

УДК 541 (64+27)

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Колесов С. В., Минскер К. С.

Рассмотрены общие закономерности реакций стабилизаторов с активными центрами деструкции поливинилхлорида строения $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ ($n \geq 1$) и приводящими к ингибираванию дегидрохлорирования полимера. Обсуждается механизм насыщения связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$, а также замещения лабильных атомов хлора в макромолекулах полимера.

Аномально высокая скорость термического распада ПВХ обусловлена присутствием в составе макромолекул сопряженных ненасыщенных кислородсодержащих группировок типа $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$, которые формируются на стадии получения и хранения полимерного продукта. Процесс дегидрохлорирования ПВХ включает: а) статистическое элиминирование HCl из нормально построенных последовательностей винилхлоридных звеньев, протекающее со скоростью v_c и приводящее к формированию в полимере изолированных $\text{C}=\text{C}$ связей; б) формирование последовательностей сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей (ПСС) со скоростью v_n . Именно аллилкарбонильные группировки (АКГ) активируют последовательное дегидрохлорирование винилхлоридных звеньев вдоль полимерной цепи с образованием ПСС, а количество АКГ ($\bar{\gamma}_0$) определяет величину скорости этой реакции [1].

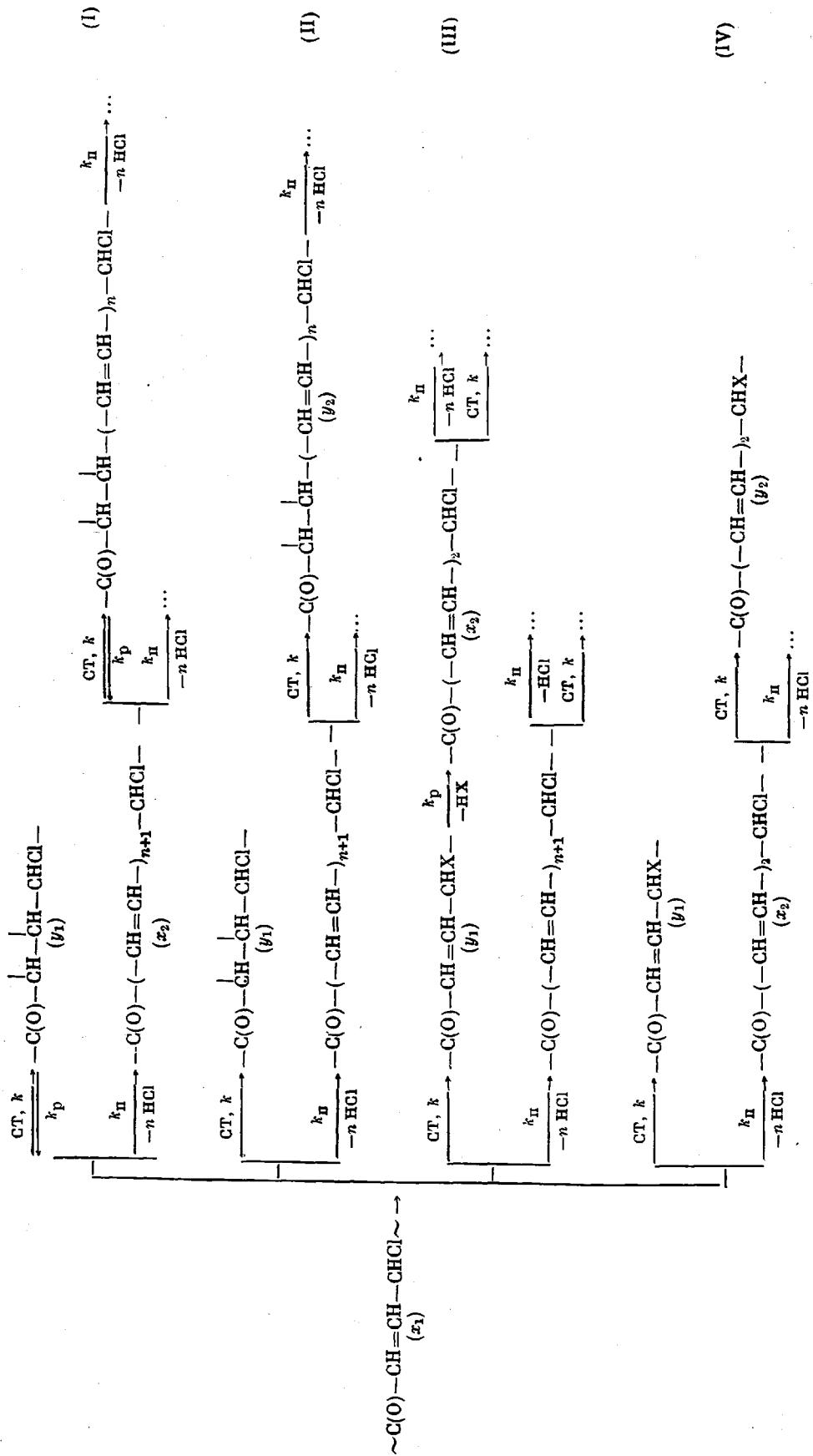
Проблема химической стабилизации, т. е. повышения устойчивости полимерных молекул к действию деструктирующих факторов путем направленного изменения структуры активных центров распада при их химическом взаимодействии с различными добавками-стабилизаторами, для ПВХ в основном связана с разрушением группировок типа $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ ($n \geq 1$). В связи с высокой реакционной способностью АКГ и атомов хлора в аллильном положении к сопряженным связям $\text{C}=\text{C}$ разрушение активных центров процесса дегидрохлорирования ПВХ с формированием ПСС обусловлено возможным протеканием процессов: а) нарушения сопряжения в группировках $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}\sim$ при реакциях по связям $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{C}$; б) замещения лабильных атомов хлора в структурах $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ ($n \geq 1$) на более термостойкую группу [2].

