

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 10

УДК 541.64:536.495

## ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ямалиева Л. Н., Колесов С. В., Мукменева Н. А.,  
Минскер К. С., Кирпичников П. А.

Показано, что эпоксифосфиты — глицидиловые и эпоксиоктадециловые эфиры фосфористой кислоты оказывают ингибирующее действие на процессы дегидрохлорирования, окрашивания и гелеобразования ПВХ при термодеструкции в вакууме. Путем сопоставления данных по стабилизирующей способности эпоксифосфитов, органических фосфитов близкого строения и эпоксидных соединений установлено, что глицидилфосфиты, как правило, более эффективны, чем эпоксидные соединения и сравнимы с фосфитами.

Один из путей создания эффективных стабилизаторов для ПВХ — синтез соединений, совмещающих несколько функций. Представляют интерес бифункциональные соединения, содержащие в составе молекул фосфитную и эпоксидную группы, поскольку при стабилизации ПВХ органические фосфиты и эпоксидные соединения часто используют совместно [1].

В настоящей работе изучено стабилизирующее действие эпоксифосфитов, содержащих в своем составе одновременно обе стабилизирующие группировки.

Глицидиловые и эпоксиоктадециловые эфиры фосфористой кислоты, характеристики которых приведены в табл. 1, оказывают ингибирующее действие на термораспад ПВХ в вакууме. Их добавки в ПВХ уменьшают

Таблица 1

Характеристики синтезированных глицидиловых и эпоксиоктадециловых эфиров фосфористой кислоты

| Соединение   | $T_{\text{кип}} (\text{К}) / (p \cdot 10^{-1}, \text{Па})$ | $n_D^{20}$ | Содержание РН, % |           |
|--|--|------------|------------------|-----------|
|  |  |            | найдено          | вычислено |
| Дибутилглицидилфосфит                                      | (356–358)/1,33   | 1,3995     | 12,15            | 12,40     |
| Дифенилглицидилфосфит                                      | (414–416)/1,06   | 1,5805     | 10,62            | 10,68     |
| Фенилизооктилглицидилфосфит                                | (426–428)/1,06   | 1,5130     | 9,00             | 9,51      |
| 2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)глицидилфосфит | (419–421 *) —  | —          | 6,95             | 7,01      |
| 9,10-Эпоксиоктадецилдибутилфосфит                          | (433–438)/1,73   | 1,4520     | 6,25             | 6,74      |
| 9,10-Эпоксиоктадецилдифенилфосфит                          | (480–483)/1,03   | 1,5053     | 5,63             | 6,20      |

\* Температура плавления.

скорость процесса дегидрохлорирования полимера  $v_{\text{HCl}}$ , замедляют его окрашивание и ингибируют процесс спшивания макромолекул при деструкции.

Общая скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии эпоксифосфитов уменьшается в 1,5–1,8 раза (табл. 2), причем для каждого соединения наблюдается характерная зависимость  $v_{\text{HCl}}$  от концентрации эпоксифосфита в смеси с ПВХ (рис. 1).

По эффективности уменьшения скорости дегидрохлорирования ПВХ изученные глицидилфосфиты располагаются в ряд: дибутилглицидилфос-

фит->фенилизооктилглицидилфосфит->дифенилглицидилфосфит > 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)глицидилфосфит. Снижение общей скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии этих соединений обусловлено ингибирированием процесса роста полиеновых последовательностей  $v_{\text{п}}$ . При этом в отличие от органических фосфитов [2] и эпоксидных соединений [3] скорость образования статистических двойных связей  $\langle C=C \rangle$  увеличивается (табл. 2).

Как следствие уменьшения  $v_{\text{п}}$  при термодеструкции ПВХ в вакууме в смеси с эпоксифосфитами наблюдается ингибирирование процесса окра-

Таблица 2

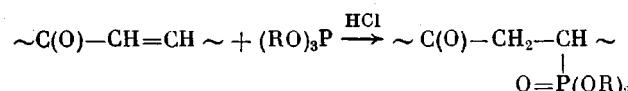
Влияние эпоксифосфитов на дегидрохлорирование ПВХ  
(448 К, давление  $10^{-2}$  Па)

