

УДК 53:678.743:547.25

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
ОЛОВООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТОДАМИ УФ-
И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Э. О. Крац, Т. Б. Заварова, Г. Т. Федосеева,
К. С. Минскер**

При термообработке поливинилхлорида (ПВХ) протекают деструктивные процессы, одним из признаков которых является возникновение окраски полимера, связываемой с формированием в макромолекулах в результате реакции элиминирования HCl участков сопряженных двойных связей полиенового типа [1–3]. Изменения такого рода, происходящие в макромолекулах ПВХ, находят отражение в его электронных спектрах поглощения [2, 3]. Исследование УФ-спектров ПВХ, подвергнутого деструкции, показало наличие в макромолекулах полимера набора полиеновых последовательностей (ППС) различной длины, имеющего определенную функцию распределения. Очевидно, окраска ПВХ возникает в результате образования ППС с числом двойных связей в сопряжении более семи, причем доля их в общем количестве ППС различной длины относительно невелика [2]. Изменение условий деструкции ПВХ или введение определенных добавок (в частности стабилизаторов) может приводить к изменению содержания ППС и их распределения по длине [4–7]. Ранее сообщалось [8, 9] о понижении в присутствии оловоорганических производных скорости дегидрохлорирования ПВХ в течение индукционного периода (времени до начала выделения HCl в свободном состоянии). За это время не наблюдается значительного выделения ароматических продуктов и протекания вторичных процессов, связанных с образованием спиртовых структур.

Представлялось интересным получить дополнительные сведения о механизме стабилизации ПВХ группой оловоорганических стабилизаторов, сопоставляя их влияние на кинетику дегидрохлорирования и на формирование систем сопряженных двойных связей.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ПВХ получен суспензионной полимеризацией в присутствии перекиси лаурила в качестве инициатора и метилцеллюлозы в качестве эмульгатора; $K_f = 74$; плотность $1,42 \text{ г}/\text{см}^3$; насыпной вес $0,45 \text{ г}/\text{см}^3$; содержание влаги $0,01\%$; Fe отсутствует. Для исследования были выбраны оловоорганические соединения, ингибирующие реакцию дегидрохлорирования ПВХ [9] (дикаприлат дигидролауриловой (I), малеинат дигидролауриловой (II), дидодецилмеркаптид дигидролауриловой (III)), почти не влияющие на скорость элиминирования HCl из полимера [9] (бутилстаниновая кислота (IV)) и ускоряющие термораспад ПВХ [8] (гексабутилдистананоксан (V)).

Характеристики стабилизаторов ПВХ соответствовали литературным данным [10]. Дидодецилмеркаптан (VI) (т. кип. $70^\circ/1 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4590$) получали реакцией соединения III с HCl (литературные данные [10]: т. кип. $111^\circ/3 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4589$). Тетрагидрофуран (ТГФ) очищали по [2].

Методика исследования. Для исключения каталитического влияния выделяющегося при деструкции хлористого водорода, термическое разложение порошкообразного ПВХ проводили в токе газа по методике [11, 12] (азот или воздух, $0,5 \text{ л}/\text{мин}$, $175^\circ \pm 0,5^\circ$). Добавки в количестве $3,9 \text{ ммол}/\text{моль}$ ПВХ вводили путем тщательного механического смешения с полимером. Получающиеся композиции подвергали термодеструкции ($175^\circ \pm 0,5^\circ$) в атмосфере азота или воздуха (700 мм) в запаянных ампулах. Время термодеструкции не превышало времени индукционного периода. Количество связанного оловоорганическими соединениями HCl определяли потенциометрическим титрованием ионов хлора после экстракции хлорида 2%-ным

водным раствором аммиака из раствора термообработанной композиции в циклогексаноне.

УФ-спектры образцов ПВХ снимали на спектрофотометре СФ-4а в области длин волн 300–600 мк, в которой все исследуемые добавки не имеют собственного поглощения. Растворы полимера в ТГФ применяли такой концентрации, чтобы при толщине поглащающего слоя 1 см величина оптической плотности находилась в оптимальном интервале $D = 0,1$ – $1,8$ [13]. Для удобства сравнения спектров различных композиций величину оптической плотности по закону Ламберта-Беера пересчитывали на концентрацию полимера в растворе $c_p = 0,3$ г ПВХ/10 мл ТГФ. Нерастворимые в ТГФ добавки или продукты их взаимодействия с HCl отделяли от раствора центрифугированием.

