

УДК 541.64:542.976

**ПРОТОНОДОНОРЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**Колесов С. В., Стеклова А. М., Ге М., Заиков Г. Е.,  
Минскер К. С.**

Рассмотрена химическая стабилизация ПВХ протонодонорными соединениями — карбоновыми, ОН- и СН-кислотами. Стабилизирующее действие соединений рассмотрено с точки зрения их взаимодействия с активными центрами термораспада ПВХ — группировками вида  $-C(O)-CH=CH-CHCl-$ . Установлены корреляционные зависимости между величиной стабилизирующего эффекта протонодоноров и их кислотностью. Соединения с большей кислотностью оказывают большее ингибирующее действие на термическое дегидрохлорирование полимера.

Протофильность  $\alpha,\beta$ -еноновых (карбонилаллильных) группировок, присутствующих в макромолекулах полимеров винилхлорида (ВХ) и активирующих процесс формирования хромоформных полиенов при термической деструкции полимеров [1], обуславливает возможность их химических превращений под действием протонодонорных соединений и тем самым химическую стабилизацию полимеров ВХ. В литературе сложилось мнение, что соединения типа кислот (карбоновые кислоты, спирты, фенолы и т. п.) каталитически ускоряют распад гомо- и сополимеров ВХ [2, 3]. Однако для широкого круга соединений с ярко выраженными протонодонорными свойствами ингибирование термической деструкции ПВХ и сополимеров ВХ даже более характерно, чем катализ разложения полимеров. Это хорошо видно на примерах протонодоноров из различных классов органических соединений.

**Карбоновые кислоты.** Даже достаточно сильные кислоты — трифтор-, трихлоруксусная, муравьиная и др. в количествах  $\sim 10^{-3}$ — $10^{-2}$  моль/моль ПВХ не только не ускоряют, но, наоборот, существенно замедляют как процесс дегидрохлорирования полимера (табл. 1), так и его окрашивания при термодеструкции (рис. 1). Характерна линейная зависимость выхода HCl от времени деструкции. Примечательной особенностью химической стабилизации ПВХ карбоновыми кислотами является возрастание стабилизирующего эффекта, оцениваемого по максимально достигаемому относительному уменьшению скорости элиминирования  $HCl$   $v_{HCl}^0 - v_{HCl} / v_{HCl}^0$ , симбатно изменению показателя кислотности  $pK_a$  (силе кислот) (рис. 2).

В общем случае зависимость  $v_{HCl}$  от начальной концентрации карбоновой кислоты  $c_0$  экстремальна. Четко выраженный эффект ингибирования процесса распада ПВХ наблюдается при концентрации кислоты в интервале  $c_0 \approx (1-5) \cdot 10^{-3}$  моль/моль ПВХ. В дальнейшем с увеличением  $c_0$  скорость элиминирования HCl возрастает быстро или медленно в зависимости от силы кислоты (табл. 1). Сильные карбоновые кислоты оказывают каталитическое влияние при термодеструкции ПВХ в том случае, когда в полимере имеются исходно или успевают сформироваться в процессе предварительной деструкции полиеновые последовательности связей  $C=C$ . (рис. 3).

**ОН-кислоты.** Спирты и фенолы, проявляющие достаточную кислотность (в отсутствие растворителя), также ингибируют процесс термораспада ПВХ (табл. 2). Ингибирующий эффект алифатических спиртов в условиях деструкции твердого полимера в вакууме изменяется в ряду:

Влияние карбоновых кислот на термодеструкцию ПВХ  
(448 К,  $10^{-2}$  Па, акцептор HCl – стеарат бария отделен от полимера пористой перегородкой)

Полимер *	Кислота	Соединение, №	$c_0 \cdot 10^3$ ,	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^6$ ,	$\Delta v_{\text{HCl}}$
			моль моль ПВХ	моль HCl моль ПВХ · с	$v_{\text{HCl}}$
ПВХ-1	CF <sub>3</sub> COOH	1	10,0	0,25	0,69
ПВХ-1	CCl <sub>3</sub> COOH	2	2,0	0,34	0,66
			10,0	0,21	0,79
			20,0	0,30	0,70
ПВХ-3	CH <sub>2</sub> ClCOOH	3	0,25	0,93	0,36
			2,0	0,83	0,42
			5,0	0,77	0,47
			10,0	1,60	-0,1
ПВХ-2	НСООН	4	1,0	0,32	0,53
			2,0	0,28	0,59
			5,0	0,36	0,47
			10,0	0,41	0,39
			135	0,88	-0,29
ПВХ-2	CH <sub>3</sub> COOH	5	1,0	0,44	0,35
			2,0	0,40	0,41
			5,0	0,48	0,29
			10,0	0,52	0,23
			100	0,58	0,15
ПВХ-2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	6	1,0	0,38	0,44
			2,0	0,36	0,47
			5,0	0,36	0,47
			10,0	0,36	0,47
ПВХ-2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	-	1,0	0,52	0,24
			2,0	0,52	0,26
			5,0	0,60	0,12
			10,0	0,60	0,12
ПВХ-1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	-	1,0	0,65	0,18
			3,0	0,61	0,24
			5,0	0,61	0,24
ПВХ-1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )COOH	-	1,0 **	0,37	0,54
ПВХ-1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	7	2,0	0,80	0
			5,0	0,48	0,40
			10,0	0,42	0,48
			20,0	0,37	0,54
ПВХ-1	o-ОНС <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	8	5,0	0,38	0,53
			10,5	0,40	0,50