| Образец полимера | Добавка  | $c_0 \cdot 10^3$ , моль/моль ПВХ | Скорость дегидрохлорирования $v \cdot 10^6$ , моль HCl/моль ПВХ·с |       |                |
|------------------|--|----------------------------------|---|-------|----------------|
|                  |  |                                  | $v_{\text{HCl}}$  | $v_c$ | $v_{\text{п}}$ |
| ПВХ-1            | —  | —                                | 0,98  | 0,08  | 0,90           |
| ПВХ-1            | 2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)глицидилфосфит | 1,0                              | 0,86  | 0,09  | 0,77           |
|                  |  | 5,0                              | 0,75  | 0,19  | 0,56           |
|                  |  | 10,0                             | 0,73  | 0,11  | 0,62           |
| ПВХ-1            | 9,10-Эпоксиоктадецилдибутилфосфит                          | 2,7                              | 0,62  | 0,10  | 0,47           |
|                  |  | 5,5                              | 0,55  | 0,20  | 0,41           |
|                  |  | 10,0                             | 0,44  | 0,27  | 0,35           |
| ПВХ-1            | 9,10-Эпоксиоктадецилдифенилфосфит                          | 2,9                              | 0,90  | 0,09  | 0,81           |
|                  |  | 5,8                              | 0,78  | 0,11  | 0,67           |
|                  |  | 10,0                             | 0,54  | 0,14  | 0,40           |
| ПВХ-1            | Фенилизооктилглицидилфосфит                                | 1,0                              | 0,57  | 0,10  | 0,47           |
|                  |  | 5,0                              | 0,55  | 0,14  | 0,41           |
|                  |  | 10,0                             | 0,54  | 0,19  | 0,35           |
| ПВХ-2            | »  | 1,0                              | 0,30  | —     | —              |
|                  | »  | 1,0 *                            | 0,47  | —     | —              |
| ПВХ-2            | Дифенилглицидилфосфит                                      | —                                | 0,67  | 0,08  | 0,59           |
| ПВХ-2            | Дибутилглицидилфосфит                                      | 1,0                              | 0,46  | —     | —              |
|                  |  | 1,0 *                            | 0,57  | —     | —              |
| ПВХ-2            | Дибутилглицидилфосфат                                      | 10,0                             | 0,25  | —     | —              |
|                  |  | 10,0 *                           | 1,13  | —     | —              |
|                  |  | 10,0                             | 1,13  | —     | —              |

\* Добавка прогрета в инертной атмосфере при 448 К в течение 2 ч.

шивания полимера. Эффективность влияния глицидилфосфитов на окрашивание ПВХ на начальных стадиях деструкции меняется в том же ряду, что и эффективность их влияния на снижение общей скорости дегидрохлорирования полимера (рис. 2).

Ингибирирование процесса формирования полиеновых последовательностей при деструкции ПВХ в присутствии исследуемых добавок обусловлено, как и в случае органических фосфитов, разрушением карбонилаллильных группировок, присутствующих в макромолекулах ПВХ и ответственных за его низкую термостабильность [2]



После термической экспозиции ПВХ с глицидиловыми эфирами фосфористой кислоты (353 К, 8 ч, давление  $10^{-2}$  Па) не наблюдается характерного изменения ММ полимера, гидролизованного разбавленным водным раствором KOH (2,5 вес.% воды, KOH, 0,5 вес.% раствора ПВХ в циклогексаноне), что свидетельствует о количественном насыщении внутренних карбонилаллильных группировок [4]. Одновременно помимо умень-