На спектрофотометре СФ-14 снимали спектры отражения порошкообразного ПВХ.

ИК-спектры ПВХ были сняты на спектрофотометре UR-20. С целью повышения чувствительности ИК-спектров к малым примесям образцы были приготовлены в виде

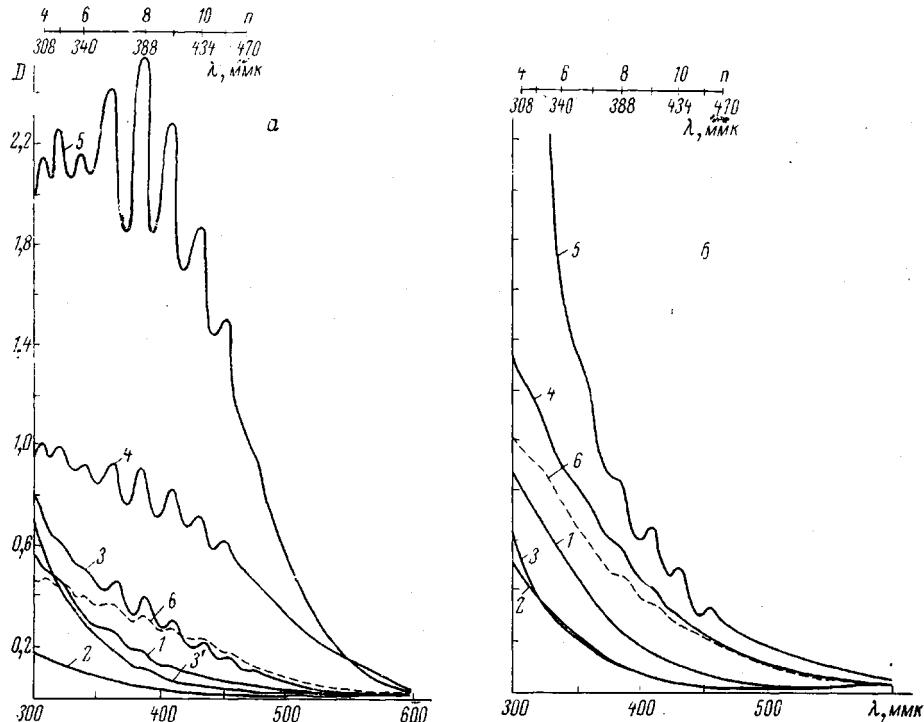


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПВХ, термообработанного в атмосфере азота (а) и воздуха (б) в течение 45 мин. при 175°:

1 — ПВХ + I; 2 — II; 3 — III; 4 — IV; 5 — V; 3' — III (термообработка в течение 90 мин.); 6 — ПВХ без добавок; n — число двойных связей в сопряжении

прессованных пленок толщиной 0,2 мм в специальной обогреваемой прессформе (диаметр 20 мм, температура прессования 150°, давление 50 атм, время 1 мин.). Пленки прессовали из ПВХ, который после деструкции в присутствии стабилизаторов или без них очищали от всех примесей путем трехкратного переосаждения из раствора в ТГФ метанолом. В работе использовали также ПВХ, дегидрохлорированный этилатом натрия (ДПВХ) по методике [14]. Все серии опытов проводили не менее трех раз, причем обнаруживалась достаточно хорошая воспроизводимость.

Результаты и их обсуждение

УФ-спектры композиций ПВХ + I, ПВХ + IV и ПВХ + V после их термообработки в атмосфере азота имеют максимумы поглощения, типичные для дегидрохлорированного полимера, содержащего полиеновые последовательности различной длины [2, 15] (рис. 1, а). В спектрах ПВХ и композиций, подвергнутых термоокислительному дегидрохлорированию (в воздухе), максимумы поглощения сглажены (рис. 1, б). Это, по-видимому, связано с влиянием кислородсодержащих групп, образующихся при

окислении полимера. Действительно, методом ИК-спектроскопии обнаружены кислородсодержащие группы в ПВХ, подвергнутом деструкции в присутствии кислорода [3, 16]. В спектре ПВХ после термоокислительной деструкции в присутствии V (кривая 5, рис. 1, б) сохраняются максимумы поглощения. Это свидетельствует о том, что скорость дегидрохлорирования ПВХ, а следовательно, и образования сопряженных двойных связей в присутствии V превышает скорость окисления их кислородом воздуха.

