые соли свинца образуют продукты взаимодействия (соединения типа $PbCl_2 \cdot PbSO_4 \cdot n HCl$), которые ускоряют деструкцию полимера.

Данные рентгенографического анализа продуктов взаимодействия свинцовых солей с HCl согласуются с результатами химических исследований. Рентгенографическое исследование заключалось в сравнении положений и интенсивности рефлексов в дифракционных картинах исходных образцов и образцов, обработанных газообразным HCl. Анализ дифракционных картин прореагировавших соединений свинца показал, что окись свинца взаимодействует с HCl с образованием механической смеси окиси свинца и хлорида свинца; образования основных солей свинца не наблюдалось. Окись свинца в ООСС и в ТОСС полностью переходит в хлористый свинец. В случае ЧОСС, кроме хлорида и сульфата свинца, была обнаружена исходная соль. При обработке основных солей свинца HCl уменьшение основности солей (например, образование ООСС из ТОСС) не наблюдалось.

Несмотря на то, что дегидрохлорирование ПВХ в присутствии основных солей свинца протекает более интенсивно, чем при наличии соды в реакционной смеси, полимер после нагревания с основными солями свинца и пленки, полученные вальцеванием из такой же смеси, были значительно менее окрашены, чем аналогичные образцы, полученные с карбонатом натрия. Последнее обстоятельство, вероятно, свидетельствует о том, что основные соли свинца не только акцептируют HCl и далее вызывают деструкцию ПВХ, но вступают также в другие реакции с полимером. Поскольку соединения двухвалентного свинца

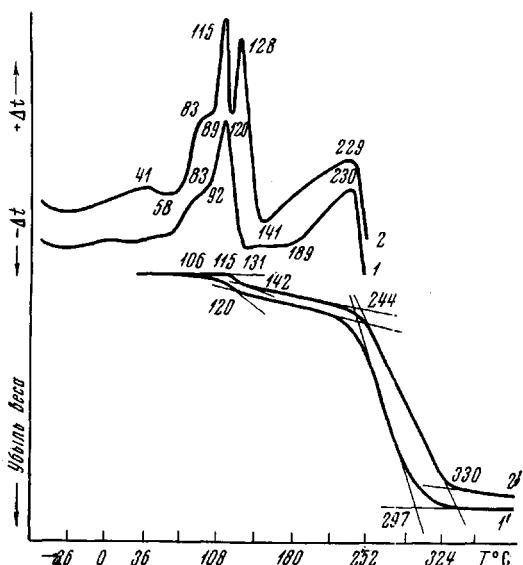


Рис. 3. Термограммы (1, 2) и термогравитограммы (1', 2') ДПВХ (1 и 1') и смеси ДПВХ с 5% ТОСС (2 и 2')

склонны к комплексообразованию [3] с можно было предположить, что основные соли свинца образуют комплексы с реакционноспособными группами ПВХ, такими как сопряженные двойные связи. Комплексные соединения могут образовываться за счет взаимодействия π-электронного облака двойной связи и незаполненного *p*-электронного уровня *P*-слоя атома свинца. Смещение π-электронов двойной связи может нарушить цепь сопряжения двойных связей, ответственных за окраску при дегидрохлорировании ПВХ. Для проверки наличия комплексообразования между ПВХ и основными солями свинца была нагрета смесь частично дегидрохлорированного ПВХ с ТОСС при 175–180° в течение одного часа. В ИК-спектре полученного полимера наблюдали сдвиг полос поглощения двойных связей в область 1600 cm^{-1} (у исходного, дегидрохлорированного ПВХ — 1630 cm^{-1}), а цвет его при этом не изменился. При нагревании дегидрохлорированного ПВХ в тех же условиях и в отсутствие ТОСС положение полосы в ИК-спектре не меняется, а полимер окрашивается в черный цвет. Таким образом, смещение полосы поглощения в ИК-спектре [4] и уменьшение окраски полимера, нагретого с ТОСС, по сравнению с полимером, нагретым без него, свидетельствуют о возможности комплексообразования между двойными связями дегидрохлорированного ПВХ с основными солями свинца.