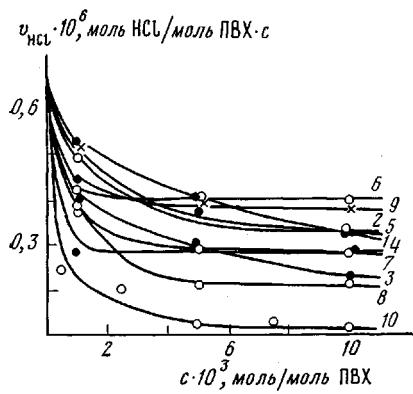


Рис. 1

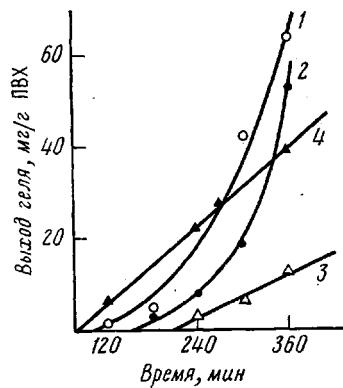


Рис. 3

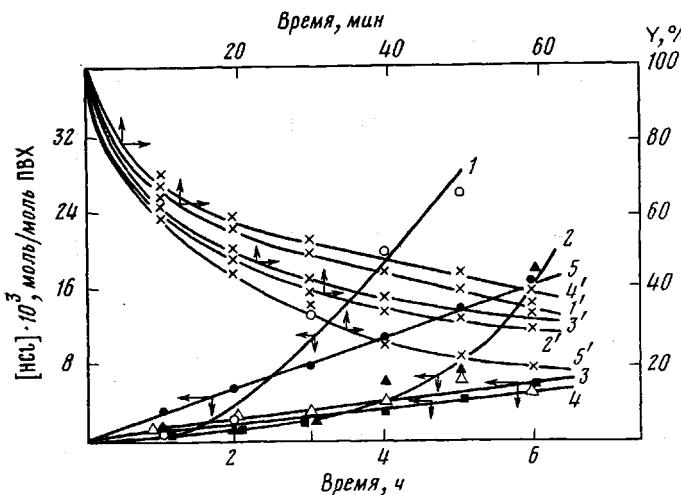


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ (448 К, давление  $10^{-2}$  Па) от содержания стабилизирующих добавок при термической деструкции полимера в присутствии эфиров фосфористой кислоты (1–8), бутилэпоксистеарата (9) и смеси ОФ с ЭС (10). 1 – 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенил) глицидилфосфит; 2 – дифенилглицидилфосфит; 3 – дибутилглицидилфосфит; 4 – фенилизооктилглицидилфосфит; 5 – 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенил) этилфосфит; 6 – трибутилфосфит; 7 – дифенилизооктилфосфит; 8 – дизооктилфенилфосфит; 9 – бутилэпоксистеарат; 10 – эквимольная смесь бутилэпоксистеарата и трибутилфосфита

Рис. 2. Кривые выделения HCl (1–5) и изменения цвета образцов (1'–5') при термической деструкции ПВХ (448 К, давление  $10^{-2}$  Па) в присутствии эфиров фосфористой кислоты: 1, 1' – дибутилглицидилфосфит; 2, 2' – 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенил) глицидилфосфит; 3, 3' – фенилизооктилглицидилфосфит; 4, 4' – дизооктилфенилфосфит; 5, 5' – без добавок. Концентрация добавок  $10^{-2}$  моль/моль ПВХ (1, 3, 4),  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/моль ПВХ (2). Y – световой коэффициент

Рис. 3. Влияние глицидилфосфитов на гелеобразование при термической деструкции ПВХ (448 К, давление  $10^{-2}$  Па, концентрация добавок  $10^{-2}$  моль/моль ПВХ): 1 – дибутилглицидилфосфит; 2 – 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенил) глицидилфосфит; 3 – фенилизооктилглицидилфосфит; 4 – без добавок

шения содержания карбонилалильных группировок в полимере зафиксировано образование заметного количества изолированных внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$ , определяемых по уменьшению ММ полимера после озонирования. Это наблюдается даже при термической экспозиции смесей ПВХ и глицидилфосфита при достаточно низких температурах (278 К, 200 ч) (табл. 3). Этот экспериментальный факт свидетельствует о протекании параллельных процессов насыщения карбонилалильных группиро-

вок по указанной выше реакции и образовании изолированных статистических связей  $\text{C}=\text{C}$  под действием глицидилфосфитов. В частности, в полимере, в котором группировки предварительно насыщены в результате взаимодействия с органическими фосфитами, при термической экспозиции с глицидилфосфитом наблюдается только образование изолированных статистических связей  $\text{C}=\text{C}$ , тогда как при термической экспозиции модифицированного таким образом полимера с органическим фосфитом такого образования единичных двойных связей не обнаруживается

Таблица 3

Изменение ММ и содержания внутренних ненасыщенных группировок в макромолекулах ПВХ в результате его термической экспозиции в присутствии глицидилфосфитов  
(353 К, 8 ч, давление  $10^{-2}$  Па, содержание глицидилфосфитов  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/моль ПВХ)

| Образец полимера | Добавка  | $\bar{M}_v$  |                                 |                         | $[\text{C}=\text{C}] \cdot 10^4$ , моль/моль ПВХ |                     |
|------------------|--|--------------|---------------------------------|-------------------------|--|---------------------|
|                  |  | исходный ПВХ | полимер после щелочно-гидролиза | полимер после озонолиза | по данным щелочно-гидролиза                      | по данным озонолиза |
| ПВХ-1            | —  | 105 000      | 98 000                          | 98 000                  | 0,76   | 0,76                |
| ПВХ-1            | Дибутилглицидилфосфит                                      | 105 000      | 105 000                         | 65 500                  | 0  | 6,67                |
| ПВХ-1            | Фенилизооктилглицидилфосфит                                | 105 000      | 105 000                         | 69 000                  | 0  | 5,75                |
| ПВХ-1            | Дифенилглицидилфосфит                                      | 105 000      | 105 000                         | 51 600                  | 0  | 7,34                |
| ПВХ-1            | 2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)глицидилфосфит | 105 000      | 105 000                         | 65 500                  | 0  | 6,67                |
| ПВХ-2            | —  | 116 000      | 105 000                         | 105 000                 | 0,96   | 0,96                |
| ПВХ-2            | Триизооктилфосфит  | 116 000      | 116 000                         | 116 000                 | 0  | 0                   |
| ПВХ-2 *          | Трибутилфосфит   | 116 000      | 116 000                         | 116 000                 | 0  | 0                   |
| ПВХ-2 *          | Фенилизооктилглицидилфосфит                                | 116 000      | 116 000                         | 83 000                  | 0  | 4,05                |
| ПВХ-2 **         | Фенилизооктилглицидилфосфит                                | 116 000      | 116 000                         | 96 000                  | 0  | 0,60                |

