

3. J. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1967.
 4. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., A12, 668, 1970.
 5. M. Z. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
 6. E. O. Kramer, Industr. and Engng Chem., 30, 1200, 1938.
 7. G. V. Schulz, F. Blaschke, J. prakt. Chem., 158, 130, 1941.
 8. Е. С. Оболонкова, Е. М. Белавцева, Приборы и техника эксперимента, 3, 236, 1973.
 9. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1423, 1962; 38, 1062, 1963.
 10. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 5, 473, 1950; J. Chem. Phys., 33, 1799, 1960.
 11. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
 12. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
 13. В. М. Меньшов, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A14, 1766, 1972.
 14. H. Sotobajashi, K. Ueberreiter, Z. Elektrochem., 66, 538, 1962.
-

УДК 541.64:547.565

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

К. С. Минскер, М. И. Абдуллин, М. Г. Гильманова

Кислород в молекулярной форме при термическом разложении поливинилхлорида (ПВХ) значительно увеличивает скорость элиминирования HCl из полимера [1]. Введение небольших количеств (0,3–0,5 вес. %) соединений фенольного типа, являющихся эффективными антиоксидантами (АО), в ПВХ-композиции понижает скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, приближая ее значение к скорости отщепления HCl в инертной атмосфере [2, 3]. В работах, касающихся стабилизации ПВХ антиоксидантами, и, в частности, соединениями фенольного типа, исследовано влияние таких соединений на скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ. При этом получены интересные результаты, имеющие общее значение, однако не дающие возможность судить о механизме дегидрохлорирования ПВХ в присутствии O₂ и действия стабилизирующих добавок – АО. В [4, 5] показано, что процесс дегидрохлорирования ПВХ более целесообразно описывать не одной, как это делали обычно, а двумя кинетическими параметрами, исходя из возможности двух экспериментально доказанных направлений процесса дегидрохлорирования полимера: возникновение единичных двойных связей, с формированием хлораллильных группировок по закону случая с константой k_c и рост сопряженных полиеновых систем за счет активации реакции элиминирования хлористого водорода смежной атому хлора $\text{C}=\text{C}$ связью с константой k_n .

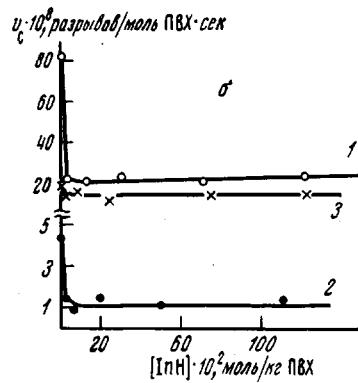
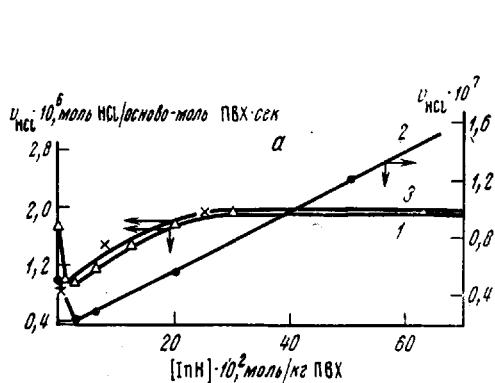
В настоящей работе изучено количественное влияние 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола (ионола) в качестве стабилизатора АО на каждый из указанных выше процессов при термическом и термоокислительном дегидрохлорировании ПВХ.

Суммарная скорость выделения HCl из ПВХ уменьшается при введении небольших ($\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПВХ) количеств ионола, приближаясь к скорости термического дегидрохлорирования полимера в инертной атмосфере или в вакууме. Однако при дальнейшем увеличении содержания АО в смеси скорость отщепления HCl вновь начинает возрастать (рисунок, а).

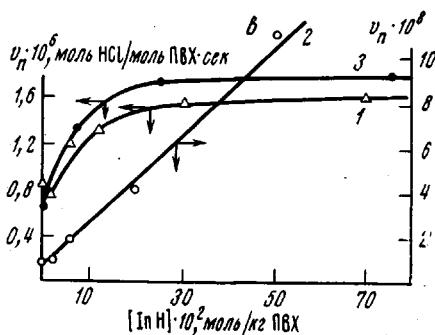
Изучение термической деструкции ПВХ в вакууме при 175° (рисунок, а кривая 3) в присутствии ионола показало, что введение АО ускоряет дегидрохлорирование полимера во всем выбранном диапазоне содержания АО в смеси с ПВХ.

