

УДК 678.674:536.4

**О РОЛИ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭФИРНЫХ
ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

***И. И. Левантовская, Р. С. Барштейн, М. П. Язвикова,
В. Г. Горбунова, Б. М. Коварская***

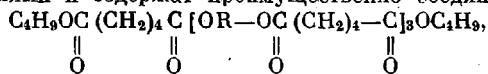
Ранее нами было показано [1], что при окислении полиэфирных пластификаторов происходит увеличение кислотного числа. Было высказано предположение о протекании гидролитических процессов за счет воды, выделяющейся при распаде гидроперекисей. Это предположение подтверждалось практически полным отсутствием роста кислотного числа при окислении пластификаторов в присутствии антиоксидантов.

Целью настоящей работы явилось более детальное исследование гидролитических процессов при термоокислении полиэфирных пластификаторов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полиэфирные пластификаторы на основе ацетиновой кислоты и дистиленгликоля (полиэфир I), этиленгликоля (полиэфир II) и пропандиола-1,2 (полиэфир III).

Исследуемые полизифирные пластификаторы получены переэтерификацией дигидрападипината гликолями и содержат преимущественно соединения формулы



где R — остаток гликоля.

Определение кислотного числа и числа омыления проводили по общепринятым методикам в спиртовых растворах пластификаторов [2].

Для определения кислотного числа навеску полизифира (0,05 г) растворяли в 5 мл спирта и полученный раствор оттитровывали 0,01 н. раствором KOH в спирте. В качестве индикатора использовали фенолфталеин.

Для определения числа омыления к навеске полизифира добавляли 10 мл 0,1 н. спиртового раствора KOH и полученный раствор нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 3 час. По охлаждении раствор титровали 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Окисление и гидролиз полизифиров проводили на статической установке [3] или в запаянных ампулах.

Во всех опытах навеска полизифира составляла 0,05 г.

Конструкция статической установки [3], в которой большая часть системы находится вне зоны обогревания при комнатной температуре, не позволяет создать давление водяных паров больше 20 мм. Поэтому некоторые опыты проводили в запаянных ампулах объемом 25 мл. Давление водяных паров в этом случае при температуре опыта 200° составляло от 0,4 до 3,0 атм.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что при окислении всех трех полизифиров кислотное число растет, в то время как число омыления в течение 10 час. окисления при 200° практически не изменяется (рис. 1, табл. 1).

Постоянство числа омыления при термоокислительной деструкции показывает, что увеличение содержания карбоксильных групп происходит в результате гидролитического расщепления сложноэфирных связей исходной полимерной молекулы.

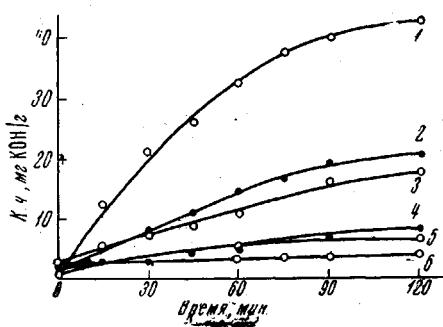


Рис. 1

Рис. 1. Изменение кислотного числа пластификаторов I—III в процессе термоокислительной деструкции при $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст. (1—3) и в процессе нагревания в атмосфере водяного пара при $P_{H_2O} = 20$ мм рт. ст. (4—6) при 200° : 1, 5 — полизэфир I; 2, 4 — III; 3, 6 — II

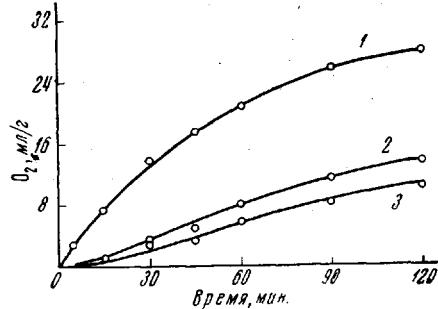


Рис. 2

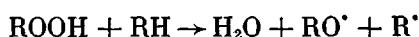
Рис. 2. Поглощение кислорода в процессе термоокислительной деструкции полизэфирных пластификаторов I—III при 200° и $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.: 1 — полизэфир I, 2 — II, 3 — III

Образования же карбоксильных групп вследствие протекания процесса термоокислительной деструкции, инициированного по связям C—H, практически не наблюдается.

Приведенные на рис. 2 кинетические кривые поглощения кислорода показывают, что наибольшая скорость окисления при температуре 200° наблюдается для полизэфира I на основе диэтиленгликоля.

Соответственно увеличение кислотного числа, т. е. гидролиз, для этого продукта при окислении также происходит с наибольшей скоростью (рис. 1).

Вода, гидролизующая полизэфир при его термоокислительной деструкции, образуется при распаде гидроперекисей, происходящем преимущественно по схеме



Следует отметить, что при 200° гидроперекиси практически не накапливаются. Определение содержания гидроперекисей иодометрическим методом в полизэфире I после 30 мин. окисления при 200° показало их отсутствие. Это означает, что практически все гидроперекиси, образовавшиеся в ходе окисления, израсходованы. За 2 часа окисления при 200° в полизэфире I гидролизуется примерно 8% сложноэфирных связей; необходимое для этого количество воды составляет $\sim 0,8 \cdot 10^{-3}$ моля на 1 г полизэфира. За это же время на окисление 1 г полизэфира расходуется $1,25 \cdot 10^{-3}$ моля O_2 .

