

УДК 678.01 : 54 : 678.742

ПОЛИФОСФИТЫ — СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева,
Н. С. Колубакина, Г. Т. Федосеева, М. С. Ветюшкина*

Известно, что в качестве неокрашивающих стабилизаторов полимеров рекомендуют применять эфиры фосфористой кислоты [1]. Однако мономерные фосфиты в ряде случаев не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стабилизаторам. Значительный интерес в этом отношении представляют полимерные фосфорорганические соединения — полифосфиты (ПФ). По сравнению с фосфитами они обладают повышенной термостойкостью, нелетучестью, гидролитической устойчивостью, а также хорошей совместимостью с полимером, вследствие чего они могут быть использованы для большого ряда полимеров. Ранее ПФ были использованы для стабилизации полиамидов и каучуков [2], поликарбоната [3], полиэтилена низкого давления [4].

Настоящая работа посвящена изучению стабилизирующего действия ПФ различного строения на поливинилхлорид (ПВХ).

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся ПВХ с константой Фикентчера $k_b = 74$, полученный суспензионной полимеризацией при 65° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Изучаемые ПФ (табл. 1) — бесцветные прозрачные вязкие жидкости или порошкообразные вещества, легко растворимые в органических растворителях.

Действие полиэфиров и их смесей изучали на порошкообразном и переработанном в пленку ПВХ. Во всех исследованных порошкообразных композициях стеараты бария и кадмия были взяты в количестве 3 вес. ч. (соотношение 1 : 1). Составы изученных пластифицированных и непластифицированных композиций представлены соответственно в табл. 2 и 3. В качестве пластификатора использовали диоктилфталат (ДОФ).

Смешение компонентов проводили при 90° в течение 45 мин. (для пластифицированного ПВХ) и при 70° 30 мин. (для непластифицированного ПВХ). Пленки получали переработкой композиций на вальцах при 165° в течение 7 мин. для пластифицированного ПВХ и при той же температуре за 10 мин. для непластифицированного ПВХ. Стабилизирующее действие ПФ в отношении ПВХ оценивали по индукционному периоду τ (время термостабильности), скорости дегидрохлорирования, по цвету и прозрачности образцов ПВХ. Цветостойкость пленок определяли визуально, прозрачность — на спектрофотометре СФ-4А после экспозиции в воздушном термостате при 175° в течение 3 час.

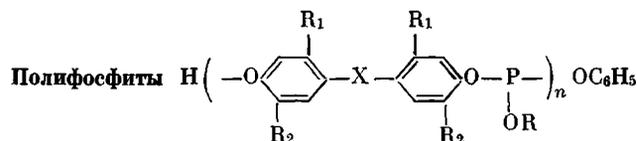
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по исследованию ПФ в качестве стабилизаторов ПВХ позволили выявить некоторые закономерности.

Изучение влияния фосфорсодержащих полиэфиров на порошкообразный ПВХ показало, что в присутствии большинства ПФ наблюдается падение скорости дегидрохлорирования полимера (рис. 1, а). В присутствии термостабилизаторов (стеаратов бария и кадмия) все полиэфиры не-

зависимо от строения повышают τ и понижают скорость дегидрохлорирования ПВХ по сравнению с композицией, содержащей только стеараты (рис. 1, б). При этом стабилизирующий эффект существенно зависит от концентрации ПФ. Было найдено, что для ПФ характерны оптимальные концентрации, выше и ниже которых они неэффективны (рис. 2).

