

УДК 541.64:547.258.1

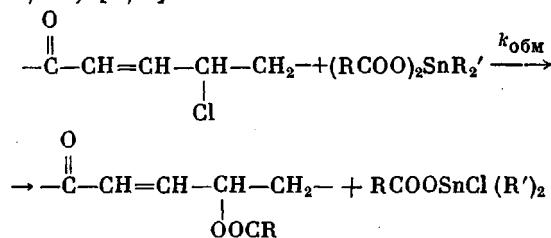
**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
ОЛОВООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

*Минскер К. С., Колесов С. В., Коценко Л. М.*

Изучено влияние некоторых оловоорганических соединений типа  $R_2Sn(OC(O)R)_2$  на термическую деструкцию ПВХ. Показано, что они уменьшают скорость дегидрохлорирования ПВХ за счет ингибиции процесса формирования полиенов в макромолекулах полимера. Как и в случае карбоксилатов Pb, Cd, Zn, это связано с замещением аллильных атомов Cl на эфирные остатки солей. Обсуждаются кинетические аспекты взаимодействия солей диалкилолова с ПВХ.

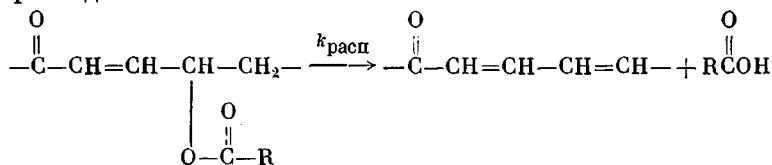
Главной особенностью влияния известных оловоорганических стабилизаторов ПВХ — дилаурата, бутират стеарата, малеата и длизобутилмалеата дибутилолова (ДБО) на термодеструкцию ПВХ является заметное ингибирование процесса дегидрохлорирования полимера, которое обусловлено уменьшением скорости роста полиеновых последовательностей  $v_n$  (табл. 1). Этот эффект обусловлен взаимодействием оловоорганических соединений с внутренними кислородсодержащими ненасыщенными группировками, присутствующими в макромолекулах полимера и активирующими его термораспад. Важно, что диалкилолово карбоксилаты с внутренними связями  $\begin{array}{c} >C=C< \end{array}$  в карбонилаллильных группировках типа  $-C(O)-CH=CH-CHCl-$  не реагируют. Если ПВХ предварительно обработать указанными карбоксилатами дибутилолова ( $25^\circ$ , 4–8 час) и затем удалить оловоорганические соединения экстракцией эфиром и пересаждением полимера, то начальная скорость эlimинирования HCl из обработанных таким образом образцов ПВХ уменьшается по сравнению с исходным полимером (рис. 1). Однако содержание карбонилаллильных группировок, определяемое методами окислительного озонолиза и гидролиза [1], остается равным их содержанию  $\gamma_0$  в исходном ПВХ.

Наблюдаемые экспериментальные факты позволяют заключить, что уменьшение брутто-скорости дегидрохлорирования ПВХ обязано реакции замещения подвижного атома Cl в карбонилаллильных группировках на карбоксилатные группы используемых стабилизаторов, аналогично стабилизирующему действию карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов (Cd, Zn, Pb) [2, 3].



Существенно, что во всех случаях наблюдается непрерывное возрастание скорости дегидрохлорирования ПВХ, предварительно обработанного

оловоорганическим соединением, в процессе термической экспозиции (рис. 1). Это обусловлено элиминированием соответствующих карбоновых кислот при распаде замещенных группировок с регенерацией активных центров распада ПВХ



В случае, когда все лабильные атомы Cl в карбонилаллильных группировках замещены, эта реакционная схема должна описываться в кинетике

Таблица 1

Кинетические параметры дегидрохлорирования ПВХ в присутствии некоторых оловоорганических стабилизаторов (OOC) ( $175^\circ$ ,  $10^{-2}$ )

Добавка	Содержание OOC, $d_0 \cdot 10^3$ , моль/моль ПВХ	Начальная скорость дегидрохлорирования $v_{\text{нац}} \cdot 10^4$ , моль HCl/(моль ПВХ · с)		
		$v_{\text{HCl}}$	$v_c$	$v_\pi$
Бутират стеарат ди- <i>n</i> -бутилолова	1,0	1,03	0,28	0,75
	2,0	0,87	0,20	0,67
	5,0	0,58	0,12	0,46
	10,0	0,58	0,13	0,45
<i>Bis</i> -лаурат ди- <i>n</i> -бутилолова	1,0	0,45	0,18	0,27
	2,0	0,36	0,16	0,20
	5,0	0,27	0,09	0,18
	10,0	0,22	0,09	0,13
	20,0	0,22	0,09	0,13
<i>Bis</i> -(изобутилмалеат)-ди- <i>n</i> -бутилолова	1,1	0,33	0,09	0,24
	2,8	0,25	0,09	0,16
	6,0	0,25	0,09	0,16
Малеат ди- <i>n</i> -бутилолова	0,5	0,40	0,10	0,30
	1,0	0,40	0,10	0,30
	3,0	0,38	0,10	0,28
	5,0	0,38	0,10	0,28
	10,0	0,38	0,10	0,28

