

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА **Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С.*

Обзор

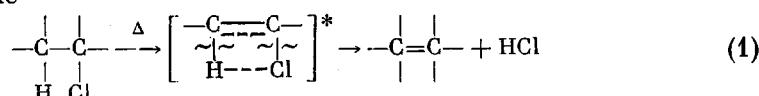
Изложено современное состояние исследований в области термического распада и стабилизации ПВХ. Рассмотрен механизм термического распада низкомолекулярных моделей различных фрагментов макромолекул ПВХ, механизм термораспада полимера и ускоряющего влияния HCl, принципы действия стабилизаторов ПВХ.

В последнее время наблюдается интенсивное развитие теории термического распада и стабилизации ПВХ [1–9], что обусловлено получением новых экспериментальных данных по термораспаду как низкомолекулярных модельных соединений, так и полимера.

Термический распад низкомолекулярных модельных соединений. Из экспериментальных данных по термическому распаду модельных соединений различных фрагментов макромолекул ПВХ [7–24] можно сделать следующие выводы.

Все соединения распадаются по молекулярно-ионному механизму с образованием HCl и олефина. Кинетические кривые термораспада модельных соединений в газовой и жидкой фазах описываются уравнениями реакции первого порядка. По скорости распада хлористые алкилы можно расположить в ряд: третичные \gg вторичные \gg первичные (таблица). Энергия активации термораспада вторичных производных на 5–8 ккал/моль меньше первичных, а третичных — на 7–8 ккал/моль меньше вторичных. Большое влияние на скорость реакции оказывает неконцевая двойная связь в β -положении к атому хлора. Энергия активации в данном случае понижается еще на несколько килокалорий на моль даже по сравнению с третичным хлористым бутилом. Интересно отметить, что если двойная связь находится на конце молекулы, то энергия активации термораспада такого соединения (например, 3-хлор-1-бутена) лишь несколько ниже энергии активации термораспада вторичных хлоруглеводородов (таблица).

Энергия активации термического распада хлоруглеводородов в жидкой фазе значительно понижается по сравнению с распадом в газовой фазе (таблица). Скорость распада хлоруглеводородов в жидкой фазе зависит как от полярности растворителя, так и от его электронодонорных свойств, что свидетельствует о большой роли полярных эффектов в процессе термораспада хлористых алкилов [12]. Общепринято [18–21], что термораспад соединений, приведенных в таблице, протекает через переходное циклическое состояние

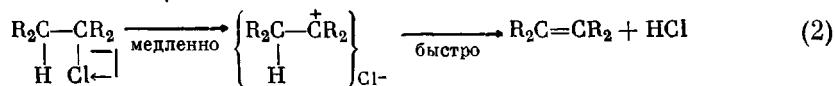


* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на IV конференции «Старение и стабилизация полимеров», Ташкент, 1976 г.

Параметры Аррениуса и температурные интервалы для термического распада низкомолекулярных моделей фрагментов макромолекул ПВХ

Хлористый алкил	$\lg A$, сек $^{-1}$	E , ккал/моль	Температурный интервал, °C	Фаза	Литература
Хлористый этил	13,46	56,6	420–500	Газовая	[22]
Хлористый пропил	13,45	55,0	420–478	»	[14]
Хлористый амил	13,80	55,3	410–450	»	[23]
Хлористый втор.пропил	13,40	50,5	367–406	»	[14]
Хлористый втор.бутил	13,75	50,1	339–390	»	[14]
Хлористый трет.бутил	12,40	41,4	290–341	»	[15]
3-Хлор-1-бутен	13,34	48,5	320–410	»	[24]
4-Хлор-2-тексен	10,75	34,0	250–313	»	[10]
2,4-Дихлорпентан	13,38	48,9	347–397	»	[11]
2,4,6-Трихлоргептан	14,17	50,8	346–386	»	[11]
6-Хлор-2,4-гептадиен	10,43	34,55	302–347	»	[11]
8-Хлоргексадекан	10,55	36,0	236–284	Жидкая	[12]
8-Хлор-6-тридекапрен	8,14	25,0	165–196	»	[12]
7-Хлор-3,5-нонадиен	7,99	19,4	70–96	»	[12]

Согласно Ингольду [21], реакции дегидрохлорирования — двухстадийные процессы типа $E1$, при которых первой и определяющей скорость стадией является ионизация



Главным фактором, определяющим скорость, является устойчивость карбониевого иона R^+ в RCl . Влияние различных заместителей (таблица) и растворителей на процесс термораспада RCl можно рассматривать с точки зрения влияния их на энергию диссоциации гетеролитической связи.

Кинетические закономерности термического дегидрохлорирования ПВХ. Экспериментальные данные, полученные в последнее время [1–5, 25–33], доказывают, что HCl — основной летучий продукт термораспада ПВХ — ускоряет разрушение полимера. (Этот вопрос долгое время был дискуссионным [2, 9].)

Характерный вид кинетических кривых дегидрохлорирования ПВХ в вакууме при постоянном удалении HCl в условиях, исключающих автокатализ, когда распад протекает в кинетической области и не лимитируется диффузией HCl , представлен на рис. 1 кривой 1 [4–6, 25–29, 34].

Кинетические кривые распада ПВХ при 180–200° на начальной стадии были разложены на кривые 2 и 5 (рис. 1), которые описываются уравнениями реакции первого порядка со следующими константами скоростей (сек $^{-1}$) [5, 6, 34]:

$$k_0^{e\Phi} = 10^{11,8 \pm 0,5} \exp(-38000 \pm 1000/RT) \quad (3)$$

$$k_{al}^{e\Phi} = 10^{9,6 \pm 0,5} \exp(-28000 \pm 1000/RT) \quad (4)$$

Из рис. 1 видно, что суммарный процесс дегидрохлорирования состоит из двух процессов: распада нестабильных фрагментов (уравнение (4)) и более термостойких групп (уравнение (3)).

