

УДК 541(64+49)

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ
В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫХ
МЕТАЛЛОВ**

Минскер К.С., Колесов С.В., Иванова С.Р.

Показано, что синергическое усиление стабилизирующего действия эпоксисоединений при термораспаде ПВХ в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов обусловлено замещением лабильных атомов хлора в группировках $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ на более термостойкие простые эфирные группы. Изучена кинетика реакции замещения и оценена устойчивость простых эфирных группировок в макромолекулах полимера в условиях термораспада.

Эпоксидные соединения (ЭС) широко применяют при стабилизации ПВХ. При индивидуальном применении ЭС проявляют слабый стабилизирующий эффект, поэтому их обычно используют в составе различных синергических смесей стабилизаторов. Стабилизирующая эффективность ЭС значительно повышается в присутствии соединений координационно-ненасыщенных металлов, например карбоксилатов свинца, кадмия, цинка, оловоорганических соединений [1]. Скорость дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} в присутствии смесей бутилэпоксистеарата (БЭС) с хлоридами цинка, кадмия, свинца также существенно уменьшается по сравнению с v_{HCl} в присутствии только ЭС (рис. 1). Кинетические кривые элиминирования HCl в этом случае имеют линейный характер. Уменьшение общей скорости процесса происходит за счет уменьшения скорости формирования полиенов — $v_{\text{п}}$ (табл. 1). Скорость дегидрохлорирования полимера зависит от концентрации хлорида металла, природы последнего, а также концентрации ЭС (рис. 2). Сложный вид зависимости $v_{\text{HCl}}=f([\text{MeCl}_2])$ обусловлен

Таблица 1

**Скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии хлоридов
металлов и БЭС
(448 К, 10^{-2} Па, акцептор HCl — стеарат Ba $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль ПВХ)**

Хлорид металла	$[\text{MeCl}_2] \cdot 10^3$, моль/моль ПВХ	$[\text{БЭС}] \cdot 10^2$, моль/моль ПВХ	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^3$	$v_c \cdot 10^3$	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$
			моль HCl/моль ПВХ·с		
—	—	—	7,8	8,0	7,0
ZnCl_2	—	3,0	4,6	8,0	3,8
	1,5	0,5	3,7	8,0	2,9
	1,5	1,5	1,9	8,0	1,1
	1,5	3,0	1,1	8,0	0,3
CdCl_2	—	5,0	1,1	8,0	0,3
	1,5	0,5	4,7	8,0	3,9
	1,5	1,5	3,1	8,0	2,3
	1,5	3,0	2,2	8,0	1,4
PbCl_2	—	5,0	2,0	8,0	1,2
	0,5	3,0	4,7	8,0	3,9
	1,0	3,0	3,7	8,0	2,6
	1,5	3,0	3,2	8,0	2,4
	1,75	3,0	3,3	8,0	2,5

лен тем, что с увеличением концентрации электрофильтных хлоридов металлов (цинка, кадмия) становится существенным их катализитическое влияние на термораспад ПВХ, хорошо известное из литературы [2].

Изученные соли по эффективности их синергических сочетаний с БЭС в ингибиции дегидрохлорирования ПВХ располагаются в ряд $ZnCl_2 > CdCl_2 > PbCl_2$.

На низкомолекулярных модельных соединениях показано [3, 4], что ЭС в присутствии хлоридов цинка и кадмия вступают в реакцию замещения аллильных атомов хлора с образованием простых эфирных группировок. Очевидно, стабилизирующее действие синергических смесей ЭС с $MeCl_2$ в отношении термораспада ПВХ обусловлено замещением атомов-

