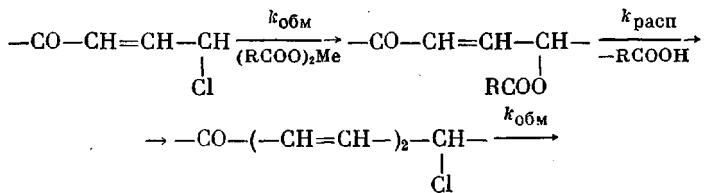


**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОКСИЛАТОВ  
КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ**

*Минскер К. С., Колесов С. В., Цако Э.,  
Савельев А. П., Вымазал З., Киселева Е. М.*

Стабилизация ПВХ средними карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов ( $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ) обусловлена кроме связывания  $HCl$  обменом атомов  $Cl$  в лабильных карбонилаллилхлоридных группировках ( $KAXG$ )  $-CO-(CH=CH-)_n-CHCl-$  ( $n \geq 1$ ), присутствующих в полимере и обуславливающих его низкую термостойкость, на более стабильные сложноэфирные группировки солей [1-3]:



Как следствие уменьшается скорость роста полиенов  $v_n$ , которая с учетом протекания реакций обмена и распада замещенных группировок описывается уравнением [3]

$$v_n = \frac{d(HCl)_n}{dt} = \frac{k_n + k_{\text{обм}} d_0}{k_{\text{расп}} + k_{\text{обм}} d_0} k_{\text{расп}} \bar{\gamma}_0, \quad (1)$$

где  $k_n$  — константа скорости роста полиенов в нестабилизированном ПВХ;  $k_{\text{обм}}$ ,  $k_{\text{расп}}$  — константы скоростей обмена и распада замещенных группировок;  $\bar{\gamma}_0$  — содержание  $KAXG$  в ПВХ;  $d_0$  — начальная концентрация  $(RCOO)_2Me$ .

Очевидно, способность стабилизаторов к ингибираванию процессов дегидрохлорирования ПВХ (дезактивации  $KAXG$  при химическом взаимодействии с ними) является не менее важной их характеристикой, чем способность связывать выделяющийся  $HCl$ .

Количественно ингибирующую способность соединений, участвующих в замещении лабильных атомов  $Cl$  в ПВХ, можно оценивать по кинетическим параметрам реакций  $k_{\text{обм}}$  и  $k_{\text{расп}}$ , причем  $k_{\text{расп}}$ , согласно [3], характеризует предел понижения скорости  $v_n$  для полимера с данным  $\bar{\gamma}_0$  (данной собственной стабильностью).

Представлялось интересным изучить связь указанных констант со строением  $\eta$ -карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов.

Соли  $Pb$  и  $Cd$  уксусной,  $\eta$ -масляной, лауриновой и стеариновой кислот эфективно понижают  $v_n$  (табл. 1), при этом наблюдается зависимость предельного значения скорости роста полиенов в макромолекулах ПВХ  $v_n^{\text{пред}}$  от кислотного остатка (рисунок).

Значения  $k_{\text{расп}}$  соответствующих сложноэфирных группировок, определенные по  $v_n^{\text{пред}}$ , и  $k_{\text{обм}}$  по уравнению (1) приведены в табл. 2. Влияния природы металла на указанные константы в условиях эксперимента не наблюдается, что иллюстрируется совпадением  $k_{\text{обм}}$  и  $k_{\text{расп}}$  стеариновых остатков, определенных для стеаратов  $Pb$  и  $Cd$ . В то же время проявляется определенная связь этих параметров с длиной  $\eta$ -алкильного радикала в кислотном остатке  $RCOO^-$ , а именно их одновременное уменьшение с увеличением длины  $R$ .

Таблица 1

Влияние карбоксилатов Pb и Cd на дегидрохлорирование ПВХ  
в вакууме ( $10^{-2}$  Па, 175°)