В литературе [1–3, 7–12, 35–48] широко обсуждается вопрос о природе и концентрации нестабильных фрагментов макромолекул ПВХ

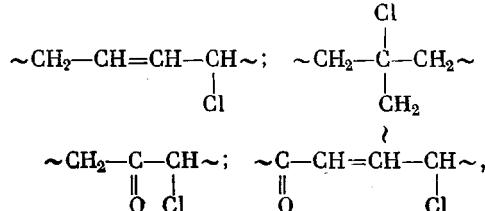


Рис. 1. Кинетическая кривая дегидрохлорирования ПВХ в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} Па при 200° с постоянным вымораживанием HCl (1), разложенная на кривые 2 и 5; кривые 3, 4 рассчитаны по уравнениям (13) и (14) соответственно

Рис. 2. Термический распад ПВХ в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} Па при 200° и постоянном вымораживании HCl: I – исходный ПВХ (1) и ПВХ, хлорированный при 20° в темноте газообразным Cl₂ в течение 0,5 (2), 2 (3), 18 (4), 24 (5), 45 (6), 92 (7) час. и 96 час. в присутствии газообразного HCl (8); II, III – ПВХ, хлорированный при 20° газообразным Cl₂ на свету в течение 2 (II) и 24 час. (III)

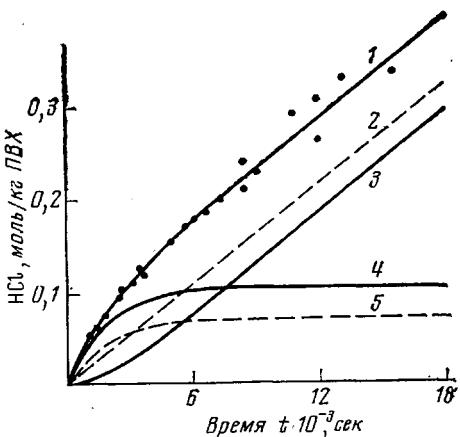


Рис. 1

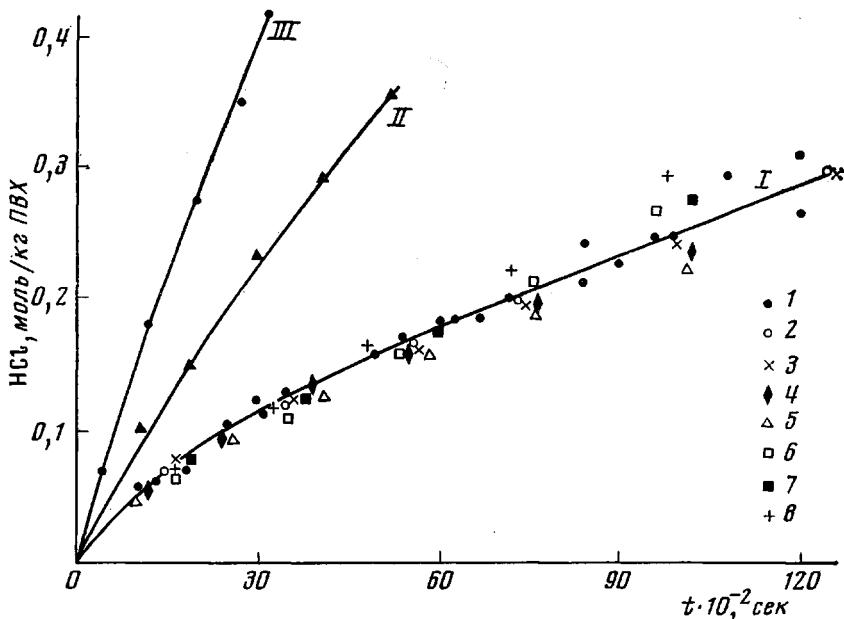


Рис. 2

перекисных и гидроперекисных групп, остающихся в полимере после полимеризации или образующихся в результате окисления атомов водорода, находящихся в аллильном положении или у третичного атома углерода, мономера. Количество нестабильных фрагментов зависит от способа получения, выделения и хранения полимера. При определении концентрации отдельных нестабильных фрагментов авторы работ [35–41] получили большой разброс в их значениях (0,01–0,1 мол. %) также и в зависимости от применяемых методик эксперимента.

Веским аргументом в пользу значительного влияния хлораллильных фрагментов, присутствующих в исходном ПВХ, на начальную скорость распада полимера служили экспериментальные данные по замедлению скорости дегидрохлорирования ПВХ после мягкого хлорирования полимера в растворе [47] или в порошке [41]. Нами проведено мягкое хлорирование ряда порошкообразных образцов супензионного ПВХ очищенным хлором в отсутствие кислорода при 20° в темноте и при освещении солнечным светом в течение различного времени, однако мы не получили никакого замедления начальной скорости распада полимера (рис. 2).

Экспериментальных данных еще явно недостаточно, чтобы сделать определенный вывод о вкладе каждого из нестабильных фрагментов макромолекул ПВХ в начальную скорость распада полимера, и в этом направлении необходимы дальнейшие исследования.

Значительно более термостойкими группами являются нормальные звенья макромолекул; так, показано, что термораспад ПВХ при более высоких температурах ($220\text{--}250^\circ$), когда вкладом нестабильных фрагментов макромолекул, находящихся в исходном полимере, в суммарную скорость дегидрохлорирования можно пренебречь, хорошо описывается уравнением реакции первого порядка с $k_{\text{т}}^{\text{аф}}$ вплоть до $\sim 60\%$ -ного превращения [6, 34].

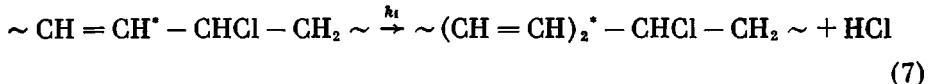
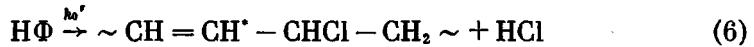
Механизм термического дегидрохлорирования ПВХ. Как известно из литературы [1–3, 7–9], предложено две теории термического распада ПВХ: ионно-молекулярная и радикальная.

Согласно радикальной теории, основной активной частицей, участвующей в реакциях продолжения цепи, является атомарный хлор. Эффективными акцепторами атомарного хлора служат металлы. Показано [5], что Hg, Ag (металлы, не взаимодействующие с HCl), будучи добавленными к полимеру даже в очень больших количествах (в весовом соотношении 1 : 1), не влияют на скорость дегидрохлорирования ПВХ в вакууме. Этот факт свидетельствует о том, что термораспад ПВХ в основном протекает по ионно-молекулярному механизму.

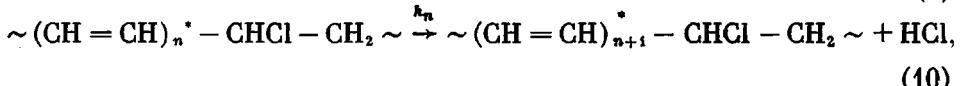
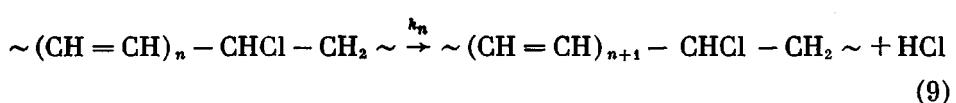
Как следует из эксперимента (рис. 1) [5, 6, 34], инициирование термического распада ПВХ в вакууме при постоянном удалении HCl протекает по двум реакциям: распад нормальных звеньев и нестабильных фрагментов, находящихся в исходном полимере.

Схему термического дегидрохлорирования ПВХ по ионно-молекулярному механизму можно представить в виде следующих уравнений [34, 49].