\* ПВХ-1:  $\bar{M}_v = 152\,000$ ;  $\bar{v}_0 = 10^{-4}$  моль/моль ПВХ;  $v_{\text{HCl}} = 0,8 \cdot 10^{-6}$  моль HCl/(моль ПВХ · с);  
ПВХ-2:  $\bar{M}_v = 112\,000$ ;  $\bar{v}_0 = 0,8 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПВХ;  $v_{\text{HCl}} = 0,68 \cdot 10^{-6}$  моль HCl/(моль ПВХ · с);

ПВХ-3:  $\bar{M}_v = 116\,000$ ;  $\bar{v}_0 = 1,8 \cdot 10^{-6}$  моль/моль ПВХ;  $v_{\text{HCl}} = 1,45 \cdot 10^6$  моль HCl/(моль ПВХ · с).

\*\* Концентрация кислоты дана в вес. ч./100 вес. ч. ПВХ.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH  $\ll$  трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH < C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH < C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH, что находится в прямой связи с тем, что в отсутствие сольватирующего эффекта растворителя кислотность спиртов растет с увеличением поляризуемости алкильных групп, зависящей в первую очередь от их объема и во вторую — от степени разветвленности в  $\alpha$ -положении. Кислотности низших спиртов (C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>) оказывается недостаточно для проявления свойств химических стабилизаторов ПВХ.

**CН-кислоты.** Заметное ингибирующее действие при термораспаде ПВХ оказывают углеводороды и их производные, обладающие достаточно сильной CН-кислотностью, например флуорен, бензонитрил, *n*-нитротолуол и

Влияние некоторых протонодонорных соединений на термическое дегидрохлорирование ПВХ (448 К,  $10^{-2}$  Па)

Полимер	Протонодонор	Соединение, №	$c_0 \cdot 10^3$ , моль/моль	$v_{\text{HCl}} \cdot 10^6$ ,	$\frac{\Delta v_{\text{HCl}}}{v_{\text{HCl}}}$
				моль моль ПВХ · с	$v_{\text{HCl}}$
ПВХ-2	Барбитуровая кислота	9	10,0	0,37	0,47
ПВХ-2	Малоновый эфир	10	10,0	0,43	0,36
			20,0	0,48	0,29
ПВХ-2	Ацетоуксусный эфир	11	10,0	0,66	0,03
			20,0	0,45	0,34
ПВХ-2	Фенол	12	5,0	0,58	0,14
			1,0	1,4	0,03
			5,0	1,23	0,15
			10,0	1,3	0,10
ПВХ-2	<i>n</i> -Крезол	13	10,0	0,57	0,19
			20,0	0,58	0,15
ПВХ-2	Флуорен	14	5,0	0,47	0,28
			10,0	0,49	0,31
ПВХ-2	Бензонитрил	15	5,0	0,54	0,21
			10,0	0,52	0,24
ПВХ-2	<i>n</i> -Нитротолуол	16	5,0	0,52	0,24
			10,0	0,50	0,26
ПВХ-3	Циклопентадиен	17	10,0	1,30	0,11
ПВХ-2	Фенилацетилен	18	5,0	0,60	0,12
			10,0	0,60	0,12
			5,0	0,63	0,07
ПВХ-2	Трифенилметан	19	10,0	0,63	0,07
			5,0	0,63	0,07
ПВХ-2	Диметилсульфон		10,0	0,63	0,07
ПВХ-2	Дифенилметан		10,0	0,68	0
ПВХ-2	<i>Изо</i> -бутиловый спирт		10,0	0,63	0,07
ПВХ-2	Октиловый спирт		10,0	0,58	0,15
ПВХ-2	Дециловый спирт		10,0	0,55	0,19

др. (табл. 2). В ряду СН-кислот, как и в случае карбоновых кислот, наблюдается прямая связь между эффективностью ингибирующего действия и кислотностью соединений. Например, при одинаковом содержании в полимере СН-кислоты ( $c_0 = 10^{-2}$  моль/моль ПВХ) стабилизирующее влияние возрастает в ряду дифенилметан < трифенилметан < бензонитрил < *n*-нитротолуол в четком соответствии с увеличением количества и силы ацидифицирующих заместителей [4]: Ph < CN < NO<sub>2</sub>.

