

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С.

Обсуждены кинетические закономерности и механизм термического дегидрохлорирования поливинилхлорида и низкомолекулярных хлоруглеводородов, моделирующих различные фрагменты макромолекул полимера. Рассмотрены работы по определению методом ЯМР ^{13}C качественного и количественного состава нестабильных фрагментов в макромолекулах поливинилхлорида. Особое внимание уделено обсуждению механизма действия наиболее эффективных термостабилизаторов полимера — оловоорганических соединений. Проанализированы основные закономерности проявления синергизма при стабилизации поливинилхлорида и механизм действия синергических смесей.

Библиография — 107 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

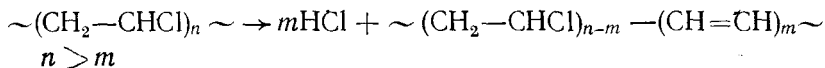
| | |
|--|------|
| I. Введение | 1287 |
| II. Термический распад низкомолекулярных модельных соединений | 1287 |
| III. Кинетические закономерности термораспада поливинилхлорида | 1290 |
| IV. Природа нестабильных фрагментов макромолекул поливинилхлорида | 1293 |
| V. Механизм термораспада поливинилхлорида в отсутствие HCl | 1296 |
| VI. Механизм автокаталитического распада полимера | 1296 |
| VII. Механизм действия эффективных стабилизаторов поливинилхлорида при его термическом распаде | 1298 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В мировом производстве полимерных материалов поливинилхлорид (ПВХ) занимает одно из ведущих мест. Существенный недостаток ПВХ — неустойчивость по отношению к различного рода энергетическим и химическим воздействиям. Термическое старение полимера начинается уже при температурах выше 373 К.

Основные принципы старения и стабилизации полимеров рассмотрены в книге [1]. Разные аспекты проблемы термического распада и стабилизации ПВХ находятся в центре внимания многих исследователей. В Горьком работы в области старения и стабилизации ПВХ проводятся под руководством Г. А. Разуваева.

Цель данного обзора — дать анализ современного состояния исследований по основным вопросам термического распада и стабилизации ПВХ. Поливинилхлорид относится к классу полимеров, которые распадаются под влиянием тепла с отщеплением от макромолекул боковых фрагментов и образованием преимущественно одного низкомолекулярного продукта, HCl (более 90%), и полиенов:



Несмотря на кажущуюся простоту этой суммарной реакции, исследователи при изучении термораспада ПВХ столкнулись с чрезвычайно сложным механизмом процесса, некоторые детали которого до сих пор остаются невыясненными.

II. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из экспериментальных данных (табл. 1) по термическому распаду соединений, моделирующих различные фрагменты макромолекул ПВХ, можно сделать следующие выводы.

Таблица 1

Параметры Аррениуса и температурные интервалы реакций термораспада
низкомолекулярных моделей фрагментов макромолекул ПВХ

| Модельное соединение | $\lg A, \text{с}^{-1}$ | $E, \text{кДж/моль}$ | $\Delta T^*, \text{К}$ | Фаза | Ссылки |
|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|---------|--------|
| Хлористый пропи́л | 13,45 | 230 | 693—751 | газовая | [2] |
| Хлористый ами́л | 13,80 | 232 | 683—723 | » | [3] |
| Хлористый втор-бутил | 13,75 | 210 | 612—663 | » | [2] |
| Хлористый трет-бутил | 12,40 | 173 | 563—614 | » | [4] |
| 3-Хлор-1-бутен | 13,34 | 203 | 593—683 | » | [5] |
| 4-Хлор-2-гексен | 10,75 | 142 | 523—586 | » | [6] |
| 6-Хлор-2,4-гептадиен | 10,43 | 145 | 575—620 | » | [7] |
| 2-Хлор-2-метоксиэтил | 11,46 | 140 | 453—523 | » | [8] |
| 8-Хлоргексадекан | 10,55 | 151 | 509—557 | жидкая | [9] |
| 8-Хлор-6-тридецилен | 8,14 | 105 | 438—469 | » | [9] |
| 7-Хлор-3,5-нонадиен | 7,99 | 81 | 343—369 | » | [9] |

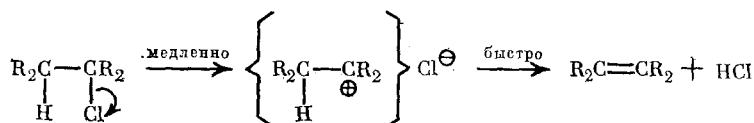
* ΔT — температурный интервал распада.

В газовой и жидкой фазах все хлоруглеводороды под влиянием тепла распадаются с образованием HCl и олефина (другие продукты не обнаружены).

Кинетические кривые термораспада хлоруглеводородов описываются уравнениями реакции первого порядка. По скорости распада (или по величинам соответствующих констант скоростей) хлористые алкилы можно расположить в ряд: третичные \gg вторичные \gg первичные.

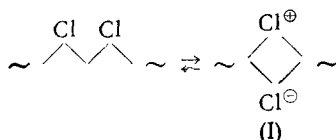
Энергия активации реакции термораспада вторичных производных на 21—33,5 кДж/моль меньше первичных, а третичных — на 29—33,5 кДж/моль меньше вторичных. Реакция сильно ускоряется при наличии неконцевой двойной связи в β -положении к атому хлора. Если двойная связь углерод — углерод находится на конце молекулы (3-хлор-1-бутен), то энергия активации термораспада такого соединения значительно выше, чем у соединения с внутренней двойной связью (4-хлор-2-гексен), и лишь несколько ниже энергии активации термораспада вторичных хлоруглеводородов. Значительное ускоряющее действие на термораспад хлоруглеводорода оказывает алкоксигруппа в α -положении к атому хлора (табл. 1).

В литературе отсутствуют строгие доказательства элементарных актов реакции термического дегидрохлорирования хлоруглеводородов, приведенных в табл. 1. Экспериментально установлено отсутствие в продуктах термораспада других соединений, кроме HCl и олефина, отсутствие замедляющего действия ингибиторов радикальных реакций на термораспад хлоруглеводородов, перечисленных в табл. 1, сильное ускоряющее действие нуклеофильных заместителей (радикалов с двойной углерод-углеродной связью, алкильных и алкоксильных радикалов в α -положении относительно связи углерод — хлор), ускорение термораспада хлоруглеводородов в жидкой фазе с увеличением полярности и основности растворителя [2—10]. Все это позволило высказать предположение [2, 8], что реакции термораспада хлоруглеводородов являются двухстадийными процессами типа $E1$ (реакции мономолекулярного элиминирования), причем первой и определяющей скорость процесса стадией является сильная поляризация (частичная ионизация, но не диссоциация) связи C—Cl



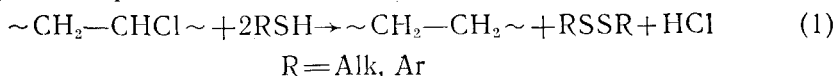
Недавно высказано предположение [11], что первичным элементарным актом реакции термического дегидрохлорирования хлоруглеводоро-

родов, моделирующих макромолекулу ПВХ, является образование циклических ионов хлорония:



В работах [11, 12] показано, что в жидкой фазе при термораспаде хлоруглеводорода, содержащего в молекуле один атом хлора (7-хлор-тридекан), в присутствии 1-додекантиола или 9,10-дигидроантрацена образуется большое количество олефина (~30%) и HCl. При термораспаде хлоруглеводородов, содержащих в молекуле два или три атома хлора (4,6-дихлор-*n*-нонан, 2,4,6-трихлор-*n*-гептан), в присутствии этих же передатчиков цепи образуются только продукты восстановления хлоруглеводородов. Таким образом, из монохлоруглеводородов и ди-, трихлоруглеводородов образуются разные продукты.

Авторами [11, 12] доказано, что при термораспаде полихлоруглеводородов, моделирующих фрагменты макромолекул ПВХ, в присутствии тиолов протекает реакция



Состав продуктов реакции, в частности наличие дисульфида, указывает на свободнорадикальный механизм процесса.

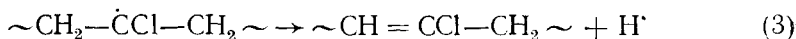
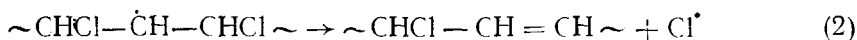
Циклический ион хлорония (I) в зависимости от условий реакции может распадаться как по свободнорадикальному (в присутствии донора электронов и хорошего передатчика цепи), так и по ионно-молекулярному механизму [11]. Возможен и радикально-цепной механизм термораспада полихлоруглеводородов в присутствии активных передатчиков цепи, к числу которых относятся тиолы и 9,10-дигидроантрацен.

Эффективная энергия активации цепной радикальной реакции при квадратичном обрыве цепей описывается выражением [12]

$$E_{\text{эф}} = \frac{1}{2} E_{\text{и}} + E_{\text{р}} - \frac{1}{2} E_{\text{о}},$$

где $E_{\text{и}}$ — энергия активации инициирования (приблизительно равна энергии разрываемой C—Cl-связи), $E_{\text{р}}$ — энергия активации наиболее эндотермичной стадии роста цепи, $E_{\text{о}}$ — энергия активации обрыва цепи. Наибольший вклад в $E_{\text{эф}}$ вносят $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{р}}$.

Энергия связи ($\sim E_{\text{и}}$) C—Cl в хлоруглеводородах строения $\sim (\text{CH}_2\text{—CHCl})_n \sim$ равна 326,6 кДж/моль, а в соединениях типа $\sim (\text{CH}=\text{CH})_m\text{—CHCl—} \sim$ — 234,5—251,2 кДж/моль [13]. Наиболее эндотермичны стадии роста цепи [14]:



Эндотермичность стадии (2) характеризуется величиной 83,7 кДж/моль, стадии (3) — 163,3 кДж/моль [14]. Суммируя $1/2 E_{\text{и}}$ и $E_{\text{р}}$ и пренебрегая $E_{\text{о}}$, получим для соединений типа $\sim (\text{CH}_2\text{—CHCl})_n \sim$ $E_{\text{эф}} = 326,6$ кДж/моль, для $\sim (\text{CH}=\text{CH})_m\text{—CHCl—} \sim$ — 280,5—283,9 кДж/моль.

При термораспаде хлоруглеводородов в жидкой фазе в присутствии активных передатчиков цепи (например тиола) наиболее эндотермичные стадии (2), (3) не осуществляются вследствие взаимодействия свободных радикалов с тиолом, и эффективная энергия активации термораспада хлоруглеводородов становится равной примерно половине энергии связи C—Cl. Следовательно, из-за понижения $E_{\text{эф}}$ в присутствии активных передатчиков цепи возрастает вероятность распада хлоруглеводородов по цепному радикальному механизму.

Отличие монохлоруглеводородов от полихлоруглеводородов заключается в том, что при термораспаде последних образуются полиены $\sim (\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CHCl}\sim$, в которых энергия связи $\text{C}-\text{Cl}$ на $\sim 83,7$ кДж/моль меньше энергии такой же связи в монохлоруглеводородах. Следовательно, они характеризуются и меньшей $E_{\text{эф}}$ термораспада по цепному радикальному механизму.

Таким образом, при термораспаде полихлоруглеводородов, моделирующих фрагменты макромолекул ПВХ, только в присутствии доноров электронов и активных передатчиков цепи радикальный механизм может конкурировать с ионно-молекулярным. В отсутствие подобных добавок преобладает ионно-молекулярный механизм.