$\bar{M}_n^0$	$\bar{\gamma}_0 \cdot 10^4$ , моль/моль ПВХ	Добавка	$d_0 \cdot 10^3$ , моль/моль ПВХ	$v \cdot 10^6$ , моль HCl/моль ПВХ·сек *		
				$v_{\text{HCl}}$	$v_c$	$v_{\text{пп}}$
152 000	1,0	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	0,80	0,08	0,72
			0,5	0,53	0,08	0,45
			1,0	0,44	0,08	0,36
			2,0	0,42	0,08	0,34
			5,0	0,42	0,08	0,34
			10,0	0,42	0,08	0,34
74 100	1,4	$\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2$	—	1,10	0,08	1,02
			1,0	0,37	0,08	0,29
			5,0	0,37	0,08	0,29
		$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	10,0	0,37	0,08	0,29
			5,0	0,35	0,18	0,17
			10,0	0,35	0,18	0,17
152 000	1,0	$\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	1,5	0,27	0,08	0,19
			2,5	0,21	0,08	0,13
			3,8	0,20	0,08	0,12
			10,0	0,20	0,08	0,12
			20,0	0,20	0,08	0,12
94 500	1,4	$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	—	1,04	0,08	0,96
			1,0	0,83	0,53	0,30
			5,0	0,47	0,25	0,22
			10,0	0,30	0,14	0,16
			20,0	0,30	0,14	0,16

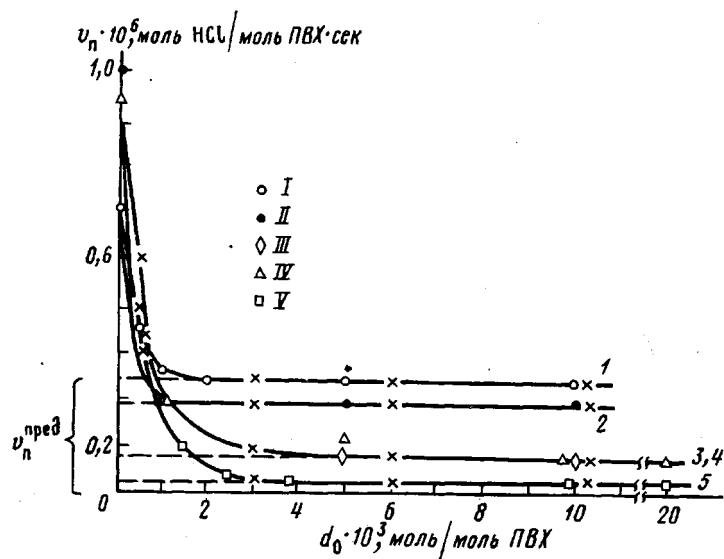
\* В случае солей Cd приведены значения начальных скоростей.

По аналогии с реакциями низкомолекулярных органических соединений, особенно моделей  $\beta$ -хлораллильных структур в ПВХ [4, 5], можно считать наиболее вероятным нуклеофильное замещение атома Cl на карбокси-остаток соли металла. Скорость реакции будет в большей степени определяться пространственным взаимодействием реагирующей частицы с полимером. В ряду изученных солей от ацетата к стеарату должны возрастать стерические затруднения вхождения карбокси-остатков в полимерную цепь, с чем, видимо, и связано наблюдаемое различие в значениях  $k_{\text{обм}}$ . Отщепление Cl при замещении должно облегчаться предварительным присоединением к уходящей частице кислот Льюиса для уменьшения основности отделяющегося остатка. В описываемых условиях эту роль, очевидно, могут выполнять хлориды металлов.

Уменьшение  $k_{\text{расп}}$  при увеличении углеводородного радикала в сложно-эфирных группировках  $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}(\text{OCOR})-$ , по всей вероятности, также обусловлено возрастающими диффузионными затруднениями ухода отщепляемой группы.

Таким образом, количественно легко охарактеризовать связь между строением *n*-карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов и их эффективностью как ингибиторов реакции формирования хромофорных полиенов при термораспаде ПВХ. Модификация стабилизаторов этой группы должна быть направлена на поиск соединений, дающих более термостойкие группировки при замещении лабильных атомов Cl в ПВХ.

В работе использовали образцы суспензионного ПВХ, различающиеся по молекулярной массе и содержанию карбонилаллилхлоридных группировок  $\bar{\gamma}_0$ . Карбоксилаты металлов марки ч.д.а. (ацетат Pb, стеараты Pb, Cd) или синтезированные из хи-



Зависимость  $v_n$  от начального содержания добавок  $d_0$  ацетата Pb (I), бутиратом (II), лаурата (III), стеарата Cd (IV) и стеарата Pb (V) при деструкции образцов ПВХ с  $\bar{v}_0 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ: 1,0 (1, 5); 1,4 (2-4) в вакууме ( $10^{-2}$  Па, 175°).  $\times$  – значения рассчитаны по уравнению (1) при  $k_{обм}$  и  $k_{расп}$ , приведенных в табл. 2