тическом плане системой дифференциальных уравнений

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_\pi \bar{x} + k_c a_0; \quad \frac{d\bar{x}}{dt} = k_{\text{расп}} (\bar{v}_0 - \bar{x}), \quad (1)$$

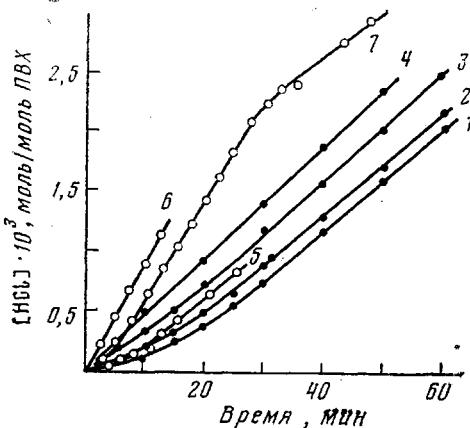
где  $\bar{x}$  — текущая концентрация  $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}$ -группировок;  $(\bar{v}_0 - \bar{x})$  — текущая концентрация замещенных группировок;  $k_\pi$  — константа скорости роста полиеновая последовательность  $>\text{C}=\text{C}$ -связей (ППС) в нестабилизированном ПВХ;  $k_c$  — константа образования статистических изолированных связей  $\text{C}=\text{C}$ ;  $k_{\text{расп}}$  — константа распада замещенных группировок, откуда

$$[\text{HCl}] = k_c a_0 + k_\pi \bar{v}_0 t - k_\pi \bar{v}_0 / k_{\text{расп}} (1 - e^{-k_{\text{расп}} t}) \quad (2)$$

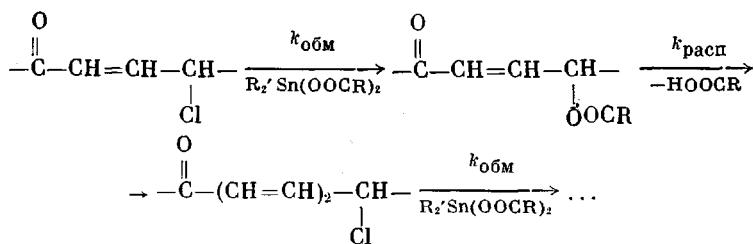
Уравнение (2) описывает все экспериментальные кривые рис. 1.

Если во время деструкции в полимере присутствует избыток стабилизатора, то протекает последовательность реакций замещения лабильных

Рис. 1. Брутто-дегидрохлорирование ( $175^\circ$ ,  $10^{-2}$  Па) ПВХ, предварительно обработанного бис-(изобутилмалеатом) ДБО (1); бис-лауратом ДБО (2); малеатом ДБО (3); чистым ПВХ (4); ПВХ в присутствии  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль стеарата Cd (5); бутиратом Cd (6); эквимольной смеси стеарата и бутиратом Cd (7)



атомов Cl в  $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}$ -группировках и распада замещенных группировок, как и в случае карбоксилатов Pb, Cd, Zn [2-4].



Схеме реакций соответствует уравнение, предложенное в [2], которое хорошо описывает экспериментально наблюдаемые зависимости  $v_n = f(d_0)$  в присутствии оловоорганических соединений

$$v_n = \frac{k_n + k_{\text{обм}}d_0}{k_{\text{расп}} + k_{\text{обм}}d_0} k_{\text{расп}} \bar{\gamma}_0, \quad (3)$$

где  $d_0$  — начальная концентрация стабилизатора;  $k_{\text{обм}}$  — константа скорости обмена лабильных атомов Cl.

Таблица 2

Кинетические параметры реакций взаимодействия ООС с ПВХ и устойчивости замещенных группировок ( $175^\circ$ ,  $10^{-2}$  Па)

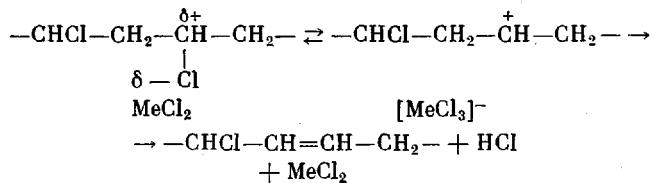
Стабилизатор	$k_{\text{обм}}$ , моль ПВХ/ моль·с	$k_{\text{расп}} \cdot 10^2$ , (с <sup>-1</sup> ) по уравнению	
		(2)	(3)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$	$13 \pm 2,0$	$0,10 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_2$	$27 \pm 2,0$	$0,27 \pm 0,02$	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO iso-Bu})_2$	$15 \pm 1,0$	$0,09 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO iso-Bu})_2$	$40 \pm 3$	$0,17 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$