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОРАСПАДА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Термический распад ПВХ в присутствии HCl является автокаталитическим процессом [15—26]. В работах [15, 22] сформулированы условия, при которых наблюдаются критические явления, и выведены уравнения кинетики термического распада полимера в замкнутом объ-

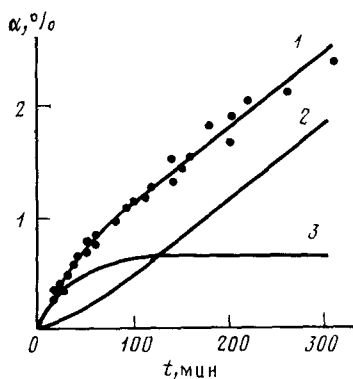


Рис. 1

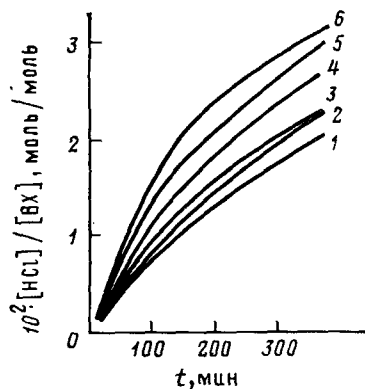


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) при 473 К и постоянном вымораживании HCl : 1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению (19), 3 — результат графического вычитания кривой 2 из кривой 1 [27], α — степень превращения

Рис. 2. Кинетические кривые термораспада ПВХ (1%-ный раствор в 1,2,4-трихлорбензоле) при 473 К и начальном содержании хлораллильных групп (мол. %): 1 — 0,006, 2 — 0,012, 3 — 0,017, 4 — 0,036, 5 — 0,069, 6 — 0,107 [24], ВХ — винилхлорид

еме при удалении HCl . Критический размер образца полимера, т. е. максимальная толщина пленки, при которой еще не развивается автокатализ, очень мал [22]: при 463 К — 0,24 мм, при 473 К — 0,18 мм, при 483 К — 0,15 мм. Отсюда следует, что корректные данные по кинетике термораспада ПВХ, не осложненного автокатализом, можно получить, лишь применяя полимер в виде тонкого слоя порошка или пленки в высоком вакууме. Кроме того автокатализ можно исключить, разлагая ПВХ в растворе, причем растворитель не должен оказывать существенного влияния на процесс дегидрохлорирования [24].

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по термораспаду ПВХ в виде тонкого слоя порошка в высоком вакууме [27], а на рис. 2 — кинетические кривые дегидрохлорирования полимера в растворе 1,2,4-трихлорбензола [24]. Процесс дегидрохлорирования состоит из двух стадий: вначале скорость реакции уменьшается, а начиная с некоторого времени становится практически постоянной. Это свидетельствует о том, что вначале разрушаются нестабильные фрагменты макромолекул, а после их полного распада скорость дегидрохлорирования оп-

ределяется разрушением только нормальных звеньев макромолекул ПВХ. Увеличение исходной концентрации нестабильных фрагментов приводит к возрастанию начальной скорости дегидрохлорирования ПВХ и практически не влияет на стационарную скорость процесса (рис. 2) [24].

Определены эффективные константы скорости термораспада нестабильных хлораллильных ($k_{\text{эф}}^1$) и кетохлораллильных (k_n) фрагментов

$$k_{\text{эф}}^1 = 10^{9,6 \pm 0,5} \times e^{-28000 \pm 1000/RT} \text{ с}^{-1} \quad [17, 27]$$

$$k_n = 10^{14,9 \pm 0,8} \times e^{-35100 \pm 1700/RT} \text{ с}^{-1} \quad [26]$$

и нормальных звеньев ПВХ:

$$k_{\text{эф}}^0 = 10^{11,8 \pm 0,5} \times e^{-38000 \pm 1000/RT} \text{ с}^{-1} \quad [17, 27]$$

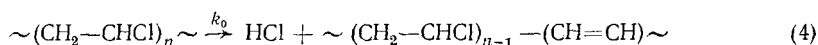
$$k_0 = 10^{3,4 \pm 0,7} \times e^{-21500 \pm 1500/RT} \text{ с}^{-1} \quad [26]$$

k_0 — константа скорости термораспада нормальных звеньев, $k_{\text{эф}}^0$ — эффективная константа скорости их распада.

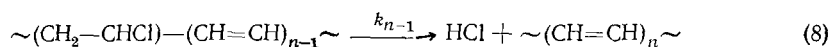
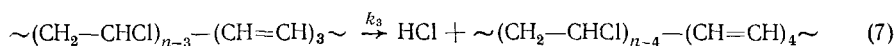
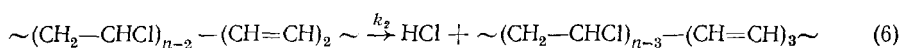
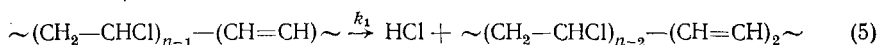
Важной характеристикой процесса термораспада ПВХ является длина кинетической цепи. Среднюю длину кинетической цепи, $l_{\text{кр}}$, можно определить из экспериментальных данных по термораспаду ПВХ, содержащего нестабильные фрагменты в известной концентрации, простым делением полного количества HCl, которое выделяется при распаде всех нестабильных фрагментов, на их начальную концентрацию. Из данных [24, 28] следует, что $l_{\text{кр}} = 4-10$. Такое значение $l_{\text{кр}}$ больше среднего числа сопряженных двойных связей в образующихся полиенах, равного 3—5, как определено методом УФ-спектроскопии [24, 29]. Это связано с участием полиенов во вторичных реакциях внутри- и межмолекулярной циклизации [11, 20, 24, 29], что приводит к уменьшению среднего числа сопряженных двойных связей.

Процесс термораспада «идеального» ПВХ, который не содержит нестабильных фрагментов, можно представить в виде следующих уравнений [17, 25, 27].

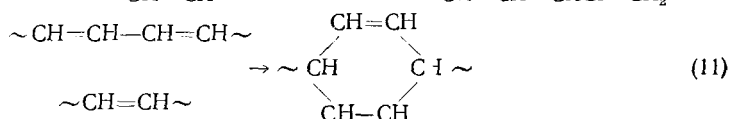
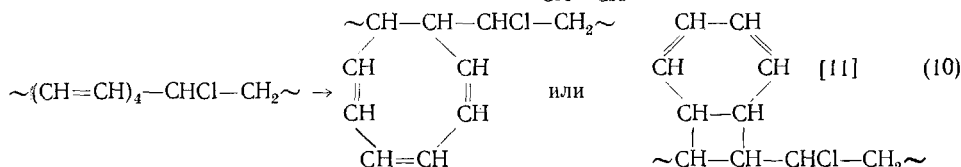
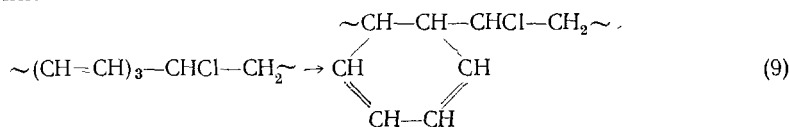
Инициирование:



Продолжение цепи:



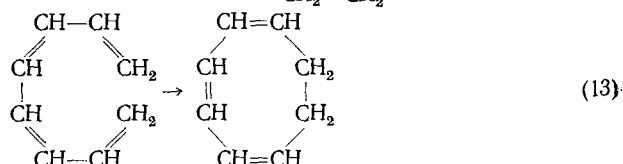
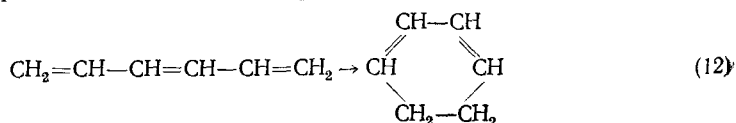
Обрыв цепи:



где $n = l_{\text{кр}}$

Реакция (4) — это статистическое инициирование отщепления HCl от любого звена макромолекул.

Осуществление реакции обрыва (9), (10) подтверждается опытами с низкомолекулярными модельными соединениями. Показано протекание следующих реакций циклизации триенов и тетраенов [30, 31]:



Реакции (12) и (13) описываются кинетическими уравнениями первого порядка с параметрами Аррениуса: $\lg A=11,0$, $E=125$ кДж/моль [30]; $\lg A=11,0$, $E=71$ кДж/моль [31] соответственно.

Реакция межмолекулярной циклизации полиенов (11) приводит к образованию сшитого полимера [19].

Исходя из приведенной схемы, скорость выделения HCl можно записать в виде выражения [17, 27]

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_0 c_0 + k_1 c_1 + k_2 c_2 + \dots + k_n c_n \quad (14)$$

где k_0, k_1, \dots, k_n — константы скоростей стадий; $c_0, c_1, c_2, \dots, c_n$ — концентрации соответствующих фрагментов; $n=l_{\text{cp}}$.

Используя теорию последовательных реакций [32], выразим $c_0, c_1, c_2, \dots, c_n$ в момент времени t через c_0^0 — начальную концентрацию фрагментов $\sim \text{CH}_2-\text{CHCl} \sim$ в полимере — и константы скоростей k_0, k_1, \dots, k_n :

$$c_0 = c_0^0 e^{-k_0 t} \quad (15)$$

$$c_1 = c_0^0 \left[\frac{k_0}{k_1 - k_0} e^{-k_0 t} + \frac{k_0}{k_0 - k_1} e^{-k_1 t} \right] \quad (16)$$

$$c_2 = c_0^0 \left[\frac{k_0 k_1}{(k_1 - k_0)(k_2 - k_0)} e^{-k_0 t} + \frac{k_0 k_1}{(k_0 - k_1)(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_0 k_1}{(k_0 - k_2)(k_1 - k_2)} e^{-k_2 t} \right] \text{ и т. д.} \quad (17)$$

Подставив значения c_0, c_1, c_2 и т. д. (уравнения (15)–(17)) в уравнение (14), при условии, что $k_0 \ll k_1 \ll k_2 \cong k_n$ (это показано на модельных соединениях [2–10]), приходим к значительно упрощенной формуле [17, 27]:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_0 c_0^0 l_{\text{cp}} \left(e^{-k_0 t} - \frac{l_{\text{cp}} - 1}{l_{\text{cp}}} e^{-k_1 t} \right) \quad (18)$$

Интегрирование (18) дает выражение для концентрации [HCl]:

$$[\text{HCl}] = l_{\text{cp}} c_0^0 (1 - e^{-k_0 t}) - (l_{\text{cp}} - 1) c_0^0 \frac{k_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (19)$$

Можно показать, что $k_{\text{эф}}^0 = k_0 l_{\text{cp}}$, а $k_{\text{эф}}^1 = k_1 l_{\text{cp}}$ [17, 27]. Зная $k_{\text{эф}}^0, k_{\text{эф}}^1$ и l_{cp} , можно определить k_0 и k_1 . Значения k_0, k_1, l_{cp} , полученные разными авторами [17, 24, 27, 33, 34], приведены в табл. 2.

Из сравнения табл. 1 и 2 видно, что константы скоростей реакций распада фрагментов макромолекул ПВХ близки по величине константам скоростей термораспада модельных соединений в жидкой фазе.