В общем случае при химической стабилизации ПВХ могут реализоваться несколько вариантов.

1. Обратимое взаимодействие стабилизатора с группировкой $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}\sim$, протекающее с раскрытием связи $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{C}$ и нарушающее сопряжение в ней, что приводит к устраниению активирующего действия АКГ на процесс дегидрохлорирования ПВХ.

2. Необратимое взаимодействие стабилизатора с АКГ, протекающее с раскрытием связей $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{C}$. Если в макромолекулах ПВХ уже успели сформироваться ПСС, то в обоих вариантах реакция стабилизаторов по исходной аллилкарбонильной группировке в полиеновом фрагменте $\sim[-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-]-(\text{CH}=\text{CH}-)_n\sim$ ($n \geq 1$) не приводит к стабилизации полимера, так как процесс дегидрохлорирования ПВХ в этом случае активируется последовательностью сопряженных связей $\sim(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\sim$.

3. Замещение лабильных атомов хлора в группировках $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ ($n \geq 1$) на более стабильные группы (X), способные, однако, к последующему термическому распаду (элиминированию XН) в условиях термодеструкции полимерного продукта, т. е. по ходу процесса



протекает как дезактивация, так и регенерация активных центров распада ПВХ.

4. Замещение лабильных атомов хлора в группировках $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ ($n \geq 1$) без последующего распада замещенных группировок. Необходимо отметить, что стабильность макромолекул ПВХ может быть повышена лишь за счет уменьшения скорости реакции образования полиенов (v_n). Увеличить устойчивость полимерных молекул в реакции статистического распада нормальных звеньев (v_c) путем химической стабилизации не представляется возможным, иначе как изменив химическую структуру всей цепи, поскольку она определяется достаточно высокой термической устойчивостью хлоралканов.

Введем обозначения: СТ — химический стабилизатор-ингибитор процесса дегидрохлорирования ПВХ; C_0 и C — начальная и текущая концентрации СТ (моль/моль ПВХ); $\bar{\gamma}_0$ и x — начальная и текущая концентрации группировок $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ (моль/моль ПВХ); y — текущая концентрация продуктов взаимодействия СТ и группировок типа $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}-$ (моль/моль ПВХ); a_0 — число молей HCl на звено винилхлорида до начала распада (моль/моль ПВХ); k_c и k_n — константы скорости элиминирования HCl по закону случая из нормальных последовательностей винилхлоридных звеньев $\sim(\text{CHCl}-\text{CH}_2)_n\sim$ и роста ПСС, активированного АКГ; согласно работе [1] $k_c=0,8 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹, $k_n=0,75 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ (448 К); k — константа скорости реакции второго порядка между СТ и $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ (с⁻¹); k_p — константа скорости реакции термического распада продуктов взаимодействия СТ и группировок $\sim\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}\sim$ (с⁻¹).