Значения  $k_{\text{обм}}$  и  $k_{\text{расп}}$ , найденные с помощью уравнений (2) и (3), в зависимости от строения карбокси-остатков в оловоорганических соединениях суммированы в табл. 2. Наблюдается удовлетворительное согласование  $k_{\text{расп}}$  для группировок одинакового строения, определенных для оловоорга-

нических соединений и карбоксилатов Pb, Cd, Zn, причем сохраняется корреляция между устойчивостью замещенных группировок и их строением, найденная в [4]. Таким образом, наблюдается одинаковый характер процессов, происходящих при ингибиции дегидрохлорирования ПВХ карбоксилатами диалкилолова и карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов. Однако в присутствии оловоорганических соединений замещение лабильных атомов Cl протекает быстрее, с чем, видимо, связана часто отмечаемая в литературе повышенная стабилизирующая эффективность оловоорганических стабилизаторов.

В случае стабилизатора, содержащего два различных кислотных остатка, например бутират стеарата ДБО, значения  $k_{\text{обм}}$  и  $k_{\text{расп}}$  оказываются близки к значениям соответствующих констант скоростей для бутирата Cd (табл. 2). Опыты со стабилизирующей эквимольной смесью стеарата и бутирата Cd также показывают, что первоначальное влияние смеси на дегидрохлорирование ПВХ идентично влиянию одного только бутирата Cd и лишь после израсходования примерно  $\frac{1}{2}$  первоначального содержания смеси (бутирата Cd) устанавливается скорость  $v_{\text{HCl}}$ , как в присутствии стеарата Cd (рис. 1).

Следствием ингибиции процесса образования полисопряженных систем в присутствии оловоорганических соединений является замедление окрашивания полимера при термодеструкции, причем чем более выражен эффект ингибиции процесса дегидрохлорирования ПВХ, тем медленнее полимер теряет свою первоначальную окраску (рис. 2.). Исключительно сильное замедление окрашивания ПВХ в присутствии малеатов дигубитилолова, кроме того, обусловлено, как это общепризнано [5, 6], разрушением хромофорных полиенов при взаимодействии с диенофильными производными малеиновой кислоты по реакции Дильтса-Альдера. Характерной особенностью оловоорганических соединений, как впрочем и других соединений координационно-ненасыщенных металлов, является ускорение процесса образования изолированных статистических связей  $\text{C}=\text{C}$  в ПВХ под влиянием накапливающихся при деструкции хлоридов диалкилолова, например по схеме [7]



Как видно из табл. 2, чем выше общая скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии оловоорганических соединений (скорость накопления  $R_2'\text{SnCl}_2$ ), тем выше и начальная скорость образования статистических связей  $\text{C}=\text{C}$ . Постоянное накопление  $R_2'\text{SnCl}_2$  обуславливает также возможность автокаталитического дегидрохлорирования полимера на более глубоких стадиях терморазложения. Если построить кинетические кривые статистического эlimинирования HCl по ходу деструкции ПВХ (рис. 3) в присутствии достаточно больших начальных концентраций оловоорганических соединений ( $d_0 \geq 10^{-2}$  моль/моль ПВХ), полагая в соответствии с данными табл. 1 скорость  $v_b$  постоянной по крайней мере до расходования  $\frac{1}{2} d_0$  стабилизатора, то порядок реакции каталитического образования статистических связей  $\text{C}=\text{C}$  по концентрации  $R_2'\text{SnCl}_2$  и константа скорости, определенные дифференциальным методом по кинетическим кривым на рис. 3, составят соответственно 1 и  $7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  ( $175^\circ$ ). Константа скорости образования изолированных связей  $\text{C}=\text{C}$ , катализированного

хлоридом ДБО, сравнив с константами катализитического брутто-дегидрохлорирования ПВХ под действием хлоридов Zn, Cd [8].