Сравнение кривых на рисунке, а показывает, что при постоянном значении давления кислорода, кривая 1, начиная с некоторого значения содержания АО в смеси с ПВХ ($\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПВХ), практически совпадает с кривой 3, т. е. выше этого значения влияние кислорода на скорость элиминирования HCl из ПВХ не проявляется.

Введение уже небольшого количества АО ($< 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПВХ) приводит к резкому уменьшению скорости образования статистических двойных связей (рисунок, б), которая практически не изменяется при



Зависимость скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ (а), скорости статистического элиминирования HCl (б) и скорости образования сопряженных полиеновых систем (в) от содержания ионола в смеси с ПВХ в атмосфере O_2 ($p_{O_2} = 160$ тор) при 175° (1, 3) и 130° (2); 3 — в вакууме 10^{-4} тор, 175°



далееиншем увеличении содержания ионола в композиции. Значение скорости ингибиранной реакции образования статистических двойных связей v_c , полученное экстраполяцией зависимости v_c от $[InH]$ к нулевой концентрации ингибитора, близко к значению v_c , полученному при деструкции ПВХ в вакууме.

Из рисунка, б видно, что v_c несколько уменьшается при введении до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПВХ ионола в ПВХ и затем остается постоянной при дальнейшем повышении содержания ингибитора.

Экспериментальные результаты показывают, что в присутствии O_2 имеет место свободно-радикальный процесс образования единичных статистических (по закону случая) двойных связей. Реакция почти полностью затормаживается введением типичных АО — ингибиторов радикальных процессов, например, ионола.

Свободно-радикальный механизм этой реакции подтверждается тем, что по сравнению с термическим дегидрохлорированием ПВХ в вакууме (10^{-4} тор), скорость образования статистических двойных связей при термоокислительной деструкции полимера сильно возрастает, причем порядок скорости реакции статистического образования изолированных $\begin{array}{c} > C=C < \\ | \quad | \end{array}$ связей в макромолекулах при каталитическом действии кислорода равен 0,5 по концентрации O_2 . Это предопределяет квадратичный

обрыв развивающихся по свободно-радикальному механизму цепей окисления ПВХ [6].

На рисунке, в приведена зависимость скорости образования полисопряженных систем v_n , которые легко вычислить из соотношения

$$v_n = v_{HCl} - v_c$$

(v_{HCl} — скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ), от содержания ионола в смеси ПВХ. Введение АО не ингибирует реакцию образования полиеновых последовательностей. Наоборот, ионол ускоряет этот процесс как в присутствии кислорода (рисунок, в, кривые 1 и 2), так и в вакууме (кривая 3), что можно объяснить ускоряющим действием ионола как слабой кислоты. Известно, что фенолы, как и другие соединения с кислыми свойствами, в определенных условиях интенсифицируют распад ПВХ [1].

Таким образом, реакция роста полиеновых систем как в присутствии АО, так и в атмосфере кислорода при термоокислительном дегидрохлорировании ПВХ идет по механизму, отличающемуся от механизма возникновения единичных статистических связей $\text{C}=\text{C}$. Это подтверждается еще и тем, что, в противоположность статистическому дегидрохлорированию ПВХ, реакция образования полисопряженных систем незначительно катализируется молекулярным кислородом [6], но сильно ускоряется АО в отличие от статистического элиминирования HCl, что надо иметь в виду при практической стабилизации ПВХ. Избыток АО отрицательно сказывается на скорости v_n , а значит и на цветостойкости ПВХ-материалов и изделий.

Экспериментальная часть

Характеристика полимера, методика эксперимента, анализа продуктов и очистки растворителя описаны в [5]. Смесь ПВХ с ионолом готовили тщательным растиранием исходных компонентов в течение 1 часа. Ионол предварительно перекристаллизовывали из спирта. Деструкцию композиции ПВХ — ионол — стеарат натрия (последний использовали в качестве ловушки HCl) проводили в запаянных ампулах, которые вакуумировали до остаточного давления менее 10^{-4} тор и затем заполняли чистым кислородом, если полимер дегидрохлорировали в атмосфере О₂. Деструкцию ПВХ проводили в стеклянных ампулах, полностью погруженных в термостат при фиксированной температуре опыта (130 или $175 \pm 0,1^\circ$).

Башкирский государственный
университет им. 40-летия
Октября

Поступила в редакцию
27 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 70, 89.
2. К. С. Минскер, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A11, 646, 1969.
3. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A10, 395, 1968.
4. К. С. Минскер, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Р. Б. Ковлер, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 886, 1973.
5. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Докл. АН СССР, 203, 881, 1972.
6. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, М. И. Абдуллин, Высокомолек. соед., B16, 439, 1974.