

# О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРОИЗВОДНЫМИ ДИ- И МОНОАЛКИЛОВА

*К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова*

Ранее было показано [1], что производные триалкилолова в зависимости от природы заместителя выполняют несколько функций, являясь одновременно биоцидами (до  $C_4$ ), термостабилизаторами (ТС) поливинилхлорида (ПВХ), связывающими  $HCl$ , и ингибиторами процесса дегидрохлорирования ПВХ.

Оловоорганические соединения [2]

Шифр	Оловоорганическое соединение	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °C	Содержание Sn, %		$n_D^{20}$
				найдено	вычислено	
I	$C_4H_9SnCl_3$	83—90/8	—	37,72	37,75	1,5220
II	$C_4H_9SnO(OH)$	—	—	55,07	55,83	—
III	$SnO_2$	—	—	78,90	78,19	—
IV	$(C_4H_9)_2SnO$	—	—	47,43	47,89	—
V	$(C_4H_9)_2SnCl_2$	153—155/5	44	39,05	39,20	—
VI	$(C_8H_{17})_2SnCl_2$	—	48	24,33	24,92	—
VII	$(C_4H_9)_2Sn(CH=CH_2)_2$	102—105/5	—	41,61	41,50	1,4831
VIII	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	136—139/1,5	—	39,85	40,29	1,4831
IX	$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_15)_2$	—	—	22,68	22,89	—
X	$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_{11}H_{23})_2$	—	—	19,83	19,71	—
XI	$(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH_{11}H_{23})_2$	—	—	15,75	15,99	—

В настоящей работе рассматривается влияние ди- и моноалкильных производных оловоорганических соединений (ООС) на термическую и термоокислительную деструкцию ПВХ. Для этой цели использовали ОСС общей формулы  $R_nSnX_{4-n}$ , где  $n = 0, 1, 2$  (см. таблицу). ПВХ с  $K_F = 75$  получен при сuspензионной полимеризации в присутствии инициатора (перекиси лаурила) и эмульгатора (метилцеллюлозы).

Стабилизирующее действие ООС оценивали по изменению времени действия стабилизатора  $\tau$ , константы скорости дегидрохлорирования ПВХ,  $k_1$  [3], предельного числа вязкости полимера  $[\eta]$  (циклогексанон, 25°) и по количеству образующегося за счет реакций сшивки нерастворимого полимерного продукта (НП). Методы эксперимента описаны в [1]. За время действия стабилизатора ( $\tau$ ) макромолекулы ПВХ не претерпевали существенных изменений. Деструкция полимерных цепей и появление НП наблюдались лишь при термообработке смесей выше  $\tau$ .

В зависимости от природы заместителя X изученные ООС следует разделить на два типа. Высокая эффективность первого типа

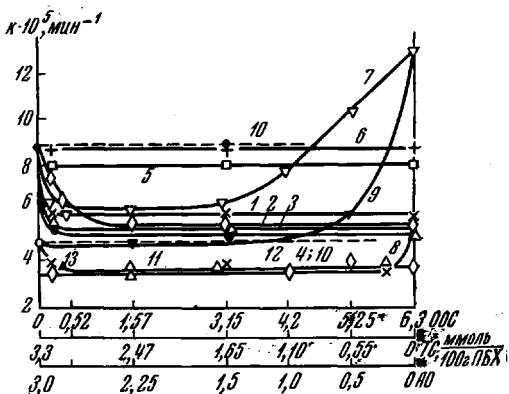
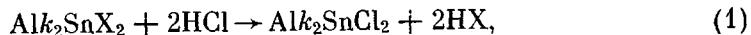


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ при 175° от состава композиции:

1 — X, X + TC; 2 — IX, IX + TC; 3 — VIII, VIII + TC; 4 — V + TC, VI + TC; 5 — IV, IV + TC; 6 — VII, II, VII + TC, I + TC, II + TC, III + TC; 7 — XI, XI + TC; 8 — X + AO, X + AO + TC; 9 — XI + AO, XI + AO + TC; 10 — TC в воздухе; 11 — X, X + TC; 12 — TC в азоте; 13 — X + AO, X + AO + TC

