

УДК 678.743 : 66.081

**О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ,
ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
ОЛОВООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**Т. Б. Заварова, Н. А. Окладнов, Г. Т. Федосеева,
К. С. Минскер**

Необходимость эффективной переработки поливинилхлорида (ПВХ), наиболее крупнотоннажного полимера, все чаще заставляет прибегать к выяснению химизма процессов его стабилизации. Однако до настоящего времени уделялось мало внимания вопросу совместимости ПВХ с используемыми стабилизаторами. Чаще встречаются работы по определению стабилизирующей роли уже известных или вновь созданных пластификаторов [1, 2]. По-видимому, выяснение принципиальных особенностей физического взаимодействия ПВХ или композиций на его основе как со стабилизаторами, так и с продуктами их взаимодействия с HCl, элиминирующими из полимера при его термодеструкции, совместно со знанием химизма процесса позволило бы получить более полное представление о сложном комплексе физико-химических явлений, связанных со стабилизацией этого полимера, и наметить основные пути синтеза стабилизаторов с требуемыми свойствами. В этом отношении заслуживает внимания работа [3], где сделаны первые попытки, используя метод ДТА, оценить термостабильность и физико-механические характеристики композиций ПВХ с оловоорганическими соединениями различного строения.

Можно полагать, что для системы ПВХ — стабилизирующая добавка в первом приближении применимы понятия о пластификации полимеров [4] и что эффект стабилизации будет зависеть, в частности, и от пластифицирующей способности стабилизаторов.

В данной работе предпринята попытка оценки совместимости ПВХ с некоторыми из применявшихся в практике переработки полимера оловоорганическими соединениями и выяснения роли этих стабилизаторов в химизме процессов, протекающих при термодеструкции композиции.

Исходные образцы. Использованы образцы суспензионного ПВХ, с $k_f = 70$ и пикнometрической плотностью 1,42 и 1,28 $\text{г}/\text{см}^3$. По морфологическому строению зерен они заметно отличались друг от друга. ПВХ с $d = 1,42 \text{ г}/\text{см}^3$ представлял собой непрозрачные зерна с хорошо развитой поверхностью, а ПВХ с $d = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ состоял из монолитных прозрачных и полупрозрачных шариков.

Исходные образцы ПВХ были подвергнуты термодеструкции (ТПВХ) при 190° в вакууме в течение 1 часа по методике [5]. Из ПВХ с $d = 1,42 \text{ г}/\text{см}^3$ выделилось при этом 5,1 мг HCl / г ПВХ. Кроме того, исходные образцы ПВХ были дегидрохлорированы этилатом натрия (ДПВХ) по методике, описанной в [6]. ПВХ с $d = 1,42 \text{ г}/\text{см}^3$ выделил 38,2 мг HCl / г ПВХ.

В качестве стабилизаторов ПВХ выбраны оловоорганические соединения: дикарбонат дибутилолова (A), дидодецилмеркаптид дибутилолова (B) и тетрафенилолово (C). Эти стабилизаторы были охарактеризованы методом ДТА.

Методы исследования. Термограммы ПВХ и его смесей со стабилизаторами получали на установке ДТА при скорости нагрева 8 град/мин. Навеска образца 100 мг , эталоном служила изофталевая кислота (100 мг). В ряде случаев для выяснения особенностей взаимодействия ПВХ со стабилизаторами нагрев проводили до заранее

заданной температуры, а затем давали образцу остыть в нагревателе до комнатной температуры и вновь снимали термограмму (рис. 1—3).

Термогравиметрические кривые снимали на деривографе ОД-42 со скоростью нагрева 6 град/мин. Эталоном служили стеклянные шарики «Баллотина» размером 0,25 мм.

Кинетику дегидрохлорирования оценивали по количеству HCl, связанному стабилизатором при термодеструкции ПВХ в зависимости от времени (статический нагрев) или температуры (динамический нагрев) [17].