Подставив значения k_0, k_1, l_{cp} [17, 27] в выражение (19), можно вычислить зависимость концентрации HCl от времени при распаде «иде-

Параметры Аррениуса для реакций термического распада фрагментов макромолекул ПВХ

| Фрагмент полимера | $\lg A, \text{с}^{-1}$ | $E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ | Фа а | $\Delta T, \text{К}$ | $t_{\text{ср}}$ | Ссылки |
|---|------------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------|-----------------|----------|
| $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$ | 11,0 | 159 | расплав полимера | 453—523 | 8 | [17, 27] |
| $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ | 9,8 | 113 | » | 453—483 | 8 | [17, 27] |
| $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$ | 3,4 | 90 | » | 418—448 | — | [34] |
| $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ | — | — | » | 453 | 8 | [33] |
| $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ | — | — | раствор полимера | 473 | 10—13 | [24] |

ального» полимера, который не содержит нестабильных фрагментов (рис. 1, кривая 2). Характерно наличие некоторого начального участка на кривой 2, где скорость образования HCl увеличивается. Далее скорость не меняется. Увеличение скорости образования HCl связано с накоплением и распадом фрагментов, содержащих двойные углерод-углеродные связи: сначала скорость накопления подобных фрагментов больше скорости их распада, далее эти скорости сближаются и устанавливается равновесие при постоянной концентрации хлораллильных фрагментов. Время установления равновесия зависит от соотношения констант k_0/k_1 , что следует из выражения (19).

Из рис. 1 видно несовпадение экспериментальной кривой 1 с теоретической 2, рассчитанной по уравнению (19). Это означает, что начальная скорость термораспада ПВХ определяется не только статистическим разрушением нормальных звеньев макромолекул, но и термораспадом нестабильных фрагментов, всегда присутствующих в реальном полимере. Графическое вычитание кривой 2 из кривой 1 дает кинетическую кривую термораспада только нестабильных фрагментов (кривая 3).

Рис. 1 наглядно показывает вклад двух процессов термораспада, инициируемых статистическим разрушением нормальных звеньев (кривая 2) и нестабильных фрагментов (кривая 3), в суммарный процесс дегидрохлорирования реального ПВХ в зависимости от времени. Зная $t_{\text{ср}}$ и количество HCl, которое выделяется при распаде всех нестабильных фрагментов (что легко определить из кривой 3, рис. 1), можно оценить концентрацию нестабильных фрагментов в ПВХ. Для образца ПВХ, термораспад которого представлен на рис. 1, она равна $\sim 0,08$ мол. %.

IV. ПРИРОДА НЕСТАБИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Длительное время ведется дискуссия о природе и концентрации нестабильных фрагментов макромолекул ПВХ, а также о вкладе каждого из них в начальную скорость термораспада полимера [7, 9—11, 15, 24, 28, 29, 33—50]. Сложность решения этой проблемы заключается в том, что нестабильные фрагменты присутствуют в полимере в небольших концентрациях.

Методами бромирования [36, 44] и озонлиза [24, 33, 34, 40] в ПВХ обнаружено 0,1—0,5 мол. % двойных связей. Сочетая метод озонлиза с гидролизом и последующим определением ММР полимера [24, 33, 40], с помощью ЯМР ^{13}C [44, 47] и других методов [39] удалось установить, что ПВХ содержит 0,01—0,05 мол. % внутренних хлораллильных фрагментов. Основное количество двойных связей в ПВХ находится или на концах, или вблизи концов макроцепей.

В течение многих лет дискутировался вопрос о наличии атома хлора у третичного атома углерода в ПВХ. Была разработана удобная методика [11, 35] восстановления ПВХ до полиэтилена с использованием в качестве восстанавливающего агента Bu_3SnH или Bu_3SnD . Анализ спектров ЯМР ^{13}C восстановленного ПВХ позволил доказать наличие в по-

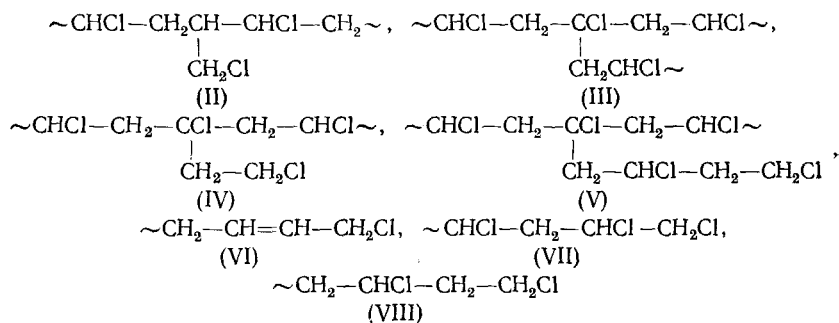
Таблица 3

Концентрация разветвленных структур в макромолекулах ПВХ [35]

| Марка ПВХ | $T_{\Pi}^*, \text{ K}$ | Число фрагментов на 1000 мономерных звеньев | | | |
|-----------|------------------------|---|-------|------|-----|
| | | (II) | (III) | (IV) | (V) |
| A | 373 | 4,0 | 0,6 | 1,6 | 1,8 |
| B | 373 | 4,4 | 0,8 | 1,4 | 1,6 |
| S-54 | 348 | 5,6 | 0,6 | 1,2 | 2,0 |
| E-54 | 348 | 4,4 | 0,6 | 0,6 | 1,0 |
| P-23 | 329 | 4,2 | 0,4 | 0,2 | 0,4 |
| S-80 | 316 | 4,4 | 0,4 | 0,6 | 1,4 |
| E-80 | 316 | 4,0 | 0,6 | 1,0 | 1,2 |
| 103EP | — | 5,2 | 0,4 | 0,6 | 1,2 |

* T_{Π} — температура полимеризации винилхлорида.

лимере следующих фрагментов [11, 35, 43, 44]:



Содержание фрагментов (II)—(V) в различных образцах ПВХ приведено в табл. 3.

Для различных марок ПВХ, полученных при температурах $\leq 348 \text{ K}$, полная концентрация фрагментов, содержащих атом хлора у третичного атома углерода, составляет 0,1—0,28 мол. % [11, 35, 43, 44].

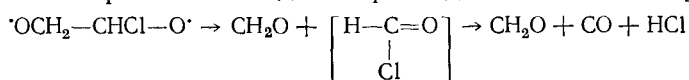
Поливинилхлорид содержит небольшие количества (0,01 мол. %) перекисных и гидроперекисных групп [33, 36—38], до 0,02 мол. % внутренних фрагментов строения «голова к голове» [48].

На модельных соединениях показано, что перекисные и гидроперекисные группы, а также звенья полимерной цепи, содержащие атом хлора в аллильном положении ($\sim \text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$) или у третичного атома углерода, являются нестабильными, легко разрушающимися фрагментами макромолекул ПВХ [2—10, 46]. Группой исследователей проведены специальные эксперименты по синтезу образцов ПВХ, содержащих небольшие концентрации перечисленных нестабильных фрагментов [24, 28, 33, 45]. Доказано, что повышение в полимере концентрации внутренних хлораллильных фрагментов [24, 33, 39, 40, 45], групп с атомами хлора у третичного атома углерода [28, 43, 44], перекисных и гидроперекисных фрагментов [33, 37, 38] приводит к значительному возрастанию начальной скорости термического разрушения полимера.

Образование всех нестабильных фрагментов в исходном ПВХ обусловлено особенностями радикальной полимеризации винилхлорида, а их количественное содержание непосредственно связано с технологическими параметрами конкретного процесса: чистотой мономера, концентрацией и природой инициатора, температурой полимеризации, количеством кислорода, присутствующего в системе, типом и концентрацией эмульгатора, стабилизатора суспензии и других добавок, степенью завершенности процесса полимеризации, степенью очистки воды и т. д.

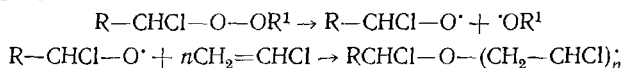
Присутствие кислорода при полимеризации винилхлорида приводит к образованию полимерных перекисей и гидроперекисей [33, 38, 51].

Параллельно с образованием идет их распад по общей схеме [33, 38, 51]:



После полимеризации в полимере остается до 20—30% нераспавшихся перекисных и гидроперекисных групп [38].

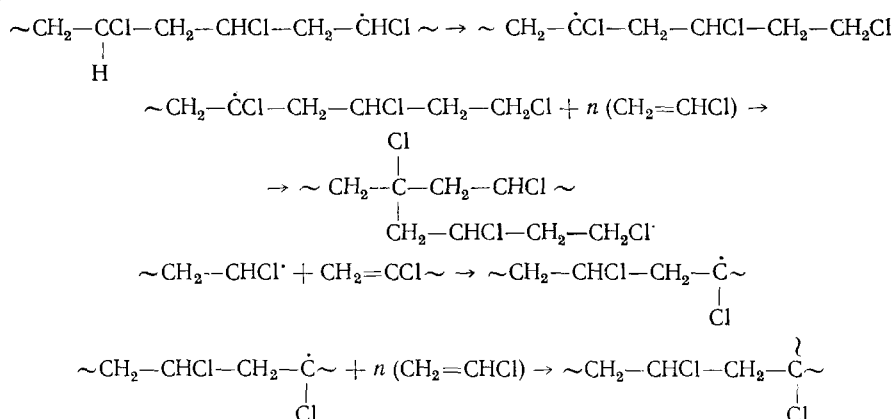
При распаде полимерных перекисей в присутствии избытка мономера, т. е. в условиях полимеризации винилхлорида, возможно вхождение фрагментов полимерных перекисей в качестве концевых групп в макромолекулы ПВХ:



Фрагменты $\text{RCHCl}-\text{OR}^1$, судя по параметрам термораспада модельных соединений, содержащих алкоксильный радикал в α -положении к $\text{C}-\text{Cl}$ -связи, могут быть также отнесены к нестабильным группам макромолекул ПВХ (табл. 1).

Установлено [50], что при полимеризации винилхлорида в условиях пониженного давления мономера образующийся полимер содержит больше нестабильных фрагментов, в частности разветвленных структур с атомом хлора у третичного атома углерода, и обладает меньшей термостабильностью.

Предложены следующие схемы реакций образования разветвленных фрагментов с подвижными атомами хлора [11, 35]:



Поскольку при полимеризации винилхлорида реакции передачи цепи на макромолекулу конкурируют с реакциями роста цепи, скорость которых определяется концентрациями макрорадикалов и мономера, то с уменьшением последней увеличивается скорость взаимодействия макрорадикалов с полимерной молекулой, и вероятность образования нестабильных фрагментов возрастает.

Таким образом, в настоящее время установлено, что в ПВХ обычных марок наиболее велика концентрация нестабильных фрагментов с атомами хлора в местах разветвлений (0,1—0,28 мол.%). Следовательно, они и должны оказывать определяющее влияние на начальную скорость термораспада полимера [11, 35, 43, 44]. Остается неясным количественный вклад других нестабильных групп (перекисных, гидроперекисных, хлораллильных, возможно, фрагментов типа $\sim\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{OR})\sim$ и $\sim\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$) в начальную скорость термораспада полимера. Недостаточно полно изучено влияние условий полимеризации винилхлорида на количественное содержание каждого вида нестабильных фрагментов в полимере.

В данном обзоре не рассматривается роль фрагментов $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ при термораспаде ПВХ, так как в недавно вышедшей книге [42] и обзорной работе [34] этот вопрос обсуждается с исчерпывающей полнотой.

V. МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ОТСУТСТВИЕ HCl

Существуют две теории термического распада ПВХ: ионно-молекулярная [11, 17, 24, 33, 41] и радикальная [37, 52, 53].

Согласно радикальной теории, основной активной частицей, участвующей в реакциях продолжения цепи, является атомарный хлор. Эффективными акцепторами атомарного хлора служат металлы. Ртуть, серебро (металлы, не взаимодействующие с HCl), будучи добавленными к полимеру даже в больших количествах (в массовом соотношении 1 : 1), не влияют на скорость дегидрохлорирования ПВХ в вакууме [16]. Не замедляют термораспад ПВХ в отсутствие HCl и пары ртути [52]. Эти факты свидетельствуют о том, что термораспад ПВХ в основном протекает по ионно-молекулярному механизму. Аргументом в пользу ионно-молекулярного механизма служат и данные по термораспаду модельных соединений в жидкой фазе (гл. II).