Таблица 1



ПФ *, №	R	X	Мол. вес	Содержание фосфора, %		Содержание серы, %
				P _{общ}	P ³⁺	
1	C ₄ H ₉	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1650	8,85	8,35	—
				8,80	8,50	
2	<i>изо</i> -C ₈ H ₁₇	—S—	1680	7,93	7,87	—
3	C ₁₂ H ₂₅			8,18	7,53	
4	C ₁₈ H ₃₇	—S—	1690	7,01	6,35	—
				7,24	6,25	
5	C ₆ H ₅	—S—	1570	5,43	4,67	—
				5,37	4,80	
6	<i>n</i> -C ₆ H ₄ C ₈ H ₁₇	—S—	1620	8,90	8,70	—
				8,85	8,62	
7	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	—S—	1670	6,90	6,54	—
				6,72	6,38	
8	<i>изо</i> -C ₈ H ₁₇	—S—	1710	8,87	8,80	8,97; 8,69
				8,82	8,75	
9	C ₆ H ₅	—S—	1690	8,18	7,60	7,66
				8,03	7,43	
10	C ₈ H ₁₇	—S—	1790	8,85	8,69	8,98
				8,76	8,72	
11	C ₆ H ₅	—S—	1780	5,72	5,47	5,85
				5,90	5,56	
				6,40	5,98	6,35
				6,25	6,02	6,25

* ПФ 1—9: R₁ = R₂ = H; ПФ 10 и 11: R₁ = CH₃, R₂ = трет. C₄H₉.

Высокая ингибирующая активность ПФ проявляется при введении в указанную выше композицию (ПФ + стеараты бария и кадмия) различных добавок пластифицирующего характера.

Известно [5], что некоторые спирты, используемые как смазки, дают синергический эффект с металлсодержащими соединениями по влиянию на термостабильность ПВХ.

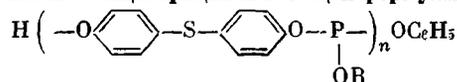
Исследование композиций, содержащих стеараты металлов, спирты и ПФ, показало, что оптимальные результаты получаются при использовании предельных спиртов с R ≥ C₁₀ при содержании их в количестве 3 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ. ПВХ, стабилизированный такими смесями, сохраняет первоначальный цвет; при этом значительно уменьшается скорость дегидрохлорирования и возрастает τ (рис. 1, в). Аналогичные результаты были получены в присутствии многоатомных спиртов, в частности глицерина (рис. 1, в).

Термоокислительная деструкция ПВХ также существенно понижается при совместном использовании стеаратов бария и кадмия, спиртов, поли-

ариленалкилфосфитов и эпокси соединений. Так, в присутствии стеаратов бария и кадмия, лауринового спирта, ПФ и октилэпоксистеарата выделение HCl не происходило в течение всего изучаемого периода (180 мин.) и практически не наблюдалось изменения цвета полимера.

Таблица 2

Влияние концентрации ПФ общей формулы



на цветостойкость пленок пластифицированного ПВХ *

ПФ, №	изо-R	Содержание стабилизатора $\cdot 10^3$ моль/100 г ПВХ	Цветостойкость, мин.	
			заметное изменение цвета	почернение
1	Без ПФ	—	60	90
2	C ₄ H ₉	0,06	120	180
3	C ₄ H ₉	0,2	150	180
4	C ₄ H ₉	0,6	90	120
5	C ₈ H ₁₇	0,06	120	180
6	C ₈ H ₁₇	0,2	120	180
7	C ₈ H ₁₇	0,6	90	180
8**	C ₈ H ₁₇	0,2	95	140
9**	C ₈ H ₁₇	0,6	120	180

* Содержание (вес. ч.) стеарата бария — 0,6; стеарата кадмия — 1,4; ДОФ — 50. ** ПФ на основе дифенилпропана.