Вариантам 1—4 соответствуют схемы (I)–(IV) химических превращений активных центров процесса дегидрохлорирования ПВХ (см. стр. 1588).

В вариантах 1, 2 и 4, где расход СТ эквивалентен содержанию АКГ, изменением C_0 ($C_0/\bar{\gamma}_0 > 10$) можно пренебречь. В варианте 3 стабилизатор необратимо расходуется в последовательных актах замещения лабильных атомов хлора; в этом случае изменение C_0 следует учитывать. Имея в виду, что до начала термической экспозиции ($t=0$) $x_1=\bar{\gamma}_0$, $x_2=y_1=0$ и в любой момент времени t термического воздействия $\sum_i(x_i+y_i)=\bar{\gamma}_0$ схемы реакций (I)–(IV) можно описать следующими системами дифференциальных уравнений.

Вариант 1. $d\text{HCl}/dt=k_c a_0+k_n(x_1+x_2)$

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -kx_1 C_0 - k_n x_1 + k_p (\bar{\gamma}_0 - x_1 - x_2) \\ dx_2/dt &= k_n x_1 \end{aligned} \quad (1)$$

с решением для концентрации активных центров и выхода HCl в виде

$$x_1 = [A_1 s_1 \exp(s_1 t) + A_2 s_2 \exp(s_2 t)]/k_n \quad (2)$$

$$x_2 = A_1 \exp(s_1 t) + A_2 \exp(s_2 t) + \bar{\gamma}_0 \quad (3)$$

$$[\text{HCl}] = (k_c a_0 + k_n \bar{\gamma}_0) t + A_1 (1 + k_n/s_1) \exp(s_1 t) + A_2 (1 + k_n/s_2) \exp(s_2 t) + \bar{\gamma}_0 (k_n + s_1) (k_n + s_2) / s_1 s_2, \quad (4)$$

где $A_1 = \bar{\gamma}_0 (k_n - s_2) / (s_1 - s_2)$; $A_2 = \bar{\gamma}_0 (s_1 - k_n) / (s_1 - s_2)$, а s_1 , s_2 — корни характеристического многочлена неоднородного уравнения

$$d^2 x_2/dt^2 + (k_p + k_n + k C_0) dx_2/dt + k_n k_p x_2 = k_n k_p \bar{\gamma}_0 \quad (5)$$

которое получается из второго уравнения системы (1) подстановкой

$$x_1 = (1/k_n) dx_2/dt.$$

Вариант 2. $d\text{HCl}/dt=k_c a_0+k_n(x_1+x_2+y_2)$

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -kx_1 C_0 - k_n x_1 \\ dx_2/dt &= k_n x_1 - kx_2 C_0 \\ dy_2/dt &= kx_2 C_0 \end{aligned} \quad (6)$$

с решением

$$x_1 = \bar{\gamma}_0 \exp[-(k_n + k C_0)t] \quad (7)$$

$$x_2 = \bar{\gamma}_0 \{ \exp(-k C_0 t) - \exp[-(k_n + k C_0)t] \} \quad (8)$$

$$y_2 = \bar{\gamma}_0 \{ k_n / (k_n + k C_0) + \exp[-(k_n + k C_0)t] k C_0 / (k_n + k C_0) - \exp(-k C_0 t) \} \quad (9)$$

$$[\text{HCl}] = \left(k_c a_0 + \frac{k_n^2 \bar{\gamma}_0}{k_n + kC_0} \right) t + \frac{k_n k C_0}{k_n + kC_0} \bar{\gamma}_0 \{1 - \exp[-(k_n + kC_0)t]\} \quad (10)$$

Вариант 3. $d\text{HCl}/dt = k_c a_0 + k_n x$

$$\begin{aligned} dx/dt &= -kCx + k_p(\bar{\gamma}_0 - x) \\ -dC/dt &= kCx \end{aligned} \quad (11)$$

решение которого можно получить численно с помощью ЭВМ.