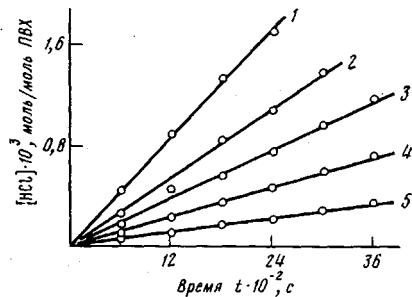


Рис. 1

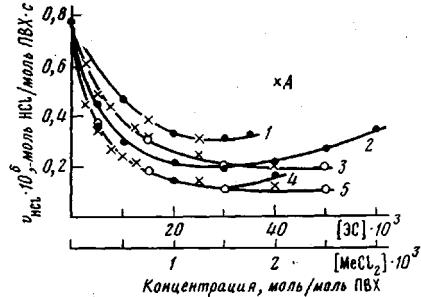
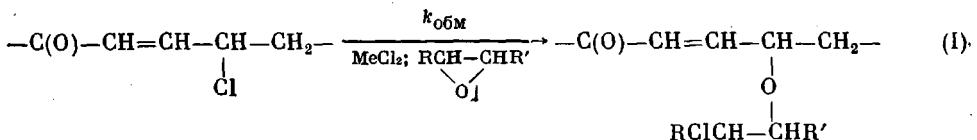


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика дегидрохлорирования ПВХ при 448 К и 10^{-2} Па в отсутствие добавок (1), в присутствии БЭС (2) и смесей БЭС с $ZnCl_2$ (3), $CdCl_2$ (4) и $PbCl_2$ (5) (содержание добавок 1,5 в $MeCl_2$ и 30,0 моль/моль ПВХ в ЭС)

Рис. 2. Зависимости скорости дегидрохлорирования ПВХ при 448 К и 10^{-2} Па от содержания БЭС в стабилизирующих смесях при $[MeCl_2]=1,5$ моль/моль ПВХ (1, 2, 4), от содержания $MeCl_2$ в смесях при $[БЭС]=30,0$ моль/моль ПВХ (3, 5) (A – точки, рассчитанные по уравнению (5)). 1 – $PbCl_2$, 2, 3 – $CdCl_2$, 4, 5 – $ZnCl_2$

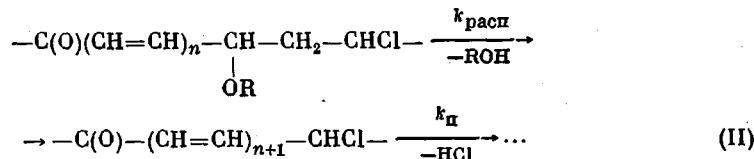
хлора в группировках $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$ ($n \geq 1$), активирующих распад ПВХ



О том, что стабилизация ПВХ синергическими смесями ЭС с $MeCl_2$ обусловлена такого типа взаимодействием с активными центрами дегидрохлорирования полимера свидетельствуют следующие экспериментальные факты: а) синергические смеси оказывают стабилизирующее действие на распад предварительно деструктированного ПВХ (ДПВХ), в котором элиминирование HCl активируют β -хлорполиенильные группировки $-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHCl}-$; б) начальная скорость дегидрохлорирования ПВХ и ДПВХ, прогретых в присутствии смесей БЭС с хлоридами металлов (448 К, 10^{-2} Па, $0,9 \cdot 10^2$ с), после удаления стабилизирующей смеси экстракцией диэтиловым эфиром и двукратным переосаждением полимера значительно уменьшается (рис. 3); при этом содержание ненасыщенных группировок в ПВХ (\bar{v}_0) после озонирования или щелочного гидролиза [5] не меняется по сравнению с исходным; в) значение начальной скорости дегидрохлорирования ПВХ, модифицированного смесями БЭС с хлоридами металлов, не зависит от природы хлорида металла и определяется только термоустойчивостью простой эфирной группировки — одинаковой в случае всех синергических смесей с выбранным ЭС.

Ход кинетических кривых элиминирования HCl из ПВХ или ДПВХ, модифицированного обработкой стабилизирующей смесью (рис. 3), свидетельствует о распаде замещенных группировок с регенерацией актив-

активных центров дегидрохлорирования ПВХ



Возрастание числа активных центров роста полиенов — карбонилалильных группировок приводит к соответствующему возрастанию скорости дегидрохлорирования полимера и после некоторого индукционного периода у модифицированного ПВХ полностью восстанавливается исходная скорость распада.