Инициирование



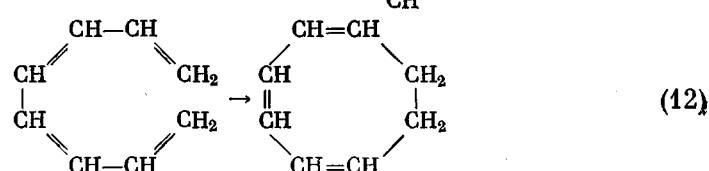
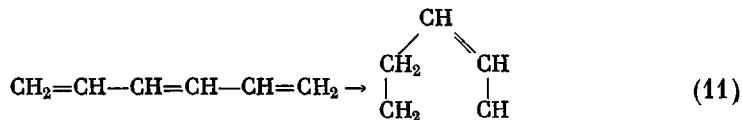
Продолжение цепи



где НФ — нестабильные фрагменты, находящиеся в исходном ПВХ; $\sim\text{CH}=\text{CH}'-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ — неконцевые хлораллильные фрагменты, образующиеся при распаде НФ и присутствующие в исходном ПВХ, k_0, \dots, k_n — константы скоростей реакций.

На $(n+1)$ -ом звене происходит обрыв последовательной реакции дегидрохлорирования вдоль макромолекулы вследствие протекания параллельных реакций межмолекулярной или внутримолекулярной циклизации образующихся полиенов [5, 34, 50, 51]. На низкомолекулярных модельных

соединениях показано протекание следующих реакций циклизации:



с параметрами Аррениуса: $\lg A = 11,0$, $E = 29,9$ ккал/моль [52]; $\lg A = 11,0$, $E = 17,0$ ккал/моль [53] соответственно.

Возможен обрыв цепи дегидрохлорирования по стереохимическим причинам, когда отсутствует сопряжение вновь образующейся двойной связи с ранее образованной системой сопряженных двойных связей [5, 50].

Применяя теорию последовательных реакций, при условии $k_0 \ll k_1 \ll k_2 \approx k_n$ (такое соотношение констант наблюдается при распаде модельных соединений в жидкой фазе, как видно из таблицы), $k_0' \gg k_1$, получим

$$[\text{HCl}]_1 = l_{cp} c_0^0 (1 - e^{-k_0 t}) - (l_{cp} - 1) c_0^0 \frac{k_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

$$[\text{HCl}]_{11} = (l_{cp} - 1) (c_1^0 + [\text{H}\Phi]_0) (1 - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

$$[\text{HCl}]_{111} = [\text{HCl}]_1 + [\text{HCl}]_{11}, \quad (15)$$

где $[\text{HCl}]_1$, $[\text{HCl}]_{11}$ — концентрации HCl , образующегося по последовательным реакциям дегидрохлорирования, инициируемым термораспадом нормальных звеньев и нестабильных фрагментов исходного ПВХ соответственно, $[\text{HCl}]_{111}$ — концентрация HCl , выделяющегося при термораспаде ПВХ в вакууме; $c_0^0, c_1^0, [\text{H}\Phi]_0$ — концентрации нормальных звеньев, хлораллильных фрагментов и других нестабильных фрагментов в исходном полимере соответственно, l_{cp} — средняя длина цепи в последовательных реакциях (уравнения (5) — (10)) или среднее число сопряженных двойных связей в образующихся полиенах.

Подставляя уравнения (13), (14) в (15), получим

$$[\text{HCl}]_{111} = l_{cp} c_0^0 (1 - e^{-k_0 t}) + \left\{ (c_1^0 + [\text{H}\Phi]_0) - \frac{k_0}{k_1} c_0^0 \right\} (l_{cp} - 1) (1 - e^{-k_1 t}) \quad (16)$$

Первый член уравнения (16) соответствует кривой 2, второй — кривой 5 рис. 1.

Разложение экспериментальной кинетической кривой дегидрохлорирования ПВХ в вакууме (рис. 1, кривая 1) на кривые 2 и 5 дало возможность определить кинетические параметры k_0 , k_1 [5, 6, 34, 49]. По периоду полупревращения (кривая 5, рис. 1) вычислили k_1 [5, 6], совпадающую с $k_{al}^{3\Phi}$ (уравнение [4]). Можно показать, что

$$k_0^{3\Phi} = k_0 l_{cp}, \quad (17)$$

$l_{cp} = 5-10$ [54—56]. Подставляя в уравнение (17) значение $l_{cp} = 8$, определенное в [56], получим k_0 (сек^{-1})

$$k_0 = 10^{11,0 \pm 0,5} \exp(-38000 \pm 1000/RT) \quad (18)$$

k_0 , k_1 близки по величине константам скорости дегидрохлорирования, 8-хлоргексадекана и 8-хлор-6-тридекилена в жидкой фазе соответственно (таблица, уравнения (4), (18)). Это также является веским доказательст-

вом молекулярно-ионного механизма термораспада ПВХ, поскольку модели распадаются по такому механизму.

Подставив значения k_0 , k_1 , l_{cp} , c_0^0 в уравнения (13), (14), можно рассчитать $[HCl]_I$, $[HCl]_{II}$. Кривые 3, 4 рис. 1 показывают вклад каждого из двух процессов, инициируемых распадом нормальных звеньев (кривая 3) и нестабильных фрагментов, находящихся в исходном ПВХ (кривая 4), в суммарный процесс дегидрохлорирования полимера.

Из рис. 1 видно, что нестабильные фрагменты, присутствующие в исходном ПВХ, оказывают определяющее влияние на начальную скорость термораспада полимера. В идеальном случае при полном отсутствии этих фрагментов ПВХ практически не будет разрушаться только в течение определенного времени в зависимости от температуры распада (например,

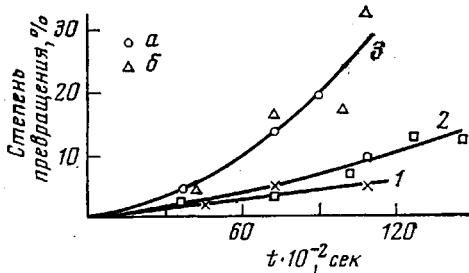


Рис. 3. Кинетические кривые образования HCl (1) и Et_3SiCl (2) при взаимодействии Et_3SiH ($1 \cdot 10^{-3}$ моля) с 4-хлорпентеном-2 ($1 \cdot 10^{-3}$ моля) при 190° в эвакуированных ампулах; 3 — образование Et_3SiCl при проведении реакции с добавками $1,2 \cdot 10^{-4}$ (а) и $1,8 \cdot 10^{-4}$ (б) моля HCl

при 180° — ~50 мин., при 200° — ~10 мин.). При распаде ПВХ в вакууме (рис. 1), начиная с ~2%-ного превращения, основной стадией инициирования является реакция дегидрохлорирования нормальных звеньев полимера.

Механизм влияния HCl на термораспад ПВХ. Скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии HCl в несколько десятков раз больше скорости термораспада полимера в вакууме.