Способы совмещения ПВХ со стабилизаторами. Использовали два приема для совмещения ПВХ со стабилизаторами. В одном из них навески ПВХ и стабилизатора тщательно перемешивали в фарфоровых ступках при комнатной температуре до получения однородной смеси. В другом навеску ПВХ помещали в сосуд, погруженный в пары кипящей воды, и добавляли требуемое количество стабилизатора, растворенного в этиловом спирте. Из высушенной смеси при комнатной температуре отбирали навески в ячейки ДТА.

Обсуждение результатов

Из рис. 1 следует, что соединение А обладает набором эндотермических эффектов плавления (-42° , -22° , -4°), что свидетельствует об изоморфизме каприловой кислоты и ее производных [8]. Соединение В при охлаждении от комнатной температуры до -78° стекается, и на термограмме появляется эффект расстекловывания при 55° . Соединение С характеризуется эффектом плавления при 223° .

На кривых ДТА эффекты плавления соединения А начинают проявляться при его содержании в ПВХ более 5%. Повторные динамические нагревы композиции приводят к уменьшению эффекта при -4° и увеличению при -22° со смещением до -12° , причем заметна разная скорость изменения этих эффектов для полимеров с различной плотностью.

Смещение и уменьшение эффектов плавления стабилизатора А в композиции может быть связано как с его реакцией с HCl, выделяющимся при термодеструкции ПВХ, так и с частичной пластификацией полимера оловоорганическим соединением. В случае смешения компонентов при комнатной температуре (рис. 2, кривые 1, 3) пластификации не наблюдается. Введение стабилизаторов в ПВХ через раствор в этиловом спирте при последующем его испарении (100°) приводит к снижению температуры стеклования (кривая 1'), которая еще более уменьшалась при повторном динамическом нагреве композиции (до 200°).

Изучение влияния содержания стабилизаторов на температуру стеклования ПВХ показывает ограниченную совместимость полимера с соединениями А и В (максимум до 10—15 вес.% этих соединений) (рис. 2, кривые 2, 4, 5). Соединение С не пластифицирует полимер при его динамическом нагреве (до 200°), так как в этих условиях находится в твердом состоянии ($T_{пл} = 223^\circ$), однако при повторных нагревах происходит понижение температуры стеклования полимера, вероятно, за счет образования продуктов реакции стабилизатора с HCl (например, бензола [9]).

Соединение А совмещается с ПВХ уже после динамического нагрева до 110 — 130° , в то время как соединение В не пластифицирует полимер вплоть до 200° . Понижение температуры стеклования такой композиции при дальнейшем нагреве может быть объяснено пластифицирующим действием продуктов реакции В с HCl. О совместности ПВХ с одним из них — дихлоридом дибутилолова — можно судить по тому, что в непрогретых композициях хорошо видны кристаллы стабилизатора, которые исчезают уже после кратковременной термообработки образцов (15 мин., 175° , азот, 10 вес. %), хотя содержание дихлорида дибутилолова, определенное аналитически после омыления образцов аммиаком, остается без изменения. Следует отметить, что для полного обнаружения этого стабилизатора в термообработанной композиции перед омылением требовалось предварительное растворение образца, тогда как в непрогретой смеси хлор в оловоорганическом соединении легко определяется при обработке аммиаком порошкообразной композиции. Это свидетельствует о физическом взаимодействии между полимером и стабилизатором.

