

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 4

1978

УДК 541.64:547.421

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ЭПОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Иванова С. Р., Зарипова А. Г., Минскер К. С.

Показано, что введение эпоксидных соединений (ЭС) в композиции ПВХ, содержащие инертный термостабилизатор (стеараты Ва, Са или На), приводит к уменьшению скорости отщепления HCl от макромолекул ПВХ. Замедление процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ЭС происходит лишь за счет реакции формирования полисопряженных систем, при этом скорость статистического отщепления HCl остается постоянной. При термодеструкции ПВХ в смеси с ЭС наблюдается реакция оксиранового цикла с кетохлораллильными группировками (КХАГ) макромолекул полимера с образованием 1,3-диоксалановой группировки, которая не отражается на термостабильности полимера. Снижение скорости выделения HCl при деструкции стабилизированного ЭС ПВХ в твердой фазе в присутствии стеаратов Ва, Са или На обусловлено комплексообразованием между ЭС и КХАГ макроцепей полимера.

ЭС являются обычно относительно слабыми стабилизаторами термического распада ПВХ, однако их эффективность резко усиливается в присутствии карбоксилатов металлов — стабилизаторов-акцепторов HCl. По этой причине ЭС, как правило, применяются в виде синергических смесей с некоторыми карбоксилатами металлов.

Несмотря на широкое использование ЭС в практике стабилизации ПВХ [1], химизм их действия, в том числе и в присутствии карбоксилатов металлов до сих пор остается неясным и во многом спорным.

ЭС в смеси с ПВХ в присутствии карбоксилатов металлов (например, стеарата Ва) заметно снижает скорость дегидрохлорирования ПВХ (табл. 1). Изучение кинетики брутто-дегидрохлорирования ПВХ $v_{\text{спн}}$ с

Таблица 1

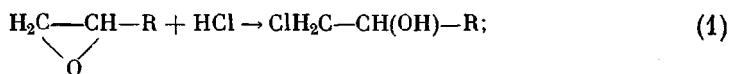
Кинетические параметры дегидрохлорирования ПВХ при 175° в условиях вакуума (10^{-4} torr) в присутствии эпоксидных стабилизаторов

[ЭС], моль моль ПВХ	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^6$	$v_c \cdot 10^7$	$v_{\text{пп}} \cdot 10^6$	$v_{\text{пп}}/v_c$	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^6$	$v_c \cdot 10^7$	$v_{\text{пп}} \cdot 10^6$	$v_{\text{пп}}/v_c$
	(моль HCl/моль ПВХ)·сек ⁻¹	(моль HCl/моль ПВХ)·сек ⁻¹	(моль HCl/моль ПВХ)·сек ⁻¹		(моль HCl/моль ПВХ)·сек ⁻¹	(моль HCl/моль ПВХ)·сек ⁻¹	(моль HCl/моль ПВХ)·сек ⁻¹	
БЭС								
0	0,78	0,80	0,70	8,8	0,78	0,80	0,70	8,8
5	0,52	0,80	0,44	5,5	0,56	0,80	0,48	6,0
10	0,46	0,80	0,38	4,7	0,54	0,80	0,46	5,7
20	0,47	0,80	0,39	4,8	0,40	0,80	0,32	4,0
30	0,47	0,80	0,39	4,8	0,40	0,80	0,32	4,0
50	0,48	0,80	0,40	5,0	0,40	0,80	0,32	4,0
ОЭС								

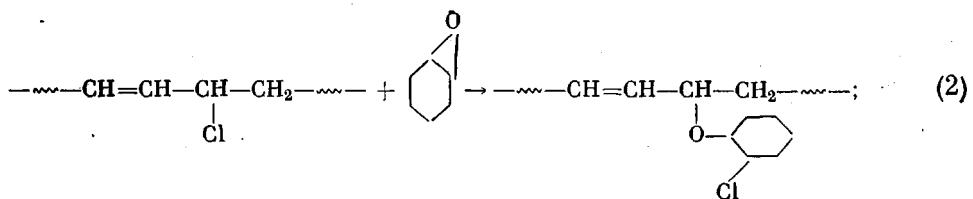
учетом реакций статистического элиминирования HCl v_c и роста полиеновых последовательностей $v_{\text{пп}}$ [2, 3] позволило экспериментально показать, что присутствие ЭС в полимерной композиции (например, бутилэпокси-стеарата (БЭС) или 2-этилгексилэпоксистеарата (ОЭС)) не отражается на