В случае, когда все лабильные атомы хлора в группировках $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-$ замещены на простые эфирные группы и концентра-

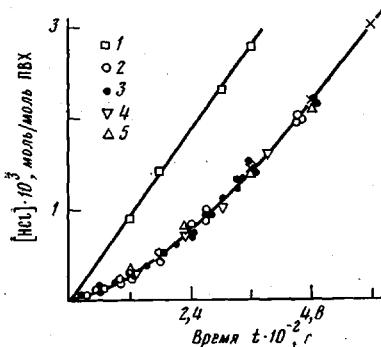


Рис. 3

Рис. 3. Дегидрохлорирование ПВХ без добавок (1), ПВХ (2-4) и ДПВХ (5), модифицированных смесями БЭС с ZnCl_2 (2, 5), CdCl_2 (3), PbCl_2 (4) (крестиком обозначены точки, полученные при решении системы уравнений (1))

Рис. 4. Логарифмические аноморфизы уравнения (4) для случаев деструкции ПВХ при 448 К и 10^{-2} Па в присутствии смесей с различным содержанием БЭС при $[\text{MeCl}_2]=\text{const}$ (1, 2) и смесей с различным содержанием MeCl_2 при $[\text{БЭС}]=\text{const}$ (3-5); 1, 3 — ZnCl_2 ; 2, 4 — CdCl_2 ; 5 — PbCl_2

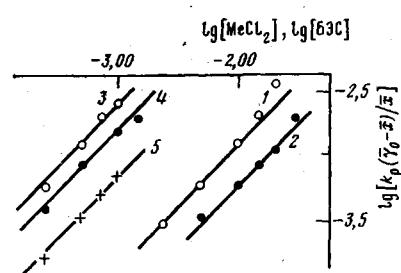


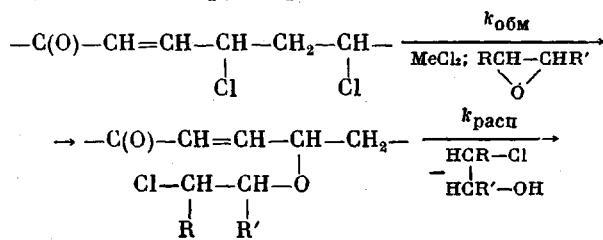
Рис. 4

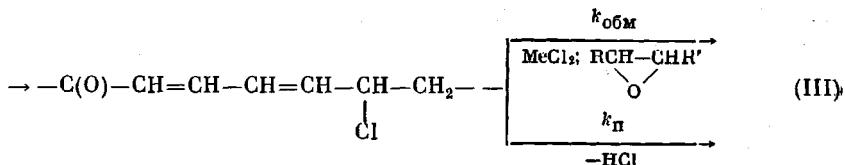
ция замещенных групп равна \bar{v}_0 , процесс описывается системой уравнений, аналогичной предложенной в работе [6],

$$\begin{aligned}
 d[\text{HCl}]/dt &= k_c + k_{\text{II}}\bar{x} \\
 d\bar{x}/dt &= k_{\text{расп}}(\bar{v}_0 - \bar{x}),
 \end{aligned} \quad (1)$$

где \bar{x} — текущая концентрация расщепившихся группировок, способных активировать дегидрохлорирование ПВХ; k_c и k_{II} — константы скоростей образования изолированных С=С-связей и полиенов в ПВХ соответственно. Значение константы скорости распада галогенэфирной группировки при 448 К $k_{\text{расп}} = (0,4 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что почти на порядок выше устойчивости сложноэфирных группировок в аналогичных макромолекулярных структурах [7].