мически чистых реагентов (бутират и лаурат Cd) дополнительной очистке не подвергали. Деструкцию ПВХ в присутствии термоустойчивых проводили при 175° в запаянных ампулах, вакуумированных до  $10^{-2}$  Па. Определение скоростей брутто-

Таблица 2

Зависимость  $k_{обм}$  и  $k_{расп}$  (175°) различных группировок в ПВХ от их строения

Группировка в ПВХ ( $n \geq 1$ )	$k_{обм}$ , моль ПВХ/моль·сек	$k_{расп} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	–	$0,75 \pm 0,02$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array}$	$40 \pm 2$	$0,35 \pm 0,08$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \end{array}$	$35 \pm 5$	$0,21 \pm 0,04$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO} \end{array}$	–	$0,12 \pm 0,02$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO} \end{array}$	$7 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,02$

дегидрохлорирования ПВХ  $v_{HCl}$ , статистического элиминирования HCl  $v_c$  и роста полиеновых последовательностей  $v_n$  проводили, как в работах [2, 6].

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
5 VI 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. С. Корнева, Докл. АН СССР, 232, 93, 1977.
2. K. S. Minsker, Plaste und Kautschuk, 24, 375, 1977.
3. С. В. Колесов, А. А. Берлин, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A19, 381, 1977.
4. D. F. Anderson, D. A. McKenzie, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2905, 1970.
5. T. V. Hoang, Q. T. Pham, A. Michel, A. Guyot, Европ. Полимер J., 11, 475, 1975.
6. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. Н. Шевчеc, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.

УДК 541.11

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

**Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А.,  
Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А.**

Широкое использование материалов из ПВХ, получаемых на основе концентрированных (пластикаты) или относительно разбавленных (волокно) растворов, требует глубоких знаний закономерностей распада полимера в жидкой фазе. К настоящему времени наиболее важные закономерности получены для деструкции и стабилизации ПВХ в твердой фазе (порошок, пленки и т. п.) [1–5]. Значительно меньше изучен процесс распада полимера в растворах, особенно спиртах, углеводородах, их хлорпроизводных, причем практически отсутствуют исследования, специально посвященные вопросу влияния фазы на процесс дегидрохлорирования ПВХ.

В настоящей работе изучали процесс термической деструкции ПВХ в жидкой фазе с использованием в качестве растворителей о-дихлорбензола, декалина, бензилового спирта, циклогексанона, диоктилфталата, диоктиладипината и трикрезилфосфата. Отличительной особенностью проведенного исследования являлось то, что кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования ПВХ рассматривались с учетом протекания процессов статистического отщепления HCl, т. е. формирования единичных связей  $\text{C}=\text{C}$  в любом месте макромолекулы по закону случая ( $v_c$ ), и реакции элиминирования HCl, ведущей к образованию полисопряженных систем двойных связей ( $v_n$ ) [3–5]. Выявление роли указанных процессов в тех или иных условиях деструкции ПВХ, как правило, позволяет сделать более глубокие выводы о природе распада макромолекул полимера.

В работе использовали: ПВХ марок С-70, С-63, С-58, С-50, соответствующие требованиям ГОСТ; растворители квалификации х.ч., подвергнутые дополнительной очистке согласно методике [6]; пластификаторы, удовлетворяющие ГОСТ 8728-66 и ГОСТ 5728-51.

При деструкции ПВХ в жидкой фазе использовали 1%-ные растворы, кроме смесей ПВХ с ПФ, где применяли концентрированные (40–80 вес.%) растворы, при 175°. Выделяющаяся в процессе деструкции полимера HCl удаляли из зоны реакции током осущешного азота. Скорость подачи газа регулировали при помощи системы маностатов и во всех опытах поддерживали постоянной (3 л/час). Количество выделяющегося HCl фиксировали двумя методами: 1) меркуриметрически в присутствии дифенилкарбазона (предварительно используемый раствор оттитровывали раствором HNO<sub>3</sub> или KOH (в зависимости от pH среды) в присутствии индикатора бромфеноловый синий, с помощью чего достигалось строго определенное значение pH среды, необходимое для меркуриметрического определения хлорид-ионов); 2) HCl поглощали в двух последовательно соединенных ловушках со строго дозированным количеством титрованного раствора KOH в бидистилированной воде в присутствии