Предложены различные схемы влияния HCl по молекулярному, ионному и радикальному механизмам [2—5, 27, 30].

Установлено [4, 26, 27, 57, 58], что каталитическое влияние HCl связано с его взаимодействием с образующимися при термораспаде ПВХ полиеновыми фрагментами макромолекул. Особый интерес представляют эксперименты по замедлению скорости автокатализической реакции в присутствии веществ, не реагирующих с HCl . Активный диенофил — малеиновый ангидрид, который не взаимодействует с HCl , но реагирует с сопряженными двойными связями, понижает скорость автокатализического распада полимера до скорости дегидрохлорирования ПВХ в вакууме [27, 59, 60].

Замедляют автокатализический распад ПВХ и некоторые хлориды металлов — электрофильные катализаторы в микроконцентрациях [61, 62]. Это не может быть связано с акцептированием HCl хлоридом металла в какие-либо комплексы, так как концентрация хлорида на 2—3 порядка меньше концентрации выделившегося HCl . Наблюдавшееся замедление автокатализического распада ПВХ в присутствии Hg , Ag [5, 63] обусловлено образованием небольших количеств хлоридов металлов.

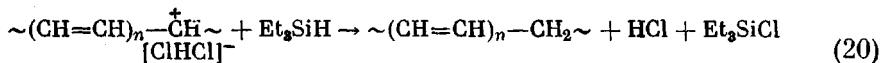
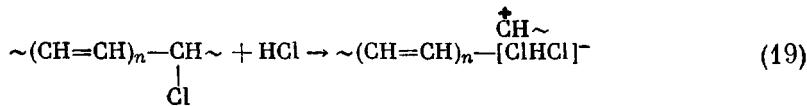
HCl не вызывает дегидрохлорирования при 180° вторичного хлористого бутила — модели нормальных звеньев ПВХ, в то время как распад 4-хлор-2-пентена — низкомолекулярной модели хлораллильных фрагментов — ускоряется при 120 — 140° [58].

Активные частицы, которые образуются при взаимодействии HCl с полиенами, не являются свободными радикалами, так как ингибиторы свободнорадикальных реакций (пространственно-затрудненные фенолы) не замедляют автокатализического дегидрохлорирования ПВХ [2, 27].

С другой стороны, триалкилсианы, которые не взаимодействуют с HCl и не присоединяются к двойным связям, понижают скорость автокатали-

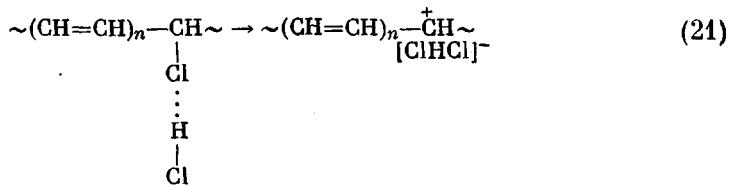
ческого дегидрохлорирования полимера до скорости распада ПВХ в вакууме [64, 65]. Как видно из рис. 3, триалкилсиланы взаимодействуют с 4-хлор-2-пентеном — моделью хлораллильных фрагментов ПВХ. Реакция ускоряется в присутствии HCl (рис. 3). Итак, при распаде ПВХ в присутствии триалкилсиланов могут протекать реакции восстановления участков макромолекул, содержащих хлор в аллильном положении и сопряженные двойные связи, эти реакции катализируются HCl. Протекание указанного превращения подтверждается электронными спектрами ПВХ, терморазрушенного в присутствии одного триалкилсилана и с добавками HCl [64, 65].

Вероятно, HCl играет роль катализатора реакции гидридного перемещения [66]

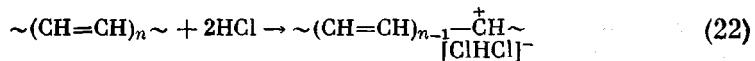


В отсутствие веществ, способных быстро реагировать с карбкатионами (аллильными или полиенильными карбкатионами) или с сопряженными двойными связями, что предотвращает образование полиенильных карбкатионов, реакция (19) является реакцией инициирования термораспада ПВХ по цепному ионному механизму, представленному в работе [4]. При распаде ПВХ в присутствии HCl ионные пары (ионы) могут образовываться по следующим наиболее вероятным схемам:

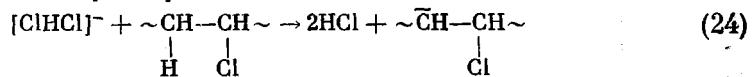
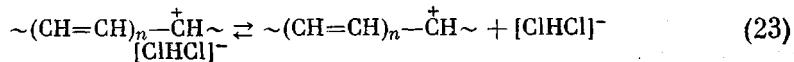
1) поляризация связи C—Cl полиенового фрагмента



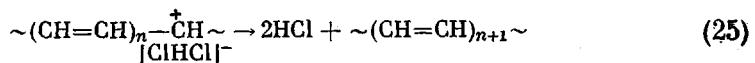
2) перенос электрона с сопряженных двойных связей на HCl



Ионные пары, ионы, образующиеся при диссоциации ионных пар в полярной среде полимера, взаимодействуют со звеньями соседних макромолекул, инициируя реакцию дегидрохлорирования полимера по цепному ионному механизму



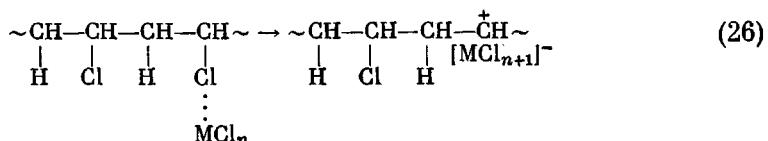
и т. д.



Интересно отметить, что HCl не оказывает никакого влияния на термораспад поливинилиденхлорида (ПВДХ) — полимера, близкого по химическому строению с ПВХ [4, 57]. При термораспаде ПВДХ образуются полиены, содержащие атомы хлора, которые препятствуют взаимодействию полиенов с HCl.

В работе [33] количественно описаны критические явления, наблюдавшиеся при термораспаде ПВХ в присутствии HCl.

Влияние хлоридов металлов на термораспад ПВХ. Хлориды металлов — электрофильные катализаторы (AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SnCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , GaCl_3 , SbCl_3 , BCl_3 , CdCl_2 , R_2SnCl_2 , где R — алкил, Ph , Ph_2PbCl_2) оказывают сложное действие на термический распад ПВХ [61], что прежде всего проявляется кинетически. Начальная скорость термического дегидрохлорирования полимера в присутствии электрофильных катализаторов возрастает [30, 61, 67–69], что связано с образованием ионов (ионных пар) с последующим развитием процесса дегидрохлорирования ПВХ по гетеролитическому механизму [61, 67]



и т. д.

Методом УФ-спектроскопии доказано образование при этом полиенильных карбкатионов с $\lambda_{\text{макс}}$ при 306, 410, 475, 540 и 606 нм [62].