Схему химических реакций, протекающих при стабилизации ПВХ синергическими смесями ЭС и MeCl_2 , можно представить последовательностью реакций замещения лабильных атомов хлора в макромолекулах ПВХ и распада замещенных группировок





Протекание обменной реакции по этой схеме подтверждается накоплением в низкомолекулярных продуктах деструкции ковалентно-связанного хлора, очевидно, β -хлоргидрина. Так, в продуктах, выделенных экстракцией диэтиловым эфиром из образцов, деструктированных в течение $3 \cdot 10^3$ и $9 \cdot 10^3$ с при 448 К (растворимые хлориды металлов предварительно отмывали водой), содержание ковалентного хлора по данным элементного анализа составило 1,32 и 1,93 вес.% соответственно. В ИК-спектрах выделенных продуктов имеется полоса поглощения в области 3400 см^{-1} , характерная для OH-группы β -хлоргидрина. Его образование за счет взаимодействия HCl с ЭС в присутствии металлоксодержащих стабилизаторов-акцепторов HCl исключено [8].

Образование галогенэфира, а не хлорида металла отличает данный процесс от случая стабилизации ПВХ карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов. Как видно из схемы (III), при эффективно протекающем замещении лабильных атомов хлора скорость роста полиенов по накоплению хлорид-ионов зафиксировать нельзя, следовательно, общая скорость элиминирования HCl при деструкции ПВХ будет близка к v_c , что и наблюдало в эксперименте (рис. 2).

Схему процесса можно описать системой уравнений

$$\begin{aligned} d[\text{HCl}]/dt &= k_n \bar{x} + k_c \\ d\bar{x}/dt &= -k_{\text{обм}} \bar{x} [\text{ЭС}]^a [\text{MeCl}_2]^b + k_{\text{расп}} (\bar{\gamma}_0 - \bar{x}), \end{aligned} \quad (2)$$

где a и b — порядки реакции по соответствующим компонентам. Когда процесс протекает стационарно, т. е. $d\bar{x}/dt = 0$, можно записать

$$\bar{x} = \frac{k_{\text{расп}} \bar{\gamma}_0}{k_{\text{обм}} [\text{ЭС}]^a [\text{MeCl}_2]^b + k_{\text{расп}}} \quad (3)$$

Величина \bar{x} легко определяется по значениям скоростей дегидрохлорирования ПВХ v_n в присутствии синергических смесей (рис. 2, табл. 1). Логарифмические анаморфозы уравнения (3), представленного в виде

$$k_{\text{обм}} [\text{ЭС}]^a [\text{MeCl}_2]^b = k_{\text{расп}} (\bar{\gamma}_0 - \bar{x})/\bar{x}, \quad (4)$$

т. е. зависимости $\lg [k_{\text{расп}} (\bar{\gamma}_0 - \bar{x})/\bar{x}]$ от $\lg [\text{ЭС}]$ и $\lg [\text{MeCl}_2]$ (рис. 4) позволяют определить частные порядки реакции a , b и значения $k_{\text{обм}}$ для различных сочетаний ЭС с MeCl_2 . Из рис. 4 следует, что $a=b=1$. Значение $k_{\text{обм}}$ для смесей БЭС с хлоридами цинка, кадмия, свинца приведены в табл. 2.

Из уравнений (2) и (3) следует

$$v_{\text{HCl}} = v_c + k_n \frac{k_{\text{расп}} \bar{\gamma}_0}{k_{\text{обм}} [\text{ЭС}]^a [\text{MeCl}_2]^b + k_{\text{расп}}} \quad (5)$$

Используя уравнение (5) можно найти $k_{\text{обм}}$, моделируя зависимости $v_{\text{HCl}} = f([\text{ЭС}])$ при $[\text{MeCl}_2] = \text{const}$ или $v_{\text{HCl}} = f([\text{MeCl}_2])$ при $[\text{ЭС}] = \text{const}$. Как видно из рис. 2 (точки А), экспериментальные зависимости хорошо описываются при значениях $k_{\text{обм}}$, близких к вычисленным по уравнению (4) (табл. 2).

Таким образом, стабилизация ПВХ ЭС в присутствии хлоридов координационно-ненасыщенных металлов обусловлена замещением лабильных атомов хлора в группировках $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-$ на термостойкие простые эфирные группировки. Путем применения катализаторов в реакцию замещения лабильных атомов хлора можно вовлечь соединения, сами по себе не вступающие в данное взаимодействие.