ООС (соединения VIII—X) связана с их способностью понижать константу скорости дегидрохлорирования ПВХ как в присутствии кислорода воздуха, так и в азоте (рис. 1, кривые 1—3, 11) (в азоте для VIII и IX отмечены те же закономерности, что и для X). В то же время эти соединения являются термостабилизаторами ПВХ, необратимо связывающими HCl по реакции:



приводящей исключительно к образованию V или VI и идущей почти всегда на 100%. Благодаря этому наблюдается значительный индукционный период  $\tau$ , величина которого (рис. 1) зависит от природы заместителя X в диалкильных производных олова и уменьшается в ряду:  $\text{IX} > \text{X} > \text{VIII} > \text{IV} > \text{XI} > \text{VII} > \text{V} > \text{VI}$ . Реакция (1) для соединения IV протекает

не полностью (на 80%), и  $k_1$  уменьшается незначительно (рис. 1, кривая 5 в воздухе, кривая 12 — в азоте).

Для соединения VII характерна замена одной винильной группы на хлор при сохранении бутильных заместителей [4] и при отсутствии влияния на  $k_1$ .

Соединение XI при содержании свыше  $3,15 \cdot 10^{-4}$  моль на 1 кг ПВХ ускоряет дегидрохлорирование полимера в атмосфере воздуха (рис. 1, кривая 7). Соединение VI ведет себя так же, как и V.

Характер влияния диалкильных производных олова на скорость дегидрохлорирования ПВХ не меняется при добавлении к смеси ПВХ + ООС эффективного термостабилизатора — трехосновного сульфата свинца (рис. 1, кривые 1—7, 11). Обнаружено синергическое действие смеси ПВХ + ООС по показателю  $\tau$  (рис. 2, A, кривые 2a—c, рис. 2, B, кривая 2), которое подтверждает уменьшение численного значения  $k_1$  под действием ООС [5]. Введение стабилизатора — антиоксиданта (АО) (ионол) в композицию ПВХ + ООС или ПВХ + ТС + ООС приводит к усилению наблюдавшегося эффекта по  $\tau$  в атмосфере воздуха и еще более уменьшает численное значение  $k_1$  до  $k_1$  смеси ПВХ + X в азоте, тогда как добавление одного АО к ПВХ снижает  $k_1$  до значения  $k_1$  исходного ПВХ, подвергнутого дегидрохлорированию в атмосфере азота [5].

и II), которые можно отнести ко второму типу ООС, в отличие от ди- и триалкильных, не влияют на константу скорости дегидрохлорирования ПВХ  $k_1$  (рис. 1, кривая 6), поэтому не дают синергизма по  $\tau$  (рис. 2, B кривые 2b, 2c) с ТС. Соединение II

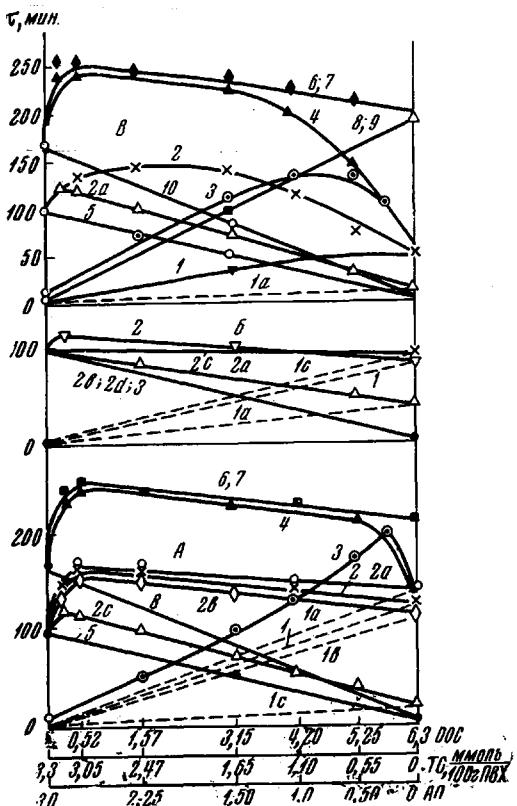


Рис. 2. Зависимость времени работы стабилизатора  $\tau$  при  $175^\circ$  от состава композиций:

A: 1 — X, a — IX, b — VIII, c — V; 2 — X + ТС; a — IX + ТС; b — VIII + ТС; c — V + ТС; 3 — X + АО; 4 — X + ТС + АО; 5 — ТС в воздухе; 6 — X, X + ТС; 7 — X + ТС + АО; 8 — ТС в азоте. B: 1 — IV, a — VII, c — II; 2 — IV + ТС; a — VII + ТС; b — I + ТС; c — II + ТС; d — III + ТС; 3 — ТС в воздухе. B: 1 — XI, a — VI; 2 — XI + ТС; a — VI + ТС; 3 — XI + АО; 4 — XI + АО + ТС; 5 — ТС в воздухе; 6 — XI + ТС; 7 — XI + ТС + АО; 8 — XI; 9 — XI + АО; 10 — ТС в азоте

Моноалкильные производные олова (I и II), которые можно отнести ко второму типу ООС, в отличие от ди- и триалкильных, не влияют на константу скорости дегидрохлорирования ПВХ  $k_1$  (рис. 1, кривая 6), поэтому не дают синергизма по  $\tau$  (рис. 2, B кривые 2b, 2c) с ТС. Соединение II

присоединяет лишь 67% стехиометрического количества HCl. Соединение III вообще не реагирует с HCl и не влияет на скорость дегидрохлорирования ПВХ, очевидно, из-за своего полимерного характера (так же как и II и IV), а SnCl<sub>4</sub>, ранее сообщалось [6], ускоряет дегидрохлорирование ПВХ.

### Выводы

1. Производные диалкилолова, как и производные триалкилолова, в зависимости от природы заместителя при стабилизации поливинилхлорида проявляют совмещенные функции: термостабилизаторов, связывающих HCl, и ингибиторов реакции дегидрохлорирования. Наиболее эффективными являются карбоксилаты и алкоголяты дибутилолова.

2. Некоторые производные дибутилолова в смеси с обычными термостабилизаторами, а также с антиоксидантами фенольного типа проявляют синергическое действие по показателю  $\tau$ .

3. Производные монобутилолова не влияют на процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Поступила в редакцию  
4 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, И. П. Малышева, Высокомолек. соед., B10, 454, 1968.
2. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 38, 67, 102.
3. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., A9, 52, 1967.
4. D. Scyferth, Naturwissenschaften., 44, 34, 1957.
5. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A10, 395, 1968.
6. К. С. Минскер, Ю. А. Пурисон, Т. Б. Заварова, Н. А. Платэ, Г. Т. Федосеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2500, 1968.

УДК 541.64-13

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СООТНОШЕНИИ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ

*Л. В. Пивоварова, Б. А. Жубанов, Л. В. Ким,  
О. Г. Курмангалиев, Г. И. Бойко*

Ранее было показано, что процесс совместного полиамидирования соли *m*-ксилилендиамина и адипиновой кислоты с аминозантовой и аминоундекановой кислотами, а также соли *n*-ксилилендиамина и себациновой кислоты с аминоундекановой кислотой в растворе в крезоле подчиняется уравнению второго порядка. Было найдено, что константа скорости является промежуточной величиной между константами скорости раздельного полиамидирования [1, 2].

В данном сообщении изложены результаты изучения кинетики реакции совместной поликонденсации при различном соотношении компонентов. В качестве объектов исследования использовали следующие смеси мономеров: *n*-ксилилендиаммонийсебацинат (соль СПК) с аминоундекановой кислотой (АУ), *n*-ксилилендиаммонийсебацинат с гексаметилендиаммонийсебацинатом (соль СГ), а также смесь *m*-ксилилендиаммонийадипината (соль АМК) с гексаметилендиаммонийадипинатом (соль АГ) в различных мольных соотношениях.

### Результаты и их обсуждение

Исходные соли СПК, СГ, АМК и АГ были приготовлены по описанному ранее методу [3]; мольные соотношения компонентов были 20 : 80; 50 : 50 и 80 : 20. Изучение кинетики проводили определением в ходе реакции концентрации концевых аминогрупп потенциометрическим титрованием.