Электрофильные катализаторы увеличивают лишь начальную скорость термического дегидрохлорирования полимера. Через некоторое время, зависящее от концентрации добавки, следует замедление распада [30, 61, 67–69] вплоть до скорости эlimинирования HCl в вакууме [61]. Этот эффект связан сdezактивацией хлоридов металлов путем образования комплекса с переносом заряда между образовавшимися полиенами и хлоридами металлов, что доказано методом УФ-спектроскопии [61, 62]. Отсутствие при этом каталитического влияния HCl обусловлено, по-видимому, тем, что КПЗ полиенхлорид металла взаимодействует с анионами (HCl_2^- или $\sim \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \sim$), образуя менее реакционноспособные комплексы $[\text{MCl}_{n+1}]^-$.

Механизм действия стабилизаторов ПВХ при его термическом распаде. Особенности механизма термического распада ПВХ обуславливают оригинальный подход к решению проблемы стабилизации полимера по сравнению с большинством высокомолекулярных соединений, распадающихся по свободнорадикальному механизму.

Хотя вопрос о каталитическом влиянии HCl на термораспад полимера в научной литературе долгое время был дискуссионным, в практике стабилизации ПВХ давно применяли в качестве стабилизаторов акцепторы HCl — соли неорганических, органических кислот, эпоксисоединения и т. д.

Применяя эффективные акцепторы HCl , можно в предельном случае, который, как правило, не реализуется по многим причинам (плохое расположение стабилизатора в полимере и др.), понизить скорость автокаталитического дегидрохлорирования полимера до скорости его распада в вакууме.

Исходя из механизма каталитического влияния HCl , можно предложить два принципиально новых способа понижения скорости автокаталитического распада ПВХ [56]. Первый способ заключается во взаимодействии какого-либо соединения с двойными или сопряженными двойными связями, что уменьшает концентрацию полиенов и, следовательно, уменьшает скорость реакции инициирования термораспада ПВХ под влиянием HCl .

Второй способ состоит в ингибировании цепной ионной реакции распада ПВХ в присутствии HCl путем dezактивации ионов и ионных пар.

Стабилизаторы, которые одновременно являются акцепторами HCl и взаимодействуют, например, с сопряженными двойными связями, более эффективны, чем простые акцепторы HCl . Так, малеинаты Ca , Ba пони-

жают скорость автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ до скорости распада полимера в вакууме, в то время как со стеаратами, лауратами этих металлов термораспад ПВХ протекает с большей скоростью [70].

Для того чтобы понизить скорость распада полимера по сравнению со скоростью дегидрохлорирования в вакууме, необходимо не только исключить каталитическое влияние HCl, но и замедлить скорость последовательной молекулярно-ионной реакции.

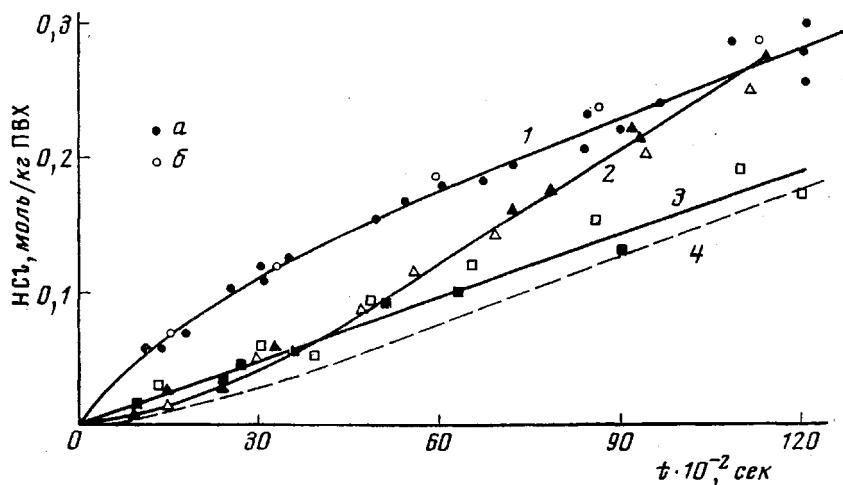


Рис. 4. Влияние предварительной обработки ПВХ органическими гидридами Si и Ge (150°, 4 часа с последующим двукратным переосаждением) на термораспад полимера в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} Па при 200° с постоянным вымораживанием HCl:

1 — ПВХ исходный (а) и обработанный 10 мол.% Et₃GeH (б); 2 — ПВХ, обработанный 10 мол.% Et₃SiH + 1 мол.% Bu₄SnCl₂; 3 — ПВХ, обработанный 10 мол.% Et₃GeH + 1 мол.% Bu₄SnCl₂; 4 — теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (13)

Начальную скорость термораспада ПВХ можно уменьшить, понижая концентрацию термически нестабильных фрагментов, присутствующих в исходном полимере, и уменьшая длину цепи в последовательной реакции дегидрохлорирования l_{cp} .

Концентрацию нестабильных фрагментов в исходном ПВХ можно уменьшить, изменяя условия полимеризации (соблюдая чистоту мономера и всех компонентов полимеризационной системы, тщательно удаляя O₂, понижая температуру полимеризации), выделения (более низкая температура сушки полимера и т. д.) и хранения полимера, а также вводя в полимер специальные добавки, которые дезактивируют нестабильные фрагменты путем химических реакций.

Введением органических фосфитов, быстро окисляющихся до фосфатов, можно понизить концентрацию перекисей, гидроперекисей.

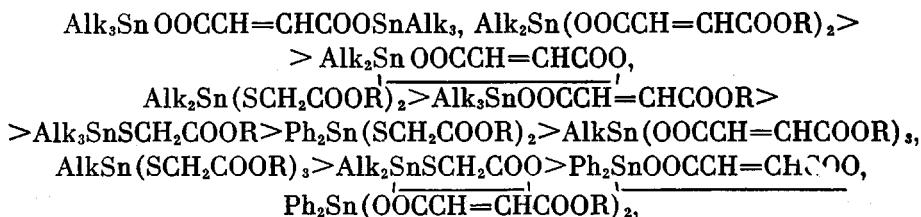
Как показывает эксперимент (рис. 4), большую часть нестабильных фрагментов можно восстановить металлоорганическими гидридами в присутствии катализатора в сравнительно мягких условиях. Интересно отметить, что начальный участок кривой дегидрохлорирования частично восстановленного ПВХ совпадает с теоретической кривой дегидрохлорирования, инициируемого распадом только нормальных звеньев макромолекул (рис. 4).