Спектры ПВХ, претерпевшего термодеструкцию в азоте в присутствии II, отличаются незначительной величиной оптической плотности и в

них на протяжении всего индукционного периода не появляются типичные для полиеновых последовательностей максимумы поглощения (цвет полимера остается белым). На основании при-

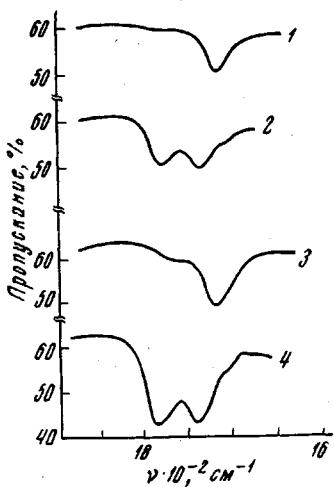


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры ПВХ после деструкции в азоте при 175°: 1 — ПВХ, деструкция в течение 60 мин.; 2 — ПВХ + II ($2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ), 60 мин; 3 — ДПВХ (степень дегидрохлорирования 10,2 мг HCl/г ПВХ, 15 мин.); 4 — ДПВХ + II ($2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г ДПВХ), 15 мин

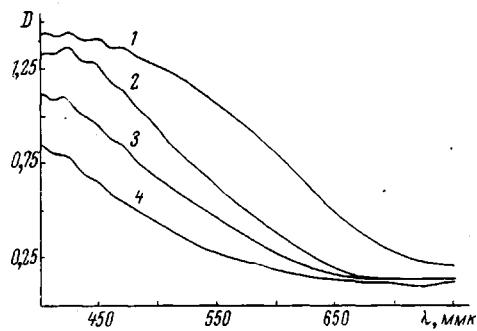


Рис. 3

Рис. 3. Спектры отражения порошкообразных образцов ПВХ в видимой области ТПВХ — полимер, термодеструктированный в вакууме при непрерывном вымораживании образующегося HCl жидким азотом, 190°, 180 мин.; 1 — ТПВХ; 2 — ТПВХ + III ($2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г ТПВХ); 3 — ТПВХ + VI ($4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г ТПВХ); 4 — ТПВХ + II ($2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г ТПВХ); 1—4 — для полимера, прогретого еще в течение 30 мин., азот, 175°

веденных данных и результатов, полученных ранее [17], можно говорить о соединении II как об активном стабилизаторе с совмещенными функциями (акцептор HCl и диенофил), взаимодействующем по реакции Диельса-Альдера с двойными связями, возникающими в макромолекулах.

Рассчитанные константы скорости дегидрохлорирования ПВХ при 175° равны: в азоте $k_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, на воздухе $k_1 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$; для ПВХ + II: в азоте $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, на воздухе $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Нами были сняты ИК-спектры ПВХ и ДПВХ, прогретых в азоте в присутствии II (рис. 2). В ИК-спектре соединения II имеются полосы, характерные для карбоксилатов 1390 и 1585 см^{-1} (1400 и 1550 — 1610 см^{-1} [18]), соответствующие валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ в группе $-\text{COO}^-$. Известно, что ангидриды кислот дают дублет 1820 и 1760 см^{-1} , разница между полосами обычно составляет 35 — 90 см^{-1} . Малеиновый ангидрид имеет дублет 1845 и 1780 см^{-1} . Такое смещение полос поглощения вызвано сопряжением карбонильной группы с двойной связью [18]. В нашем случае в ИК-спектрах имеются полосы поглощения 1790 и 1740 см^{-1} , которые можно отнести к малеиновому ангидриду, присоединившемуся к макромолекуле ПВХ по двойной связи в соответствии с реакцией диенового синтеза. Дополнительным свидетельством этому могут служить спектры отражения порошкообразного ПВХ в видимой области (рис. 3). После добавления соединения II к предварительно термодеструктированному ПВХ (ТПВХ)

и последующего нагревания ТПВХ и смеси ТПВХ с II наблюдается значительное осветление полимера (кривая 6 располагается значительно ниже кривых 1 и 2).