Для подтверждения комплексообразования между дегидрохлорированным ПВХ и ТОСС нами были использованы также независимые методы: термогравиметрия и дифференциальный термический анализ (ДТА). При нагреве в динамическом режиме исходного ПВХ и его смеси с ТОСС предполагаемые реакции взаимодействия ТОСС с ПВХ и продуктами его разложения не протекают в такой мере, чтобы раздельно проявиться при термогравиметрии и ДТА. В связи с этим было изучено взаимодействие ТОСС с частично дегидрохлорированным ПВХ. Как видно из рис. 3, термогравиметрические кривые дегидрохлорированного ПВХ (ДПВХ) и смеси этого полимера с 5 вес. % ТОСС имеют сложный характер, свидетельствующий о наличии двух процессов. Первый процесс для ДПВХ в основном протекает в температурной области 106—120°, для смеси ДПВХ с ТОСС в области 115—142°, а второй процесс для ДПВХ и для его смеси с ТОСС — в области 245—330°. Кривые ДТА для этих образцов свидетельствуют о наличии одного экзотермического эффекта для образца ДПВХ с положением максимума при 115—118° и двух экзотермических эффектов для смеси ДПВХ и ТОСС. Первый экзотермический эффект совпадает по температурным областям с первым процессом убыли веса ДПВХ и его смеси с ТОСС. Интересно отметить, что в динамическом режиме нагрева дегидрохлорирование ПВХ начинается непосредственно за температурной областью размягчения полимера, т. е. после реализации сегментальной подвижности цепей. Второй экзотермический эффект не связан с изменением формы термогравиметрической кривой. Идентичная форма термогравиметрических кривых для ДПВХ и ДПВХ с ТОСС в области второго экзотермического эффекта позволяет считать справедливым высказанное нами предположение об образовании комплексного соединения между двойными связями ДПВХ и ТОСС. Химическим анализом было показано, что содержание $PbCl_2$ в интервале температур 50—150° незначительно и остается постоянным, т. е. в этой области не происходит заметное дегидрохлорирование ПВХ, а второй экзотермический эффект, наблюдаемый на кривой ДТА, должен быть обусловлен реакцией ДПВХ с ТОСС, протекающей без выделения летучих продуктов. Нами были также исследованы образцы ДПВХ и его смеси с ТОСС, предварительно прогретые при 50 и 80°. Прогрев в течение 2 час. при 50° не изменяет заметно формы кривых в области экзотермического эффекта (рис. 4). Однако положение второго максимума сдвигается в область более низких температур, а величина второго эффекта увеличивается. Кривые ДТА для образцов, прогретых при 80°, свидетельствуют об отсутствии экзотермического эффекта у образца дегидрохлорированного ПВХ и о наличии только одного экзотермического эффекта для его смеси с ТОСС (рис. 4). Наиболее вероятным объяснением

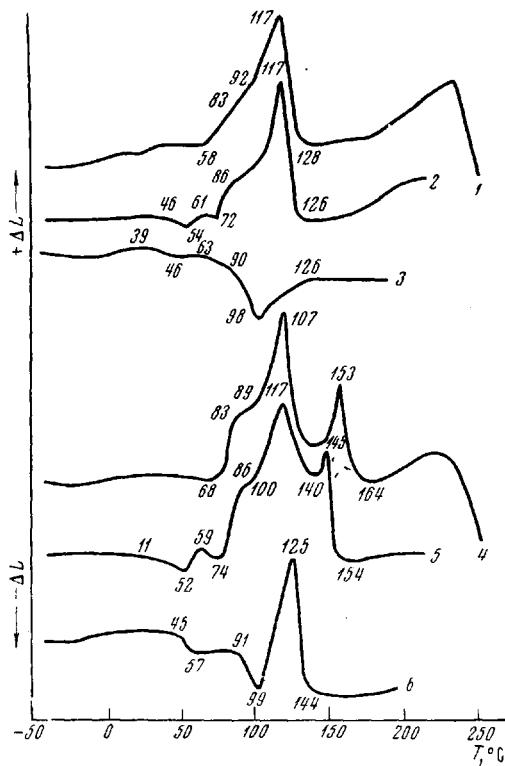


Рис. 4. Термограммы:

1 — исходный ДПВХ; 2 — ДПВХ, прогретый при 50°; 3 — то же, при 80°; 4 — смесь ДПВХ с 5% ТОСС; 5 — смесь, прогретая при 50° и 6 — то же, при 80°

этому является следующее: дегидрохлорированный ПВХ или его смесь с ТОСС из-за наличия реакционноспособных групп (ввиду того, что дегидрохлорированный ПВХ частично окисляется) после достижения температуры размягчения начинает разлагаться, чему соответствует экзотермический эффект с максимумом 115—120° и убыль его веса при этих температурах. При более высокой температуре ТОСС взаимодействует с реакционноспособными группировками цепи — двойными связями с образованием комплекса, чему соответствует экзотермический эффект с максимумом при 128°.