величине скорости образования единичных связей $\text{C}=\text{C}$ в любом месте макромолекул по закону случая v_c , но заметно ингибирует процесс образования полиенов v_n (табл. 1). Косвенно об этом свидетельствует и другой экспериментальный факт: ПВХ, подвергнутый деструкции в присутствии ЭС и стеарата Ва ($175^\circ, 10^{-4}$ tor), значительно менее окрашен, чем полимер, деструктированный в тех же условиях, но без ЭС. При увеличении содержания ЭС в смеси ПВХ — стеарат Ва вклад реакции статистического элиминирования HCl в процессе дегидрохлорирования ПВХ возрастает по сравнению с реакцией роста полиенов (отношение v_n/v_c уменьшается). Как следствие, более длительное время сохраняется начальная окраска ПВХ. Естественно, что стабилизаторы или другие активные добавки, замедляющие рост полиенов v_n , обычно придают полимеру при распаде более светлую окраску за счет уменьшения средней длины полиеновых последовательностей.

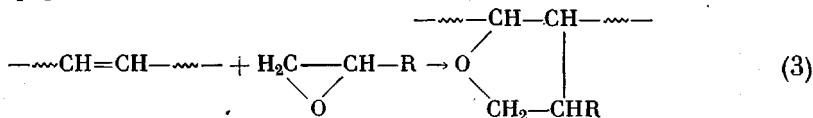
В литературе обсуждаются в основном три гипотезы, объясняющие стабилизирующее действие ЭС в отношении ПВХ: а) взаимодействие ЭС с HCl, выделяющимся при распаде ПВХ [1, 4]



б) реакция ЭС с атомом хлора β -хлораллильной группировки, активирующей, как предполагалось [1], распад ПВХ и ведущей к замене лабильного атома хлора на более устойчивую простую эфирную группу [5, 6]



в) присоединение ЭС к связям $\text{C}=\text{C}$, содержащимся в макромолекулах ПВХ [7]



По-видимому, реакцию (1), несмотря на кажущуюся очевидность в практике стабилизации ПВХ эпоксидным соединением, не следует принимать во внимание, ибо образование β -хлоргидрина наблюдается лишь при распаде полимера в замкнутом объеме. В присутствии инертных стабилизаторов-акцепторов HCl (в наших опытах стеараты Ва, Са или Na) хлоргидрин не образовывался, пока в системе присутствовали карбоксилаты металлов. Расход эпоксидного кислорода при термодеструкции ПВХ в смеси с ЭС не сопровождается появлением в ИК-спектрах полосы поглощения в области 3400 cm^{-1} , характерной для НО-группы хлоргидрина, что наблюдалось при взаимодействии бинарной смеси ПВХ с ЭС. Впрочем, этого следовало ожидать, имея в виду, что значение константы скорости реакции HCl с карбоксилатом металла при 175° порядка $10^3 \text{ моль}/\text{моль ПВХ-сек}^{-1}$ [8]; это обусловливает существенно более высокую скорость реакции HCl со стабилизатором-акцептором HCl по сравнению со скоростью взаимодействия HCl с ЭС. Важно заметить, что именно предотвращение образования хлоргидрина, катализирующего процесс дегидрохлорирования ПВХ, приводит к известному возрастанию эффективности ЭС, как стабилизаторов ПВХ.

Реакции (2) и (3) также не могут играть заметного влияния, ибо скорость дегидрохлорирования ПВХ, по крайней мере на начальных стадиях, но достаточных, чтобы полимер необратимо потерял комплекс требуемых эксплуатационных свойств, не определяется содержанием β -хлоралильных группировок в макромолекулах ПВХ; это функция содержания кетохлоралильных



сопряженных группировок $(\text{---C---C---})_n$ при $n \geq 2$ [9, 10]. По этой причине стабилизирующее влияние ЭС в отношении ПВХ следует связать с взаимодействием эпоксидов именно с этими активными центрами распада полимера и в первую очередь с КХАГ.