\* Полимер, модифицированный триизооктилфосфитом.

\*\* 278 К, 200 ч, давление  $10^{-2}$  Па.

Примечание.  $[\text{C}=\text{C}]$  — содержание внутренних ненасыщенных группировок.

(табл. 3). Этот факт, очевидно, обусловливает и увеличение скорости статистического дегидрохлорирования при термодеструкции ПВХ в присутствии эпоксифосфитов.

Вследствие разрушения карбонилаллильных группировок, активирующих не только процессы дегидрохлорирования, но и структурирования полимера в результате межмолекулярной реакции Дильса — Альдера [5] в присутствии глицидилфосфитов замедляется процесс спивания макромолекул ПВХ: увеличивается индукционный период до начала гелеобразования (рис. 3). По эффективности ингибирования гелеобразования ПВХ глицидилфосфиты располагаются в ряд: фенилизоактилглицидилфосфит  $>$  2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)глицидилфосфит  $>$  дибутилглицидилфосфит. Для ряда эпоксифосфитов по истечении некоторого времени деструкции полимера наблюдается резкое возрастание выхода геля (рис. 3).

Наблюдаемые особенности стабилизирующего действия эпоксифосфитов очевидно, следует связать с их термической неустойчивостью. Так, по данным полярографического анализа, при термической экспозиции (448 К, 2 ч, инертная атмосфера) некоторых эпоксифосфитов заметно уменьшается содержание трехвалентного фосфора (табл. 4). Одновременно в ИК-спектрах прогретых продуктов, например дибутилглицидилфосфита, появ-

ляются полосы поглощения 1280, 1720, 3400 см<sup>-1</sup>, характерные для фосфорильной, карбонильной, гидроксильной групп соответственно, интенсивность которых растет с увеличением времени нагревания. При этом для дибутилглицидилфосфита также уменьшается содержание эпоксидных групп (табл. 4). Вследствие химических превращений прогретый дибутилглицидилфосфит (448 К, 2 ч, давление 10<sup>-10</sup> Па) не только не стабилизирует, но даже ускоряет распад ПВХ как следствие полного превращения Р<sup>III</sup>→Р<sup>V</sup>. Встречный опыт показывает, что такое ускоряющее действие

Таблица 4

Термическая устойчивость некоторых эфиров фосфористой кислоты

| Соединение  | Время прогрева, ч | Содержание РНII, % * |       |
|---|-------------------|----------------------|-------|
|   |                   | 353 К                | 448 К |
| <b>Дибутилглицидилфосфит</b>                                      | —                 | 12,15(16,80)         | —     |
|   | 20                | 10,09(15,47)         | 0,5   |
|   | 40                | 10,02(14,77)         | 1     |
|   | 60                | 8,67(14,14)          | 1,5   |
|   | 80                | 8,66(13,91)          | 2     |
| <b>Дифенилглицидилфосфит</b>                                      | —                 | 10,68                | —     |
|   | 20                | 9,97                 | 0,5   |
|   | 40                | 9,68                 | 1     |
|   | 60                | 9,26                 | 1,5   |
|   | 80                | 9,33                 | 2     |
| <b>Фенилизооктилглицидилфосфит</b>                                | —                 | 9,00                 | —     |
|   | 20                | 8,86                 | 1     |
|   | 60                | 8,93                 | 1,5   |
|   | 80                | 8,60                 | 2     |
|   | —                 | 6,95                 | —     |
| <b>2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)глицидилфосфит</b> | 20                | 6,78                 | 1     |
|   | 60                | 6,85                 | 1,5   |
|   | 80                | 6,80                 | 2,0   |
|   | —                 | 5,0                  | —     |
| <b>9,10-Эпоксиоктадецилбутилфосфит</b>                            | —                 | 0,5                  | 8,36  |
|   | —                 | 1                    | 8,47  |
|   | —                 | 1,5                  | 8,39  |
|   | —                 | 0                    | 9,00  |
| <b>9,10-Эпоксиоктадецилдифенилфосфит</b>                          | —                 | 6,95                 | —     |
|   | —                 | 6,78                 | 1     |
|   | —                 | 6,85                 | 1,5   |
|   | —                 | 6,80                 | 2,0   |
|   | —                 | 5,0                  | —     |
| <b>Триизооктилфосфит</b>  | —                 | 0,5                  | 5,41  |
|   | —                 | 1                    | 4,25  |
|   | —                 | 1,5                  | 2,26  |
|   | —                 | 2,0                  | 0     |
|   | —                 | 7,05                 | —     |
| <b>Трибутилфосфит</b>   | 5                 | 5                    | 6,38  |
|   | —                 | —                    | 11,23 |
|   | 5                 | 5                    | 11,40 |