Соединение III подобно II также можно рассматривать как стабилизатор ПВХ, акцептирующий HCl и взаимодействующий с двойными связями. Константы скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии III составляют (175°): $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ на воздухе и $k_1 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ в азоте. При нагревании ПВХ в азоте в присутствии соединения III на неглубоких степенях дегидрохлорирования полимера в спектрах наблюда-

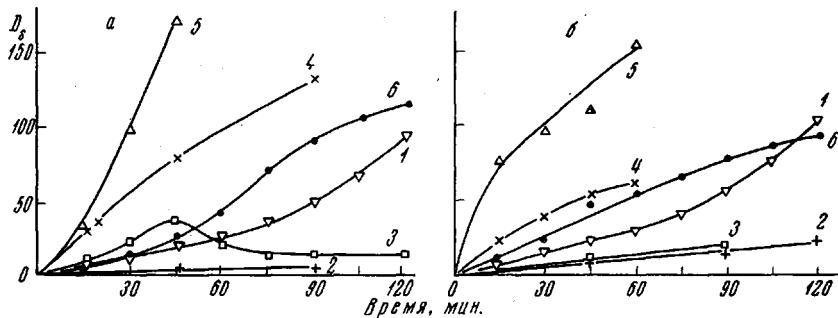


Рис. 4. Зависимость интегральной оптической плотности D_s в области 300–600 мкм от времени термодеструкции ПВХ в азоте (a) и на воздухе (b); обозначения кривых те же, что и на рис. 1

ется увеличение оптической плотности с увеличением времени деструкции, при этом хорошо проявляются типичные максимумы поглощения. Когда же степень дегидрохлорирования достигает 0,1%, начинается осветление полимера. Дальнейшая термообработка приводит к уменьшению оптической плотности и постепенному исчезновению максимумов поглощения в спектрах ПВХ (кривые 3 и 3', рис. 1, a). Вполне вероятно, что присоединение к двойным связям полиенового типа серусодержащего заместиеля при атоме олова происходит после выделения его в виде меркаптана, получающегося по реакции соединения III с элиминирующими при термодеструкции полимера HCl. Известно, что меркаптаны обладают способностью присоединяться к двойным связям макромолекул полидиенов [19]. В нашем случае доказательством этому служат приведенные на рис. 3 спектры отражения ПВХ. Осветление ТПВХ происходит в большей степени в присутствии VI, чем в присутствии III (кривые 3 и 2). К сожалению, для подтверждения механизма стабилизирующего действия серусодержащих соединений нельзя привлечь ИК-спектроскопию, так как колебания групп —CHSR— в ИК спектрах малоактивны.

С целью установления корреляции между количеством двойных связей, образующихся в полимере, и скоростью его дегидрохлорирования были вычислены интегральные оптические плотности D_s УФ-спектров в области длин волн 300–600 мкм, служащие приблизительной оценкой содержания полиеновых последовательностей с числом двойных связей в сопряжении больше четырех. На рис. 4 приведена зависимость D_s от времени термодеструкции композиций. Однаковое влияние как на скорость дегидрохлорирования ПВХ, так и на скорость образования двойных связей оказывают все исследованные соединения при нагревании на воздухе и соединения I, II и V в азоте. Соединение IV почти не влияет на оба процесса (воздух), V — ускоряет их (в азоте и на воздухе), а соединения I—III в разной степени замедляют их в обеих средах.

На рис. 5 представлена частота распределения (относительное содержание) полиеновых последовательностей различной длины в макромоле-

кулах ПВХ. Функцию распределения H_n рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [2]

$$H_n = \frac{D}{n \cdot x' \cdot c_p \cdot d} (\text{л/г} \cdot \text{см}),$$

где D — оптическая плотность УФ-спектров ПВХ в максимуме, соответствующем поглощению полиеновой последовательности определенной длины; n — число двойных связей в сопряжении (длина ППС); x' — отношение выделившегося HCl к хлористому водороду, связанному в полимере;

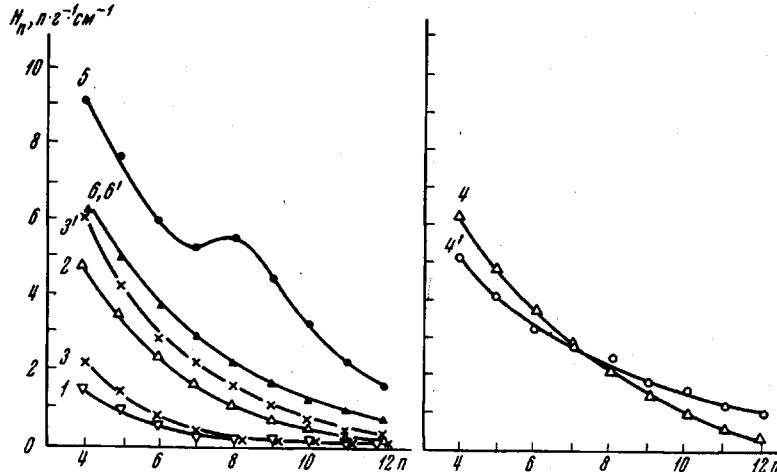


Рис. 5. Частота распределения (относительное содержание) полиено-вых последовательностей различной длины H_n в макромолекулах ПВХ, подвергнутого деструкции в азоте при 175° в присутствии 3,9 моль/моль ПВХ стабилизаторов:

1 — ПВХ + I; 2 — II; 3 — III; 4 — IV; 5 — V; 6, 6' — ПВХ без добавок. 1—6 — деструкция в течение 90 мин.; 3', 4', 6' — деструкция в течение 45 мин.;
n — число двойных связей в сопряжении

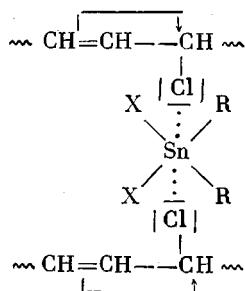
c_p — концентрация полимера в растворе ($\text{г}/\text{л}$); d — толщина поглощающего слоя (см). При дегидрохлорировании ПВХ в азоте, по крайней мере в течение 90 мин., $H_n = f(n)$ не изменяется. Добавление к ПВХ соединений I, II и III приводит к уменьшению общего содержания ППС с $n \geq 4$ (кривые 1, 2 и 3 расположены ниже кривой 6, рис. 5). С увеличением времени дегидрохлорирования ПВХ в присутствии IV изменяется частота распределения ППС в зависимости от их длины. Изменение происходит в сторону уменьшения относительного содержания полиенов с $n \geq 8$ и увеличения содержания полиенов с $n < 8$ (кривые 4, 4'). Кривая $H_n = f(n)$ для ПВХ + V по сравнению с кривой для ПВХ расположена значительно выше и имеет максимум в точке, соответствующей $n = 8$.

Примерное содержание полиенов с $n = 1—3$ можно предсказать, анализируя рис. 6. Предполагается, что количество отщепившегося от полимера HCl должно соответствовать числу образующихся при этом двойных связей (межмолекулярное дегидрохлорирование во внимание не принимали, так как не наблюдалось образования спиртого полимера). ПВХ, подвергнутый термодеструкции (азот, воздух) в присутствии IV, V или без добавок, независимо от скорости его дегидрохлорирования имеет одинаковое количество двойных связей при степенях дегидрохлорирования $x \leq 0,2\%$. То же наблюдается и для ПВХ + III при термодеструкции в азоте до $x = 0,1\%$. Соединения I, II (воздух, азот) и III (воздух и азот при $x > 0,1\%$) уменьшают количество полиенов с $n \geq 4$. Причина этого явления для стабилизаторов II и III заключается в понижении общего количества двойных связей в ПВХ за счет реакции их со стабилизаторами. В литературе [20] имеются сведения о том, что карбоксилаты металлов способны стабилизировать ПВХ за счет обмена некоторых ато-

мов хлора в молекуле полимера на более стабильную сложноэфирную группировку.

Однако если в присутствии I прервать термообработку ПВХ до окончания индукционного периода, многократным переосаждением освободить полимер от остатков стабилизатора, а затем вновь подвергнуть его термодеструкции, то скорость дегидрохлорирования ПВХ оказывается равной скорости дегидрохлорирования нестабилизированного полимера, подвергнутого аналогичной обработке. Их УФ-спектры также не отличаются друг от друга.

В ИК-спектрах ПВХ и ДПВХ, подвергнутых деструкции в присутствии I и затем трехкратно переосажденных, мы не нашли сколько-нибудь заметных особенностей в области поглощения карбонильных групп различного происхождения ($1600-1800 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с ИК-спектрами ПВХ, подвергнутого такой же обработке, но в отсутствие I. Возможно образование сложноэфирных групп в макромолекулах ПВХ происходит в такой небольшой степени, что ее обнаружение доступно только более высокочувствительным методам, например методу меченых атомов [21]. Уменьшение количества полиенов с $n \geq 4$ в случае термодеструкции ПВХ в присутствии I по сравнению с нестабилизированным ПВХ при равной степени дегидрохлорирования (рис. 6), видимо, происходит за счет увеличения количества сопряженных двойных связей с $n < 4$. В этой связи можно предположить, что в ПВХ, стабилизированном I, происходит комплексообразование по схеме [4]



Применение в качестве стабилизаторов оловоорганических соединений, не способных формировать такие комплексы, очевидно, не должно приводить к понижению интегральной оптической плотности в УФ-спектрах полимера относительно нестабилизированного ПВХ. Таким соединением является III, в котором происходит внутреннее комплексообразование между атомами олова и серы [22]. Левая ветвь кривой 3 рис. 6, а свидетельствует о неспособности соединения III понижать в ПВХ содержание ППС с $n \geq 4$.

