

УДК 541.64:539.199

**ИНГИБИРОВАНИЕ СШИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПРИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Минскер К.С., Колесов С.В., Петров В.В.

Рассмотрены пути замедления процесса сшивания макромолекул при деструкции ПВХ: 1) ослабление или устранение каталитического влияния активных агентов на структурирование полимера; 2) ингибиование некаталитического сшивания макроцепей ПВХ, протекающего по механизму диеновой конденсации, как разрушением последовательностей сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$, формирующихся при дегидрохлорировании полимера, так и блокированием диенофильных карбонилаллильных группировок.

ПВХ относится к полимерам, у которых химические превращения макромолекул при распаде связаны не только с реакциями превращения обрамляющих группировок (дегидрохлорирование), но и с процессами межмолекулярного сшивания полимерных цепей. Поэтому среди основных задач стабилизации ПВХ химикатами-добавками наряду с ингибиением дегидрохлорирования важное место занимает предотвращение или существенное замедление структурирования полимера.

При термическом воздействии некаталитическое сшивание макромолекул ПВХ протекает как вторичная реакция превращения последовательностей сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ (ПСС), формирующихся в результате активирования дегидрохлорирования полимера карбонилаллильными группировками $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ (КАГ). Она представляет собой межмолекулярную реакцию диеновой конденсации, в которой участвуют диады связей $\text{C}=\text{C}$ (диены) и КАГ (диенофилы), принадлежащие блокам сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ разных макромолекул [1]. Скорость накопления поперечных связей (С) в этом случае описывается уравнением (1)

$$d[\text{C}]/dt = k_{\text{сп}} [\text{ПСС}][\text{КАГ}] = k_{\text{сп}} \bar{\gamma}_0^2, \quad (1)$$

где $k_{\text{сп}}$ — константа скорости некаталитического сшивания макроцепей ПВХ.

Реакция сшивания ПВХ ускоряется под действием различных химических агентов (HCl , электрофильные хлориды металлов, N-содержащие соединения и др.) [2].

Принципиально уменьшения скорости сшивания ПВХ, так же как и скорости дегидрохлорирования полимера, можно достигнуть: 1) ослаблением или устранением каталитического влияния активных агентов на структурирование полимера; 2) ингибиением некаталитического сшивания макроцепей ПВХ, протекающего по механизму диеновой конденсации.

Среди активных агентов, ускоряющих как дегидрохлорирование, так и сшивание макромолекул ПВХ, в первую очередь следует указать продукт деструкции полимера — HCl . Накопление HCl в системе приводит к каталитическому ускорению образования блоков ПСС из относительно стабильных в условиях деструкции ПВХ (433–453 К, 10^{-2} Па) изолированных β -хлораллильных группировок $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}$ [3] и к их накоплению в соответствии с уравнением

$$d[\text{ПСС}]/dt = k_{\text{сп}} \bar{\gamma}(t) [\text{HCl}], \quad (2)$$

где $k_{\text{сп}}$ — константа скорости катализитического образования ПСС, $\bar{\gamma}(t)$ — текущая концентрация изолированных связей $\text{C}=\text{C}$. Как следствие, увеличивается скорость сшивания макромолекул ПВХ, очевидно, по механизму реакции Дильса — Альдера [4], тем более, что HCl является катализатором этой реакции [5]. В результате при деструкции ПВХ в условиях, осложненных каталитическим влиянием HCl (например, деструкция образцов с размерами больше критических [6] с непрерывным удалением HCl), наблюдается автокатализическое увеличение выхода геля (рис. 1, кривая 1).

