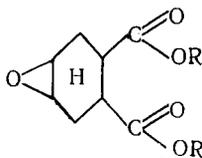


УДК 678.01:53+678.743

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПЛАСТИФИКАЦИИ
И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ОКИСЯМИ
ГЕКСАГИДРОФТАЛАТОВ**

**Т. Б. Заварова, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева,
Б. Ф. Теплов, В. Д. Ардашникова, А. И. Куценко**

Известно, что некоторые эпокси соединения одновременно обладают способностью стабилизировать и пластифицировать поливинилхлоридные композиции [1—3]. Среди описанных в литературе соединений этого класса встречается целый ряд диалкиловых эфиров 4,5-эпоксигексагидрофталовой кислоты [2].



(R — этил, бутил, 2-этилгексил, *n*-децил, *n*-гексил, изооктил).

Целью настоящей работы, в отличие от опубликованных, является более подробное изучение пластифицирующей и стабилизирующей способностей эфиров эпоксигексагидрофталевой кислоты на примере дибутил- (БЭФ) и ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталата (ОЭФ).

Оба соединения получали этерификацией *n*-бутилового и 2-этилгексилового спиртов тетрагидрофталевым ангидридом (т. пл. 101—101,5°) в вакууме в присутствии H_2SO_4 в качестве катализатора. Полученные эфиры тетрагидрофталевой кислоты эпоксидировали 20%-ными безводными растворами надуксусной кислоты в органическом растворителе (таблица).

Физико-химические показатели синтезированных эфиров эпоксигексагидрофталевой кислоты

Объекты исследования	d_4^{20}	n_D^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	$T_{всп}$, °C	Бромное число	Содержание эпокси групп, %
Ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталат	0,999	1,4676	0,55	200	0,86	8,46
Дибутил-4,5-эпоксигексагидрофталат	1,068	1,4642	0,48	171	3,36	11,5

В качестве объекта исследования был выбран поливинилхлорид (ПВХ) плотностью 1,37 г/см³, собственной термостабильностью 3 мин. и абсолютной вязкостью (в дихлорэтано) $\eta_{абс} = 2,26$. Поливинилхлорид получали методом полимеризации в суспензии (эмульгатор — метилцеллюлоза) с использованием динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора.

Очищенное нагреванием с углем марки АГ-3 эпоксисоединение вводили в ПВХ в растворе в метаноле, после чего растворитель удаляли при повышенной температуре, при непрерывном перемешивании смеси.

Пластифицирующее и стабилизирующее действие эфиров эпоксигексагидрофталевой кислоты изучали по методикам, описанным в работах [4—6]. Оценку пластифицирующей способности производили по изменению температуры стеклования ПВХ, модифицированного добавками изучаемых соединений

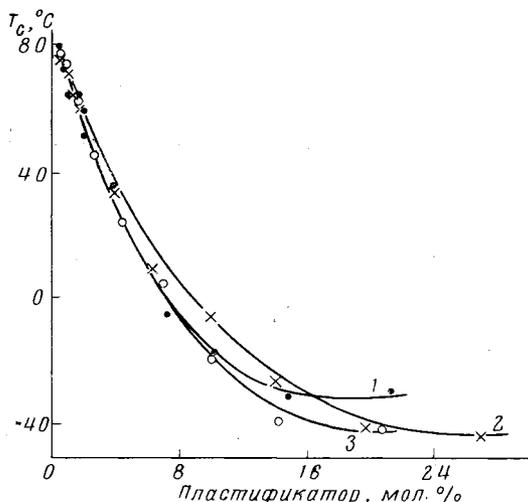


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования ПВХ от концентрации пластификатора:

1 — диэтилфталат (ДОФ), 2 — дибутил-4,5-эпоксигексагидрофталат (БЭФ), 3 — ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталат (ОЭФ)

где T_g — температура стеклования пластика, N — содержание пластификатора в поливинилхлоридной композиции (мол. %).

Видно, что БЭФ и ОЭФ по пластифицирующей способности близки к пластифицирующей способности ДОФ. При этом следует учитывать, что испытанные эпоксисоединения хорошо совмещаются с ПВХ. Пластификаторы не выпотевают из пленок при хранении их на рассеянном свете или в темноте.