О протекании радикальных процессов при термораспаде полимера говорят следующие экспериментальные данные. Кроме HCl в реакции в небольших количествах выделяется бензол (в 100—1000 раз меньше, чем HCl), выход которого уменьшается в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов окиси азота и α -нафтола [22, 52]. Перекиси и гидроперекиси, присутствующие в небольших концентрациях в полимере, увеличивают начальную скорость термораспада ПВХ [33, 37, 53]. Однако ингибиторным методом показано, что образование HCl по радикальному механизму — это процесс с очень короткими цепями (длина цепи ~ 2) [52]. Из экспериментальных данных по термораспаду ПВХ, содержащего определенное количество полимерных перекисей [33], следует, что средняя длина цепи радикальной реакции дегидрохлорирования равна ~ 2 . Это совпадает с результатами [52]. Небольшая длина цепи (~ 2) связана, по-видимому, с эндотермичностью стадий продолжения цепи (2) и (3), что затрудняет протекание цепного радикального процесса.

Таким образом, термический распад ПВХ в отсутствие HCl протекает, в основном, по ионно-молекулярному механизму, осложненному радикальными реакциями.

VI. МЕХАНИЗМ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИМЕРА

Автокатализ термораспада ПВХ объясняют взаимодействием HCl с полиенами [16, 18, 21, 54]. Определенную информацию о механизме этого процесса дают эксперименты по замедлению его соединениями, которые не взаимодействуют с HCl [16, 17, 19—21, 55—61], стабилизирующий эффект таких соединений нельзя объяснить уничтожением катализатора.

При термораспаде порошка ПВХ в запаянных, предварительно вакуумированных ампулах в присутствии малеинового ангидрида автокатализ не наблюдается, хотя в ампулах накапливается HCl [21, 55]. Автокаталитический распад ПВХ подавляется ртутью, серебром (в виде мелкодисперсного порошка, перемешанного с частицами полимера) [16, 52, 57], триалкилсиланами [58, 59], хлоридами координационно-ненасыщенных металлов в микроконцентрациях [17, 56, 60, 61].

Обсудим полученные экспериментальные данные с точки зрения радикальной и ионной теорий автокаталитического распада ПВХ.

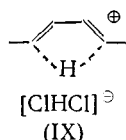
Как было показано в гл. II, в присутствии активных передатчиков цепи должна возрастать вероятность радикальных реакций термораспада полихлоруглеводородов вследствие подавления наиболее эндотермичных стадий продолжения цепи (2) и (3). Хлористый водород — низкомолекулярное, легко диффундирующее в ПВХ соединение, оно может играть роль передатчика цепи и, следовательно, увеличивать скорость цепной радикальной реакции термораспада полимера.

Ртуть и серебро могут акцептировать атомы хлора, что в случае протекания радикального термораспада ПВХ должно приводить к ингиби-

рованию этой реакции. Но с точки зрения цепного радикального дегидрохлорирования ПВХ в присутствии HCl трудно объяснить подавление автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ малеиновым ангидридом и хлоридами металлов в микроконцентрациях, а также тот факт, что обычные ингибиторы свободнорадикальных реакций — толуол, трифенилметан, пространственно-затрудненные фенолы — не оказывают значительного замедляющего действия на автокаталитический распад полимера [20, 21, 52, 62]. Малеиновый ангидрид вступает в реакцию Дильса — Альдера, но только с диенами цисоидного строения. Однако в полимере остаются полиены трансоидной конфигурации, и поэтому должен был бы развиваться цепной радикальный процесс. Хлориды координационно-ненасыщенных металлов образуют с полиенами парамагнитные комплексы с переносом заряда [63], участие которых в ингибировании радикальных реакций трудно объяснить.

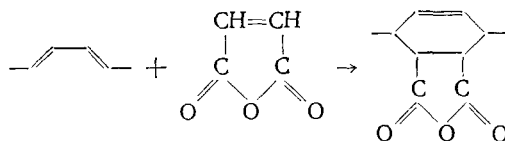
Радикальная цепная теория автокаталитического распада ПВХ не объясняет также отсутствие каталитического влияния HCl на термический распад поливинилиденхлорида (ПВДХ) [17, 20, 23, 64, 65] — полимера, близкого по химическому строению к ПВХ — и ускоряющее действие Cl₂ и Br₂ на термический распад ПВХ при отсутствии такого действия на термораспад ПВДХ [64].

Имеющиеся экспериментальные факты можно объяснить, если допустить, что в результате взаимодействия HCl с полиенами образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ), в которых полиен — донор, а HCl — акцептор, причем HCl реагирует преимущественно с полиенами цисоидного строения [17, 27]:

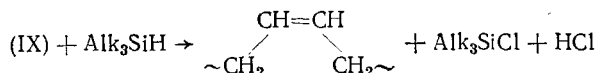


Комплекс H⁺[ClHCl][−] является более сильным акцептором электрона, чем HCl, так как выигрыш в энергии при образовании [ClHCl][−] составляет 79,2 кДж/моль [66]. Ионные пары IX инициируют термораспад ПВХ по гетеролитическому механизму.

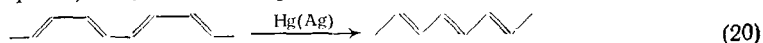
Ингибирующее действие малеинового ангидрида на автокаталитический распад ПВХ объясняется протеканием реакции Дильса — Альдера с *цис*-полиенами:



Триалкилсиланы восстанавливают (IX) по реакции [17]:



Атомы ртути, серебра, взаимодействуя с полиенами, могут играть роль катализаторов *цис-транс*-изомеризации полиенов:



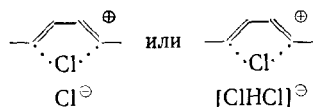
транс-Полиены термодинамически более устойчивы при 440—480 К, чем *цис*-полиены, так как известно [67], что при нагревании *цис*-полиацетилена выше 373 К он превращается в *транс*-полиацетилен.

Парамагнитные КПЗ хлоридов координационно-ненасыщенных металлов с полиенами также могут играть роль катализаторов реакции (20).

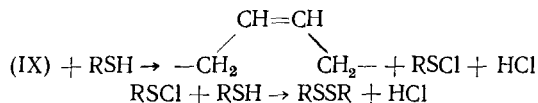
В случае термораспада ПВДХ образуются полиены с объемными электроноакцепторными заместителями (атомы хлора), что затрудняет

их взаимодействие не только с HCl , но и с Cl_2 , Br_2 . Поэтому ускоряющего действия этих добавок не наблюдается [64].

Каталитическое действие Cl_2 , Br_2 на термораспад ПВХ [64] также можно объяснить образованием активной промежуточной частицы (ионной пары) при взаимодействии *цис*-полиена с добавкой:



Возможно, и реакция (1) тиолов с хлоруглеводородами [11] протекает по схеме:



Полихлоруглеводороды (в отличие от монохлоруглеводородов) при термораспаде образуют полиены, которые легче взаимодействуют с акцептором (HCl), чем соединения с одной двойной связью.

Некоторые авторы считают, что автокатализ связан с влиянием HCl на распад нормальных звеньев ПВХ [15, 22, 52].

Экспериментальные данные, полученные в последнее время, приводят к выводу об ионном механизме автокаталитического распада ПВХ в присутствии HCl [15, 17, 52, 54].

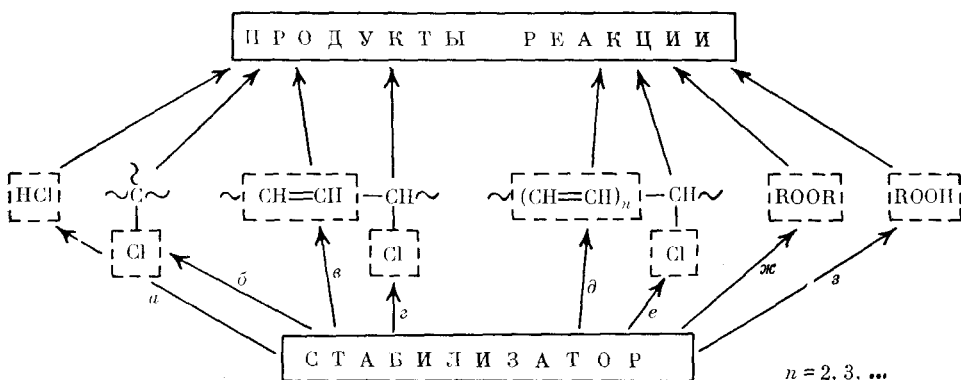
VII. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ

Из представлений о влиянии HCl на распад ПВХ вытекают следующие способы понижения скорости автокаталитического распада полимера: 1) акцептирование HCl , 2) взаимодействие стабилизатора с двойными (сопряженными двойными) связями, 3) ингибирование цепной гетеролитической реакции путем дезактивации ионных пар.

Начальную скорость неавтокаталитического распада можно уменьшить, понижая концентрацию нестабильных фрагментов и уменьшая длину цепи в последовательной реакции дегидрохлорирования, $l_{\text{ср}}$.

Как следует из схемы 1, основу стабилизации ПВХ составляют реакции стабилизатора с HCl (а), реакции нуклеофильного замещения лабильных атомов хлора на группы, более прочно связанные с полимером (б), (г), (е), реакции присоединения к двойным (в), сопряженным двойным (д) связям, разрушение перекисей, гидроперекисей (ж), (з).

Схема 1



В основу классификации стабилизаторов ПВХ могут быть положены различные признаки. Предложено подразделять стабилизаторы на две группы: 1) стабилизаторы, действующие на некаталитическую реакцию образования HCl , и 2) стабилизаторы, препятствующие каталитическому дегидрохлорированию [52]. Разработан метод определения критической

концентрации акцепторов HCl [52, 68]. Наибольшее распространение получила классификация, основанная на химическом строении стабилизаторов.

Проведена также классификация термостабилизаторов ПВХ на основе их реакционной способности по отношению к звеньям макроцепей [17].

К *первой группе* относят карбоксилаты металлов Ia, IIa подгрупп [20, 68—70], соединения типа R_nSn ($R=Alk, Ar$), Ph_4Pb [20], органические фосфиты [20, 69, 71, 72], эпоксисоединения [42, 69], малеиновый ангидрид (кислота), эфиры малеиновой кислоты [20, 21, 55, 69, 73, 74], Si- и Ge-органические гидриды [58, 59], олигосиланы [75] и другие соединения [69]. В работах [17, 20, 21, 55, 58, 59, 71, 75] показано, что основная стабилизирующая функция данных соединений заключается лишь в уменьшении скорости автокаталитического распада полимера. Скорость термораспада ПВХ в присутствии таких стабилизаторов в лучшем случае приближается к скорости некаталитического дегидрохлорирования ПВХ. Эти стабилизаторы малоактивны в реакциях нуклеофильного замещения (схема 1, реакции (б), (з), (е)).

Вторая группа включает наиболее эффективные термостабилизаторы ПВХ: оловоорганические производные малеиновой и тиогликолевой кислот строения R_2SnX_2 , $R_2Sn(OOCCH=CHCOO)$, R_3SnX , где $R=Alk$, $X=-OOCCH=CHCOOR$, $-SCH_2COOR$ [20, 69, 76—83], и многокомпонентные синергические смеси на основе карбоксилатов Ca—Zn и Ba—Cd.