Таблица 3

Свойства пленок непластифицированного ПВХ в присутствии моно- и полифосфитов (Постоянный состав всех композиций (вес. ч.): стеарат бария — 1, стеарат кадмия — 2, октилэпоксистеарат — 3)

C ₁₂ H ₂₅ OH, вес. ч.	Добавки моно- или полифосфиты *	Исходный цвет образца	Цветостойкость, мин.		Светопротускание (%) при λ , мкм		t, мин.
			заметное изменение цвета	почернение	420	520	
—	—	Темно-желтый, прозрачный	15	> 180	52	72	128
3	—	Желтый, мутный	15	> 180	47	66	130
—	изо-(C ₆ H ₅ O) ₂ POC ₈ H ₁₇ (3,0)	Темно-желтый, мутный	100	> 180	42	60	110
3	изо-(C ₆ H ₅ O) ₂ POC ₈ H ₁₇ (3,0)	Бледно-желтый, мутный	60	180	43	61	110
—	ПФ 1 (0,2)	Темно-желтый, прозрачный	120	> 180	50	71	165
—	ПФ 2 (0,2)	То же	125	> 180	55	73	165
3	ПФ 1 (0,2)	Бесцветный, прозрачный	180	> 180	72	86	175
3	ПФ 2 (0,2)	То же	180	> 180	72,5	85,3	175

* Цифры в скобках — количество добавленного моно- или полифосфита ($\cdot 10^3$ моль/100 г ПВХ).

В композициях с пластификаторами, в частности с ДОФ, все изученные ПФ проявляют высокую эффективность по уменьшению скорости дегидрохлорирования ПВХ и увеличению τ (рис. 1, 2). Однако цветостойкость ПВХ значительно выше в присутствии полиариленалкилфосфитов, чем полиариленакилфосфитов.

Дальнейшие исследования проводили на пленках пластифицированного и непластифицированного ПВХ. В пластифицированных композициях, содержащих стеараты и ПФ, обеспечивается хороший начальный цвет и прозрачность пленок, а при ускоренном старении в термощкафу при 175° в течение 3 час. значительно повышается цветостойкость образцов ПВХ. Было найдено, что для серусодержащих ПФ на основе 4,4'-диоксифенилсульфида оптимальный эффект стабилизирующего действия наблюдается при концентрации ПФ, не превышающей $0,2 \cdot 10^{-3}$, а для ПФ на основе дифенилолпропана — $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г ПВХ (табл. 2).

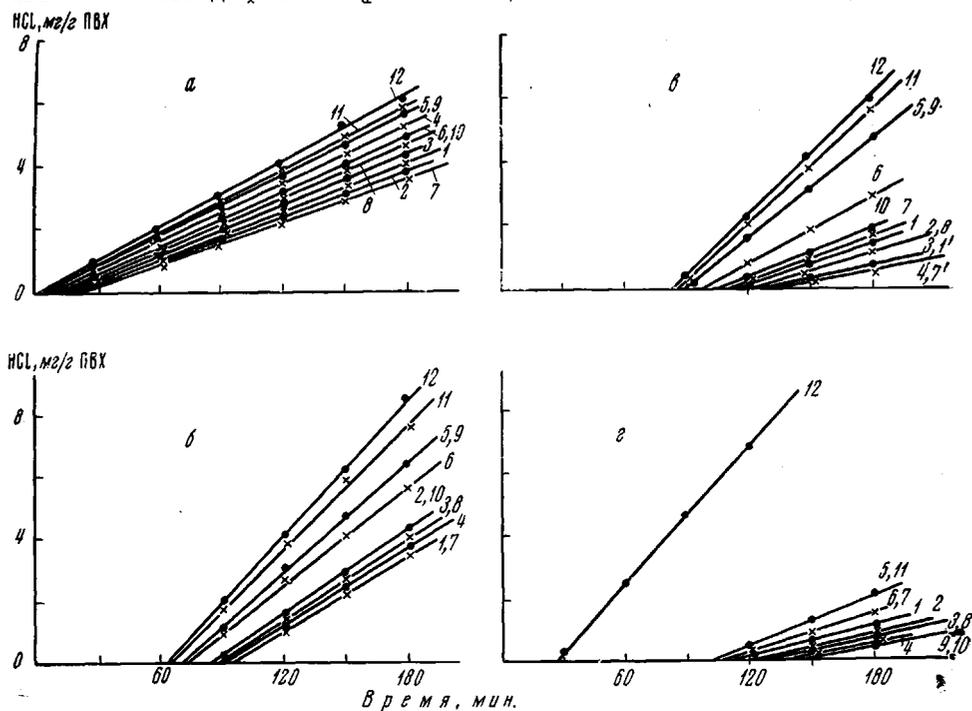


Рис. 1. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха в присутствии $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль ПФ на 100 г ПВХ:

а — ПВХ — ПФ; б — ПВХ — ПФ — стеараты бария и кадмия; в — ПВХ — стеараты бария и кадмия — 3 вес. ч. $C_{12}H_{25}OH$ (цифры со штрихом в присутствии 3 вес. ч. глицерина); г — ПВХ — стеараты бария и кадмия — 40 вес. ч. ДОФ. Здесь и на рис. 2, 3 номера у кривых соответствуют номерам в табл. 1. На всех рисунках кривые 12 — ПВХ без ПФ

Особенно интересны результаты для ПФ на непластифицированном ПВХ. Как видно из табл. 3, применение мономерных эфиров фосфористой кислоты совместно с высшими спиртами не дает желаемых результатов по сохранению цвета и прозрачности непластифицированных образцов ПВХ, а в ряде случаев приводит к их помутнению и потемнению. Введение же в указанную выше композицию ПФ вместо моноэфиров позволяет получать прозрачные, бесцветные и термостойкие пленки.

Исследования показали, что полиариленалкилфосфиты превосходят по своей эффективности ПФ, содержащие только ароматические радикалы. Каких-либо закономерностей влияния структуры алкильного радикала в полиариленалкилфосфитах на стабилизирующую эффективность наблюдать не удалось. С увеличением же молекулярного веса полиэфиров, в частности для ПФ 2 в исследованном интервале молекулярных весов (1100—2200) при одинаковом мольном содержании в ПВХ, эффективность ПФ растет.

Стабилизирующие свойства ПФ обусловлены, по-видимому, теми же химическими реакциями, которые протекают и при стабилизации мономерными фосфитами [6]. Это подтверждается рядом модельных реакций.

В частности, при изучении взаимодействия ПФ с хлористым водородом было показано, что полиариленалкилфосфиты легко деалкилируются с выделением галоидного алкила, что не наблюдается для полиариленарилфосфитов. При исследовании систем ПВХ — ПФ с помощью газожидкостной хроматографии были идентифицированы алкилхлориды, что может быть обусловлено деалкилированием ПФ под действием HCl, выделяющимся в результате дегидрохлорирования ПВХ в отсутствие стеаратов. Не исключено, что выделение алкилхлорида может происходить также и при взаимодействии ПФ с лабильными атомами хлора по реакции Арбузова. С позиций малой реакционной способности ароматических полиэфиров фосфористой кислоты в реакциях деалкилирования может быть объяснена и сравнительно низкая ингибирующая активность в отношении ПВХ полиариленарилфосфитов.

Характерным для всех ПФ является также подавление вредного действия металлов переменной валентности, что было показано на модельных системах ПВХ — ПФ — FeCl₃ (рис. 3, а).

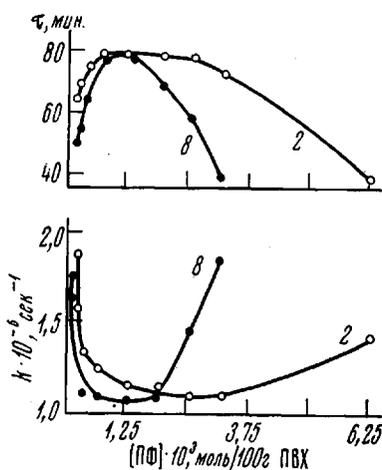


Рис. 2. Зависимость времени термостабильности (а) и константы скорости дегидрохлорирования ПВХ (б) при 175° от концентрации ПФ