На рис. 2 приведены скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии эфиров эпоксигексагидрофталевой кислоты (кривые 4—11) в сравнении с нестабилизированным полимером (кривые 1, 2) и полимером с 1,5 вес.ч. ДОФ (кривая 3). Видно, что наряду с пластифицирующим действием (рис. 1) испытанные соединения обладают и заметным стабилизирующим эффектом. Метаморфозы кривых пересчитаны по уравнению

$$kt = -\ln \frac{a}{a-x} + A,$$

где a — исходное содержание хлора в полимере, x — количество выделившегося хлора к моменту времени t .

Из рис. 3 видно, что кривая 1, характеризующая скорость дегидрохлорирования ПВХ без стабилизатора, удовлетворительно аппроксимируется уравнением первого порядка. Константа скорости при 175° , рассчитанная из экспериментальных данных ($k = 5,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$), хорошо согласуется с данными работы [8] ($k = 7 \div 8 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ при интерполяции экспериментальных данных к температуре наших опытов).

Кривые 4—8 (рис. 3), характеризующие дегидрохлорирование ПВХ в присутствии различных количеств БЭФ и ОЭФ, в первой стадии не подчиняются уравнению первого порядка и имеют порядок реакции по от-

раций. Температуру стеклования определяли на приборе [7], измененном и автоматизированном применительно к работе с таблетками пластифицированного ПВХ в широком интервале температур (от -78 до $+120^\circ$).

Стабилизирующую активность определяли по влиянию добавок эфиров на продолжительность индукционного периода (τ , мин.), до начала выделения хлористого водорода по индикатору конго-рот (термостабильность) и на скорость дегидрохлорирования ПВХ в токе воздуха ($0,5 \text{ л/мин}$) при 175° .

Выделяющийся хлористый водород поглощался водой, его концентрацию определяли потенциометрическим титрованием $0,001 \text{ н.}$ раствором AgNO_3 с ртутно-серебряным электродом.

На рис. 1 приведена зависимость $T_g = \varphi(N, \text{ мол. \%})$ для БЭФ и ОЭФ в сравнении с диэтилфталатом (ДОФ),

щепляющемуся хлору ниже первого ($n = 0,3-0,9$ в зависимости от концентрации испытываемого стабилизатора: чем выше концентрация, тем ниже порядок реакции n). Однако в ходе процесса дегидрохлорирования ПВХ со стабилизатором устанавливается первый порядок реакции по HCl с константой скорости, близкой к константе скорости дегидрохлорирования нестабилизированного полимера ($5,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$). При этом чем больше молярное содержание пластификаторов — стабилизаторов, тем больше интервал времени, в течение которого устанавливается первый порядок реакции (ср. кривые 4—8 на рис. 3, см. также рис. 4). Можно полагать, что это время характеризует время действия стабилизатора θ при данной температуре. Чем больше θ при постоянном молярном содержании добавки стабилизатора, тем эффективнее стабилизатор.

Экспериментальные данные показывают, что стабилизирующая активность обоих эфиров одинакова (рис. 5). Экспериментальные точки, характеризующие интегральные скорости дегидрохлорирования ПВХ за 180 мин. в зависимости от молярного содержания пластификатора — стабилизатора (для БЭФ и ОЭФ), в композиции укладываются на плавную кривую, удовлетворяющую уравнению:

$$V_{\text{инт}} = \frac{3,88 - 1,68c}{0,7 + 1,5c}$$

Анализ этого уравнения показал, что концентрация эфиров более 1 мол. % к полимеру обеспечивает достаточно высокое стабилизирующее действие.

