

УДК 541.64:542.943

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Минскер К. С., Абдуллин М. И., Калашников В. Г.,
Бирюков В. П., Тросман Г. М., Сальников А. В.*

Введение в ПВХ сложноэфирных пластификаторов значительно изменяет скорости деструктивных процессов — эlimинирование HCl, образование статистических единичных связей $\text{C}=\text{C}$, формирование полисопряженных систем двойных связей в макромолекулах ПВХ. Соотношение между скоростями этих процессов зависит от окислительной устойчивости используемого пластификатора, его концентрации в композиции, парциального давления кислорода в зоне реакции. Продукты окисления сложных эфиров интенсифицируют реакцию формирования полиеновых систем, тогда как статистическое дегидрохлорирование ПВХ ускоряется свободными радикалами, образующимися в ходе окисления пластификаторов. С другой стороны, пластификаторы тормозят образование полиенов за счет сольватации макромолекул полимера. В результате наблюдается сложный характер влияния сложноэфирных пластификаторов на брутто-процесс дегидрохлорирования ПВХ.

Несмотря на широкое применение в практике ПВХ, пластифицированного сложными диэфирами, существует лишь несколько работ [1, 2], посвященных изучению влияния этих соединений на термораспад полимера, и почти нет кинетических исследований по этому вопросу, хотя общезвестна высокая чувствительность деструкции ПВХ к присутствию в полимере химических агентов различной природы [3]. В этой связи в настоящей работе изучены кинетические закономерности термоокислительной (в атмосфере кислорода и воздуха) деструкции ПВХ (эlimинирование HCl, образование внутренних группировок $\text{C}=\text{C}$, формирование полисопряженных систем двойных связей в макромолекулах), пластифицированного сложными эфирами — диоктилфталатом (ДОФ), диоктиладипинатом (ДОА), диоктилсебацинатом (ДОС).

Использовали ПВХ марки С-70 (ГОСТ 14332-69). Характеристики пластификаторов приведены ниже.

Эфир	ДОФ	ДОА	ДОС
Плотность при 20°, г/см³	0,982	0,913	0,926
Кислотное число, мг KOH/г	0,09	0,19	0,07
Температура вспышки, °С	206	215	192
Цвет по йодометрической шкале	1,0	1,0	1,0

Методики эксперимента достаточно подробно изложены в работах [4, 5].

Сложные эфиры ДОФ, ДОА, ДОС существенно замедляют термораспад ПВХ при его разложении в инертной среде (азоте), причем пластификаторы оказывают практически одинаковое влияние. Иная кинетическая картина обнаруживается при термической экспозиции пластификата в атмосфере кислорода или воздуха. В этом случае не происходит торможения

деструкции ПВХ при введении в полимер сложного эфира, наоборот, брутто-скорость элиминирования HCl v_{HCl} начинает быстро возрастать с увеличением содержания пластификатора в композиции, причем тем быстрее, чем выше парциальное давление кислорода в зоне реакции (рис. 1), а кинетические зависимости дегидрохлорирования ПВХ приобретают автоката-

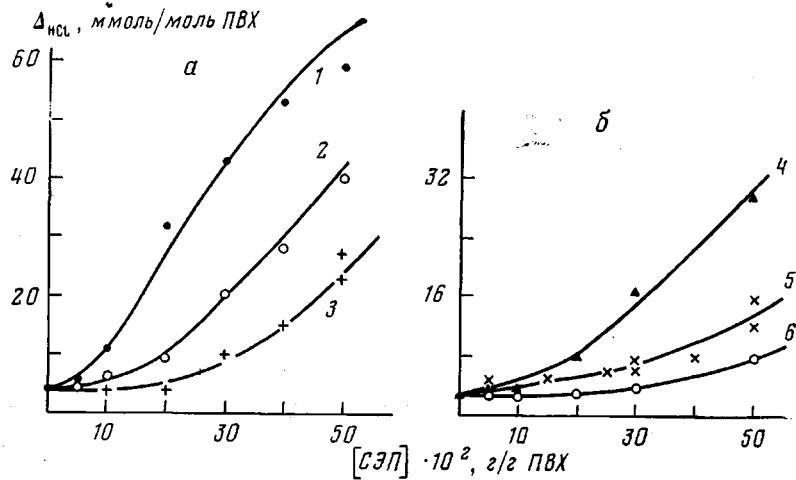


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость количества выделившегося за 60 мин хлористого водорода от концентрации сложноэфирного пластификатора при термодеструкции пластифицированного ПВХ (175°) в атмосфере кислорода (а) и воздуха (б): 1, 4 – ДОС, 2, 5 – ДОА, 3, 6 – ДОФ

Рис. 2. Кинетика брутто-элиминирования HCl при термоокислительной деструкции ПВХ (175°; O₂), содержащего ДОС (1, 4), ДОА (2, 5), ДОФ (3, 6): 1–3 – 0,3; 4–6 – 0,1 г/г ПВХ