Таблица 2

Константы скорости обмена атомов Cl в ПВХ на простую эфирную группировку в присутствии БЭС и хлоридов металлов (10^{-2} Па, 448 К)

MeCl ₂	<i>k</i> _{обм} , моль ² ПВХ/моль ² ·с		
	расчет по уравнению (4)		расчет по уравнению (5)
	[MeCl ₂] = const	[БЭС] = const	
ZnCl ₂	83,9	87,7	85
CdCl ₂	37,5	—	30
PbCl ₂	—	22,0	20

В работе использовали супензионный ПВХ марки С-70 с $\bar{M}_n^0=152\,000$ и $\bar{\eta}_0=9,3 \cdot 10^{-5}$ моль/моль ПВХ; в качестве ЭС использовали бутил-9,10-эпоксистеарат с содержанием эпоксидного кислорода 3,2 вес.%; акцептор HCl — стеарат Ва марки ч.д.а. Полимер и стабилизаторы дополнительной очистке не подвергали. Хлориды цинка, кадмия, свинца марки х.ч. перед опытами обезвоживали по методикам, описанным в работе [9]. Смеси полимера со стеаратом Ва (0,025 г/г ПВХ) и БЭС смешивали в фарфоровой ступке. Затем вводили хлориды металлов в виде эфирных растворов. После испарения эфира смеси тщательно растирали в течение 30 мин. Навески смеси, содержащие по 1 г ПВХ, помещали в стеклянные ампулы объемом 10 мл, вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} Па и запаивали. Модификацию ПВХ и ДПВХ (последних готовили путем деструкции полимера в стеклянной ампуле при 448 К в течение $1,2 \cdot 10^3$ с с непрерывным удалением выделяющегося HCl вакуумированием) проводили путем прогревания с выбранной синергической смесью в запаянной ампуле при 448 К и 10^{-2} Па в течение $9 \cdot 10^2$ с с последующим удалением стабилизирующей смеси экстракцией дизтиловым эфиром в аппарате Сокслетта в течение 8 ч и переосаждением ПВХ спиртом из разбавленного раствора в циклогексаноне. Термодеструкцию ПВХ в присутствии стабилизирующих смесей, модифицированного ПВХ и ДПВХ в присутствии стеарата Ва, проводили в запаянных вакуумированных до 10^{-2} Па ампулах при 448 К. Для определения количества выделяющегося HCl, связанный акцептором, навеску деструктированного полимера растворяли в 20 мл циклогексанона и экстрагировали 100 мл дистиллированной воды. В экстракте определяли содержание хлорид-ионов меркуриметрическим титрованием [2, 7]. Количественное определение содержания группировок $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ проводили по методике работы [5].

ЛИТЕРАТУРА

- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 151, 193.
- Малинская В. П., Минскер К. С. Пласт. массы, 1975, № 4, с. 51.
- Anderson D. F., McKenzie D. A. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 10, p. 2905.
- Guyot A., Michel A. In: Developments in Polymer Stabilisation-2/Ed. by Scott G. L.: Appl. Sci. Publish. Ltd, 1980, p. 89.
- Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гагауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 11, с. 2202.
- Минскер К. С., Колесов С. В., Петров В. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 3, с. 627.
- Колесов С. В., Берлин Ал. Ал., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 381.
- Иванова С. Р., Зарипова А. Г., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 936.
- Бауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1966.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
4.VI.1981

STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE BY EPOXIDES IN THE PRESENCE OF SALTS OF COORDINATION-UNSATURATED METALS

Minskher K. S., Kolesov S. V., Ivanova S. R.

Summary

The relation of synergistic enhancing of stabilizing action of epoxides during thermal degradation of PVC in the presence of salts of coordination-unsaturated metals with the substitution of labile chlorine atoms in $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ ($n \geq 1$) fragments by more thermostable ether groups has been shown. The kinetics of the substitution reaction was studied, and the stability of ether groups in macromolecules during thermal degradation was evaluated.