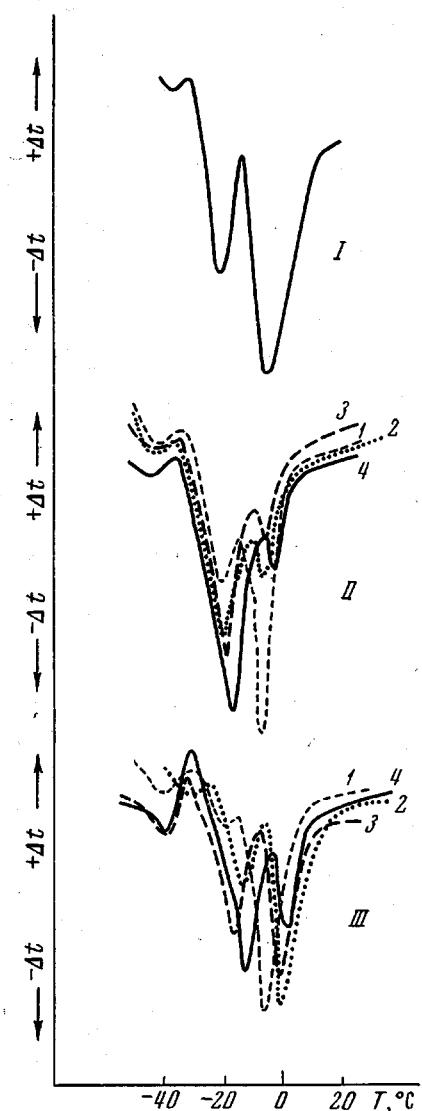


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы А (I), ПВХ с $d = 1,41$ (II) и $1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ (III) с 15% А
1—4 — нагрев до $100, 130, 150, 180^\circ$ соответственно

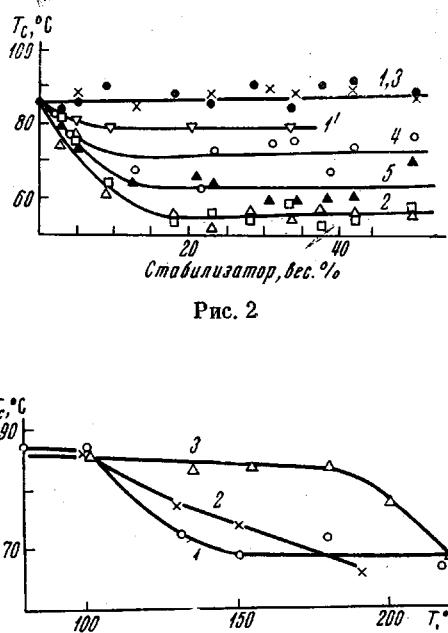


Рис. 2

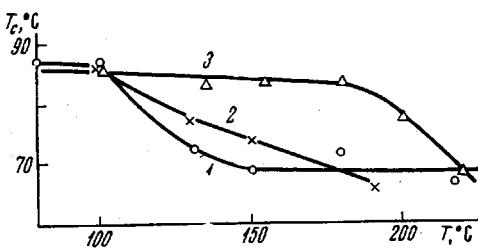


Рис. 3

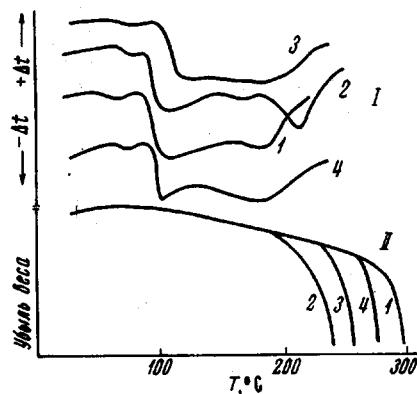


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования ПВХ от содержания в нем стабилизаторов:
1, 3 — А и В, первый нагрев до 200° ; 1' — А введен в спирте, первый нагрев до 200° ; 4 — В, второй нагрев до 200° ; 5 — В, третий нагрев до 200° ; 2 — А, второй и третий нагрев до 200°

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПВХ от многократности нагревания:
1, 3 — ПВХ с $d = 1,42$; 2 — $1,28 \text{ г}/\text{см}^3$; 1, 2 — А, 3 — В (15 вес. %)

Рис. 4. Термограммы (I) и термогравитограммы (II) ПВХ в присутствии 15 вес. %.
1 — А, 2 — В, 3 — С, 4 — без стабилизатора

При рассмотрении влияния морфологии ПВХ на способность его пластифицироваться соединением А при динамическом нагреве до 200° не обнаружено отличия в поведении полимеров с разной плотностью до и после их переосаждения. При температуре ниже 200° отмечено существенное влияние пикнометрической плотности ПВХ на скорость его пластификации (рис. 3). Для достижения одинакового понижения температуры стеклования в случае полимера с повышенной пикнометрической

плотностью требовался динамический нагрев до более низкой температуры.