Таким образом, стабилизирующая способность основных солей свинца связана как с акцептированием выделяющегося HCl, так, по-видимому, и с образованием устойчивых комплексов с двойными связями, появляющимися в ПВХ при его нагревании, что уменьшает его окраску за счет нарушения цепи сопряженных двойных связей.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПВХ с К-65, полученный методом суспензионной полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, частично нейтрализованного сополимера стирола и малеиновой кислоты в качестве эмульгатора, и желтую окись свинца (ГОСТ 5539-50). Четырехосновный сульфат свинца, ООСС и ТОСС синтезировали из окиси свинца и серной кислоты [5]. Дифракционные картины PbO, PbSO₄, PbCl₂, ООСС, ТОСС полностью соответствовали литературным данным. Табулированные для ТОСС в литературе не было найдено, кроме схемы дифракционного спектра [6], который неполностью согласуется с полученными нами для различных исследованных образцов ТОСС. Нами были обнаружены следующие рефлексы (табл. 2).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния ТОСС

<i>d</i> , Å	9,8	6,25	5,8	4,90	4,25	3,68	3,57	3,26	3,13	3,08	2,96
Относительная интенсивность	50	10	20	15	20	7	18	100	50	40	15
<i>d</i> , Å	2,88	2,85	2,72	2,63	2,495	2,44	2,31	2,25	2,16	2,07	2,01
Относительная интенсивность	8	20	25	7	7	15	13	5	19	7	10
<i>d</i> , Å	1,97	1,94	1,89	1,855	1,815	1,77	1,68	1,627	1,607	1,563	1,529
Относительная интенсивность	15	16	3	20	20	12	16	15	10	23	15

Термогравиметрические исследования проводили на приборе «Дериватограф» (Венгрия). Навеска образца 300 мг; эталоном служила навеска стеклянных шариков (700 мг), скорость нагрева 6°/мин.

Для получения термограмм использовали установку, собранную из стандартной измерительной и регистрирующей аппаратуры с регистрирующей термопарой хромель-копель и дифференциальной термопарой никром-константан. Скорость нагрева 6,2°/мин., навеска образца 100 мг; эталоном служила изофтальевая кислота (100 мг).

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КВг. Термическую стабильность полимеров оценивали по кинетике реакции дегидрохлорирования при 175° в токе воздуха по способу [7]. Радиально потенциометрическим титрованием определяли выделившийся газообразный HCl и ион хлора, связанный с солеообразными добавками. Частично дегидрохлорированный ПВХ готовили обработкой ПВХ этилатом натрия [8].

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре УРС-50ИМ, используя CuK_α-излучение.

При изучении взаимодействия ПВХ с сернокислыми солями свинца нагревали смесь 2 г ПВХ и 0,2 г добавляемых соединений. Затем смесь тщательно растирали и промывали 50 мл 20%-ного раствора ацетата аммония и водой. В фильтрате определяли ионный хлор.

Выходы

1. Изучены превращения иоливинилхлорида и основных сернокислых солей свинца при их совместном нагревании. С помощью методов ИК-спектроскопии, ДТА, гравиметрии и рентгенографии показано, что выде-

ляющийся хлористый водород реагирует с основными сернокислыми солями свинца с образованием хлористого свинца и комплексных соединений, которые в дальнейшем катализируют дегидрохлорирование полимера.

2. Показано, что основные сернокислые соли свинца вступают в реакцию комплексообразования с двойными связями ПВХ, появляющимися в нем при нагревании, следствием чего является уменьшение окраски полимера за счет нарушения цепи сопряжения двойных связей.

Поступила в редакцию
21 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967; Пласт. массы, 1967, № 8, 17.
2. Z. Vymazal, J. Vaník, Plast. hmota a kaučuk, 4, 259, 1967.
3. R. D. Whaley, A. Z. Harris, J. Chem. and Engng Data, 11, 268, 1966.
4. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
5. С. Б. Мейман, А. Е. Кулникова, Е. Н. Зильberman, Авт. свид. 170929; Бюлл. изобретений, 1965, № 10.
6. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Изд-во АН СССР, 1961.
7. L. H. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
8. M. Tokarzewska, L. Tokarzewski, Plaste und Kautschuk, 9, 230, 1962.

REACTION OF POLYVINYLCHLORIDE WITH BASIC LEAD SULPHATES

*E. N. Zil'berman, A. E. Kulikova, S. B. Metman,
N. A. Okladnov, V. P. Lebedev, A. P. Pavlinova*

Summary

Reactions with polyvinylchloride (PVC) and basic lead sulphates at their simultaneous heating ($175 = 180^\circ\text{C}$) have been studied by infrared spectroscopy, DTA, gravimetry and X-ray method. Evolving HCl reacts with lead salts to give lead chloride complex compounds catalyzing following dehydrochlorination. At the same time the basic salts form complexes with double bonds rising in PVC that diminishes its discolouration due to preventing of conjugation of double bonds.