\* В случае дибутилглицидилфосфита в скобках указано содержание эпоксидных групп (в процентах).

на дегидрохлорирование полимера оказывает дибутилглицидилфосфит (табл. 2). В то же время более термически устойчивые эпоксифосфиты, например дифенилглицидилфосфит, фенилизооктилглицидилфосфит и др., после аналогичной термической обработки в значительно большей степени сохраняют свои стабилизирующие свойства (табл. 2, рис. 2).

Из сравнения стабилизирующей эффективности эпоксифосфитов, органических фосфитов близкого строения и эпоксидных соединений видно, что эпоксифосфиты более эффективны, чем эпоксидные соединения, и сравнимы с соответствующими фосфитами.

Использовали образцы суспензионного ПВХ с константами Фикентчера, равными 58 и 70.

Глицидиловые и эпоксиоктадециловые эфиры фосфористой кислоты получали взаимодействием 2,3-эпокси propane или 9,10-эпоксиоктадеканола с хлорангидри-

дами кислот трехвалентного фосфора [6]. Деструкцию ПВХ в присутствии добавок проводили при 448 К, давлении  $10^{-2}$  Па в присутствии стеарата бария как акцептора HCl. Ионы хлора количественно экстрагировали водой (50 мл на 1 часть ПВХ, 330–340 К, 1–1,5 ч) и анализировали меркуриометрически (0,01 н. раствор  $Hg(NO_3)_2$  в присутствии дифенилкарбазона марки ч.д.а. Содержание внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$  оценивали из экспериментальных данных по озонированию ПВХ [7].

Средневязкостную ММ рассчитывали на основании вискозиметрических данных (298 К, циклогексанон) по формуле  $[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}$  [8]. Сшивание ПВХ в присутствии добавок изучали аналогично работе [9]. Цвет деструктированных образцов ПВХ оценивали визуально по шкале цветности «Synthetic» (ВИР). ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Содержание Р<sub>III</sub> определяли полярографическим методом [10].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979.
2. Минскер К. С., Мукменева Н. А., Берлин А.Л. А.Л., Казаченко Д. В., Янбердиня М. Я., Агаджанян С. И., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 5, с. 1088.
3. Иванова С. Р., Зарипова А. Г., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 936.
4. Минскер К. С., Берлин А. Л. А.Л., Лисицкий В. В., Колесов С. В., Корнева Р. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 93.
5. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 483.
6. Ризположенский Н. И., Зверева М. А., Степашкина Л. В. В кн.: Химия органических соединений фосфора. Л.: Наука, 1967, с. 202.
7. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гагауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
8. Vries A. J. de, Bonnebat C., Carrega M. Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, № 2, p. 209.
9. Берлин А.Л. А.Л., Минскер К. С., Колесов С. В., Баландина Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 132.
10. Кирпичников П. А., Колюбакина Н. С., Минскер К. С., Мукменева Н. А., Чеботарева Э. Г. Ж. аналит. химии, 1968, т. 23, № 10, с. 1582.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
13.V.1982

## THERMOSTABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE BY BIFUNCTIONAL COMPOUNDS

Yamalieva L. N., Kolesov S. V., Mukmeneva N. A.,  
Minsker K. S., Kirpichnikov P. A.

### Summary

Epoxyphosphites – glycidyl and epoxoctadecyl esters of phosphoric acid are shown to inhibit the processes of dehydrochlorination, colouring and gelation of PVC during its thermal degradation in vacuum. Comparing the data on stabilizing capacity of epoxyphosphites, organic phosphites of close structure and epoxide compounds it is found that glycidyl phosphites are more effective than epoxide compounds and comparable with phosphites.