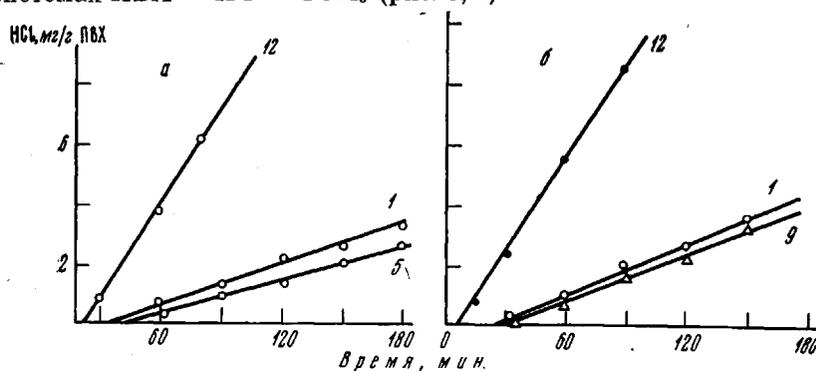


Рис. 3. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха: а — в присутствии 0,05 вес. ч. FeCl₃ и ПФ (0,3 · 10⁻³ моль/100 г ПВХ); б — в присутствии 40 вес. ч. ДОФ и ПФ (0,6 · 10⁻³ моль/100 г ПВХ)

Сравнительное изучение системы ПВХ — пластификатор, ПВХ — ПФ — пластификатор показало, что ПФ подавляют термоокислительную деструкцию пластификатора. Так, в присутствии ПФ 8, 9 и 11 ДОФ при 180° и давлении кислорода 250 мм. рт. ст. устойчив к окислению более 20 час.

При исследовании взаимодействия ПФ с гидроперекисью изопропилбензола оказалось, что найденные значения энергии активации для этих реакций достаточно низки (~12 ккал/моль), т. е. ПФ могут участвовать в подавлении вырожденного разветвления цепи при окислительных процессах ПВХ. Более того, наличие в молекулах ПФ концевых гидроксильных групп делает их способными и к обрыву кинетических цепей окисления.

Выводы

Установлено, что полифосфиты (ПФ) являются эффективными стабилизаторами поливинилхлорида (ПВХ). Стабилизирующее действие ПФ усиливается в присутствии стеаратов металлов и различных добавок пластифицирующего характера, при этом понижается скорость дегидрохлорирования, повышается индукционный период, а также сохраняется первоначальный цвет и прозрачность пленок пластифицированного и непластифицированного ПВХ.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
1 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

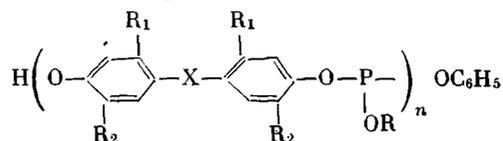
1. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, Тамбов, НИИХимполимер, вып. 4, 1970, стр. 111.
2. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 168.
3. П. А. Кирпичников, В. Х. Кадырова, И. И. Левантовская, Н. А. Мукменева и др., Пласт. массы, 1971, № 1, 44.
4. П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, Н. А. Мукменева, Э. Т. Мукменев, Е. И. Воркунова, Высокомолек. соед., Б12, 189, 1970.
5. В. Pukanszky, *Magyug es gumel*, 6, 302, 1969.
6. К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, Г. Т. Федосеева, Н. А. Мукменева, Л. В. Верижников, Высокомолек. соед., А10, 2500, 1968.

POLYPHOSPHITES AS POLY (VINYL CHLORIDE) STABILIZERS

*V. Kh. Kadyrova, P. A. Kirpichnikov, N. A. Mukmeneva,
N. S. Kolubakina, G. T. Fedoseeva, M. S. Vetoshkina*

Summary

The use of polymeric phosphorous acid esters of general formula



as poly (vinyl chloride) (PVC) stabilizers has been studied. The polyphosphites studied have been shown to decrease the dehydrochlorination rate and to increase the induction period. They also allow to prepare colorless, transparent and thermally stable films from plasticized and rigid PVC.