В работах [71–73] установлено, что стабилизирующая функция ряда соединений (Ba, Cd, Zn, диалкиловянные соли органических кислот) при термораспаде ПВХ связана с реакцией обмена между хлораллильными фрагментами и стабилизатором, так как получаются термически более устойчивые участки макромолекул. Исходя из механизма термораспада

ПВХ в вакууме, можно определить конкретную роль этой реакции в механизме стабилизации полимера, а именно, замещая атомы хлора в β -положении к двойным связям, стабилизатор понижает концентрацию хлораллильных фрагментов, уменьшает l_{cp} , т. е. понижает скорость дегидрохлорирования полимера по сравнению со скоростью распада ПВХ в вакууме. При этом должно выполняться следующее условие: скорость бимолекулярной реакции стабилизатора с хлораллильными фрагментами должна быть одного порядка по величине или больше скорости реакции их дегидрохлорирования.

При термическом распаде ПВХ в присутствии эффективных стабилизаторов — оловоорганических производных малеиновой и тиогликоловой кислот — в течение периода T (T — время от начала распада до резкого повышения скорости дегидрохлорирования полимера в присутствии стабилизатора) происходит уменьшение скорости отщепления HCl в несколько раз по сравнению со скоростью распада полимера в вакууме, не образуется спиртного полимера, ПВХ не окрашивается [56, 68, 74–78].

Из зависимости периода T , характеризующего эффективность действия стабилизатора, от концентрации оловоорганических соединений (моль/кг ПВХ) получен следующий ряд эффективности [56, 75]:



где Alk — Me, Bu, октил; R — Et, Bu, октил; C₆H₁₁, —CH₂—CH₂—, —CH₂—CH₂—OEt, —CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—.

Стабилизирующая эффективность последних членов ряда в 10 раз меньше, чем первых.

Экспериментальные данные по термораспаду ПВХ в присутствии данных стабилизаторов рассмотрены в работе [56] с точки зрения одновременного протекания реакций стабилизаторов с HCl, с хлораллильными фрагментами и нормальными звеньями макромолекул, при этом принята во внимание различная реакционная способность соединений и образующихся хлоридов по отношению к хлорсодержащим группам ПВХ.

В качестве примера на рис. 5 приведены кинетические кривые термораспада полимера в присутствии некоторых малеинатов.

Bis-(алкилмалеинаты)диалкилолова в незначительной степени реагируют с нормальными звеньями ПВХ [56, 58], поэтому кинетические кривые 4, 6 рис. 5 в течение периода T являются кривыми накопления Alk₂Sn·(Cl)·OOCCH=CHCOOR по реакции стабилизатора с HCl и с хлораллильными фрагментами макромолекул.

Как показывают УФ-спектры [56, 76], при термораспаде ПВХ в присутствии данных стабилизаторов полиены практически не образуются, т. е. средняя длина цепи дегидрохлорирования l_{cp}^{cr} близка к единице.

Можно показать, что

$$w_{\text{сумм}} = w_0 \frac{l_{cp}^{cr} + 1}{l_{cp}}, \quad (28)$$

где $w_{\text{сумм}}$ — скорость образования ионного хлора при распаде ПВХ в присутствии стабилизатора на стационарном участке кривой 6, рис. 5, w_0 — скорость дегидрохлорирования ПВХ в вакууме при постоянном удалении HCl на стационарном участке кривой 2, рис. 5.

Подставляя соответствующие значения в уравнение (28), получим $l_{cp} = -8$ [56]. Из этого следует, что истинная скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии данных оловосодержащих стабилизаторов в 8 раз

меньше скорости термораспада ПВХ в вакууме, и кинетическая кривая дегидрохлорирования (кривая 7, рис. 5) должна лежать значительно ниже экспериментально определяемой кривой образования ионного хлора, т. е. в присутствии оловоорганических производных малеиновой и тиогликолевой кислот протекает лишь реакция распада нормальных звеньев ПВХ, и скорость дегидрохлорирования полимера определяется k_0 и концентрацией нормальных звеньев.

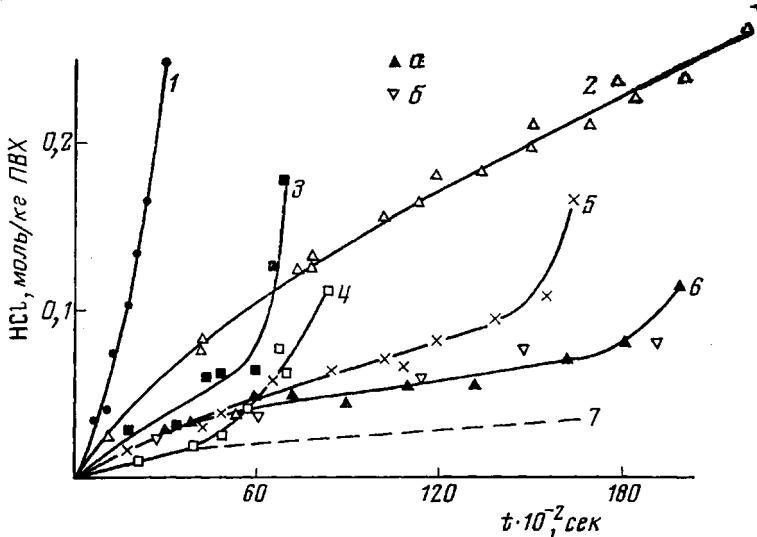


Рис. 5. Кривые дегидрохлорирования ПВХ при 190°:

1 — в эвакуированных до 10^{-2} Па ампулах без удаления летучих продуктов; 2 — в вакууме 10^{-2} Па при постоянном вымораживании летучих продуктов; 3—7 — образование ионного хлора при распаде ПВХ в ампулах в присутствии добавок (моль/кг ПВХ): 3 — $5,5 \cdot 10^{-2}$ трикс-(октилмалеината)бутилолова, 4 — $3,0 \cdot 10^{-2}$ бис-(циклогексилмалеината)дибутилолова; 5 — $7,5 \cdot 10^{-2}$ малеината дибутилолова; 6 — $7,0 \cdot 10^{-2}$ бис-(циклогексилмалеината)дибутилолова (a) и $7,7 \cdot 10^{-2}$ бис-(октилмалеината)диметилолова (b); 7 — теоретическая кривая дегидрохлорирования ПВХ в присутствии оловоодержащего стабилизатора

Кинетические кривые накопления ионного хлора при термораспаде ПВХ в присутствии малеината дибутилолова (кривая 5, рис. 5) и особенно с добавками трикс-(октилмалеината)бутилолова (кривая 3) расположены выше кривой 6, так как эти стабилизаторы, кроме реакций с HCl и хлораллильными фрагментами, взаимодействуют еще и с нормальными звеньями ПВХ [56, 58]. Оловоорганические производные малеиновой и тиогликолевой кислот к концу периода T расходуются на 60—90 %, так как выделяющиеся хлориды катализируют реакции взаимодействия стабилизаторов с хлорсодержащими фрагментами и термораспад ПВХ [56].

Проведена классификация термостабилизаторов ПВХ на основе их реакционной способности по отношению к хлорсодержащим звеньям ПВХ [50].