Реакция ЭС в случае КХАГ по схеме (3) также не протекает, поскольку содержание КХАГ в макромолекулах при распаде ПВХ в присутствии

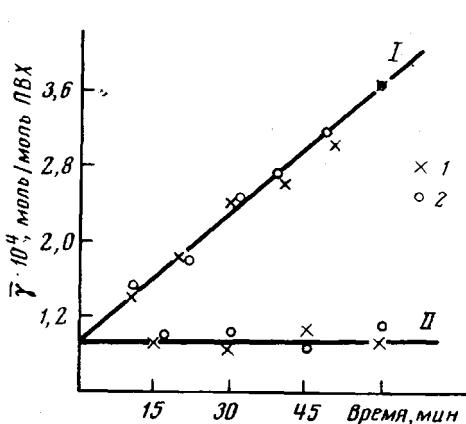


Рис. 1. Зависимость числа внутренних двойных связей (I) и КХАГ (II) в макромолекулах ПВХ, содержащих стеарат Ва и ЭС, от времени термодеструкции полимера при 175° : 1 — БЭС, 2 — ОЭС

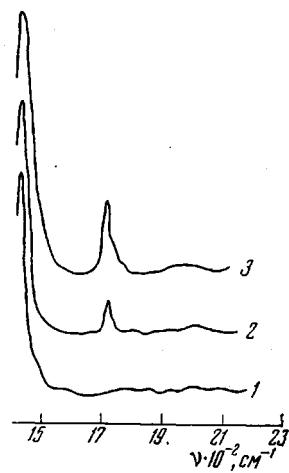


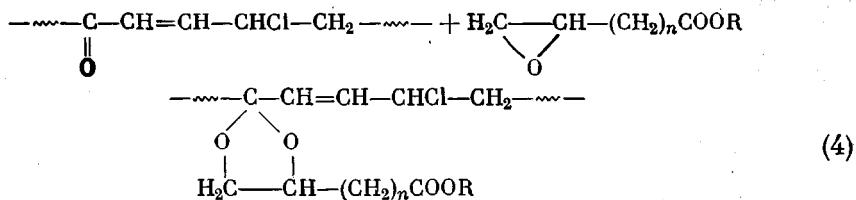
Рис. 2. ИК-спектры исходного ПВХ (1) и прогретого 20 (2) и 40 мин. (3) в смеси с БЭС (30 ммоль/моль ПВХ); 175° , вакуум

ЭС и стеарата Ва, Са или Na (175° , атмосфера очищенного азота), определяемое методом щелочного гидролиза ПВХ [9], не уменьшается в ходе термического дегидрохлорирования, хотя общее содержание внутренних связей ---C=C--- , формирующихся при элиминировании HCl из ПВХ по закону случая (β -хлоралильные группировки), возрастает (рис. 1). Поскольку скорости статистического дегидрохлорирования ПВХ v_c в присутствии и без ЭС одинаковы (табл. 1), то, очевидно, эпоксидный стабилизатор в сочетании с карбоксилатом металла не затрагивает связи ---C=C--- лабильных КХАГ.

Формально влияние ЭС на скорости реакций v_c и v_n коррелирует с данными экспериментов с модельными соединениями [5, 6] и позволяет допустить, что снижение скорости дегидрохлорирования ПВХ обусловлено реакцией ЭС с лабильными структурами макромолекул ПВХ — активными центрами распада полимера.

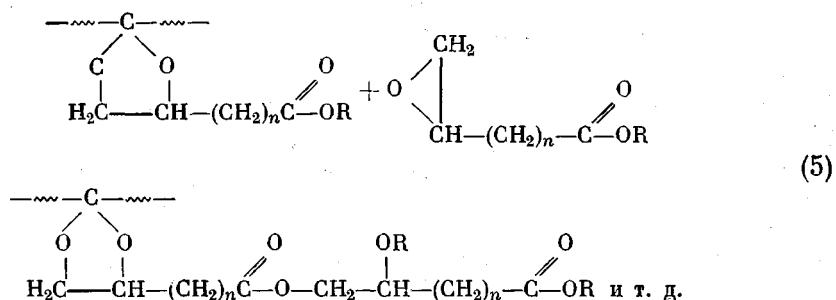
Следует указать на новое, возможное направление взаимодействия ЭС с ПВХ — реакцию ЭС с карбонильным кислородом КХАГ с образованием