Устранение катализитического влияния HCl на сшивание ПВХ, так же как и в случае дегидрохлорирования полимера, достигается использованием металлосодержащих термостабилизаторов — акцепторов HCl. Например,

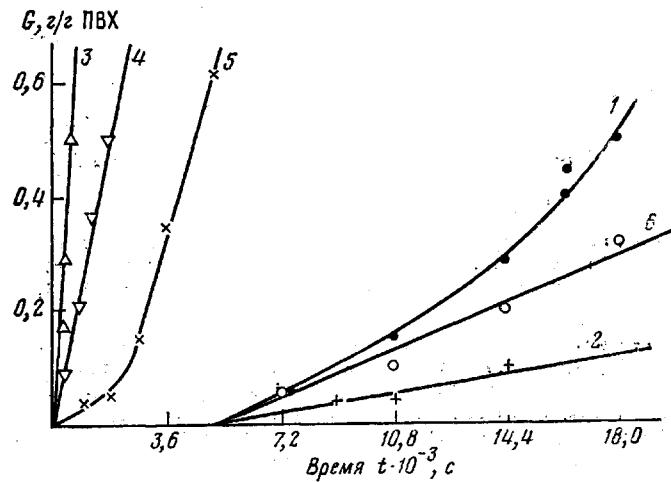


Рис. 1. Накопление геля в процессе деструкции ПВХ при 448 К и давлении 10^{-2} Па. Добавки (моль/осново-моль ПВХ): 1 — HCl при деструкции ПВХ в запаянной ампуле; 2 — стеарат бария (10^{-2}); 3 — стеарат цинка ($5 \cdot 10^{-3}$); 4 — хлорид цинка (10^{-3}); 5 — хлорид цинка ($1,5 \cdot 10^{-3}$) + бутилэпоксистеарат ($2 \cdot 10^{-2}$) + стеарат бария (10^{-2}); 6 — хлорид цинка ($3 \cdot 10^{-3}$) + трифенилфосфит (10^{-2}) + стеарат бария (10^{-2})

введение в полимер стеарата Ba приводит к полному подавлению автокатализа накопления геля (рис. 1, кривая 2). Важной группой катализаторов сшивания макромолекул ПВХ являются электрофильные хлориды металлов — продукты взаимодействия металлосодержащих стабилизаторов на основе солей Cd, Zn, Sn с выделяющимся HCl. Накопление хлорида металла в ПВХ, стабилизированном, например, стеаратом Zn, приводит к значительной интенсификации гелеобразования (рис. 1, кривая 3), при этом MeCl_2 катализируют сшивание полимерных молекул по реакции, отличной от реакции диенового синтеза. Вероятно, это процессы типа реакции Фриделя — Крафтса, протекающие в присутствии кислот Льюиса [7]. Катализ сшивания макроцепей ПВХ в этом случае может быть устранен связыванием электрофильных хлоридов металлов в прочные комплексы, в частности, основаниями Льюиса.

Так, сочетание ZnCl_2 с бутилэпоксистеаратом уменьшает сильный катализитический эффект хлорида металла на выход геля (рис. 1, кривая 5). Трифенилфосфит практически полностью подавляет катализ сшивания ПВХ хлоридом Zn (рис. 1, кривая 6).

Эффективное устранение действия активных агентов на сшивание макромолекул ПВХ понижает скорость этого процесса до скорости некатализитической реакции, определяемой содержанием КАГ $\bar{\gamma}_0$ в ПВХ. Как видно из уравнения (1), уменьшение скорости образования межмолекулярных спивок может быть достигнуто уменьшением концентрации как диеновых группировок — ПСС, так и диенофильных — КАГ.

Уменьшение скорости сшивания ПВХ за счет разрушения блоков сопряженных связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ является хорошо известным приемом. С разрушением ПСС связаны также эффекты ингибирования дегидрохлорирования и окрашивания ПВХ при деструкции. Однако в отличие от замедления элиминирования HCl, для чего требуется нарушение π, π -сопряжения в концевой диаде связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ ПСС, или замедления окрашивания,