К первой группе относятся соли органических кислот Ca, Ba; R₄Sn (R — алкил, фенил); Ph₄Pb; карбоксилаты, диалкил-, триалкилолова (исключая производные малеиновой кислоты), органические фосфиты, малеиновый ангидрид (кислота), эфиры малеиновой кислоты, Si- и Ge-органические гидриды, эпоксиоединения.

Основная стабилизирующая функция данных соединений заключается лишь в уменьшении скорости автокаталитического распада полимера путем акцептирования HCl и (или) взаимодействия с сопряженными двойными связями или путем реакции с ионными парами и ионами. Кинетическая кривая дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стабилизатора, в лучшем случае, приближается к кинетической кривой распада полимера в вакууме при постоянном удалении HCl.

Вторая группа включает наиболее эффективные термостабилизаторы ПВХ: малеинаты *bis*-(триалкилолова), *bis*-(алкилмалеинаты) диалкилолова, малеинаты диалкилолова, *bis*-(алкилтиогликоляты) диалкилолова, алкилмалеинаты триалкилолова, алкилтиогликоляты триалкилолова, изоцианаты триарилолова, соли одноосновных органических кислот Cd. В их присутствии скорость дегидрохлорирования полимера в несколько раз (в лучшем случае в 8 раз — при распаде ПВХ в присутствии оловоорганических производных малеиновой и тиогликолевой кислот) меньше скорости дегидрохлорирования ПВХ в вакууме.

Третью группу составляют соли органических кислот цинка, изоцианат трифенилсвинца, малеинат-, *bis*-(алкилмалеинаты) дифенилолова, *tris*-(алкилмалеинаты) алкилолова, *tris*-(алкилтиогликоляты) алкилолова, тиогликоляты диалкилолова. Указанные соединения также являются активными стабилизаторами ПВХ, однако по величине периода T (время действия стабилизатора) они уступают второй группе соединений. Повышенная реакционная способность стабилизаторов третьей группы приводит к тому, что они с большой скоростью реагируют не только с хлораллильными фрагментами, но и с нормальными звенями макромолекул ПВХ (последняя реакция не играет определяющей роли в процессе стабилизации), и стабилизатор расходуется значительно быстрее. Характерной особенностью этой группы стабилизаторов является то, что при их взаимодействии с HCl и с фрагментами макромолекул образуются хлориды металлов, являющиеся сильными катализаторами дегидрохлорирования полимера и реакции стабилизатора с хлорсодержащими группами ПВХ.

К группе наиболее эффективных термостабилизаторов ПВХ относится и ряд бинарных смесей соединений, оказывающих синергическое действие на скорость дегидрохлорирования, сшивки и изменения цвета при термораспаде ПВХ: органический фосфит + хлорид металла (электрофильный катализатор) [4, 79, 80]; Si-, Ge-органический гидрид + хлорид металла (электрофильный катализатор) [81, 82]; органический фосфит + оловоорганическое соединение (изоцианаты триалкил(арил)олова и др.) [83—85]; органический фосфит + свинецорганическое соединение (изоцианат трифенилсвинца, Ph₃Pb) [69, 86]; органический фосфит + соль органической кислоты Zn, Cd, диалкилолова [4, 79, 87—90].

Роль электрофильных катализаторов в данных смесях заключается в увеличении скорости реакции обмена атома хлора на более прочно связанные с углеродом группы путем взаимодействия хлораллильных фрагментов с одним из компонентов синергической смеси [50, 58, 81, 90], а также в увеличении скорости взаимодействия соединений (органических фосфитов, металлоорганических гидридов) с сопряженными двойными связями [4, 69, 79, 81, 83].

На основании изучения термического старения и стабилизации ПВХ выведено важное правило подбора высокоэффективных стабилизирующих смесей, заключающееся в следующем [56]. Наибольшая скорость дегидрохлорирования полимера, связанная с распадом нестабильных фрагментов, находящихся в исходном ПВХ, наблюдается, как видно из рис. 1, в самом начале процесса, следовательно, для наибольшего замедления начальной скорости в состав стабилизирующей композиции необходимо вводить наиболее реакционноспособные по отношению к хлораллильным фрагментам соединения. Однако подобные соединения вследствие повышенной реакционной способности взаимодействуют не только с хлораллильными фрагментами, но и с нормальными звенями макромолекул ПВХ, быстро расходуются, и время действия стабилизатора мало. Поэтому в стабилизирующую композицию необходимо вводить еще и менее активный стабилизатор, но имеющий больший период T .