1,3-диоксалановой группировки



Диоксалан с выходом порядка 10 вес.% образовывался при нагревании в присутствии катализитических количеств HCl (50–60°, 4 часа) метилвинилкетона – соединения, моделирующего КХАГ, с эпихлоргидрином. Подобные реакции известны и из литературных источников [11]. Хотя непосредственно в ИК-спектрах ПВХ после взаимодействия, например, с бутиловым эфиром эпоксистеариновой кислоты, ацетальная группировка четко не проявляется вследствие низкой (порядка 10^{-4} моль/моль ПВХ) концентрации КХАГ, однако резко возрастает со временем экспозиции характеристическое поглощение карбонильного кислорода в области 1710–1720 cm^{-1} сложноэфирной группировки ЭС (рис. 2).

Объяснением этого эффекта, по нашему мнению, служит реакция ЭС со сложноэфирной группировкой, привитой к ПВХ молекулы эпоксидного стабилизатора, а также известная реакция [12], протекающая при катализитическом действии протонных кислот



Следует отметить, что реакции (4) и (5) при использовании полиэпоксидов могут приводить и к спшиванию макроцепей.

ПВХ, экспонированный при 100° 3–14 час. или при 175° 0,3–0,7 час. в присутствии ЭС и характеризующийся в соответствии с данными табл. 1 пониженной скоростью дегидрохлорирования, после удаления ЭС путем экстракции диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета и трехкратным пересаждением из растворов циклогексанона в спирт возвращается к термостабильности исходного ПВХ (табл. 2). Этот факт экспериментально хорошо воспроизводится, в связи с чем можно сделать ряд важных заключений. Взаимодействие ЭС с карбонильным кислородом КХАГ хотя и имеет место, но не отражается на термостабильности ПВХ. Скорость дегидрохлорирования ПВХ снижается лишь в присутствии ЭС, однако это не связано с химическим взаимодействием макромолекул, в том числе и по схеме (2). Известная реакция между 4-хлоргексеном-2 и, например, окисью циклогексена по схеме (2) протекает лишь в сильнонаполярных средах (ацетонитрил, метилэтилкетон) или в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов [5, 6]. Поэтому стабилизация ПВХ в условиях, когда хлоргидрин не образуется (связывание HCl стеаратом Ba), вероятно, обусловлена комплексообразованием ЭС с лабильными группировками, содержащимися или образующимися в макромолекулах ПВХ – КХАГ, или сопряженными связями $(\text{---C}=\text{C---})_n$. Образование комплекса уменьшает реакционность активных центров распада ПВХ и тем самым снижает скорость дегидрохлорирования полимера.

Исследовали ПВХ марки С-70 со следующими характеристиками: плотность 1,41 г/см³; характеристическая вязкость в циклогексаноне при 25° [η]=1,43; $M_w=157\ 000$; содержание КХАГ $\bar{v}_0=0,91 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ.

В качестве эпоксидных стабилизаторов использовали бутилэпоксистеарат и 2-этилгексилэпоксистеарат, содержащие ~3% эпоксидного кислорода.

Деструкцию композиций ПВХ проводили в запаянных ампулах при остаточном давлении 10⁻⁴ tor. В качестве акцептора HCl, выделяющегося при разложении полимера, использовали стеараты Ва, Са или Na в количестве 2,5 ммоль/моль ПВХ.

Таблица 2

Брутто-дегидрохлорирование ПВХ + термостабилизатор (стеарат Ва) при 175° в вакууме после удаления ЭС из предварительно прогретой композиции ПВХ + ЭС + термостабилизатор *

T, °C	Время, часы	[ЭС], моль моль ПВХ	$v_{HCl} \cdot 10^4$, (моль HCl) (моль ПВХ) · сек ⁻¹
100	3	30	0,80
100	6	30	0,98
100	14	30	0,97
175	0,3	30	0,85
175	0,5	30	0,87
175	0,7	30	0,85

* v_{HCl} исходного ПВХ 0,78·10⁻⁴, предварительно прогретого (175°, вакуум 10⁻⁴ tor) — 0,85·10⁻⁴ (моль HCl/моль ПВХ) · сек⁻¹

Во всех случаях получены идентичные результаты. Смесь полимера с термостабилизатором готовили растиранием исходных компонентов в фарфоровой ступке в течение 1 часа. Эпоксидное соединение вводили в виде раствора в диэтиловом эфире. Количество связанныго термостабилизатором HCl определяли меркуриметрически в присутствии индикатора — дифенилкарбазона.