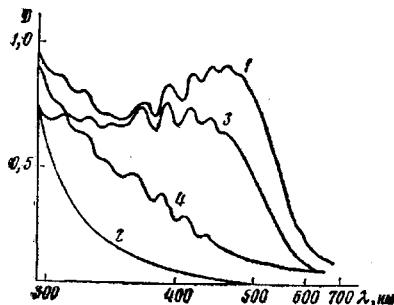


Рис. 2

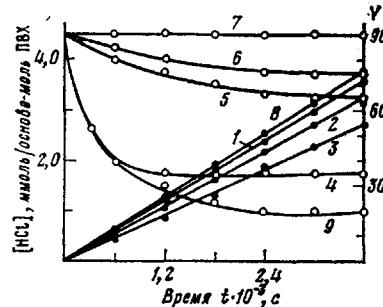
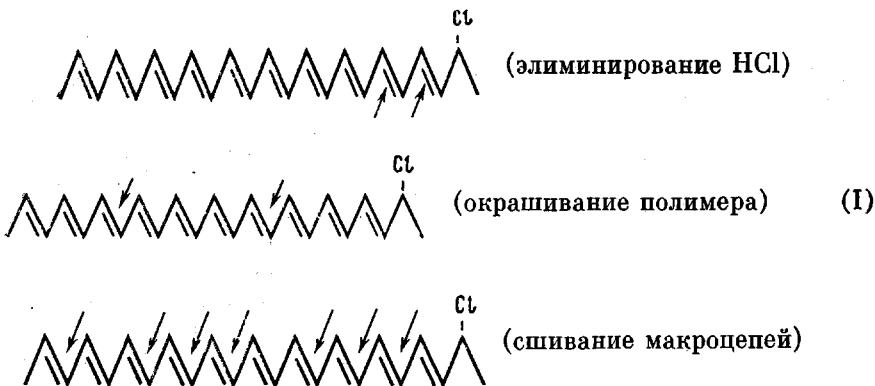


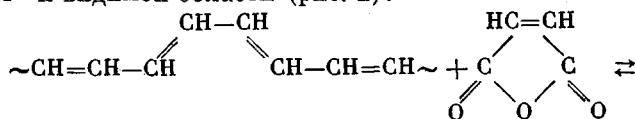
Рис. 3

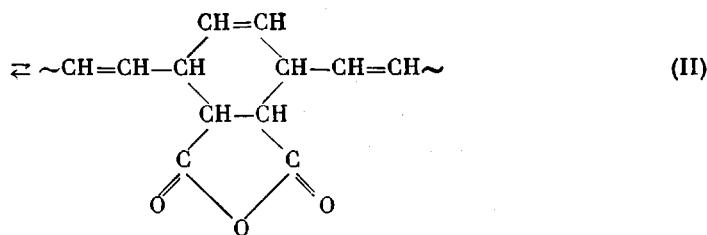
Рис. 3. Влияние малеинового ангидрида на элиминирование HCl (1-3, 8) и окрашивание ПВХ (4-7, 9) в процессе термической деструкции при 448 К и давлении 10^{-2} Па. Акцептор HCl — стеарат Ba ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль ПВХ). Содержание малеинового ангидрида, моль/осново-моль ПВХ: 1 — $5 \cdot 10^{-3}$; 2, 4 — $2 \cdot 10^{-3}$; 3, 5 — $4 \cdot 10^{-2}$; 6 — $6 \cdot 10^{-2}$; 7 — $8 \cdot 10^{-2}$; 8, 9 — ПВХ в присутствии только стеарата Ba. Y — световой коэффициент по шкале «Супштега»

достигаемого небольшим числом статистических разрывов цепи сопряжения в ПСС, в случае ингибирования сшивания необходимо наиболее глубокое разрушение полиенов — ликвидация целых блоков сопряженных связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ как кинетически независимых единиц



Этот путь реализуется при введении в ПВХ низкомолекулярных диенофильных соединений [2, 8]. Например, малеиновый ангидрид (МА), вступая в реакцию Дильса — Альдера с предварительно деструктированным полимером, приводит к значительному уменьшению концентрации ПСС, что хорошо видно по электронным спектрам поглощения деструктированного ПВХ в УФ- и видимой области (рис. 2).