Вариант 4.

$$\begin{aligned} d\text{HCl}/dt &= k_c a_0 + k_n x \\ dx/dt &= -kxC_0 \end{aligned} \quad (12)$$

с решением

$$x = \bar{\gamma}_0 \exp(-kC_0 t) \quad (13)$$

$$[\text{HCl}] = k_c a_0 + (k_n/kC_0) \bar{\gamma}_0 [1 - \exp(-kC_0 t)] \quad (14)$$

Графики функций $[\text{HCl}] = f(t)$ и $v_{\text{HCl}} = f(C_0)$, полученных при решении систем (1)–(4) с помощью ЭВМ для ПВХ с $\bar{\gamma}_0 = 10^{-4}$ моль/моль ПВХ при различных значениях k , k_p , C_0 приведены на рис. 1.

Характерной особенностью процесса химической стабилизации ПВХ, протекающего по варианту 1, является снижение только начальной скорости элиминирования HCl из полимера и ее непрерывное экспоненциальное возрастание в ходе термодеструкции (рис. 1, а). В присутствии добавок, обратимо взаимодействующих с АКГ, скорость дегидрохлорирования полимера (v_{HCl}) быстро или медленно (в зависимости от соотношения констант k и k_n) изменяется в интервале между значениями v_c и v_{HCl} нестабилизированного ПВХ. При $C_0 = 10^{-3} - 10^{-2}$ (соответствует реальным концентрациям СТ в полимерных композициях) заметное уменьшение

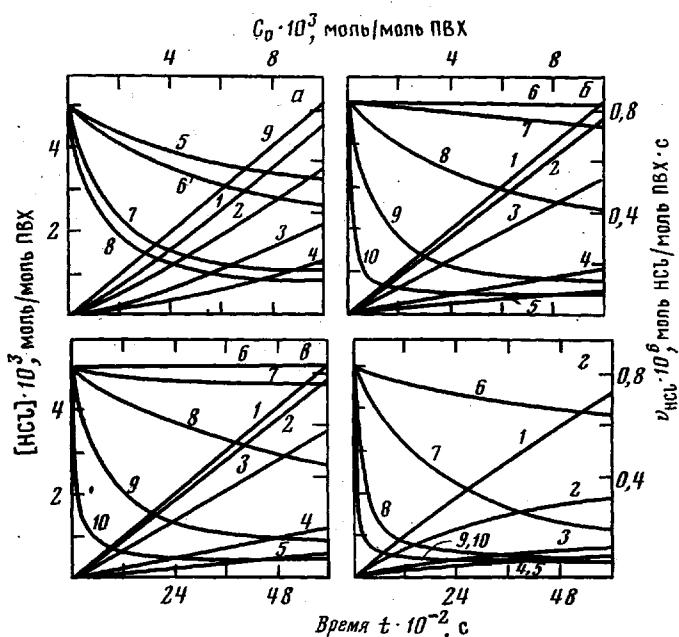
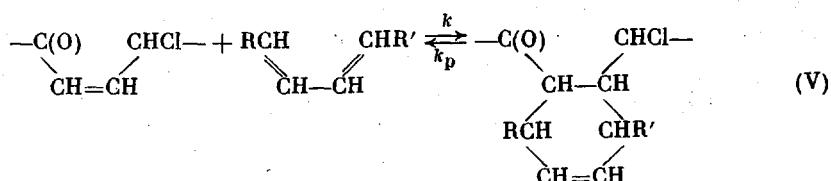


Рис. 1. Результаты решения систем дифференциальных уравнений для вариантов 1 (а), 2 (б), 3 (с) и 4 (д) при различных значениях констант k и k_p ; 448 К, 10^{-2} Па, $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ (для кинетических кривых выделения HCl (а, кривые 1–4; б, в, г, кривые 1–5), в том числе из нестабилизированного ПВХ (а, кривая 2), и зависимости начальной v_{HCl} от C_0 (а, кривые 5–8; б, в, г, кривые 6–10). При расчетах использованы значения k , c^{-1} : 10^2 (б, в, г, кривые 5, 10), 10 (а, кривые 1, 2, 5, 6; б, в, г, кривые 3, 8), 10^{-1} (б, в, г, кривые 2, 7), 10^{-2} (б, в, г, кривые 1, 6); k_p , c^{-1} : 1 (в, кривые 1, 6), 10^{-3} (а, кривые 1, 3, 5, 7), 10^{-4} (а, кривые 2, 4, 6, 8; в, кривые 2–5, 7–10)

ν_{HCl} , которое представляет практический интерес, будет наблюдаться при соотношении $kC_o/k_n \geq 10$.