При более низкой температуре (140°) в полизэфире I удается обнаружить гидроперекиси; через 2 часа окисления количество гидроперекисей составляет $1,4 \cdot 10^{-5}$ моля на 1 г; за это же время 1 г полимера поглощает $2,2 \cdot 10^{-5}$ моля O_2 , а количество воды, израсходованное на гидролиз, составляет $0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Таблица 1

Изменение кислотного числа и числа омыления при термоокислительной деструкции полизэфира I ($P_{O_2} = 200$ мм рт. ст., 200° *)

Время, мин.	Кислотное число		Число омыления
	мг КОН/г	мг КОН/г	
0	1,7		520
15	12,6		520
30	21,3		525
45	26,3		525
60	32,4		525
75	37,9		525
90	39,9		510
120	42,7		520
240	60,0		525
420	78,7		518
600	81,5		520

* Нагревание осуществляли на статической установке.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что основным продуктом распада гидроперекисей является вода, гидролизующая сложноэфирные связи.

Следует заметить, что гидролиз полиэфира осуществляется практически целиком за счет воды, образовавшейся при окислении. Действительно, при нагревании пластификаторов I — III в вакууме без кислорода изменения кислотного числа не происходит.

При нагревании полиэфира на статической установке в отсутствие кислорода в атмосфере водяного пара (давление водяных паров 20 мм рт. ст.) происходит возрастание кислотного числа, однако скорость гидролиза в этих условиях значительно ниже, чем при окислении.

Так, возрастание кислотного числа при нагревании полиэфира I в присутствии водяных паров за 2 часа почти в 10 раз меньше, чем за это же время при окислении.

В табл. 2 приведены результаты опытов, проведенных в запаянных ампулах.

Как следует из табл. 2, увеличение давления водяных паров до 3,2 atm (опыты 1—4) приводит к значительному ускорению гидролиза, причем количество образующихся при этом карбоксильных групп растет прямо пропорционально давлению водяных паров. Такую зависимость можно объяснить следующим образом: вода растворяется в полимере в соответствии с законом Генри, т. е. прямо пропорционально давлению водяных паров, скорость же гидролиза определяется концентрацией воды в полимере.

Глубина гидролитической деструкции в условиях термоокисления полиэфира I в запаянных ампулах при 200° (опыт 5) несколько выше, чем при гидролизе водой, растворенной в полимере при давлении водяных паров в ампуле 1,5 atm.

В присутствии кислорода и водяных паров (опыт 6) гидролиз происходит водой как образующейся при распаде гидроперекисей, так и растворенной в полимере; поэтому увеличение кислотного числа в результате гидролиза в этих условиях является аддитивным.

Если принять, что весь поглощенный при окислении кислород превращается в гидроперекиси, то количество воды, образовавшейся в процессе

Таблица 2

Величина кислотного числа полиэфира I после 2 час.
нагревания при 200° в атмосфере водяного пара
в присутствии кислорода и без него *

Опыт, №	Условия опыта	Кислотное число, мг КОН/г
1	$P_{H_2O} = 0,4 \text{ atm}$	21,3
2	$P_{H_2O} = 1,5 \text{ atm}$	75,5
3	$P_{H_2O} = 2,4 \text{ atm}$	110
4	$P_{H_2O} = 3,2 \text{ atm}$	173,6
5	$P_{O_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$	85
6	$P_{O_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}; P_{H_2O} = 1,5 \text{ atm}$	155

* Кислотное число исходного полиэфира 1,7 мг КОН/г; нагревание проводили в запаянных ампулах.

их распада при окислении 0,05 г полимера при 200° в течение 2 час. на статической установке, могло бы создать давление водяных паров около 40 мм рт. ст., а в запаянной ампуле — 90 мм рт. ст.

Как было показано выше, при таких давлениях водяных паров над образцом полимера в отсутствие кислорода процесс гидролиза за счет растворенной воды идет в 8—10 раз медленнее, чем при термоокислении. Очевидно, что скорость гидролиза в последнем случае не лимитируется растворимостью воды в полимере при данной температуре, поскольку

распад гидроперекиси с образованием молекулы воды происходит в самой массе полимера.

Гидролиз при термоокислении может также облегчиться вследствие образования воды рядом со сложноэфирной связью, поскольку инициирование процесса окисления и образование гидроперекиси идет преимущественно при α -углеродном атоме спиртового остатка, соседним со связью $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$.

В заключение авторы выражают благодарность И. Я. Слониму за участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. При термоокислительной деструкции полиэфирных пластификаторов на основе адициновой кислоты и гликолей происходит увеличение кислотного числа; число омыления при этом не изменяется, что указывает на образование карбоксильных групп только вследствие гидролитического расщепления сложноэфирных связей полимера.

2. Гидролиз сложноэфирных пластификаторов осуществляется полностью водой, образующейся в процессе термоокисления при распаде гидроперекисей.

3. Увеличение скорости гидролиза полиэфиров при термоокислении по сравнению с гидролизом в отсутствие кислорода в атмосфере водяных паров обусловлено тем, что в первом случае процесс не лимитируется растворимостью воды в полиэфире вследствие ее образования в массе полимера.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
25 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Барштейн, И. И. Левантовская, В. Г. Горбунова, М. П. Язвикова, Б. М. Коварская, Пласт. массы, 1967, № 8, 47.
2. К. А. Андрианов, Д. А. Кардашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Гос. научно-технич. изд-во хим. лит., 1946, стр. 127.
3. М. Б. Нейман, Е. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.

THE ROLE OF HYDROLYTIC PROCESSES DURING THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYESTER PLASTICIZERS

I. I. Levantovskaya, R. S. Barshtein, M. P. Yazvikova,
V. G. Gor'bunova, B. M. Kovarskaya

Summary

It was shown that during thermooxidative degradation of complex polyester plasticizers (CPP) the acidity increases with the saponification number remaining constant. This is explained by hydrolytic breakage in complex polyester bonds in the polymer. The hydrolysis of CPP is carried out by water which is formed during the decay of hydronperoxides.