Таким образом, ингибирующее влияние в процессе термического дегидрохлорирования ПВХ — общее свойство различных соединений, проявляющих протонодонорные свойства. В общем случае при стабилизации ПВХ протонодонорами относительное уменьшение скорости элиминирования HCl при термораспаде полимера  $\Delta v_{\text{HCl}}/v_{\text{HCl}}^0$  удовлетворительно коррелирует с «собственной» кислотностью соединений в газовой фазе, оцениваемой по разности между энергией связи RH(DH) и средством к электрону радикала R'(EA), чему хорошо отвечает общая зависимость  $\Delta v_{\text{HCl}}/v_{\text{HCl}}^0$  от (DH—EA), представленная на рис. 4.

Уменьшение скорости дегидрохлорирования при термодеструкции ПВХ, не осложненной влиянием каталитических агентов (HCl, O<sub>2</sub> и др.), при воздействии протонодоноров, следствие химической стабилизации полимера за счет разрушения активных центров распада полимера — группировок

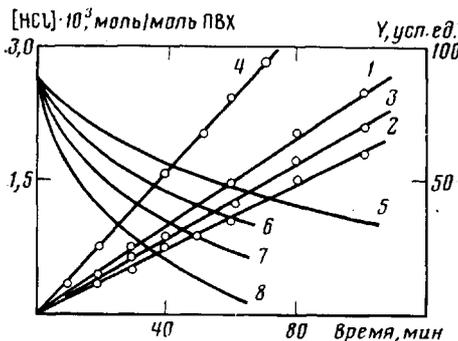


Рис. 1

Рис. 1. Выделение HCl (1-3) и изменение цвета Y (5-7) при термодеструкции ПВХ-2 ( $10^{-2}$  Па, 448 К, акцептор HCl – стеарат Ва отделен от полимера пористой перегородкой) в присутствии муравьиной кислоты,  $c_0 \cdot 10^2$  моль/моль ПВХ: 1,0 (1, 7); 5,0 (2, 6); 10,0 (3, 5); 0 (4, 8)

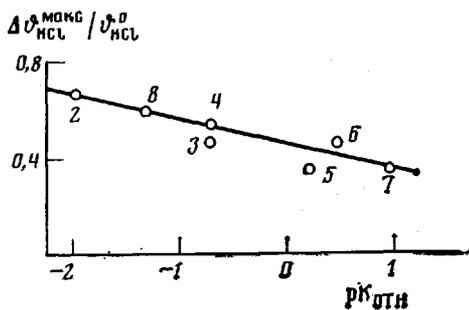
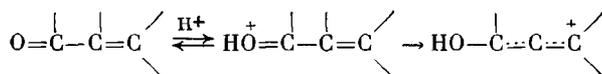


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективности стабилизирующего действия карбоновых кислот при термораспаде ПВХ (448 К,  $10^{-2}$  Па) от силы кислот (относительного показателя кислотности  $pK_{отн}$  в  $CCl_4$ , стандарт – бензойная кислота [6]). Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1

S  
 $O=C-(CH=CH)_n-CHCl$  ( $n \geq 1$ ). Однако следует отметить, что стабилизирующее действие протонодоноров нельзя отнести к известным реакциям присоединения к связи  $C=C$   $\alpha,\beta$ -еноновой группировки или к сопряженным связям  $C=C$  полиенов или к реакции замещения подвижных атомов хлора в аллильном положении к связям  $C=C$ . Во-первых, при взаимодействии ПВХ с протонодонорами (например, муравьиной и уксусной кислотами, малоновым эфиром;  $c_0 = 10^{-2}$  моль/моль ПВХ, 353 К, 2-4 ч) содержание внутренних ненасыщенных группировок в полимере не изменяется. Во-вторых, не наблюдается повышения стабильности ПВХ и предварительно термолитованного ПВХ, обработанного в аналогичных условиях трет-бутанолом, малоновым эфиром или бензонитрилом, после тщательного удаления остатков стабилизаторов экстракцией эфиром и пересадки полимера.

