

УДК 678.743:678.01:541.115

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЕНОВЫХ УЧАСТКОВ
ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА*К. С. Минскер, Э. О. Крац, И. К. Пахомова*

В процессе переработки поливинилхлорида (ПВХ) и при эксплуатации материалов из ПВХ имеет место отщепление HCl, сопровождающееся появлением окраски полимера уже на ранних стадиях. Происходящие в

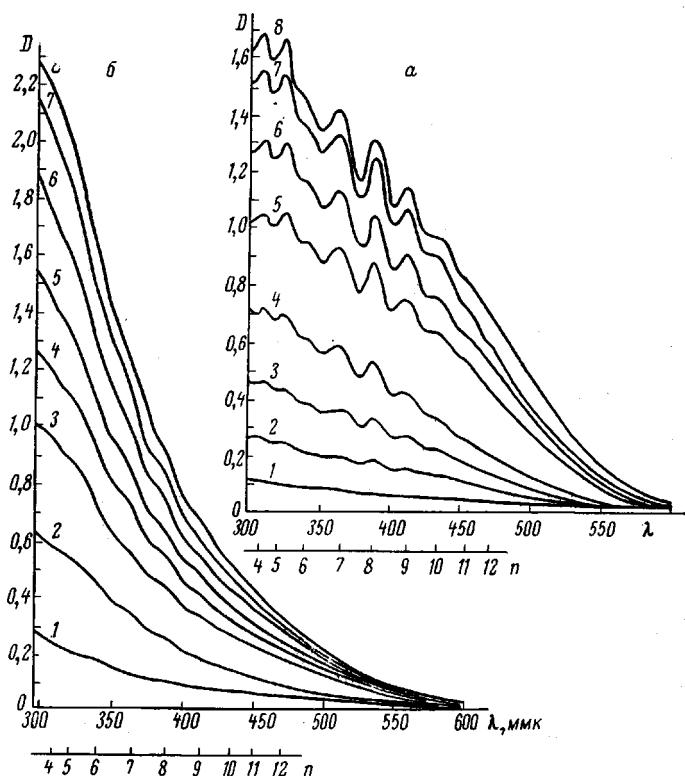


Рис. 1 Спектры ПВХ:

a — дегидрохлорирование в атмосфере азота; *b* — в атмосфере воздуха; 175°; λ , мкм — длина волн; n — число двойных связей в сопряжении; D — оптическая плотность; время прогрева: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45; 4 — 60; 5 — 75; 6 — 90; 7 — 105; 8 — 120 мин.

макромолекулах изменения находят свое отражение в электронных спектрах поглощения (ЭСП) ПВХ [1, 2, 3]. ЭСП деструктированного ПВХ в УФ и коротковолновой части видимой области имеет 10—12 не очень ярко выраженных максимумов (рис. 1), которые относят к полиеновым участкам различной длины [2], появляющимся в полимерных молекулах в процессе отщепления HCl.

Спектральные характеристики можно использовать для получения сведений, способствующих выяснению механизма термодеструкции ПВХ и его стабилизации различными классами соединений [1—3].

Представляется интересным рассмотреть действие некоторых широко используемых термостабилизаторов (ТС) и стабилизаторов-антиоксидантов фенольного типа (СФТ), а также их смесей на распределение поливиниловых последовательностей в макромолекулах ПВХ при его дегидрохлорировании, а следовательно, на изменение окраски полимера в процессе