Как следствие разрушения ПСС при деструкции ПВХ в присутствии МА наблюдается замедление дегидрохлорирования и окрашивания полимера (рис. 3), а также значительное увеличение индукционного периода до начала гелеобразования τ_g (табл. 1).

Таблица 1

Влияние стабилизирующих добавок на индукционный период гелеобразования при термодеструкции ПВХ
(Содержание добавок 10^{-2} моль/осново-моль ПВХ, 10^{-2} Па, 448 К)

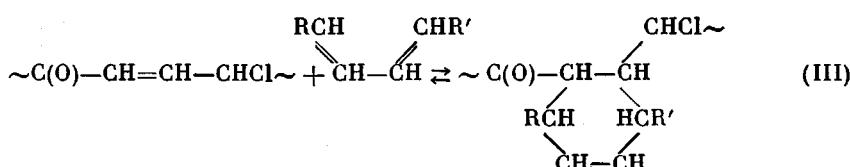
Соединение	$\tau_g \cdot 10^{-3}$, с*	
	для ПВХ С-70 **	для ПВХ С-58 ***
Стеарат бария	3,6	1,8
Пиперилен	7,2(7,1)	4,5
Изопрен	8,1(8,3)	5,4
5-Метилгептатриен-1,3,6	12,0(15,0)	7,2
Циклопентадиен	12,0(11,5)	7,1
Малеиновый ангидрид	13,5	10,8
Триизооктилфосфит	14,4	9,0
Дифенилизооктилфосфит	16,2	10,8

* В скобках дана величина τ_g , рассчитанная по уравнению (3).

** $M_v^0 = 150\ 000$, $\bar{\gamma}_v = 0,76 \cdot 10^{-4}$ моль/осново-моль ПВХ.

*** $M_v^0 = 81\ 500$, $\bar{\gamma}_v = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/осново-моль ПВХ.

Новой, ранее не рассматривавшейся возможностью ингибирования сшивания макрочепей ПВХ является разрушение КАГ. Уменьшение концентрации КАГ происходит при их взаимодействии с низкомолекулярными сопряженными диеновыми соединениями [9]



Содержание КАГ, экспериментально определяемое по падению \bar{M}_v^0 полимера, подвергнутого щелочному гидролизу [2], при этом уменьшается до величины $\bar{\gamma}_v^P$, отвечающей равновесию в реакции (III) при температуре деструкции и зависящей от природы сопряженного диенового соединения (табл. 2). Величина индукционного периода до начала гелеобразования τ_g в присутствии сопряженных диенов описывается уравнением

$$\tau_g = mZ/2\bar{M}_v^0 k_{\text{сп}} \bar{\gamma}_v \bar{\gamma}_v^P \quad (3)$$

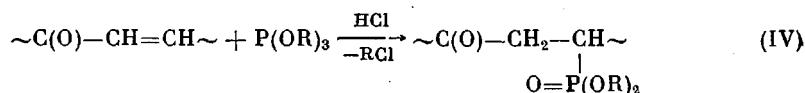
(m — ММ звена ПВХ, равная 62,5; $Z = \bar{M}_v/\bar{M}_n = 1,86$ [2]), дающим хорошее соответствие с экспериментально наблюдаемым увеличением τ_g (табл. 1). В отличие от полимера, стабилизированного диенофилами, в присутствии сопряженного диена содержание ПСС в ПВХ существенно не меняется по сравнению с нестабилизованным полимером (рис. 2).