Наиболее вероятное направление взаимодействия протонодоноров с полимером – протонирование  $\alpha,\beta$ -еноновой группировки по карбонильному кислороду



Стабилизацию сильно полярного переходного состояния может осуществлять анионный фрагмент протонодонора.

В малополярной среде твердого полимера под действием основания ( $\alpha,\beta$ -еноновые группировки) скорее всего происходит сильная поляризация молекул протонодоноров, но вряд ли диссоциация соединений. В этой связи показатель «собственной» кислотности протонодоноров следует рассматривать не как характеристику термодинамического равновесия ионизации кислоты (вне зависимости от механизма и скорости отщепления протона), а как меру подвижности протона в молекуле протонодонора. Важно, что он адекватно отражает реакционную способность соединений как ингибиторов дегидрохлорирования полимера и может служить количественной характеристикой эффективности соединений как химических стабилизаторов ПВХ, связанной с их строением.

На основании изложенного выше получает новое объяснение стабилизирующее действие ряда относительно новых стабилизаторов, в частности  $\beta$ -дикетоннов серии Rhodiastab (фирма «Rhone-Poulenc», Франция). Для промышленного использования предложены Rhodiastab-50 смесь  $\beta$ -дикетоннов, содержащих в качестве основного продукта стеароилбензоилметан, а также Rhodiastab-82 – фенил-1-метил-5-гександион и Rhodiastab-83 –

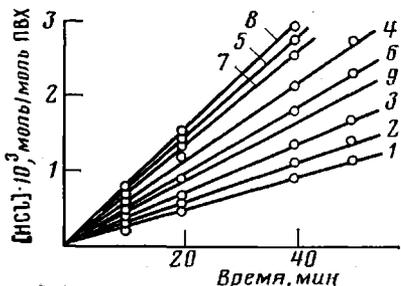


Рис. 3

Рис. 3. Дегидрохлорирование ПВХ-2 (1-4) и предварительно деструктированного ПВХ-2 (5-8) в присутствии протонодонорных соединений. Протонодоноры: 1, 5 - барбитуровая кислота (10,0); 2, 6 - уксусная кислота (5,0); 3, 7 - *m*-крезол (10,0); 4, 8 - *изо*-пропанол (5,0). В скобках приведены значения  $c_0 \cdot 10^3$ , моль/моль ПВХ. 9 - дегидрохлорирование ПВХ в отсутствие протонодонорных добавок (448 К,  $10^{-2}$  Па, акцептор HCl - стеарат Ва)

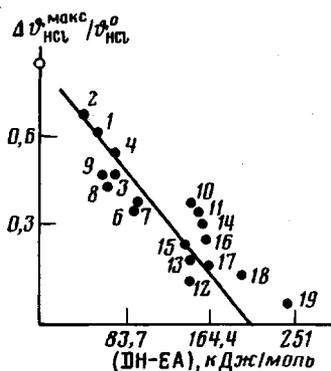


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительного уменьшения скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии протонодонорных добавок (448 К,  $10^{-2}$  Па, акцептор HCl - стеарат Ва) от кислотности соединений в газовой фазе. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1 и 2. Коэффициент корреляции при построении прямой 0,83

дибензоилметан. Это нетоксичные или малотоксичные продукты, обеспечивающие в комбинации с Ca/Zn- или Ва/Zn-стабилизаторами возможность получения термостабильных, прозрачных и цветостойких ПВХ-материалов.

Стабилизирующее действие β-дикетонов, в частности Rhodiastab-50, выражается в уменьшении скорости формирования полиенов и соответственно окрашивания полимера при термодеструкции и термоокислительной деструкции (табл. 3). В обоих случаях с ростом концентрации добавки скорость дегидрохлорирования ПВХ  $v_{HCl}$  падает до некоторого постоянного значения.

Взаимодействие β-дикетонов и O=C-CH=CH-группировок в полимере, вероятно, протекает по реакции типа 1,4-присоединения «донора», содержащего реакционноспособную метиленовую группу, к двойной связи α,β-непредельного карбонильного соединения (реакция Михаэля).