При снятии спектров поглощения БЭФ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра на приборе СФ-4 было обнаружено сильное поглощение света в области 300—380 м, т. е. в области поглощения света поливинилхлоридом. Поэтому представляло интерес оценить светостабилизирующую способность эфиров. На рис. 2 (кривые 1, 2) приведены скорости дегидрохлорирования ПВХ при 175° после УФ-облучения в течение 4 час. при 40° под лампой ПРК-2 (расстояние от источника облучения 40 см). Сравнивая приведенные кривые, можно видеть, что скорость дегидрохлорирования нестабилизированного ПВХ после облучения УФ-светом ($k_2 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$) значительно превышает скорость дегидрохлорирования ПВХ, не подвергнутого облучению ($k_1 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$). Введение БЭФ (1,5—2 мол. %) оказывает в тех же условиях эксперимента заметное стабилизирующее действие (рис. 2, кривые 10, 11).

Поскольку оценка эффективности стабилизаторов по одному только определению скорости дегидрохлорирования стабилизированного порошка не является достаточной [9], была проведена серия опытов с пленками, полученными вальцеванием при 168° в течение 10 мин. из композиции: 100 г ПВХ, 1,5 г стеарата Ва, 0,5 г трансформаторного масла, содержание БЭФ варьировали в пределах 1,5—10 вес.ч. Изучали изменение

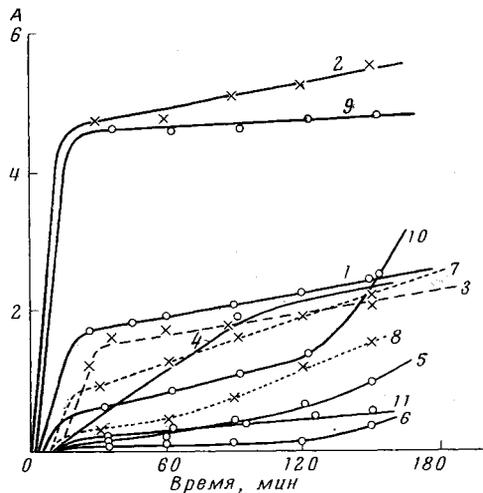


Рис. 2. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от времени нагрева композиции:

1 — нестабилизированный ПВХ; 2 — то же после УФ-облучения; 3 — 1,5 вес. ч. диоктилфталата; 4, 5, 6 — содержание 0,3; 1,2 и 2 мол. % дибутил-4,5-эпоксигексагидрофталата соответственно; 7 и 8 — 0,2 и 0,71 мол. % ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталата соответственно; 9, 10, 11 — 0,3; 1,2 и 2 мол. % дибутил-4,5-эпоксигексагидрофталата после УФ-облучения. По оси ординат: Δx мг HCl из 1 г ПВХ/час (А)

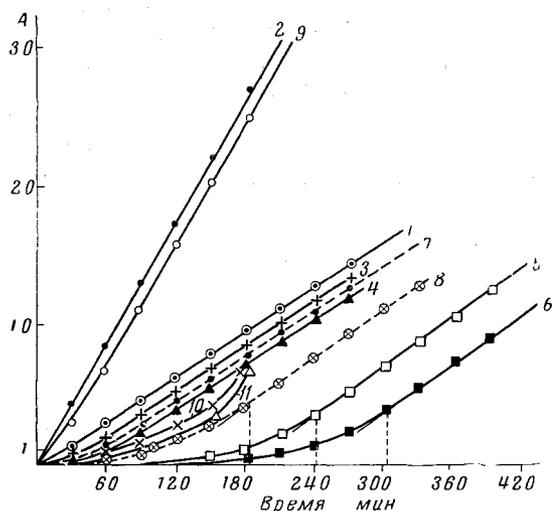


Рис. 3. Зависимость $-2,3 \lg (c_0 - c_x) / c_0$ от времени нагревания полимера:

1 — нестабилизированный ПВХ; 2 — то же после УФ-облучения; 3 — 1,5 вес. ч. диоктилфталата; 4, 5, 6 — содержание дибутил-4,5-эпоксигексагидрофталата — 0,3; 1,2 и 2 мол.% соответственно; 7 и 8 — 0,2 и 0,71 мол.% ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталата; 9, 10, 11 — 0,3; 1,2 и 2 мол.% дибутил-4,5-эпоксигексагидрофталата после УФ-облучения соответственно. По оси ординат: $-2,3 \lg (c_0 - c_x) / c_0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1} (\text{A})$