По эффективности действия к этой группе приближаются соли диалкилолова органических кислот (кроме малеиновой и тиогликолевой), карбоксилаты триалкилолова [20, 69, 83], изоцианаты триарилолова [84], карбоксилаты кадмия [20, 69, 70, 85], бинарные синергические смеси, включающие карбоксилаты Zn, Cd, диалкилолова и органический фосфит [20, 69, 71, 72], оловоорганическое соединение и органический фосфит [20, 86], свинецорганическое соединение и органический фосфит [87], органический фосфит и хлорид координационно-ненасыщенного металла [20, 71], Si- или Ge-органический гидрид и хлорид координационно-ненасыщенного металла [88], карбоксилат координационно-ненасыщенного металла и соединение с группами OH, SH, NH [89—95], а также тройные синергические смеси, состоящие из карбоксилатов Ca—Zn и полиола, карбоксилатов Ba—Cd и полиола [89, 91, 93—96], карбоксилатов металлов II группы и эпоксисоединений [42, 69, 97, 98] и др. [42, 69].

В присутствии данных стабилизаторов скорость дегидрохлорирования полимера в несколько раз (в лучшем случае, в присутствии *бис*(алкилмалеинов)диалкилолова, в 8 раз [76]) меньше скорости неавтокаталитического распада ПВХ. Эффективность действия стабилизатора характеризуют периодом T , который соответствует времени от начала распада до резкого увеличения скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стабилизатора. При термораспаде ПВХ со стабилизаторами второй группы в течение периода T не наблюдается изменения цвета и не образуется сшитый полимер.

Стабилизаторы этой группы участвуют во всех реакциях, приведенных в схеме 1.

В *третью группу* входят карбоксилаты Zn [69, 89—96], изоцианат трифенилсвинца [87], оловоорганические соединения строения $Ph_2Sn(OOCCH=CHCOO)$, Ph_2SnX_2 , R_nSnX_3 , $R_2Sn(SCH_2COO)$, где $R=Alk$, $X=-OOCCH=CHCOOR$, $-SCH_2COOR$, [69, 76, 83] и др. соединения.

Они также являются эффективными стабилизаторами ПВХ, однако по величине периода T значительно уступают соединениям второй группы. Их характерной особенностью является образование при взаимодействии с HCl и с фрагментами макроцепей хлоридов металлов, которые являются сильными катализаторами дегидрохлорирования полимера и реакции взаимодействия стабилизатора с нормальными звеньями. Это приводит к быстрому расходу стабилизатора и, следовательно, к сокращению периода T .

В последние годы большое внимание уделяется исследованию механизма действия оловоорганических соединений [11, 17, 34, 42, 69, 76—83] и синергических смесей [11, 17, 42, 69, 86—99], которые эффективно стабилизируют полимер и широко используются на практике.

1. Оловоорганические соединения

а) Кинетические особенности термораспада ПВХ в присутствии оловоорганических производных малеиновой и тиогликолевой кислот

Рассмотрим кинетические особенности термораспада ПВХ в присутствии наиболее эффективных стабилизаторов — оловоорганических производных малеиновой и тиогликолевой кислот.

В качестве примера на рис. 3 приведена кинетическая кривая 3 накопления ионного хлора при термораспаде полимера в присутствии $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_{11})_2$. На кривой можно выделить три участка: на первом участке скорость постоянно уменьшается, на втором она постоянна и на третьем резко возрастает.

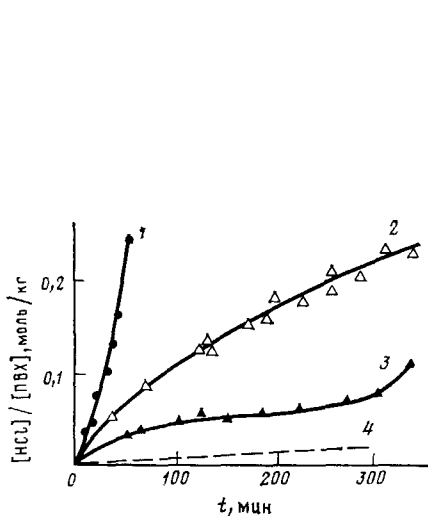


Рис. 3

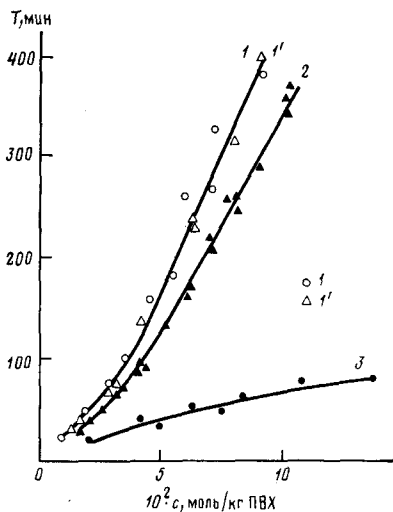


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ при 463 К: 1 — в вакуумированных (до $\sim 10^{-2}$ Па) ампулах без удаления летучих продуктов; 2 — в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) при постоянном удалении летучих продуктов; 3 — образование ионного хлора при распаде ПВХ в вакуумированных ампулах с добавкой $7,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПВХ бис(циклогексилмалеината) дибутилолова; 4 — теоретическая кривая дегидрохлорирования ПВХ в присутствии «идеального» стабилизатора [17, 76]

Рис. 4. Зависимость периода T от концентрации оловоорганических малеинов (c) при термораспаде ПВХ при 463 К: 1 — бис(циклогексилмалеинат) дибутилолова, 1' — бис(октилмалеинат) диоктилолова, 2 — малеинат дибутилолова, 3 — малеинат дифенилолова [76]

Начальный участок кинетической кривой соответствует взаимодействию нестабильных фрагментов со стабилизатором. Наличие стационарного участка указывает на то, что все нестабильные звенья исходного полимера прореагировали со стабилизатором и установилась постоянная скорость термораспада, инициируемого статистическим разрушением нормальных звеньев макроцепей. Ускорение дегидрохлорирования ПВХ на третьем участке кривой 3 (рис. 3) обусловлено развитием каталитического распада ПВХ.

Методом γ -резонансной спектроскопии показано [79], что оловоорганические производные малеиновой и тиогликолевой кислот Oct_2SnX_2 , где $\text{X} = -\text{OOCCH}=\text{CHCOOOct-изо}$, $-\text{SCH}_2\text{COOOct-изо}$, Oct — октил, в

смеси с ПВХ при 458 К к концу периода T превращаются в $\text{Oct}_2\text{SnCl}(X)$, а не в $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$, как предполагалось ранее многими исследователями.

Из кинетических данных (рис. 3, кривая 3) [76] также видно, что к концу периода T в $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_{11})_2$ замещается на хлор один кислотный остаток. В течение первых 70 мин расходуеться 85% *бис*(циклогексилмаленната)дибутилолова, а в последующие 200 мин (до конца периода T) только 15%, т. е. почти весь стабилизатор расходуеться в реакциях с активными фрагментами, присутствующими в исходном полимере.

При экстраполяции стационарного участка кривой 3 (рис. 3) на ось ординат отсекается отрезок, величина которого соответствует концентрации стабилизатора, прореагировавшего с активными фрагментами, а следовательно и концентрации активных фрагментов в данном образце ПВХ (~ 2 на 1000 мономерных звеньев).

Стационарная скорость термораспада полимера в присутствии стабилизатора дает возможность рассчитать l_{cr} при термораспаде ПВХ в вакууме [17, 76].

В работах [100, 101] установлено, что карбоксилаты диалкилолова легко вступают в реакцию обмена с хлораллильными фрагментами ПВХ, замещая лабильные атомы хлора на группы, более прочно связанные с полимерными цепочками. Показано [11], что после нагревания ПВХ с $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ или со смесью этого соединения с Bu_2SnCl_2 и последующего удаления стабилизатора из полимера скорость термораспада ПВХ снижается пропорционально количеству введенных в ПВХ фрагментов стабилизатора, что подтверждает предложенный в [100] механизм стабилизации полимера оловоорганическими соединениями.

бис(Алкилмаленнаты)диалкилолова в незначительной степени реагируют с нормальными звеньями ПВХ [76, 102], поэтому наклон стационарного участка кривой 3 (рис. 3) отвечает скорости образования хлоридов диалкилолова при взаимодействии стабилизатора с HCl и с хлораллильными фрагментами, возникающими при распаде нормальных звеньев макроцепей. Как показывают УФ-спектры [17, 76], при термораспаде ПВХ в присутствии данных стабилизаторов практически отсутствует поглощение при $\lambda > 280$ нм, т. е. полиены практически не образуются и средняя длина цепи дегидрохлорирования, $l_{\text{cr}}^{\text{ст}} \approx 1$. Разделив скорость образования ионного хлора на стационарном участке пополам, можно получить скорость дегидрохлорирования нормальных звеньев ПВХ при $l_{\text{cr}}^{\text{ст}} = 1$. Делением стационарной скорости термораспада ПВХ в вакууме без стабилизатора (кривая 2, стационарный участок) на скорость распада ПВХ со стабилизатором при $l_{\text{cr}}^{\text{ст}} = 1$ находят $l_{\text{cr}}/l_{\text{cr}}^{\text{ст}} = 8$, откуда $l_{\text{cr}} = 8$ [17, 76].

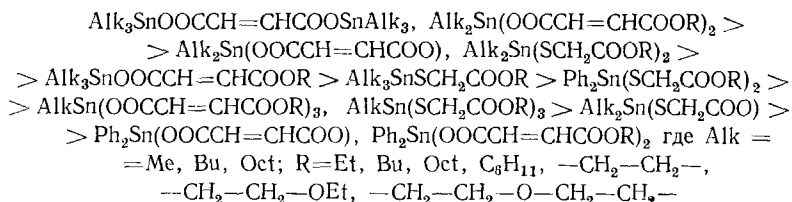
На рис. 3 приведена также теоретическая кривая 4 термораспада ПВХ в присутствии «идеального» стабилизатора, когда полностью предотвращается дегидрохлорирование нестабильных фрагментов, а распад нормальных звеньев протекает с $l_{\text{cr}}^{\text{ст}} = 1$. Видно, что оловоорганические производные маленновой кислоты приближаются по эффективности действия к «идеальным» термостабилизаторам полимера.

б) Зависимость эффективности стабилизирующего действия оловоорганических соединений от их химического строения

Эффективность стабилизатора в широком интервале концентраций можно оценить по кривым зависимости периода T от концентрации соединения. Из рис. 4 видно, что стабилизаторы типа *бис*(алкилмаленната)диалкилолова являются наиболее эффективными. При небольших концентрациях стабилизаторов на кривых имеется перегиб (кривые 1, 2), после которого эффективность возрастает. Концентрацию стабилизатора, отвечающую точке перегиба, можно назвать второй критической концентрацией. Смысл ее заключается в том, что скорость бимолекулярной реакции стабилизатора с нестабильными фрагментами, начиная с этой

точки, становится больше скорости распада нестабильных фрагментов. Первая критическая концентрация — это концентрация, начиная с которой наблюдается снижение скорости дегидрохлорирования полимера в присутствии стабилизатора и появляется период T [52, 68, 85].

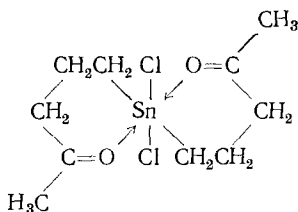
бис (Алкилтиогликоляты) диалкилолова близки по эффективности к *бис* (алкилмалеинатам) диалкилолова, но имеют одну особенность, отмеченную в работе [76]. Соединения со связью Sn—S , как показано на модельных реакциях [76, 102], обладают большей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения с галоидными алкилами, что приводит к уменьшению периода T . Из зависимости периода T от концентрации получен следующий ряд эффективности стабилизирующего действия оловоорганических стабилизаторов [17, 76]:



Эффективность последних членов ряда в 10 раз меньше, чем первых.

По скорости взаимодействия с *втор*-BuCl (низкомолекулярная модель нормального звена макроцепи ПВХ) оловоорганические соединения располагаются в ряд, обратный эффективности их стабилизирующего действия [76].