Поскольку при динамическом нагреве до 100–150° скорость дегидрохлорирования ПВХ незначительна, уменьшение пика плавления соединения А при –4° правильнее объяснить физическими процессами взаимодействия с полимером, а не реакцией с HCl. Дополнительным подтверждением является зависимость эндотермического эффекта плавления соединения А от морфологической характеристики полимера. В то время как заметное понижение температуры стекловидования ПВХ с $d = 1,42 \text{ г}/\text{см}^3$ в смеси с соединением А происходит одновременно с резким уменьшением эффекта плавления при –4° уже после первого нагрева образца до 100° (рис. 1, б, в), для ПВХ с $d = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ требуется нагрев до 150°.

На заранее деструктированных образцах ПВХ показано, что пластифицирующее действие оловоорганических соединений не понижается в процессе деструкции ПВХ. Их ста-

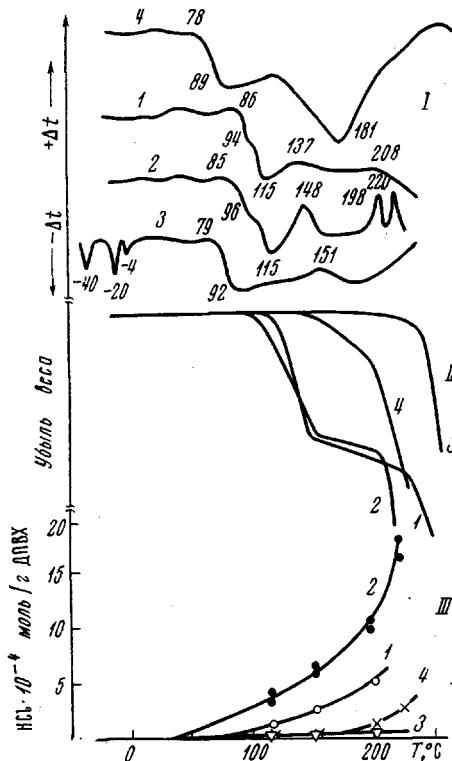


Рис. 5

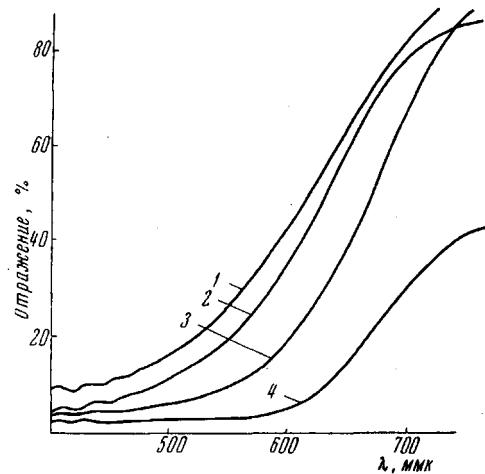


Рис. 6

билизирующая эффективность находится в тесной связи со способностью проникать между структурными полимерными образованиями. Действительно, на кривых ТГА (рис. 4) видно, что интенсивная потеря веса при динамическом нагреве ПВХ + А начинается позже (280°), чем при нагреве нестабилизированного ПВХ (250°). Соединения В и С ускоряют начало этого процесса (220°). Предварительная деструкция ПВХ, не изменения отмеченных закономерностей, несколько смещает начало потери веса. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ с указанными соединениями подтверждает это заключение (рис. 5, III). Однако надо учитывать и другие направления стабилизирующего действия этих соединений (антиокисильтельное, диенофильное и т. д.), затрудняющие сравнение пластифициру-

ющей и стабилизирующей эффективностей оловоорганических соединений.