Таким образом, из многообразия химических процессов, обычно рассматриваемых при объяснении стабилизирующего действия карбоксилатов диалкилолова, основным, как и в случае карбоксилатов других коор-

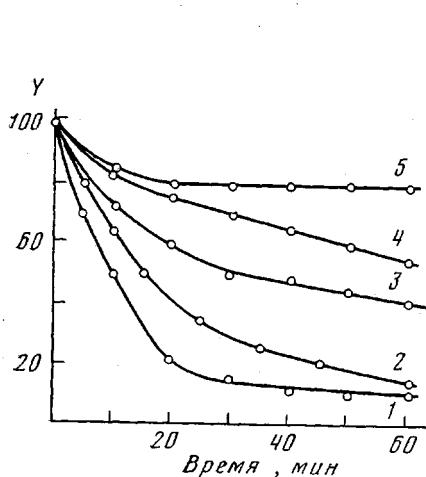


Рис. 2

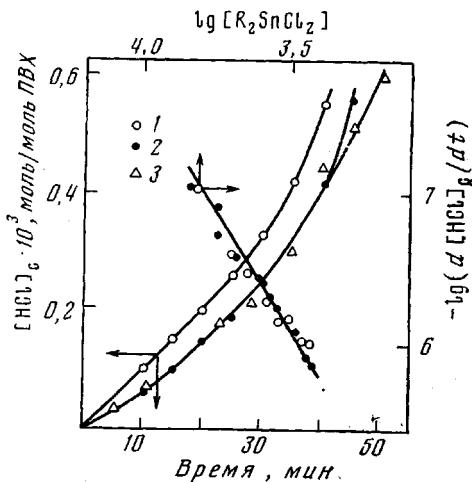


Рис. 3

Рис. 2. Изменение цвета деструктированных ( $175^\circ$ ,  $10^{-2}$  Па) образцов ПВХ в присутствии добавок  $\text{BaSt}_2$  (1), бутират стеарата ДБО (2), бис-лаураста ДБО (3), ма-леата ДБО (4), бис-(изобутилмалеата) ДБО (5). Концентрация добавок  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ПВХ

Рис. 3. Кинетика статистического элиминирования  $\text{HCl}$  из ПВХ ( $175^\circ$ ,  $10^{-2}$  Па) в присутствии бис-лаураста ДБО (1, 2), бис-(изобутилмалеата) ДБО (3) и логарифмическая аноморфоза скорости  $v_c$  от текущей концентрации  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  при деструкции ПВХ в присутствии бис-лаураста ДБО (448 К,  $10^{-2}$  Па). Концентрация добавок  $c \cdot 10^3$  моль/моль ПВХ: 1 – 2, 2 – 5 и 3 – 10

динационно-ненасыщенных металлов (Pb, Cd, Zn), является замещение атомов Cl в  $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$  ( $n \geq 1$ ) группировках в ПВХ на карбокси-остатки стабилизаторов, которое приводит к повышению термостабильности полимера до значений, обусловленных устойчивостью замещенных группировок.

В работе использовали суспензионный ПВХ марки С-58 с  $M_n = 81500$  и содержанием карбонилаллильных группировок  $\bar{\gamma}_0 = 1,69 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ. Оловоорганические стабилизаторы марки ч.д.а. дополнительной очистке не подвергали. Для получения образцов полимера, модифицированного оловоорганическим соединением, смесь ПВХ со стабилизаторами выдерживали при  $25^\circ$  в течение 4–8 час, остатки стабилизаторов удаляли экстракцией дизтиловым эфиrom в аппарате Сокслетта в течение 8 час и двукратным переосаждением ПВХ спиртом из циклогексаноновых растворов. Деструкцию ПВХ в присутствии оловоорганических соединений проводили при  $175^\circ$  в запаянных ампулах, вакуумированных до  $10^{-2}$  Па. Определение скоростей элиминирования  $\text{HCl}$ , накопления изолированных связей  $>\text{C}=\text{C}<$  проводили как в [1, 2, 4].

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
13 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. С. Корнева, Докл. АН СССР, 232, 93, 1977.
2. С. В. Колесов, К. С. Минскер, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А19, 381, 1977.
3. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация ПВХ, «Химия», 1979, стр. 270.
4. К. С. Минскер, С. В. Колесов, Э. Цако, А. П. Савельев, З. Вымазал, Е. М. Киселева, Высокомолек. соед., Б21, 191, 1979.

5. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 252.
  6. G. A. Razuvaev, L. S. Troitskaya, B. B. Troitskii, J. Polymer Sci., A19, 2673, 1971.
  7. J. Štepек, J. Houška, Chem. Listy, 68, 1219, 1974.
  8. B. П. Малинская, К. С. Минскер, Пласт. массы, 1975, № 4, 51.
- 

## STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE BY ORGANOTIN COMPOUNDS

*Minsk K. S., Kolesov S. V., Kotsenko L. M.*

### Summary

The influence of some organotin compounds of the type  $R_2Sn(OC(O)R')_2$  on the thermal degradation of PVC has been studied. It has been shown that these compounds decrease the rate of the PVC dehydrochlorination by inhibition of the polyenes formation in macromolecules of a polymer. This fact can be explained by the substitution of allyl Cl atoms by ester salt residues (as well as for Pb, Cd, Zn carboxylates). The kinetic aspects of the interaction of dialkyl tin salts with PVC are discussed.

---