Таблица 2

Равновесное содержание КАГ, устанавливающееся при деструкции ПВХ
 (Содержание сопряженных диенов 10^{-2} моль/осново-моль ПВХ,
 10^{-2} Па, 448 К)

Время деструкции, с	Значение $\bar{\gamma}_0^p \cdot 10^4$ (моль/осново-моль ПВХ) для сопряженных диенов			
	5-метилгептатриен-1,3,6	цикlopентадиен	изопрен	пиперилен
600	0,18	0,24	0,34	0,44
1200	0,20	0,27	0,36	0,43
2400	0,18	0,25	0,35	0,46
3600	0,21	0,27	0,37	0,43

Разрушение структуры КАГ происходит также при фосфорилировании ПВХ органическими фосфитами по реакции [9]



Соответственно, как и в случае сопряженных диенов, наблюдается замедление гелеобразования в ПВХ (табл. 1). Высокая эффективность органических фосфитов в ингибировании спшивания обусловлена, вероятно, не только насыщением КАГ, но и известными для этих соединений реакциями разрушения ПСС [2]. В УФ- и в видимом спектре ПВХ, деструктированного в присутствии органического фосфита, отмечается уменьшение оптической плотности в области, отвечающей длинным полиенам (рис. 2).

Таким образом, эффективная стабилизация ПВХ против спшивания макроцепей при термической деструкции достигается устранением действия активных агентов, катализирующих эти процессы, и разрушением диеновых (ПСС) и диенофильных (КАГ) группировок в макромолекулах ПВХ, участвующих в спшивании по механизму молекулярной реакции диенового синтеза.

В работе использовали образцы суспензионного ПВХ с константами Фикентчера $K_F=58$ и 70. Стеараты Ва, Zn марки ч.д.а. дополнительной очистке не подвергали. Хлорид Zn марки х.ч. перед опытами обезвоживали ваконкой. Сопряженные диеноевые соединения имели следующие показатели: 5-метилгептатриен-1,3,6 (т. кип. 391–393 К, n_D^{20} 1,4635); цикlopентадиен (т. кип. 314–315 К, n_D^{20} 1,4446); пиперилен (т. кип. 315–316 К, n_D^{20} 1,4301); изопрен (т. кип. 307–308 К, n_D^{20} 1,4219); триизооктилфосфит (т. кип. 431–432 К/133 Па, n_D^{20} 1,4450); дифенилизооктилфосфит (т. кип. 453 К/67 Па, n_D^{20} 1,5202); малеиновый ангидрид (т. пл. 327 К). Диены перед опытом перегоняли.

Деструкцию ПВХ в присутствии добавок проводили при 448 К, и 10^{-2} Па; акцептор HCl – стеарат Ва. Сшивание ПВХ в присутствии добавок изучали, как в работе [1].

Спектры деструктированного ПВХ в УФ- и видимой области снимали на спектрографе «Specord UV-VIS» в кюветах толщиной 2 см. Растворы полимера для спектрофотометрии готовили в ТГФ, очищенном по методике [10] (концентрация растворов 19 г/л).

ЛИТЕРАТУРА

- Берлин А.Л. Аль., Минскер К.С., Колесов С.В., Баландина Н.А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 132.
- Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. М.: Химия, 1979, с. 274.
- Минскер К.С., Малинская В.П., Арцисс М.И., Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 1, с. 138.
- Разуваев Г.А., Троицкая Л.С., Мяков В.И., Троицкий Б.Б. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6, с. 1342.
- Ингольд К. Теоретические основы органической химии. 2-е изд., М.: Мир, 1973, с. 47.

6. Нудов В. С., Папко Р. А. Высокомолек. соед. Б., 1970, т. 12, № 3, с. 218.
7. Stepek J., Houda J. Chem. listy, 1974, v. 68, № 12, p. 1249.
8. Razuvaev G. A., Troitskaya L. S., Troitskii B. B. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 9, p. 2673.
9. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 3, с. 498.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 443.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
12.X.1981

INHIBITION OF CROSSLINKING OF MACROMOLECULES DURING
DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE

Minskier K. S., Kolesov S. V., Petrov V. V.

S u m m a r y

The ways of retardation of crosslinking of macromolecules during degradation of PVC are discussed: 1) weakening or removement of catalytic action of active agents on the structurization of the polymer; 2) inhibition of non-catalytic crosslinking of PVC chains proceeding following the mechanism of diene condensation by means of both the rupture of sequences of conjugated $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ bonds being formed during dehydrochlorination of the polymer and blocking of dienophyl carbonyl-allyl groups.