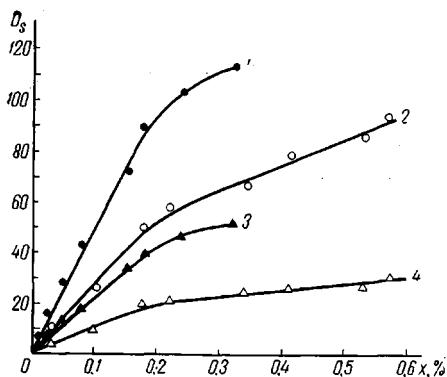


Рис. 2

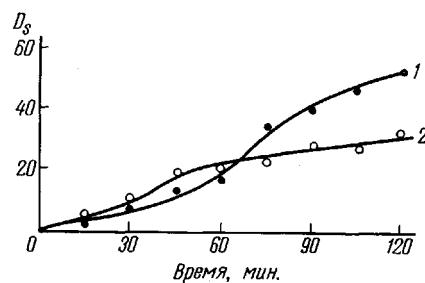


Рис. 3

Рис. 2. Взаимосвязь интегральной оптической плотности D_s с количеством выделившегося при разложении ПВХ HCl ($x, \%$):
1, 3 — азот, 2, 4 — воздух; 1, 2 — D_s в области 300—600 мк, 3, 4 — в области 380—600 мк (точки на кривых рис. 2 соответствуют по времени точкам на кривых рис. 3)

Рис. 3. Зависимость интегральной оптической плотности в области 380—600 мк от времени дегидрохлорирования ПВХ:
1 — азот, 2 — воздух

1 — азот, 2 — воздух

старения. Естественно ожидать, что с увеличением степени дегидрохлорирования, вследствие возможных вторичных реакций (спшивка макромолекул, циклизация, взаимодействие π-связи с O_2 и т. п.), а также реакции с участием стабилизирующих добавок, ЭСП будет изменяться. В соответствии с этим усложняется взаимосвязь между окраской полимера и количеством отщепившегося HCl . Затруднение количественной оценки наблюдаемых явлений, однако, не препятствует выявлению принципиальных закономерностей.

Экспериментальная часть

Используемые вещества. Поливинилхлорид получали методом сусpenзионной полимеризации в присутствии перекиси лаурила в качестве инициатора и метилцеллюлозы в качестве эмульгатора $k_f = 74$; плотность — 1,42 г/см³; насыпной вес — 0,45 г/см³; содержание влаги — 0,01%.

Термостабилизаторы: трехосновной сульфат свинца (ТОСС) с содержанием Pb 82%, Fe — 0,001%, удельный вес — 7,05 г/см³; содержание влаги — 0,01%; стеарат бария (СБ) с содержанием Ba — 19,6%, температура плавления — 223°, содержание летучих — 0,03%, содержание Fe — следы, содержание свободной кислоты — 0,1%.

Антиоксиданты: 4-метил-2,6-ди-трет.бутилфенол (СФТ-I), $T_{\text{пл}} = 70^\circ$; бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-оксифенил)метан (СФТ-II), $T_{\text{пл}} = 130^\circ$; бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-оксифенил)моносульфид (СФТ-III), $T_{\text{пл}} = 85^\circ$.

Тетрагидрофуран (ТГФ), очищенный по [2].

Методика исследования. Термическое разложение порошкообразного ПВХ проводили при $175 \pm 0,5^\circ$ в токе газа (очищенные азот или воздух, 0,5 л/мин). Количество выделившегося из ПВХ и поглотившегося водой HCl (%) определяли потенциометрическим титрованием 0,001 н. раствором $AgNO_3$ [4, 5]. Коэффициент вариации ϕ единичного измерения количества выделившегося за время опыта HCl не превышал 5%.

Стабилизаторы вводили путем тщательного механического смешения с ПВХ: ТОСС — 22, СБ — 71, СФТ-I — 10, СФТ-II и СФТ-III — 5 ммол/кг ПВХ.

ЭСП образцов ПВХ снимали на спектрофотометре СФ-4А в области длин волн 300—600 мкм, для чего готовили растворы полимера в тетрагидрофуране (0,3 г ПВХ/10 мл ТГФ).

Нерастворяющиеся стабилизаторы отделяли от раствора центрифугированием. Толщина поглощающего слоя — 10 мм. Использованная методика позволяет преенебречь возможностью появления дополнительной окраски ПВХ за счет образования полиенхлорводородных комплексов [6]. Все серии опытов проводили не менее трех раз.

Результаты и их обсуждение

Влияние условий проведения термодеструкции ПВХ. ЭСП ПВХ, подвергнутого термодеструкции в атмосфере азота (рис. 1), типичен и имеет максимумы при длинах волн λ , приведенных ниже [2].

$\lambda, \text{мкм}$	308	320	340	365	388	412	434	454	470
n	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Здесь $\lambda, \text{мкм}$ — длина волны максимумов в ЭСП; n — число сопряженных двойных связей в полиеновых последовательностях, содержащихся в макромолекулах ПВХ.