Экспериментально варианту 1 соответствует случай химической стабилизации ПВХ сопряженными диенами по обратимой реакции Дильса — Альдера [3]



Вид кинетических кривых процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии циклопентадиена, пирилена и ряда других сопряженных диеноевых соединений соответствует виду кривых, полученных при решении си-

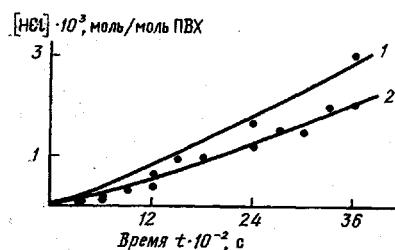


Рис. 2

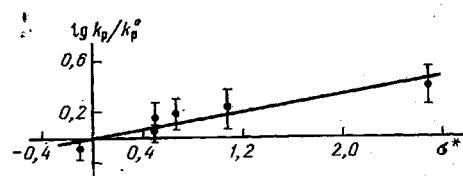


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые элиминирования HCl из ПВХ, стабилизированного окта-триеном-1,3,8 (1) и 5-метилгептатриеном-1,3,6 (2); 448 K, 10^{-2} Па, $C_0=10^{-2}$. Кривые рассчитаны по уравнению (4), точки соответствуют экспериментальным данным

Рис. 3. Результаты обработки экспериментальных данных по термической устойчивости карбонилаллильных группировок $-\text{C(O)}-(\text{--CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHX}-$ в рамках уравнения Тафта, 448 K

системы уравнений (1) (рис. 2). При определенных значениях k (табл. 1) и k_p , взятых согласно работе [3], для конкретных диеноевых соединений достигается полное совпадение экспериментальных и расчетных кривых элиминирования HCl (рис. 2). Тем не менее, судя по экспериментально найденным константам k , эффективность диеноевых соединений как ингибиторов процесса дегидрохлорирования ПВХ невысока ($kC_o/k_n = (0,5 \div 2) \cdot 10^{-3}$ при 448 K). Примечательно, что различие в реакционной способности диеноевых соединений по отношению к низкомолекулярным диенофилям (в реакции с акролеином в газовой фазе значения k для циклопентадиена и изопрена равны $2,39 \cdot 10^{-7}$ и $4,35 \cdot 10^{-9}$ л/моль·с соответственно при 448 K (рассчитаны по уравнению Аррениуса) по отношению к АКГ значительно нивелируется.

Таблица 1

Кинетические параметры взаимодействия сопряженных диенов с АКГ в ПВХ
(448 K, 10^{-2} Па, $C_0=10^{-2}$)

Диен	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹	$k_p \cdot 10^3$ [3]	$(kC_o/k_n) \cdot 10^3$
Циклопентадиен	$1,58 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,3$	2,4
5-Метилгептатриен-1,3,6	$1,58 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,3$	1,9
Изопрен	$1,48 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,3$	1,9
Пирилен	$1,24 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,3$	1,7
2,5,10,15-Тетраметилгексадекапентаен-1,5,7,9,15	$0,98 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,3$	1,3
3-Метилен-6,10-диметилундекатриен-1,5,10	$0,88 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,3$	1,1
Октатриен-1,3,6	$0,40 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,3$	0,6
Дициклопентадиен	$0,40 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,3$	0,5

Для варианта 2 кинетические кривые $[HCl] = f(t)$, полученные при решении системы уравнений (6) для различных C_0 и $k=10^{-2}-10^2 \text{ с}^{-1}$, имеют линейный характер (рис. 1, б). Эффективность соединений, реагирующих с АКГ, в этом случае будет зависеть от соотношения k и k_n . Для C_0 порядка 10^{-3} практически полное торможение реакции роста полиенов будет наблюдаться при $kC_0/k_n > 10^2$. Предельно достигаемое значение v_{HCl} в этом случае будет лимитироваться только v_c .

Необратимое превращение АКГ может быть связано, например, с реакциями восстановления С=О-групп гидридами кремния, боргидридами металлов [2, 4], гидроборирования С=С-связей под действием диборана [4, 5].