Выражаем глубокую благодарность Г. А. Разуваеву за постоянную помощь и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Троицкий, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 5, ВИНИТИ, 1974, стр. 172.
2. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972.
3. D. Braun, Gummi Asbest. Kunststoffe, 24, 902, 1116, 1971.
4. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2673, 1971.
5. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, А. Ф. Лепаев, International Symposium in Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 5, p. 189; J. Polymer Sci., Polymer Symp., 42, 1363, 1973.
6. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, А. Ф. Лепаев, Докл. АН СССР, 210, 877, 1973.
7. Z. Mayer, J. Macromolec. Sci., C10, 263, 1974.
8. G. Ayrey, B. C. Head, R. C. Poller, Macromolec. Rev., 8, 1, 1974.
9. Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
10. F. Erbe, T. Grewer, K. Wehage, Angew. Chem., 72, 988, 1962.
11. V. Chytry, B. Obereigner, D. Lim, Europ. Polymer J., Suppl., 5, 379, 1969.
12. Z. Mayer, B. Obereigner, D. Lim, J. Polymer Sci., C 33, 289, 1971; International Conference, Bratislava, 1971, v. 1, P-8.
13. A. Maccol, Theoretical Organic Chemistry, London, 1959, p. 230.
14. А. Маккол, Химия алканов, «Химия», 1969, стр. 130.
15. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
16. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, «Наука», 1970.
17. В. И. Веденеев, А. А. Кубкало, Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций, «Наука», 1972.
18. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», 1971, стр. 111.
19. Ф. Б. Моин, Успехи химии, 36, 1223, 1967.
20. Ф. Б. Моин, Успехи химии, 38, 1168, 1969.
21. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», 1973.
22. M. Capon, R. A. Ross, Trans. Faraday Soc., 62, 1560, 1966.
23. H. Hartmann, H. C. Bosche, H. Heydtmann, Z. phys. Chem., 42, 329, 1964.
24. P. I. Thomas, J. Chem. Soc., B, 1967, 1238.
25. G. Talamini, G. Cinque, G. Palma, Mat. Plast. Elast., 30, 317, 1964.
26. Г. А. Разуваев, Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Докл. АН СССР, 170, 1342, 1966.
27. Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 49, 2119, 1967.
28. A. Crosato-Arnaldi, G. Palma, G. Talamini, Mat. Plast. Elast., 32, 50, 1966.
29. М. Е. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., А10, 841, 1968.
30. S. van der Ven, W. F. Witt, Angew. Makromolek. Chem., 8, 143, 1969.
31. К. С. Минскер, В. П. Малинская, А. А. Панасенко, Высокомолек. соед., А12, 1151, 1970.
32. A. Guyot, M. Bert, International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 5, p. 17.
33. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Высокомолек. соед., Б12, 218, 1970.
34. Б. Б. Троицкий, В. А. Дозоров, Ф. Ф. Минчук, Л. С. Троицкая, Europ. Polymer J., 11, 277, 1975.
35. J. Bauer, A. Sabel, Angew. Makromolek. Chem., 47, 15, 1975.
36. A. R. Berens, Polymer Engng Sci., 14, 318, 1974.
37. Е. Н. Зильберман, Е. М. Перелетчикова, Е. Н. Гетманенко, В. И. Зегельман, Т. С. Мологова, Ю. А. Зверева, Пласт. массы, 1975, № 3, 9.
38. K. B. Abbas, E. M. Sorvik, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2991, 1975.
39. A. Michel, G. Schmidt, E. Castaneda, A. Guyot, Angew. Makromolek. Chem., 47, 61, 1975.
40. D. Braun, F. Weiss, Angew. Makromolek. Chem., 13, 67, 1970.
41. К. С. Минскер, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Р. Б. Ковлер, А.Л. А.Л. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 866, 1973.
42. W. C. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 733, 1967.
43. D. Braun, W. Quarg, Angew. Makromolek. Chem., 29/30, 163, 1973.
44. A. Caraculacu, O. Wichterle, B. Schneider, J. Polymer Sci., C 16, 495, 1967.
45. G. Boccato, A. Rigo, G. Talamini, F. Zilio-Grandi, Makromolek. Chem., 108, 218, 1967.
46. A. A. Caraculacu, E. C. Bezaddea, G. Istrate, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1239, 1970.
47. B. Baum, L. H. Wartmann, J. Polymer Sci., 28, 537, 1958.
48. К. С. Минскер, А.Л. А.Л. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Пласт. массы, 1976, № 10, 69.
49. Б. Б. Троицкий, В. А. Дозоров, Ф. Ф. Минчук, Л. С. Троицкая, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, 1974, вып. 2, стр. 79.
50. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, International Symposium Polyvinylchloride, Lyon-Villeurbanne, 1976, p. 261.

51. T. Kelen, T. T. Nagy, F. Tüdös, Reaction Kinetic and Catalysis Letters, 1, 93, 1974.
52. K. E. Lewis, H. Steiner, J. Chem. Soc., 1964, 3080.
53. П. Робинсон, К. Холбрюк, Мономолекулярные реакции, «Мир», 1975, стр. 219.
54. W. C. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 747, 1967.
55. D. Braun, M. Thallmaier, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
56. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, В. Н. Денисова, М. А. Новикова, З. Б. Лузинова, Europ. Polymer J., 13, 1033, 1977.
57. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., A13, 1183, 1971.
58. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, В. Н. Денисова, М. А. Новикова, З. Б. Лузинова, Г. А. Разуваев, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов, Тамбов, 1976, стр. 58.
59. Б. Б. Троицкий, В. Н. Мяков, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 8, 2032, 1966.
60. Б. Б. Троицкий, В. Н. Мяков, Пласт. массы, 1967, № 3, 13.
61. В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., B18, 267, 1976.
62. В. Н. Мяков, В. А. Кузнецов, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., B18, 655, 1976.
63. В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Высокомолек. соед., B12, 100, 1970.
64. В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, «Тамбовская правда», 1969, вып. 3, стр. 184.
65. В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., B9, 661, 1969.
66. З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Реакции гидридного перемещения в органической химии, «Наука», 1969.
67. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1966, № 7, 46.
68. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Пласт. массы, 1968, № 9, 12.
69. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, О. С. Дьячковская, Л. С. Троицкая, И. П. Малышева, А. Ф. Лепаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2759.
70. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1969, вып. 2, стр. 45.
71. A. H. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci., 40, 419, 1959.
72. A. H. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci., 45, 1, 1960.
73. A. H. Frye, R. W. Horst, M. A. Paliodagus, J. Polymer Sci., A2, 1765, 1785, 1801, 1964.
74. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, International Symposium Macromolecules, Madrid, 1974, v. 1, p. 487.
75. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, В. Н. Денисова, М. А. Новикова, З. Б. Лузинова, А. Ф. Лепаев, Тезисы докладов IV конференции по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», Черноголовка, 1976, стр. 36.
76. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, В. Н. Денисова, М. А. Новикова, З. Б. Дубова, В. А. Кузнецов, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1974, вып. 2, стр. 58.
77. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, В. Н. Денисова, З. Б. Дубова, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1974, вып. 2, стр. 117.
78. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, В. Н. Денисова, З. Б. Дубова, М. А. Новикова, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1974, вып. 2, стр. 120.
79. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2141.
80. Г. А. Разуваев, Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Авт. свид. 360354, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 36.
81. В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов, Тамбов, 1976, стр. 56.
82. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, В. Н. Мяков, А. Ф. Лепаев, Авт. свид. 519446, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 24.
83. G. A. Razuvaeve, B. B. Troitskii, O. S. D'yachkovskaya, L. S. Troitskaya, L. N. Malyshov, I. P. Malyshova, A. F. Lepaev, Europ. Polymer J., 10, 211, 1974.
84. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. Н. Малышев, А. Ф. Лепаев, Л. С. Троицкая, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, А. П. Армянинов, Авт. свид. 362033, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 2.
85. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, А. Ф. Лепаев, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Л. С. Троицкая, Авт. свид. 390113, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 30.
86. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. Н. Малышев, О. С. Дьячковская, А. Ф. Лепаев, И. П. Малышева, Л. С. Троицкая, Авт. свид. 455127, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 48.
87. К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, И. Л. Бендерский, Н. С. Колюбакина, Г. Т. Федосеева, И. А. Мукленева, Л. В. Верижников, Высокомолек. соед., A10, 2500, 1968.
88. G. Briggs, N. F. Wood, J. Appl. Polymer Sci., 15, 25, 1971.
89. F. J. Hybart, G. N. Rowley, J. Appl. Polymer Sci., 16, 715, 1972.
90. T. V. Hoang, A. Michel, Q. T. Pham, A. Guyot, Europ. Polymer J., 11, 475, 1975.

THERMAL AGEING AND STABILIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE

Troitsky B. B., Troitskaya L. S.

Review

Summary

The modern state-of-the-art in the field of thermal ageing and stabilization of polyvinylchloride (PVC) is set forth in the paper. The mechanism of thermal degradation of low-molecular models for different fragments of PVC macromolecules, the mechanism of polymer thermal decomposition and accelerating influence of HCl, the principles of PVC stabilizers action are discussed.