Характер ЭСП таков, что величина оптической плотности D_λ с увеличением длины волны снижается. Если при этом учесть, что коэффициент экстинкции полиенов с увеличением длины сопряжения возрастает, становится очевидным преобладание в разложенном ПВХ коротких полиеновых последовательностей, причем, чем длиннее цепь сопряжения полиена, тем меньшую долю он составляет в общем количестве сопряженных структур. Максимально возможная длина отдельных полиеновых последовательностей, образующихся при отщеплении HCl, не определена, но вполне вероятно присутствие цепей более чем с 12 двойными связями в сопряжении, так как с увеличением времени термообработки ПВХ имеет место увеличение оптической плотности в области до 600 мкм (рис. 1).

При увеличении экспозиции термического дегидрохлорирования ПВХ характер спектра не изменяется (это относится к термодеструкции полимера в токе как азота, так и воздуха (рис. 1)).

В атмосфере воздуха разложение ПВХ происходит с большей скоростью [7—9]. В нашем

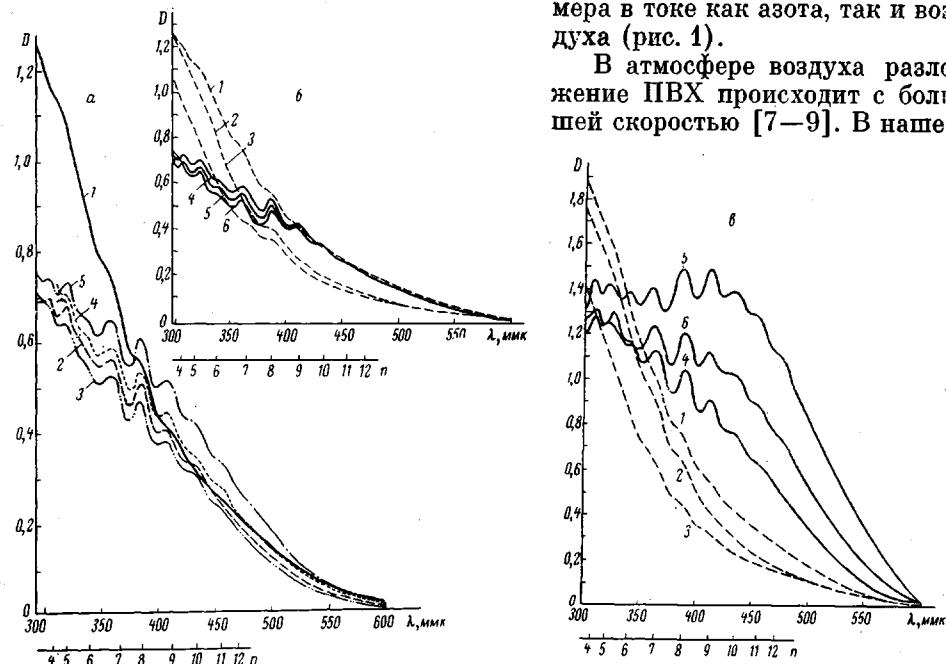


Рис. 4. Спектры ПВХ, прогретого при 175° 60 (а, б) и 90 мин. (в)
а: 1 — воздух, 2 — азот, 3 — с добавкой антиоксиданта I, 4 — III, 5 — II; б: 1, 4 — ПВХ, 2, 5 — ПВХ + ТОСС; 3, 6 — ПВХ + ТОСС + I; 1—3 — воздух, 4—6 — азот; в: 1, 4 — ПВХ, 2, 5 — ПВХ + СБ; 3—6 — ПВХ + СБ + I; 1—3 — воздух; 4—6 — азот

случае константа скорости дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере азота $k_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а в атмосфере воздуха $k_1 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$.

Как видно из рис. 1, б, в ЭСП ПВХ, подвергнутого термическому дегидрохлорированию в атмосфере воздуха, максимумы вырождены до ступенек (сравнить с рис. 1, а). Это, по-видимому, связано с влиянием карбонильных и других групп, образующихся при окислении полимера и находящихся в сопряжении с полиеновыми последовательностями.