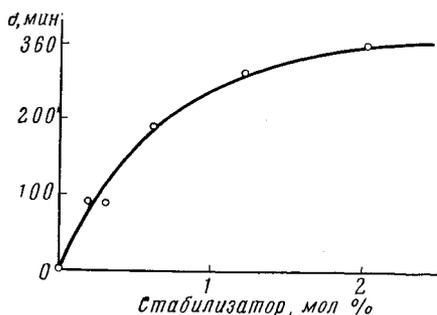


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость времени установления первого порядка реакции дегидрохлорирования ПВХ от количества введенного стабилизатора

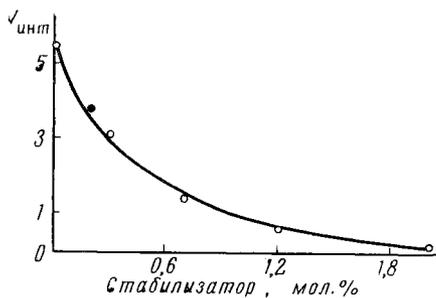


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость интегральной скорости дегидрохлорирования ПВХ от количества введенного стабилизатора

цвета пленки в зависимости от времени выдержки в воздушном термостате при 175° . Пленка, содержащая 10 вес.ч. БЭФ, начинала сильно темнеть после 120 мин., тогда как контрольная пленка приобретала тот же цвет уже через 60 мин.

Результаты, полученные при измерении скорости дегидрохлорирования облученной и необлученной пленок, аналогичны результатам, полученным на порошках (рис. 2, 3).

Выводы

1. Дибутил- и ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталат являются пластификаторами поливинилхлорида, пластифицирующая способность которых одного порядка с пластифицирующей способностью диоктилфталата.

2. Дибутил- и ди-2-этилгексил-4,5-эпоксигексагидрофталаат являются свето- и термостабилизаторами поливинилхлорида. Определены оптимальные концентрации для эффективного стабилизирующего действия.

3. Термическое дегидрохлорирование нестабилизированного поливинилхлорида подчинено уравнению первого порядка. Введение стабилизатора понижает порядок реакции, однако в ходе процесса дегидрохлорирования вновь устанавливается первый порядок реакции.

4. Время установления первого порядка реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида характеризует эффективность стабилизатора.

Институт хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
17 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dachselt, *Plaste und Kautschuk*, **10**, 260, 1963.
2. F. P. Greenpan, R. I. Gall, *Industr. and Engng. Chem.*, **50**, 865, 1958.
3. R. Van Cleve, D. H. Mullins, *Industr. and Engng. Chem.*, **50**, 873, 1958.
4. G. M. Moelter, E. Schweizer, *Industr. and Engng. Chem.*, **41**, 684, 1949.
5. L. H. Wartman, *Industr. and Engng. Chem.*, **47**, 1013, 1955.
6. А. А. Берлиц, З. В. Попова, Д. М. Яновский, *Ж. прикл. химии*, **33**, 871, 1960.
7. С. А. Аржаков, С. З. Запнулин, Б. П. Штаркман, *Докл. АН СССР*, **154**, 181, 1964.
8. G. Talamini, G. Pezzin, *Makromolek. Chem.*, **39**, 26, 1960.
9. R. de Broutelles, *Rev. gon caoutchouc*, **34**, 902, 1957; *РЖХим*, 1959, № 3, 40157.

SOME FEATURES OF PLASTISIZATION AND STABILIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE (PVC) WITH HEXAHYDROPHthalate OXIDES

*T. B. Zavarova, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, B. F. Teplov,
V. D. Ardashnikova, A. I. Kutsenko*

Summary

Dibutyl and di-2-ethylhexyl-4,5-epoxyhexahydrophthalates are PVC plastiziers of the same strength as dioctylphthalate but at the same time are photo- and thermodegradation stabilizers. It was found the optimum concentrations of hexahydrophthalates for the stabilization. The stabilizers reduce the reaction order of PVC dehydrochlorination. But in the course of the first order of the reaction is again established. The time of the first order setting in the PVC dehydrochlorination characterizes the stabilizers efficiency.