Таким образом, в зависимости от строения оловоорганические соединения оказывают различное влияние на образование сопряженных двойных связей в ПВХ в соответствии с их влиянием на скорость дегидрохлорирования. Малеат, додецилмеркаптид и дикаприлат дибутилолова уменьшают

количество сопряженных двойных связей, гексабутилдистанноксан — увеличивает, а бутилстannовая кислота почти не изменяет их содержания в ПВХ.

Выводы

1. Для эффективных оловоорганических стабилизаторов поливинилхлорида (ПВХ) характерно совмещение функций ингибитора реакции дегидрохлорирования полимера, акцептора хлористого водорода и диенофила.

2. Оловоорганические соединения в зависимости от химического строения и в соответствии с их воздействием на скорость реакции дегидрохлорирования ПВХ оказывают различное влияние на образование в макромолекулах полимера полиеновых последовательностей.

Башкирский государственный
университет

Поступила в редакцию
8 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Guyot, J. P. Benneviste, *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 98, 1962.
2. D. Braun, M. Thallmaier, *Makromolek. Chem.*, 99, 59, 1966.
3. W. C. Geddes, *Rubber Chem. and Technol.*, 40, 177, 1967.
4. M. Imoto, *Memoirs of the Faculty of Engineering Osaka City University*, 2, 124, 1960.
5. W. C. Geddes, *Europ. Polymer J.*, 3, 747, 1967.
6. D. Braun, M. Thallmaier, D. Herr, *Angew. Makromolek. Chem.*, 2, 71, 1968.
7. К. С. Минскер, Э. О. Крац, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед. А12, 483, 1970.
8. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, И. П. Малышева, Высокомолек. соед. Б10, 454, 1968.
9. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, Высокомолек. соед., Б11, 603, 1969.
10. К. А. Коцешков, Н. Н. Землянский, Н. И. Шевердина, Е. М. Попов, *Методы элементоорганической химии*, изд-во «Наука», 1968.
11. L. H. Wartman, *Industr. and Engng Chem.*, 47, 1013, 1955.
12. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. Б. М. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 166.
13. Н. П. Комарь, В. П. Самойлов, *Ж. аналит. химии*, 18, 1284, 1963.
14. M. Tokarewskaja, L. Tokarewski, *Plaste und Kautschuk*, 9, 230, 1962.
15. Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 1202, 1959.
16. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, *Пласт. массы*, 1968, № 9, 12.
17. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963; К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
18. А. М. Шур, Высокомолек. соед., изд-во «Высшая школа», 1966, стр. 61.
19. A. H. Frye, R. W. Horst, *J. Polymer Sci.*, 40, 137, 1959.
20. A. H. Frye, R. W. Horst, W. Paliond, M. A. Palobagis, *J. Polymer Sci.*, A2, 1785, 1964.
21. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Н. Н. Землянский, О. П. Сюткина, Е. М. Панов, К. А. Коцешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1967, 220.
22. W. J. Bengough, I. K. Varma, *Europ. Polymer J.*, 2, 61, 1966.

A.I.R. AND U.V. SPECTROSCOPY STUDY OF THE STABILIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE BY TIN ORGANIC COMPOUNDS

E. O. Krats, T. B. Zavarova, G. T. Fedoseeva, K. S. Minsker

Summary

The structure of tin organic compounds influence in varying degrees the rate of dehydrochlorination of polyvinylchloride, with the subsequent formation of a conjugated bond system. Maleinate, didodecylmercaptide and tin dibutyldicaprilate decrease the amount of formed conjugated bonds while hexabutyldistanno克斯ан increases the amount of formed conjugated bonds. Butylstannic acid doesn't affect the quantity of conjugated bonds in polyvinylchloride. The mechanism of tin organic stabilization on polyvinylchloride is discussed.