С целью установления связи между количеством выделяющегося при дегидрохлорировании ПВХ HCl ($x, \%$) и образующимися при этом в полимерных макромолекулах двойными связями были вычислены интегральные оптические плотности D_s в области длин волн 300—600 мк (при разложении ПВХ до 120 мин.). Такая оценка ненасыщенности макромолекул ПВХ является приближенной, ибо может служить только мерой общего содержания сопряженных двойных связей с n не менее четырех. При определении численных значений D_s не учитываются вклады триенов, диенов и изолированных двойных связей. Пропорциональность между значением $x, \%$ и D_s наблюдается лишь в пределах до 0,2% элиминируемого HCl (рис. 2).

Такое количество HCl в условиях эксперимента выделяется при термодеструкции ПВХ (175°) в атмосфере азота примерно за 90 мин., а в атмосфере воздуха — за 45 мин. Отклонение от пропорциональности между D_s и $x, \%$, по всей вероятности, обусловлено протеканием вторичных процессов (спивка макромолекул, циклизация, окисление двойных связей) [10—12], доля которых возрастает с увеличением времени термической экспозиции ПВХ в условиях эксперимента.

Для ПВХ характерно, что на ранней стадии дегидрохлорирования в данных условиях (до 70 мин.) окраска образцов, подвергнутых термодеструкции в атмосфере азота, несколько светлее, чем в воздухе (сравнить рис. 2 и 3). Однако при увеличении времени термодеструкции полимера различие в интенсивности окраски становится более значительным, причем при термодеструкции в атмосфере азота ПВХ более интенсивно окрашен по сравнению с ПВХ, деструктированном в воздухе, хотя в азоте степень его дегидрохлорирования значительно меньшая. Эти результаты подтверждают факт, согласно которому при термоокислительной деструкции ПВХ протекают по крайней мере два конкурирующих процесса: развитие цепей сопряженных двойных связей и окисление полиеновых последовательностей с образованием новых, но более коротких сопряженных участков [13]. Это же следует из вида ЭСП, приведенных на рис. 1, а, б. Уменьшение оптической плотности с увеличением длины волны более резко в ЭСП образцов ПВХ, подвергнутых термодеструкции в атмосфере воздуха.

Влияние стабилизаторов-антиоксидантов фенольного типа. Роль СФТ в процессе термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ состоит, как известно, в устраниении или снижении вредного влияния O_2 ; при этом заметно уменьшается скорость отщепления HCl из ПВХ, приближаясь к скорости дегидрохлорирования полимера в атмосфере инертного газа [14]. Аналогичным образом изменяется и содержание сопряженных двойных связей в макромолекулах ПВХ, определяемых из ЭСП по значениям оптических плотностей тетрагидрофурановых растворов образцов. Результаты эксперимента, суммированные на рис. 4, а, показывают, что характер ЭСП образцов ПВХ, подвергнутых термическому (в атмосфере азота) и термоокислительному, но в присутствии стабилизаторов-антиоксидантов, дегидрохлорированию (по крайней мере до 60 мин.), практически одинаков.

Близкая величина оптической плотности в образцах ПВХ, термодеструкция которых протекала в атмосфере азота и на воздухе в присутствии стабилизаторов-антиоксидантов, свидетельствует о том, что соединения фенольного типа препятствуют образованию активных центров термоокис-

лительного распада, тем самым уменьшая количество коротких полиеновых последовательностей.

Влияние некоторых термостабилизаторов и их смесей с СФТ. Общим свойством термостабилизаторов является способность реагировать с HCl, в присутствии которого ускоряется процесс термического дегидрохлорирования ПВХ [15]. Стабилизирующий эффект ТС зависит не только от их химической природы, но также и от продуктов реакции с образующимся хлористым водородом [16]. На рис. 4, б и в показаны ЭСП, полученные при разложении ПВХ в токе воздуха в присутствии ТОСС или СБ за разное время, меньшее индукционного периода (начало выделения HCl в свободном состоянии). Выбранные ТС оказывают одинаковое влияние на характер спектров при термоокислительной деструкции полимера: оптическая плотность уменьшается, причем наиболее заметны изменения в видимой области спектра (380—600 мк), где $n > 7$. По-видимому, используемые ТС способствуют окислению полимера кислородом воздуха, что приводит не только к некоторому усилению процесса дегидрохлорирования ПВХ, но и к понижению устойчивости полиенов, особенно с длинной цепью сопряжения, к действию диенофильных реагентов, в данном случае кислорода [4, 9, 17—19].