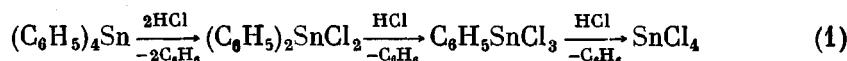
Для выяснения некоторых особенностей стабилизации органическими производными олова был выбран ПВХ, дегидрохлорированный этилатом натрия (ДПВХ). Термогравиметрические кривые ДПВХ (рис. 5) в отличие от ТПВХ и ПВХ имели сложный характер, свидетельствующий о наличии двух процессов (в областях 115—140° и 240—300° [10]). Первый резкий скачок потери веса ДПВХ соответствовал эндотермическому эффекту при 115° на кривой ДТА и свидетельствовал о резком ускорении дегидрохлорирования полимера при этой температуре благодаря активным центрам, образовавшимся в процессе взаимодействия ПВХ с этилатом натрия. Такими активными центрами, вероятно, являются многочисленные атомы хлора, активированные большим числом соседних коротких полиеновых цепочек в ДПВХ. При одинаковой степени дегидрохлорирования ТПВХ и ДПВХ имеют разное распределение длин полиеновых последовательностей, на что указывают их электронные спектры отражения (рис. 6). Дегидрохлорирование ПВХ этилатом натрия приводит к появлению большого числа коротких полиеновых последовательностей, а при его термодеструкции — к значительно меньшему количеству полиенов с большим содержанием двойных связей.

Две температурные области потери веса ДПВХ на кривой ТГА сохранились при введении в полимер соединения С. Это наблюдалось и при стабилизации ДПВХ трехосновным сульфатом свинца [10].

На кривой ДТА композиции ПВХ + С сохранялся эндотермический эффект дегидрохлорирования в области 115°, и при концентрации соединения С выше 10 вес.% появлялись дополнительные экзотермические эффекты в области температур 140—160, 198 и 220°, каждый из которых сопровождался резкой потерей веса на кривой ТГА.

Кривые ДТА смеси соединения С с предварительно прогретым на воздухе ДПВХ или термообработанной в этих же условиях композиции (80°, 2 часа) показали, что эффект при 140—160° не связан с окислением полимера и зависит от наличия процесса дегидрохлорирования при 115°.

Все приведенные факты свидетельствуют о протекающих при 148, 198 и 220° химических экзотермических реакциях, вероятнее всего связанных с взаимодействием стабилизатора с HCl, выделяющимся при термодеструкции ДПВХ. Грубая оценка экзотермических эффектов при появлении связи Sn—Cl вместо Sn—C дает выигрыш энергии в 13,5 ккал/моль. На кривой ДТА проявляются три таких эффекта, каждый из которых соответствует присоединению 1,6; 2,6 и 3,8 моля HCl / моль С (рис. 5). Основываясь на этих данных, можно предположить следующий ход реакции



Образующийся по реакции (1) бензол удаляется из системы, не оказывая заметного влияния на вес композиции, вероятно, из-за недостаточной чувствительности термовесов «Дериватографа».

Известно, что при стабилизации ПВХ бутильными производными олова реакция (1) не наблюдается [11]. Происходит лишь замещение на хлор электроотрицательных групп при атоме олова, не сопровождающееся выделением тепла. Этим можно объяснить отсутствие экзотермических эффектов на кривой ДТА ДПВХ, стабилизированного бутильными производными олова. Одновременно эти соединения приводят к исчезновению эндотермического эффекта дегидрохлорирования ДПВХ при 115° и к изменению характера кривой ТГА: исчезает первая температурная область потери веса (рис. 5). Все это свидетельствует о способности бутильных производных олова замедлять дегидрохлорирование полимера.