Таблица 2

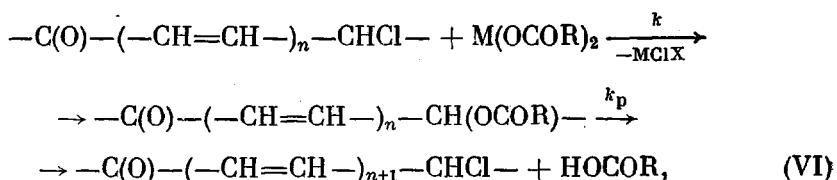
Кинетические параметры взаимодействия карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов с АКГ в ПВХ в зависимости от строения кислотного остатка (448 К, 10^{-2} Па, $C_0=10^{-2}$)

Кислотный остаток	$k, \text{ с}^{-1}$	$k_p \cdot 10^2$	kC_0/k_n	Кислотный остаток	$k, \text{ с}^{-1}$	$k_p \cdot 10^2$	kC_0/k_n
$\text{ClCH}_2\text{COO}-$	$25,7 \pm 1,2$	$0,45 \pm 0,02$	34,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-$	30 ± 2	$0,20 \pm 0,02$	40
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	$31,5 \pm 1,6$	$0,41 \pm 0,02$	42	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}-$	35 ± 2	$0,21 \pm 0,02$	46,7
$\text{CH}_3\text{COO}-$	40 ± 2	$0,27 \pm 0,08$	53,3	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}-$	$7,0 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,02$	9,3
HCOO	$26,0 \pm 1,2$	$0,28 \pm 0,02$	34,7	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-$	$7,0 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,02$	9,3

При решении системы уравнений (11), соответствующей случаю стабилизации ПВХ путем замещения лабильных атомов хлора на более термостойкие группировки, также наблюдаются линейные зависимости выхода HCl от времени (рис. 1, в). Чем больше k , тем меньше концентрация «живых» активных центров и соответственно скорость выделения HCl, тем ближе друг к другу располагаются кривые дегидрохлорирования ПВХ. При $k > 10^2 \text{ с}^{-1}$ деструкция полимера будет протекать только за счет распада замещенных группировок, т. е. определяться k_p . Поскольку скорость замещения лабильных атомов хлора зависит от содержания стабилизатора, увеличение C_0 снижает чувствительность к k . Процесс термораспада ПВХ лимитируется устойчивостью замещенных группировок $-\text{C}(\text{O})--(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHX}-$ или в общем случае определяется соотношением $kC_0/k_n \geq 10^2$.

Увеличение содержания СТ в полимерных композициях невыгодно, да и не всегда возможно, поэтому следует вести поиск более эффективных соединений по параметрам k и k_p .

Типичными химическими стабилизаторами ПВХ, работающими в соответствии с вариантом 3, являются карбоксилаты координационно-ненасыщенных металлов ($M=\text{Pb, Cd, Zn, Sn}$) [2, 6], которые действуют по схеме:



где $n \geq 1$.

В присутствии карбоксилатов металлов, хлориды которых не ускоряют распад ПВХ (нет автокатализа процесса дегидрохлорирования ПВХ), например Pb, кинетические кривые эlimинирования HCl имеют линейный характер [7], так же как и кривые, полученные при решении системы уравнений (11), а достигаемые предельно низкие значения v_{HCl} определяются лишь константой k_p [6]. В ряду карбоксилатов координацион-

но-ненасыщенных металлов значения k_p зависят от строения кислотного остатка (табл. 2), при этом прослеживается влияние как полярных заместителей в углеводородных радикалах карбоновых кислот, так и стерических факторов.

Данные по термической устойчивости (k_p) карбонилаллицильных группировок в зависимости от полярных констант Тафта (σ^*) для замещенных уксусных кислот подчиняются общей корреляции (рис. 3) в рамках уравнения

$$\lg(k_p/k_p^0) = \sigma^* \rho^*, \quad (15)$$

где k_p^0 — константа скорости термораспада карбонилацеталлильной группировки; ρ^* — постоянная, характеризующая чувствительность данной реакционной серии к индуктивному эффекту заместителей; σ^* — постоянная заместителя; значения σ^* взяты из работы [8].