Добавка к смеси ПВХ и ТОСС или ПВХ и СБ антиоксиданта (СФТ-І), вызывая снижение количества выделившегося из полимера HCl (0,11 и 0,28 % соответственно), приводит к некоторому ослаблению окраски образцов и уменьшению оптической плотности ЭСП (рис. 4, б и в).

При термическом разложении смесей полимера с ТОСС и ТОСС + СФТ-І в атмосфере инертного газа ЭСП ПВХ идентичны (рис. 4, б) и коррелируются с окраской образцов и количеством выделившегося HCl. В случае стеарата бария наблюдаемая картина поведения стабилизатора менее ясна (рис. 4, в): имеет место увеличение оптической плотности, причем наибольшее увеличение приходится на видимую часть спектра. Это находит свое отражение в усилении интенсивности окраски полимера.

Выводы

1. При термоокислительной деструкции ПВХ по сравнению с деструкцией в инертной атмосфере распределение полиеновых последовательностей в макромолекулах полимера сдвигается в сторону увеличения доли коротких цепей сопряжения.

2. Изменение электронного спектра поглощения ПВХ, деструктированного в присутствии стабилизаторов, позволяет оценить характер их влияния на полимер в процессе старения.

3. В присутствии стабилизаторов-антиоксидантов (соединений фенольного типа) распределение и содержание полиеновых последовательностей в полимере, деструктированном в атмосфере воздуха, идентично распределению и содержанию их в ПВХ, деструктированном в инертной атмосфере.

4. Сложное действие термостабилизаторов на ПВХ, не ограничивающееся только нейтрализацией HCl и влиянием на процесс дегидрохлорирования, проявляется также и в изменении распределения полиеновых участков при термодеструкции ПВХ.

Поступила в редакцию
22 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Morikawa, Kagaku to Koge, Sci. and Ind., 39, 325, 1965.
2. D. Brauhn, M. Thallmair, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
3. W. C. Geddels, Europe Polimer J., 3, 747, 1967.
4. L. H. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
5. Сб. Старение и стабилизация полимеров под ред. М. Б. Неймана, Изд-во «Наука», 1964, стр. 166.

6. R. Schlimper, Plaste und Kautschuk, **13**, 196, 1966; **14**, 657, 1967.
7. G. Talamini, G. Pezzin, Makromolek. Chem., **39**, 26, 1960.
8. A. Guyot, J. P. Benevide, J. Appl. Polimer Sci., **6**, 489, 1962.
9. A. Rieche, A. Grimm, H. Mücke, Kunststoffe, **52**, 265, 1962.
10. J. G. Cobber, E. P. Sam sel, SPE Trans, **2**, 145, 1962.
11. R. Bradt, F. E. Mohler, J. Res. Nat. Bur. Standards, **55**, 323, 1955.
12. R. R. Straus, S. Stromberg, B. G. Achhammar, J. Polymer Sci., **35**, 355, 1959.
13. W. Reichert, Plaste und Kautschuk, **14**, 79, 1967.
14. K. C. Минскер, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., **A11**, 646, 1969.
15. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., **A10**, 841, 1968.
16. R. Nagatomi, Y. Saeki, Japan Plast Age., **5**, 51, 1967.
17. R. Nagatomi, Y. Saeki, Koguo Kagaku Zasshi, **65**, 396, 1962.
18. D. Druesdow, C. F. Gibbs, Mod. Plast., **30**, 123, 1953.
19. G. P. Mack, Mod. Plast., **31**, 150, 1953.

**DISTRIBUTION OF POLYENIC SEQUENCES
DURING POLYVINYLCHLORIDE THERMAL DEGRADATION**

K. S. Minsker, E. O. Krats, I. K. Pakhomova

Summary

On the basis of electronic spectra of PVC samples after degradation in nitrogen and in air and also in presence of some thermostabilizers and antioxidants, variation in distribution of polyenic sequences in the macromolecules has been estimated.