Определение содержания внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ и расчет кинетических параметров реакций статистического дегидрохлорирования ПВХ и реакции формирования полисопряженных последовательностей, а также количественное определение кетохлораллильных группировок проводили согласно [10, 13], используя методы гидролиза и окислительного озонолиза.

ИК-спектры пленок ПВХ снимали на приборе UR-20. Пленки отливали из 5%-ных растворов полимера в очищенном ТГФ.

ПВХ, деструктированный в присутствии ЭС, очищали от эпоксидного стабилизатора путем экстракции диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета с последующим трехкратным дробным переосаждением в атмосфере чистого азота спиртом из 5 вес.% раствора ПВХ в циклогексаноне.

Синтез 1,3-диоксалана на основе метилвинилкетона и эпихлоргидрина осуществляли следующим образом: смесь эквимолярных количеств метилвинилкетона и эпоксида нагревали при 50–60° в течение 4 час. в присутствии 6 мл HCl и затем оставляли на 48 час. при комнатной температуре. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на приборе ЛХМ-69 с детектором по теплопроводности. Условия анализа: газ-носитель — водород, неподвижная фаза — эпизон-α, длина колонки — 5 м, диаметр колонки — 3 мм, температура испарителя 200°, температура колонки 150°, скорость подачи водорода 66 мл/мин. Идентификацию пика 1,3-диоксалана осуществляли путем сравнения времени удерживания продукта синтеза с временем удерживания 1,3-диоксалана, синтезированного с использованием в качестве катализатора $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ по известной методике [14].

Башкирский государственный
университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
11 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 256.
2. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Докл. АН СССР, 203, 881, 1972.

3. К. С. Минскер, А.л. А.л. Берлин, М. И. Абдуллин, С. Р. Иванова, Д. В. Казаченко, В. П. Малинская, Докл. АН СССР, 241, 1117, 1974.
 4. J. Wuruch, J. Appl. Polymer Sci., 19, 3387, 1975.
 5. D. F. Anderson, D. A. McKenzie, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2905, 1970.
 6. T. V. Hoang, A. Michel, A. Guyot, Europ. Polymer J., 12, 347, 1976.
 7. Р. Р. Норф, Материалы Международного симпозиума по высокомолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 455.
 8. К. С. Минскер, В. П. Малинская, В. В. Саяпина, Высокомолек. соед., А14, 560, 1972.
 9. К. С. Минскер, А.л. А.л. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, А. С. Корнева, Докл. АН СССР, 232, 93, 1977.
 10. К. С. Минскер, А.л. А.л. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., В18, 54, 1976.
 11. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Черноусова, Г. Н. Ященко, Ж. общ. химии, 5, 1156, 1969.
 12. D. L. Rakhmankulov, I. L. Rakhmankulova, V. S. Martemianov, E. A. Kantor, React. Kinet. Catal. Lett., 6, 181, 1977.
 13. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. Н. Шварев, И. Б. Когляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.
 14. Ф. Г. Пономарев, Докл. АН СССР, 108, 648, 1956.
-

STABILIZATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) BY EPOXIDE COMPOUNDS

Ivanova S. R., Zaripova A. G., Minsk K. S.

Summary

Introduction of epoxide compounds (EC) into PVC compositions containing inert thermal stabilizer (Ba, Ca or Na stearates) leads to decrease of the rate of elimination of HCl from PVC macromolecules. It is the formation of polyconjugated systems alone which is responsible for the retardation of the dehydrochlorination process of PVC in the presence of EC; the rate of random elimination of HCl remains constant. The thermal degradation of PVC in the presence of EC involves a reaction of the oxirane cycle with ketochloroallyl groups (KCAG) of the macromolecules of polymer to form 1,3-dioxolane group. This reaction does not affect the thermal stability of polymer. The decrease of the rate of HCl elimination during degradation of EC-stabilized PVC in the solid phase in the presence of Ba, Ca or Na stearates is accounted for by the complexing between EC and KCAG of the macrochains of polymer.