Найденное значение $\rho^*=0,18$ показывает, что k_p увеличивается (устойчивость замещенной группировки в цепи ПВХ уменьшается) при введении электроноакцепторных заместителей в кислотный остаток. Нетрудно вычислить, что уже при $\sigma^*=1,6$ значение k_p становится близким к k_{π} и такое соединение не будет ингибировать распад ПВХ.

Для солей высших карбоновых кислот (лаурат, стеарат и пр.) k_p оказывается ниже, чем можно ожидать из корреляционной зависимости ($k_p \approx 0,20 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, 448 К). Это отклонение, вероятно, обусловлено влиянием стерических факторов, приобретающих большое значение для объемных замещающих групп.

Таким образом, при подборе СТ для ПВХ среди карбоксилатов металлов, действующих по варианту 3, можно для первичной оценки их эффективности пользоваться значениями σ^* .

Отличительной особенностью замещения лабильных атомов хлора по варианту 4 в любой из группировок $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CHCl}-$ исходной ($n=1$) или формирующейся в ходе деструкции ПВХ ($n>1$) является необратимая гибель активного центра элиминирования HCl. Рассчитанные при решении системы (12) для различных k кинетические кривые $[\text{HCl}] = f(t)$ показывают автозамедление процесса дегидрохлорирования ПВХ в присутствии СТ, если $k \geq 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Эффективными будут соединения, для которых k лежит между 10 и 10^2 с^{-1} . Уже при $c_0 \approx 10^{-3}$ они вызывают быстрое замедление процесса распада полимера вплоть до скорости v_c (рис. 1, г). Этот вариант химической стабилизации ПВХ наиболее эффективен, в связи с чем целесообразно проводить поиск соединений, работающих по данному механизму.

Таким образом, кинетические уравнения, выведенные из анализа возможных вариантов действия стабилизирующих добавок на термораспад ПВХ, могут быть использованы для количественной интерпретации стабилизирующего действия ингибиторов дегидрохлорирования полимера, выявления связи между химическим строением добавок и их эффективностью, а следовательно, для определения направления поиска наиболее эффективных добавок — химических стабилизаторов поливинилхлорида.

Численное решение систем (1)–(4) проводили на ЭВМ ЕС-1022 с помощью явной разностной схемы. Аппроксимация дифференциальных уравнений имеет порядок $0(h)$, где h — шаг по t . Разностная система уравнений решалась итерационным методом. В качестве наиболее вероятных величин k для сопряженных диенов и карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов выбраны значения, при которых рассчитанная с помощью ЭВМ кинетическая кривая $[\text{HCl}] = f(t)$ наилучшим образом согласуется с экспериментальной в пределах заданной точности ($\pm 3\%$). Таким образом, точность найденных констант k определяется величиной минимального шага.

В экспериментах по определению k и k_p для ряда солей Pb (формиат, пропионат, монохлорацетат, акрилат) использовали суспензионный ПВХ марки С-70 с $v_{\text{HCl}} = -1,45 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $\bar{\gamma}_0 = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Акрилат Pb марки ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Остальные соли синтезировали из химически чистых реагентов. Дегидрохлорирование ПВХ со стабилизирующими добавками изучали по методу [7]. Величину k_p определяли согласно работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 483.
2. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 498.
3. Минскер К. С., Колесов С. В., Петров В. В., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 793.
4. Morikawa T., Amano T. Kobunshi Ronbunshu, 1975, v. 32, № 8, p. 484, 508.
5. Morikawa T., Amano T. Kobunshi Ronbunshu, 1975, v. 32, № 5, p. 280, 328.
6. Минскер К. С., Колесов С. В., Цако Э., Савельев А. П., Вымазал З., Киселева Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 191.
7. Колесов С. В., Малинская В. П., Савельев А. П., Минскер К. С. Физико-хим. основы синтеза и перераб. полимеров. Горький, 1976, вып. 1 (47), с. 62.
8. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 138.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
5.X.1981

KINETICS OF CHEMICAL STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE

Kolesov S. V., Minsker K. S.

Summary

General regularities of reactions of stabilizers with active centres of degradation of PVC of the structure: $\sim \text{C}(\text{O})-\text{(-CH=CH-)}_n-\text{CHCl} \sim$ ($n \geq 1$) resulting in the inhibition of the dehydrochlorination process are described. The mechanism of saturation of C=O and C=C bonds and of substitution of labile chlorine atoms in macromolecules is discussed.