Увеличение стабилизирующего эффекта достигается при введении в радикал R соединений типа $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOR}')_2$ карбонильной группы [78]. Так, $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOOct})_2$ в два раза эффективнее, чем производное дибутилолова [78]. Карбонильная группа способна образовывать внутримолекулярные комплексы в дихлоридах диалкилолова, образующихся при взаимодействии стабилизатора с HCl



Каталитическая активность $\text{Alk}_2\text{SnCl}_2$ в таких комплексах понижается [78].

Резкое ухудшение стабилизирующей активности соединений $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOR}')_2$ наблюдается при $\text{R} = \text{CH}_2\text{Br}$ или $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, что связано с легкостью расщепления связи Sn—C под влиянием HCl и образованием более сильного катализатора термораспада полимера — SnCl_4 [78].

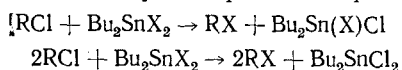
Оловоорганические производные тиогликолевой кислоты являются более эффективными термостабилизаторами ПВХ, чем производные тиоспиртов [78]. Авторы [78] объясняют это тем, что эфиры тиогликолевой кислоты легче взаимодействуют с двойными связями, чем тиоспирты, так как им соответствуют большие значения констант скорости передачи цепи.

Введение атома галогена (Cl, Br) в кислотный остаток оловоорганических производных малеиновой кислоты приводит к уменьшению эффективности их стабилизирующего действия [103].

в) Взаимодействие оловоорганических соединений с низкомолекулярными моделями ПВХ

В работе [77] подробно изучены реакции стабилизаторов типа Bu_2SnX_2 , где $\text{X} = -\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{O}(\text{O})\text{CCCH}_3$, $-\text{O}(\text{O})\text{CC}_{11}\text{H}_{23}$, с 2-метил-2-хлорбутаном, 3-хлор-1-бутеном и 1-хлор-2-бутеном.

При 453 К в запаянных ампулах протекают реакции:



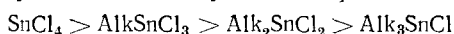
RCI — хлоруглеводород.

Соединения со связью Sn—S легче реагируют с модельными веществами, содержащими двойные связи, чем с веществами, имеющими атом Cl у третичного атома C. Для оловоорганических карбоксилатов наблюдается обратная зависимость [77].

Установлено [77], что реакция Bu_2SnX_2 с модельными соединениями, имеющими двойную связь, сопровождается перегруппировкой — перемещением двойной связи. Небольшие концентрации Bu_2SnCl_2 катализируют перегруппировку.

В работах [76, 102] изучено взаимодействие оловоорганических соединений $\text{R}_n\text{SnX}_{3-n}$, где $\text{X} = -\text{OOCCH}=\text{CHCOOR}'$ или $-\text{SCH}_2\text{COOR}'$, $\text{R} = \text{Me, Bu, Oct, Ph}$, $\text{R}' = \text{Et, Bu, Oct, C}_6\text{H}_{11}$, с *втор*-BuCl, моделирующим нормальные звенья макромолекул ПВХ, при 453 К в запаянных, предварительно вакуумированных ампулах. Как отмечалось выше, по скорости взаимодействия с *втор*-BuCl изученные соединения располагаются в порядке, обратном их стабилизирующей эффективности. Иными словами, повышенная реакционная способность оловоорганического соединения приводит к быстрому его расходу в реакции нуклеофильного замещения с нормальными звеньями макромолекул ПВХ, что, естественно, уменьшает период T.

Реакции взаимодействия оловоорганических соединений с *втор*-BuCl ускоряются продуктами, хлоридами алкилолова [76, 102], причем каталитический эффект убывает в следующем порядке:



Таким образом, эффективный стабилизатор ПВХ должен обладать оптимальной реакционной способностью по отношению к хлорсодержащим звеньям макромолекул ПВХ: с одной стороны, он обязан энергично взаимодействовать с нестабильными фрагментами макромолекул, причем скорость такого бимолекулярного взаимодействия должна быть больше скорости мономолекулярного термораспада фрагментов, а с другой стороны, практически не должен реагировать с нормальными звеньями ПВХ, так как это приводит к уменьшению времени действия стабилизатора.

2. Синергические смеси

Синергизм — явление, состоящее в том, что стабилизирующее действие смеси двух или нескольких веществ превышает сумму защитного действия индивидуальных компонентов. Явление синергизма широко распространено при стабилизации полимеров. Основные принципы и механизмы синергического действия бинарных смесей стабилизаторов при термоокислительном и фотоокислительном старении полимеров сформулированы в книге [1].

Особенностью ПВХ по сравнению с большинством полимеров является то, что явление синергизма широко распространено при стабилизации не только его термоокислительного или фотоокислительного старения, но и термического распада в отсутствие кислорода. Это связано с тем, что на термический распад ПВХ оказывают влияние HCl и большое число нестабильных фрагментов макромолекул (схема 1), и одно соединение, как правило, не может одновременно эффективно участвовать во всех реакциях (исключение составляют рассмотренные выше некоторые оловоорганические производные маленовой и тиогликолевой кислот).

Возможности комбинации различных соединений, каждое из которых преимущественно участвует в какой-либо одной реакции (или в группе реакций), очень велики, поэтому и наблюдается большое число бинарных, тройных и т. п. смесей.

Некоторые из продуктов реакций (а)—(з) в схеме 1 (например хлориды координационно-ненасыщенных металлов) являются, с одной стороны, катализаторами реакций (б)—(ж) (положительный эффект для стабилизации), а с другой стороны, катализируют взаимодействие стабилизатора с нормальными звеньями и ускоряют термораспад полимера (отрицательный эффект). Поэтому для достижения оптимального стабилизирующего эффекта реакционную способность хлоридов металлов регулируют введением комплексообразователей, что еще больше расширяет число синергических смесей.

Так как реакции (а)—(з) протекают в расплаве полимера с большой вязкостью, то молекулы стабилизатора должны обладать способностью растворяться в ПВХ и диффундировать в расплаве. Эффективный стабилизатор — это жидкость или легкоплавкая смесь твердых соединений. Все добавки к стабилизатору, которые способствуют лучшему распределению его в полимере или понижают вязкость расплава, увеличивают эффективность стабилизатора, т. е. приводят к физическому синергизму.

Именно этим объясняется повышение эффективности стабилизирующего действия карбоксилатов металлов Ia и IIa подгрупп при их совместном введении со стеариновой кислотой [20] или некоторыми полнолами [89].

а) Смеси с участием хлоридов координационно-ненасыщенных металлов

Хлориды координационно-ненасыщенных металлов ($ZnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, R_nMCl_{4-n} , где $R=Alk$, Ag , $M=Sn$, Pb , $n=1-3$, и др.), имеющие низколежащие вакантные орбитали, значительно повышают стабилизирующую активность соединений, входящих в первую группу стабилизаторов (например, органических фосфитов [20, 71], эпокси соединений [98], Si- и Ge-органических гидридов [88], олигосилов [75]), образуя с ними синергические смеси.

Сами по себе хлориды координационно-ненасыщенных металлов оказывают сложное действие на дегидрохлорирование ПВХ, зависящее от концентрации добавки и времени распада. С увеличением концентрации электрофильного катализатора начальная скорость термораспада полимера возрастает [56, 60, 61].

Найдены оптимальные концентрации хлоридов металлов (как правило, небольшие), при которых наблюдается максимум синергического эффекта [20, 42, 71, 75, 88, 98].

Анализ кинетических закономерностей термораспада ПВХ в присутствии рассматриваемых синергических смесей, а также исследование реакций с модельными соединениями [42, 71, 75, 88, 98, 99, 102, 104] дают возможность сделать заключение, что хлориды металлов катализируют взаимодействие стабилизаторов первой группы с нестабильными фрагментами макромолекул и с двойными, сопряженными двойными связями (реакции (б)—(е), схема 1).

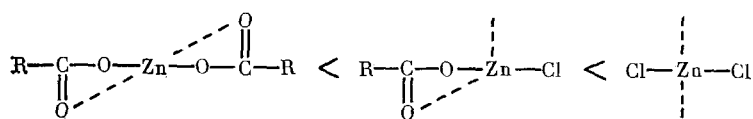
Хлориды металлов, не являющиеся кислотами Льюиса, подобных синергических смесей не образуют [42, 71, 75, 88].

б) Смеси других соединений координационно-ненасыщенных металлов с органическими стабилизаторами

Синергические смеси с органическими стабилизаторами (органическими фосфитами, эпокси соединениями, эфирами аминокротоновой кислоты, олигосиланами) дают также карбоксилаты координационно-ненасыщенных металлов (Zn , Cd , диалкилолова) [20, 34, 42, 69, 71, 75, 99], оловоорганические соединения (Ph_4Sn , изоцианаты триалкил- и триарилолова и другие) [20, 86], свинецорганические соединения (Ph_4Pb , изоцианат трифенилсвинца) [87].

Карбоксилаты щелочных и щелочноземельных металлов не образуют синергических смесей с органическими стабилизаторами [20, 34, 42, 69—71].

Смеси указанных соединений координационно-ненасыщенных металлов с органическими стабилизаторами более эффективны, чем смеси с соответствующими хлоридами металлов [20, 34, 42, 69, 71, 75]. Это связано, по-видимому, с тем, что эти соединения сами стабилизируют ПВХ. Кроме того, в результате взаимодействия соединений металлов с HCl и с нестабильными фрагментами образуются смешанные хлориды, которые являются более слабыми катализаторами термораспада полимера, чем хлориды металлов. Например, соли цинка по каталитической активности можно расположить в ряд



Таким образом, с раскрытием координационной сферы металла реакционная способность соли цинка как катализатора возрастает.

в) Смеси карбоксилатов Zn—Ca, Cd—Ba

Механизм синергического действия смеси карбоксилатов Zn и Ca изучен в работах [89, 99, 105]. Вследствие протекания реакции обмена между карбоксилатом Ca и ZnCl_2 удаляется сильный катализатор реакции дегидрохлорирования ПВХ и вновь образуется карбоксилат цинка, легко взаимодействующий по реакции нуклеофильного замещения с нестабильными фрагментами макромолекул [99, 105].

Карбоксилаты Ca и Zn образуют комплексы друг с другом [99, 105] и с хлоридами Zn и Ca (смешанные комплексы) [99]. В этих комплексах каталитическая активность ZnCl_2 уменьшается [99].

Карбоксилаты Zn реагируют и с нормальными звеньями ПВХ, ускоряя их распад, а карбоксилаты Ca уменьшают скорость этой реакции, вероятно, благодаря образованию комплексов солей друг с другом [89].

При изучении термораспада ПВХ в присутствии синергической смеси карбоксилатов Cd—Ba установлено [70], что вначале выделяется в основном CdCl_2 (до 90%), хотя исходные количества карбоксилатов Ba и Cd одинаковы. Хлорид кадмия в присутствии стеарата бария не ускоряет распад ПВХ, что дало возможность высказать предположение об образовании комплекса между CdCl_2 и солью бария [70].

Выше показано, что синергический эффект наблюдается при совместном использовании индивидуальных стабилизаторов первой и третьей группы. Рассмотрим синергические смеси, в которых второй компонент не является стабилизатором.

г) Смеси карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов с соединениями, имеющими группы OH, SH, NH

Смеси полиолов с карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов (металлы II, III, IV групп) оказывают значительное синергическое действие на процессы, протекающие при термораспаде ПВХ [89—96]. В их присутствии в течение периода T скорость дегидрохлорирования снижается до скорости распада ПВХ в вакууме, образуется значительно меньше нерастворимой фракции, не происходит окрашивание полимера [89—91]. В качестве примера на рис. 5 представлена зависимость периода T от концентрации полиолов в присутствии стеаратов Zn и Cd.