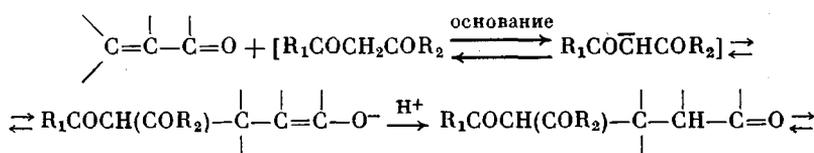
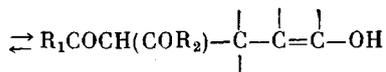


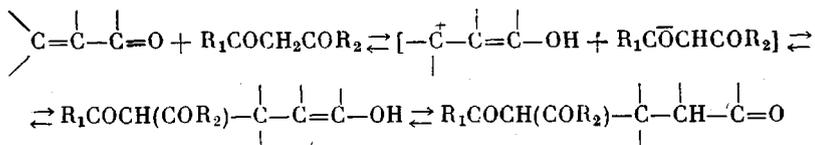
Таблица 3

Влияние Rhodiastab-50 на дегидрохлорирование ПВХ-2 (448 К)

Содержание добавки $c_0 \cdot 10^2$ , моль/моль ПВХ	Скорость дегидрохлорирования $v \cdot 10^6$ , моль HCl/моль ПВХ · с			Содержание добавки $c_0 \cdot 10^2$ , моль/моль ПВХ	Скорость дегидрохлорирования $v \cdot 10^6$ , моль HCl/моль ПВХ · с		
	$v_{HCl}$	$v_c$	$v_{II}$		$v_{HCl}$	$v_c$	$v_{II}$
Вакуум ( $10^{-2}$ Па)							
—	0,68	0,08	0,60	—	1,46	—	—
0,2	0,64	0,08	0,56	0,2	1,10	—	—
0,5	0,58	0,08	0,50	0,5	0,33	—	—
1,0	0,50	0,08	0,42	1,0	0,31	—	—
1,5	0,45	0,08	0,37	1,5	0,31	—	—
3,0	0,40	0,08	0,32				
5,0	0,40	0,08	0,32				
Воздух							



С учетом результатов работы [4] можно предложить и другие направленные реакции



$\beta$ -Дикетоны с активной метиленовой группой — подходящие доноры в реакции Михаэля, чему способствует большой объем заместителей при  $\alpha$ -углеродном атоме и высокая стабильность образующегося из него енолят-аниона (из-за делокализации заряда).

Таким образом, ингибирующее влияние в процессе термического дегидрохлорирования ПВХ — общее свойство различных соединений, проявляющих протодонорные свойства, а выявление связи между стабилизирующей эффективностью и функцией кислотности соединений, связанной в конечном счете с их химическим строением, раскрывает широкие возможности для поиска и синтеза новых химических стабилизаторов ПВХ — протодоноров.

В работе использовали образцы суспензионного ПВХ с константой Фикентчера 70, полученные в идентичных условиях (температура полимеризации 326 К, время полимеризации 18 ч, водный модуль 1:2, эмульгатор — метоцелл, инициатор — ДАК (концентрация 0,47 моль/моль ВХ)). Полимеры многократно промывали водой. Остаток инициатора удаляли экстракцией эфиром в течение 8 ч, полноту удаления контролировали методом хемилюминесценции. Исследуемые добавки — продукты высокой чистоты с константами, отвечающими литературным данным. Стеарилбензоилметан — продукт фирмы «Rhône-Poulenc» (Франция) с содержанием основного вещества не менее 97%. Деструкцию полимера с добавками протодоноров проводили на воздухе или в запаянных стеклянных ампулах, вакуумированных до  $10^{-2}$  Па, при 448 К в присутствии акцептора HCl — стеарата бария. Во избежание взаимодействия акцептора с исследуемыми добавками в полимерной смеси его отделяли от полимера пористой стеклянной перегородкой. Скорость дегидрохлорирования ПВХ, содержание ненасыщенных группировок и цветостойкость полимера определяли, как описано в работах [4, 5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В., Колесов С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 32.
2. Троицкая Л. С., Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2119.
3. Зильберман Е. Н., Салганова В. Б. Пласт. массы, 1967, № 7, с. 17.
4. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бугин К. П. СН-кислоты. М.: Наука, 1980. 247 с.
5. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
6. Измайлов Н. А., Спивак Л. Л. Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 4, с. 757.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9.I.1985

#### PROTONODONORS AS STABILIZERS OF POLYVINYL CHLORIDE

Kolesov S. V., Steklova A. M., Ghe M., Zaikov G. Ye.,  
Minsker K. S.

#### Summary

The chemical stabilization of PVC by protonodons — carboxylic, OH- and CH-acids is described. The stabilizing effect of these compounds from the viewpoint of their interaction with active centres of thermodegradation of PVC—C(O)—CH=CH—CHCl— fragments. The correlations between the value of the stabilizing effect of protonodons and their acidity have been found. An increase of inhibiting action of compounds on thermal dehydrochlorination of PVC with enhancing of acidity is shown.