Изменение вида кривых ДТА и ТГА (110—120°) ДПВХ при его динамическом нагреве в присутствии В и особенно А сопровождается как

уменьшением скорости дегидрохлорирования ДПВХ, так и понижением интенсивности окраски образца (от темно- до светло-коричневой). За это же время трехосновный сульфат свинца (TOCC) заметно не улучшает цвет композиции, а С ухудшает его. Оба соединения, несколько сдвигая температуру начала потери веса образца, не изменяют вида кривой ТГА. Кинетика выделения HCl как при динамическом, так и при статическом нагреве ДПВХ в присутствии TOCC или С свидетельствует о том, что эти соединения или незначительно влияют (TOCC), или ускоряют (С) за счет SnCl₄ [12] термодеструкцию полимера. В отличие от них соединение А, очевидно, способно задерживать процесс отрыва HCl от макромолекул ДПВХ за счет присоединения стабилизатора по двойным связям полимера или путем образования комплексов между атомом олова соединения А и полиенами или атомами хлора ДПВХ, что должно привести к понижению избыточной электроотрицательности лабильных атомов хлора. Такое средство к полимеру, возможно, улучшает и пластифицирующее действие этого стабилизатора.

Выводы

1. Показано, что пластифицирующая способность оловоорганических соединений играет заметную роль в их эффективности при стабилизации поливинилхлорида (ПВХ).
2. Установлено влияние термообработки композиции на совмещение ПВХ с оловоорганическими соединениями и на химизм стабилизации.
3. Обсуждены причины пониженной термостабильности ПВХ, дегидрохлорированного этилатом натрия, по сравнению с термодеструктированным полимером.
4. Показано, что фенильные производные олова не задерживают отрыва HCl от ПВХ, а бутильные производные олова ингибируют термо-распад полимера. Наблюдались экзотермические эффекты замещения на хлор фенильных групп при атоме олова стабилизатора.

Поступила в редакцию
22 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dachselt, Plaste und Kautschuk, 10, 260, 1963.
2. Т. Б. Заварова, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Б. Ф. Теплов, В. Д. Ардашникова, А. И. Кудеинко, Высокомолек. соед., 8, 599, 1966.
3. R. K. O'leary, J. Foy, W. L. Guess, J. Auction, J. Pharmac. Sci., 56, 494, 1967.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
5. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1968, № 7, 21.
6. M. Tokarewska, L. Tokarewski, Plaste und Kautschuk, 9, 230, 1962.
7. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, И. П. Малышева, Высокомолек. соед., Б10, 454, 1968.
8. Л. Б. Арутюнова, Ж. структ. химии, 1, 145, 1960.
9. К. Тилиус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 381.
10. Е. Н. Зильберман, С. Б. Мейман, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, А. А. Павлинова, Высокомолек. соед., А11, 1512, 1969.
11. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, Высокомолек. соед., Б11, 603, 1969.
12. К. С. Минскер, Ю. А. Пуринсон, Т. Б. Заварова, Н. А. Платэ, Г. Т. Федосеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1336, 1968.

SEVERAL PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OCCURRING IN POLYVINYLCHLORIDE COMPOSITIONS CONTAINING ORGANOTIN STABILIZING COMPOUNDS

*T. B. Zavarova, N. A. Okladnov, G. T. Fedoseéva,
K. S. Minskér*

Summary

It is usually considered that stabilizer effectiveness strongly depends on the extent to which the stabilizer is integrated into polyvinylchloride (PVC). It was shown that PVC was plasticized by organotin stabilizers only after various degrees of heat treatment depending on the kind of organotin stabilizer used. Differences in the mechanism of stabilization of PVC by phenyl and butyl tin derivatives were established by exothermic effects during the dynamic heating of PVC composites containing organotin compounds.