Эффективность синергического действия смесей уменьшается в следующем порядке: полиолы > триолы > диолы > алифатические спирты; карбоксилат Zn > карбоксилат Cd > карбоксилат Sn(II) > карбоксилат Al.

На примере действия смесей полиолов с карбоксилатами Zn и Cd на термораспад низкомолекулярного соединения, моделирующего нормаль-

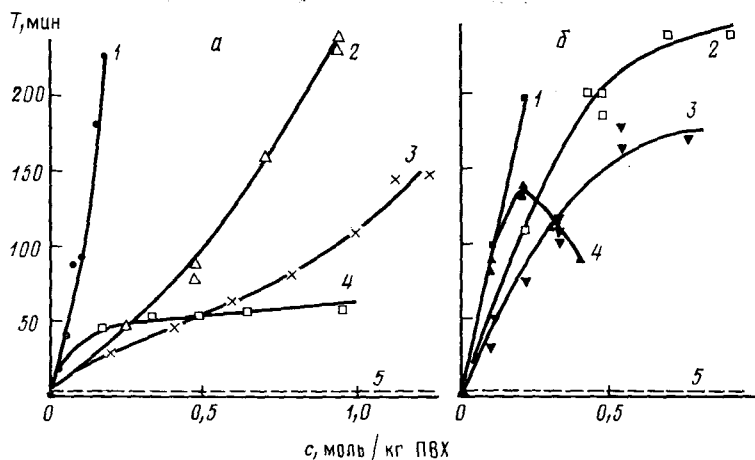
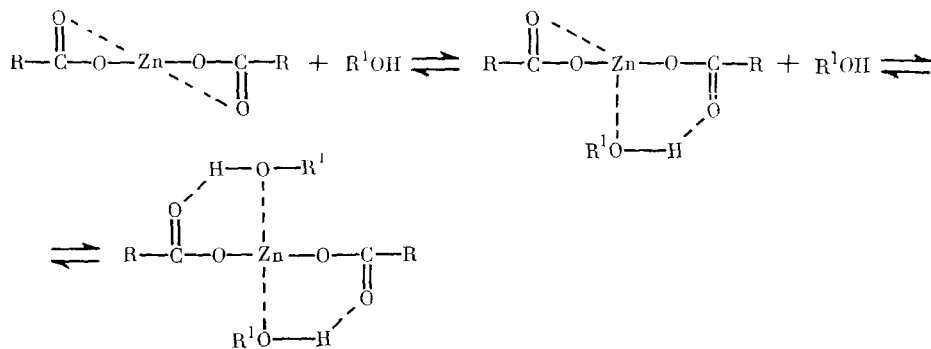


Рис. 5. Зависимость периода T от концентрации полиолов при термораспаде ПВХ при 453 К в присутствии 0,1 моль/кг ПВХ стеарата цинка (а) или 0,05 моль/кг ПВХ стеарата кадмия (б) [89]. а: 1 — пентаэритрит, 2 — этиленгликоль, 3 — стеариловый спирт, 4 — триэтиленгликоль; б: 1 — глицерин, 2 — этиленгликоль, 3 — октиловый спирт, 4 — триэтиленгликоль; пунктиром нанесены теоретические кривые, построенные при условии аддитивности действия компонентов смеси (5)

ные фрагменты полимера, *втор*-BuCl, показано следующее [89—91]: 1) полиолы значительно снижают скорость взаимодействия карбоксилатов координационно-ненасыщенных металлов с нормальными звеньями ПВХ; 2) при термораспаде ПВХ в присутствии смеси карбоксилатов этих металлов с полиолами происходит обмен атома хлора хлорсодержащих групп полимера не только на карбоксильную группу соли, но и на спиртовый остаток; 3) соли координационно-ненасыщенных металлов катализируют также реакцию присоединения полиолов к двойным (сопряженным двойным) связям; 4) полиолы замедляют каталитическое влияние хлоридов координационно-ненасыщенных металлов на термораспад ПВХ и *втор*-BuCl; 5) из большого числа кислород-, серу-, азотсодержащих соединений, способных образовывать донорно-акцепторные комплексы nV -типа с солями цинка, только соединения, содержащие соответственно группы OH, SH, NH, дают эффективные синергические смеси с карбоксилатами цинка.

Полученные результаты можно объяснить тем, что карбоксилаты координационно-ненасыщенных металлов и соединения с группами OH, SH, NH образуют комплексы циклической структуры (подобно хелатам)



Известно, что хелатные комплексы являются термически более устойчивыми и химически менее реакционноспособными, чем комплексы нехелатного строения [106].

Образование шестичленных циклических комплексов между карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов и полиолами приводит к значительному понижению скоростей реакций взаимодействия

карбоксилатов металлов с нормальными звеньями макромолекул [89—91]. Вместе с тем, комплексы сохраняют высокую реакционную способность по отношению к активным, нестабильным фрагментам макроцепей (реакции (б)—(е), схема 1).

Определенный вклад в синергизм действия смеси карбоксилат координационно-ненасыщенного металла — полиол вносит и образование комплексов полиолов с хлоридами этих металлов [81, 89—96].

Карбоксилаты металлов I и IIa групп не образуют комплексов с донорами n -электронов и не дают с полиолами синергически действующих смесей, подобных смесям полиолов с карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов [89—96].

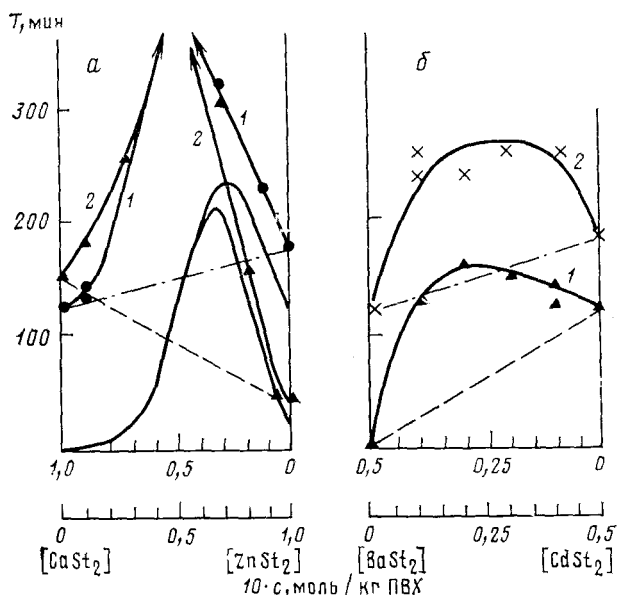
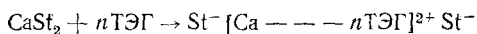


Рис. 6. Зависимость периода T от молярного соотношения стеарат кальция/стеарат цинка (а) или стеарат бария/стеарат кадмия (б) при термораспаде ПВХ при 453 К в присутствии полиолов (моль/кг ПВХ) [89]: а: 1 — 0,15 пентаэритрита, 2 — 0,23 этиленгликоля; б: 1 — 0,1 стеарилового спирта, 2 — 0,56 октилового спирта; пунктиром нанесены теоретические кривые, построенные при условии аддитивности действия компонентов смеси; тонкими сплошными линиями без точек ограничены области сохранения белой окраски ПВХ

Некоторые полиолы, например, диэтилен- и триэтиленгликоли, в смеси с карбоксилатами металлов I и IIa групп (Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba) дают антагонистический эффект. Вероятно, эти полиолы могут действовать как краун-эфир, экранируя катионы и тем самым усиливая нуклеофильность аниона, что приводит к ускорению распада ПВХ по анионному механизму [89]:



ТЭГ — триэтиленгликоль, St — остаток стеариновой кислоты.

Тройные смеси, например карбоксилат Zn — карбоксилат Ca — полиол и карбоксилат Cd — карбоксилат Ba — полиол, проявляют еще больший синергический эффект, чем двойные смеси компонентов (рис. 6) [89]. В их присутствии скорость накопления ионного хлора ниже, чем при распаде полимера без добавок в вакууме. В тройных смесях каталитическая активность солей цинка по отношению к нормальным звеньям ПВХ еще более снижена по сравнению с двойными смесями, что доказано модельными реакциями с *втор*-BuCl [89].

3. Особенности реакций между стабилизатором и ПВХ

Рассмотрим особенности реакций между стабилизатором и нестабильными фрагментами, двойными (сопряженными двойными) связями в ПВХ [107].

1. В реакциях нуклеофильного замещения нестабильных фрагментов макромолекул ПВХ активно участвуют соединения координационно-ненасыщенных металлов (Sn, Pb, Zn, Cd, Sb и др.). Соединения этих металлов входят в состав наиболее эффективных термостабилизаторов ПВХ.

2. Расплав ПВХ (433—473 К) с введенным в него стабилизатором является диэлектриком с низкой электропроводностью, и образование ионов в системе маловероятно. По принятой в органической химии классификации реакций нуклеофильного замещения [8] реакции ПВХ со стабилизатором можно отнести к типу бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 с оговоркой, что реакция протекает не между анионом и хлористым алкилом, а, по-видимому, в комплексе типа КПЗ, где донор — фрагмент полимера, акцептор — соединение координационно-ненасыщенного металла.

3. На модельных соединениях показано, что в реакциях нуклеофильного замещения фрагменты, содержащие хлор в аллильном положении и в местах разветвлений, обладают значительно большей активностью, чем нормальные звенья цепей. Большая разница в скоростях этих реакций дает возможность подобрать такое соединение координационно-ненасыщенного металла, которое при 443—473 К практически не взаимодействует с нормальными звеньями ПВХ, но с большой скоростью реагирует с лабильными группами. Все эффективные стабилизаторы ПВХ удовлетворяют этому условию.

4. Реакция нуклеофильного замещения осложняется реакцией элиминирования HCl. Скорость реакции элиминирования определяется электрофильными свойствами как исходных компонентов стабилизатора, так и продуктов их взаимодействия с HCl и хлорсодержащими фрагментами ПВХ. Хлориды координационно-ненасыщенных металлов ускоряют реакцию стабилизатора с хлорсодержащими фрагментами и реакцию элиминирования HCl.

5. Комплексообразователи, содержащие атомы O, S, N, P и образующие комплексы с соединениями координационно-ненасыщенных металлов, оказывают влияние на скорости реакций нуклеофильного замещения и элиминирования HCl. Наилучшие стабилизирующие эффекты достигаются при использовании соединений, имеющих несколько групп OH, SH, NH.

6. Скорость реакции стабилизатора с ПВХ меньше скорости его взаимодействия с низкомолекулярным модельным соединением, что, по-видимому, объясняется повышенной вязкостью расплава полимера и осложнением процесса диффузионными явлениями.

7. Если реакции нуклеофильного замещения интенсивно исследуются и их протеканием объясняют механизм действия большинства стабилизаторов, то реакции последних с двойными и сопряженными двойными связями изучены недостаточно. Вместе с тем, полиены при повышенных температурах (440—480 К) обладают повышенной реакционной способностью: они участвуют в реакциях внутри- и межмолекулярного взаимодействия с выделением бензола и образованием сшитого полимера. Каталитическое действие HCl связано с протеканием обратимой реакции присоединения последнего к полиенам (активные промежуточные частицы — ионные пары, образующиеся в этой реакции, — ускоряют термораспад ПВХ).

Большую роль должно играть пространственное строение полиенов: диенофилы могут взаимодействовать только с *цис*-диенами, бензол может образоваться только при наличии триад сопряженных двойных связей определенного пространственного строения и т. д.

Повышенный стабилизирующий эффект многих синергических смесей соединений координационно-ненасыщенных металлов с веществами, содержащими группы OH, SH, NH, и другими органическими соединениями связан с увеличением скорости реакций электрофильного присоединения к двойным, сопряженным двойным связям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
2. Маккол А. В сб.: Химия алкенов/Под ред. Патая С. Л.: Химия, 1969, с. 130.
3. Hartmann H., Boxhe H. C., Heydlmann H. Z. Phys. Chem., 1964, B. 42, S. 329.
4. Веденеев В. И., Кибкало А. А. Константы скоростей газофазных мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1972, с. 39.
5. Thomas F. J. J. Chem. Soc., B, 1967, p. 1238.
6. Erbe F., Grewer T., Wehage K. Angew. Chem., 1962, v. 74, p. 988.
7. Chytrý V., Obereigner B., Lim D. Europ. Polym. J., Suppl., 1969, v. 5, p. 379.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
9. Mayer Z., Obereigner B., Lim D. J. Polym. Sci., 1971, v. C33, p. 289.
10. Mayer Z. J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 1974, v. C10, p. 263.
11. Starnes W. H. In: Developments in Polymer Degradation, v. 3, London: Appl. Sci. Publ., 1981, p. 135.
12. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
14. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969, с. 94.
15. Пудов В. С., Папко Р. А. Высокомолекул. соед., 1976, т. 18Б, с. 864.
16. Troitskii B. B., Troitskaja L. S., Mjakov V. N., Lepaev A. F. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1973, v. 42, p. 1347.
17. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Высокомолекул. соед., 1978, т. 20А, с. 1443.
18. Минскер К. С., Малинская В. П., Арцис М. П., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 138.
19. Разуваев Г. А., Троицкая Л. С., Мяков В. Н., Троицкий Б. Б. Там же, 1966, т. 170, с. 1342.
20. Разуваев Г. А., Troitskii B. B., Troitskaja L. S. J. Polym. Sci., A-1, 1971, v. 9, p. 2673.
21. Троицкая Л. С., Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Высокомолекул. соед., 1967, т. 9А, с. 2119.
22. Пудов В. С., Папко Р. А. Там же, 1970, т. 12А, с. 218.
23. Danforth J. D. J. Macromol. Sci. Chem., A, 1983, v. 19, p. 897.
24. Ivan B., Kennedy J. P., Kelen T., Tüdös F., Nagy T. T., Turcsányi B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1983, v. 21, p. 2177.
25. Simon P., Valko L. Chem. Zvesti, 1983, v. 37, p. 581.
26. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Заиков Г. Е. Высокомолекул. соед., 1981, т. 23А, с. 483.
27. Troitskii B. B., Troitskaja L. S., Denisova V. N., Luzinova Z. B. Polym. J., 1978, v. 10, p. 377.
28. Berens A. R. Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, p. 318.
29. Vancsó B., Nagy T. T., Turcsányi B., Kelen T., Tüdös F. Macromol. Chem., Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 527.
30. Lewis K. E., Steiner H. J. Chem. Soc., 1964, № 9, p. 3080.
31. Робинсон Н., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
32. Родигин Н. М., Родигина Э. Н. Последовательные химические реакции. Математический анализ и расчет. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
33. Braun D. In: Developments in Polymer Degradation, v. 3, London: Appl. Sci. Publ., 1981, p. 101.
34. Minsker K. S., Abdullin M. I., Kolesov S. V., Zaikov G. E. In: Developments in Polymer Stabilization, v. 6, London — New York: Appl. Sci. Publ., 1983, p. 173.
35. Starnes W. H. Jr., Schilling F. C., Plitz J. M., Cais R. E., Freed D. J., Hartless R. L., Vovey F. A. Macromolecules, 1983, v. 16, p. 790.
36. Зильберман Е. Н., Переpletчикова Е. М., Гетманенко Е. Н., Зегельман В. И., Молова Т. С., Зверева Ю. А. Пластич. массы, 1975, № 3, с. 9.
37. Зегельман В. И., Лисицкий В. В., Титова В. А., Мирошниченко С. И., Александров А. П., Генкин В. Н., Попов В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, с. 896.
38. Braun D., Sonderhof D. Europ. Polym. J., 1982, v. 18, p. 141.
39. Caraculaci A. A. Pure and Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 385.
40. Guyot A., Bert M., Burille P., Llauro M.-F., Michel A. Ibid., 1981, v. 53, p. 401.
41. Зильберман Е. Н. В сб.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1982, с. 3.
42. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982.
43. Hjertberg T., Sörvik E. M. Polymer, 1983, v. 24, p. 673.
44. Hjertberg T. Kemia-Kemi, 1982, v. 9, p. 775.

45. Airinei A., Burulană E. C., Robila G., Vasile C., Caraculacu A. Polym. Bull., 1982, v. 7, p. 465.
46. Haynic S. L., Villacorta G. M., Plits L. M., Starnes W. H. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1983, v. 24, p. 3.
47. Starnes W. H., Villacorta G. M., Schilling F. C., Park G. S., Sarenu A. H. Ibid., 1983, v. 24, p. 253.
48. Hjertberg T., Sörvik E., Wendel A. Macromol. Chem., Rapid Commun., 1983, v. 4, p. 175.
49. Martínez G., Mijangos C., Millan J. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 33.
50. Hjertberg T., Sörvik E. M. J. Macromol. Sci., Chem. A, 1982, v. 17, p. 983.
51. Разуваев Г. А., Минскер К. С. Журн. общ. химии, 1958, т. 28, с. 983.
52. Пудов В. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1980.
53. Зегельман В. И., Тугова В. А., Этлс В. С., Попов В. А., Померанцева Э. Г. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, с. 399.
54. Nagy T. T., Kelen T., Turcsányi B., Tüdös F. Polym. Bull., 1980, v. 2, p. 77.
55. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Высокомолекул. соед., 1966, т. 8, с. 2032.
56. Ven S., Witt W. F. Angew. Makromol. Chem., 1969, B. 8, S. 143.
57. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б. Высокомолекул. соед., 1970, т. 12 Б, с. 100.
58. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов — добавок для полимерных материалов, вып. 3. Тамбов: Тамбовская правда, 1969, с. 184.
59. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Высокомолекул. соед., 1969, т. 11 Б, с. 661.
60. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Там же, 1976, т. 18 Б, с. 267.
61. Мяков В. Н., Кузнецов В. А., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. Там же, 1976, т. 18 Б, с. 655.
62. Варбанская Р. А., Пудов В. С. Там же, 1979, т. 21 Б, с. 583.
63. Вакульская Г. И., Кряжев Ю. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 7, с. 1532.
64. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Разуваев Г. А. Высокомолекул. соед., 1971, т. 13 А, с. 1183.
65. Agostini D. E., Gatzke A. Z. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 649.
66. Thomson C., Clark D. T., Waddington T. C., Jenkins H. D. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1975, v. 71, p. 1942.
67. Enkelmann V., Lieser G., Muller W., Wegner G. Angew. Makromol. Chem., 1981, B. 94, S. 105.
68. Пудов В. С., Панко Р. А., Шевердяев О. Н., Тугов И. И. Высокомолекул. соед., 1976, т. 18 Б, с. 368.
69. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.
70. Vytazal Z., Czako E., Volka K., Stepek I. In: Developments in Polymer Degradation, v. 4, London: Appl. Sci. Publ., 1983, p. 173.
71. Троицкая Л. С., Троицкий Б. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 10, с. 2141.
72. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г. Успехи химии, 1983, т. 53, с. 1831.
73. Varma I. K., Sharma K. K. Angew. Makromol. Chem., 1978, B. 66, S. 105.
74. Tüdös F., Kelen T., Nagy T. T., Turcsányi B. Pure and Appl. Chem., 1974, v. 38, p. 201.
75. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Яхнов А. С., Новикова М. А., Разуваев Г. А. Высокомолекул. соед., 1985, т. 27 Б, с. 49.
76. Troitskii B. B., Troitskaja L. S., Denisova V. N., Novikova M. A., Luzinova Z. B. Europ. Polym. J., 1977, v. 13, p. 1033.
77. Ayrey G., Poller R. C., Siddiqui I. H. J. Polym. Sci. B, 1970, v. 8, p. 1.
78. Poller R. C. J. Macromol. Sci., Chem. A, 1978, v. 12, p. 373.
79. Allen D. W., Brooks I. S., Clorkson R. W., Williamson A. G. J. Organometal. Chem., 1980, v. 199, p. 299.
80. Ayrey G., Man F. P., Poller R. C. Ibid., 1979, v. 173, p. 171.
81. Wirth H. O., Andreas H. Pure and Appl. Chem., 1977, v. 49, p. 627.
82. Ayrey G., Hsu S. Y., Poller R. C. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1984, v. 22, p. 2871.
83. Ayrey G., Poller R. C. In: Developments in Polymer Stabilization, v. 2, London: Appl. Sci. Publ., 1980, p. 1.
84. Седельникова В. Н., Терман Л. М., Шушакова Л. С., Разуваев Г. А. Журн. орг. химии, 1982, т. 18, с. 931.
85. Троицкая Л. С., Троицкий Б. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 11, т. 2468.
86. Разуваев Г. А., Troitskii B. B., D'jachkovskaja O. S., Troitskaja L. S., Malyshev L. N., Malysheva I. P., Leraev A. F. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 211.
87. Разуваев Г. А., Троицкий Б. Б., Дьячковская О. С., Троицкая Л. С., Мальшева И. П., Лепяев А. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 12, с. 2759.
88. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов. Тамбов: Тамбовская правда, 1976, с. 56.
89. Troitskii B. B., Troitskaja L. S., Denisova V. N. Europ. Polym. J., 1982, v. 18, p. 1093.

90. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Денисова В. Н., Разуваев Г. А. Высокомолекул. соед., 1982, т. 24 А, с. 2482.
91. Troitskii B. B., Razuvaev G. A., Troitskaja L. S., Denisova V. N. Prepr. Int. Symp. Macromol., Bucharest, 1983, Sec. II—Sec. V. v. 29, p. 243.
92. Briggs G., Wood N. F. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, p. 25.
93. Iida T., Goto K. Ibid., 1980, v. 25, p. 887.
94. Iida T., Kataoka N., Ueki N., Goto K. Ibid., 1977, v. 21, p. 2041.
95. Iida T., Goto K. Ibid., 1980, v. 25, p. 1407.
96. Mackenzie M. W., Willis H. A., Owen R. C., Michel A. Europ. Polym. J., 1983, v. 19, p. 511.
97. Hoang T. V., Michel A., Guyot A. Ibid., 1976, v. 12, № 6, p. 346.
98. Минскер К. С., Колесов С. В., Иванова С. Р. Высокомолекул. соед., 1982, т. 24А, с. 2329.
99. Michel A. J. Macromol. Sci., Chem. A, 1978, v. 12, p. 361.
100. Frye A. H., Horst R. W., Paliobagis M. A. J. Polym. Sci. A, 1964, v. 2, p. 1765, 1785, 1801.
101. Klemchuk P. P. Advances Chem. Ser. Washington, 1968, v. 85, p. 1.
102. Троицкая Л. С., Троицкий Б. Б., Денисова В. Н., Новикова М. А., Лузинова З. Б., Разуваев Г. А. В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов. Тамбов: Тамбовская правда, 1976, с. 58.
103. Kizlink I. G., Poller R. C. Europ. Polym. J., 1981, v. 17, p. 639.
104. Anderson D. F., McKenzie D. A. J. Polym. Sci. A-1, 1970, v. 8 p. 2905.
105. Опозика М. Ibid., 1967, v. 5, p. 2229.
106. Янсон Э. Ю. Комплексные соединения. М.: Высшая школа, 1968.
107. Троицкий Б. Б. В сб.: Старение и стабилизация полимеров. Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1983, с. 82.

Институт химии АН СССР, Горький