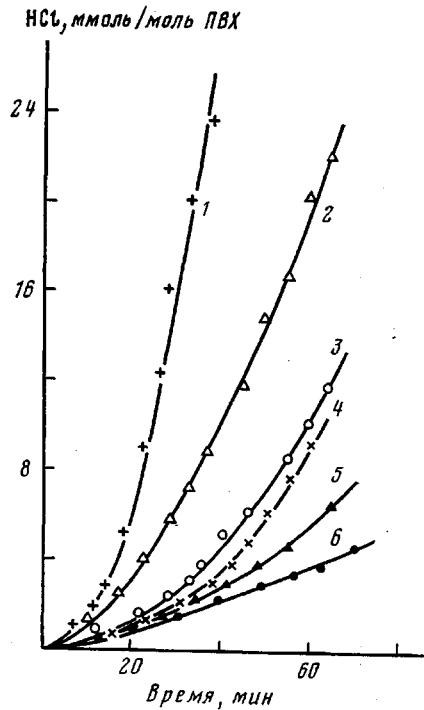


Рис. 2

литический характер (рис. 2). Следует отметить, что ускорение выделения HCl под влиянием пластификатора наблюдается лишь при концентрациях последнего выше некоторого критического значения $[СЭП^*]_{\text{кр}}$.

Другая особенность термоокислительной деструкции по сравнению с термической заключается в том, что пластификаторы оказывают неоди-

* СЭП – ДОФ, ДОА или ДОС.

ковое влияние на кинетику дегидрохлорирования полимера, в частности это проявляется в том, что критическая концентрация пластификатора имеет разные значения для исследованных диэфиров, причем величина $[СЭП]_{кр}$ зависит от парциального давления кислорода в реакционной зоне. Ниже приведены значения критической концентрации сложноэфирных пластификаторов, наблюдаемые при термоокислительном дегидрохлорировании пластифицированного ПВХ при 175°.

Эфир Среда	ДОФ воздух	ДОА воздух	ДОС воздух	ДОФ кислород	ДОА кислород	ДОС кислород
$[СЭП]_{кр}, \text{г/г ПВХ}$	0,20	0,10	0,05–0,06	0,15	0,06–0,07	0,01–0,02

Отмеченные особенности влияния сложноэфирных пластификаторов на термоокислительный распад ПВХ связаны, очевидно, с тем, что замена инертной среды на атмосферу, содержащую кислород, дает начало различным окислительным реакциям с участием молекул пластификатора, причем, судя по кинетике деструкции пластиков, ДОФ, ДОС, ДОА в неодинаковой степени вовлекаются в эти процессы.

Действительно, изучение кинетики инициированного (перекисью дитрет-бутила) окисления ДОФ, ДОА, ДОС показало, что диэфиры с разной скоростью взаимодействуют с кислородом — значения отношения констант скоростей $k_2/\sqrt{k_6}$, характеризующего способность соединений к окислению [6], существенно различаются.

Эфир	ДОФ	ДОА	ДОС	ДОФ	ДОА	ДОС	ДОФ	ДОА	ДОС
T°	125	125	125	135	135	135	145	145	145
$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot 10^3$	1,31	2,68	3,38	1,61	3,70	4,90	1,99	4,74	7,66

Образующиеся при окислении сложных эфиров продукты, по-видимому, являются причиной интенсивного распада ПВХ при термоокислительном воздействии на пластифицированный полимер, причем скорость накопления в системе продуктов распада пластификаторов неодинакова в случае использования ДОФ, ДОА, ДОС ввиду их различной устойчивости к окислению. Как следствие наблюдается неодинаковое изменение скорости элиминирования HCl при введении в полимер одинаковых количеств исследованных диэфиров (рис. 2).

Этот вывод означает, что скорость распада ПВХ в присутствии пластификаторов, предварительно подвергнутых термоокислительной экспозиции, должна быть выше, чем при использовании исходных сложных эфиров благодаря большему содержанию активных в отношении деструкции ПВХ продуктов их распада. Действительно, из таблицы видно, что v_{HCl} возрастает с увеличением продолжительности предварительной термообработки

Влияние предварительного окисления сложноэфирных пластификаторов (175°, воздух) на кинетические параметры термодеструкции ПВХ (175°, N₂)

Пластификатор, (0,3 г/г ПВХ)	Время термо- обработки, час	$v_{HCl} \cdot 10^6$		$v_c \cdot 10^7$	$v_{\Pi} \cdot 10^7$
		моль HCl/моль ПВХ·с			
ДОА	0	0,62		0,80	7,22
	1	1,10		0,80	5,41
	2	1,21		0,81	10,19
	4	1,40		0,79	11,31
	6	1,70		0,78	16,20
ДОС	0	0,65		0,80	5,70
	2	0,86		0,79	7,81
	4	0,98		0,77	9,03
	6	1,30		0,78	12,22

пластификатора (в работах [7, 8] также отмечалось, что разрушение сложноэфирных пластификаторов, сопровождающееся увеличением их кислотности, уменьшает время термостабильности ПВХ-композиций).

Однако сопоставление этих результатов с данными по кинетике термоокислительной деструкции пластиков показывает, что введение в ПВХ предварительно окисленного пластификатора не столь существенно ускоряет распад полимерных молекул, чем можно было ожидать (рис. 2, кривая 2

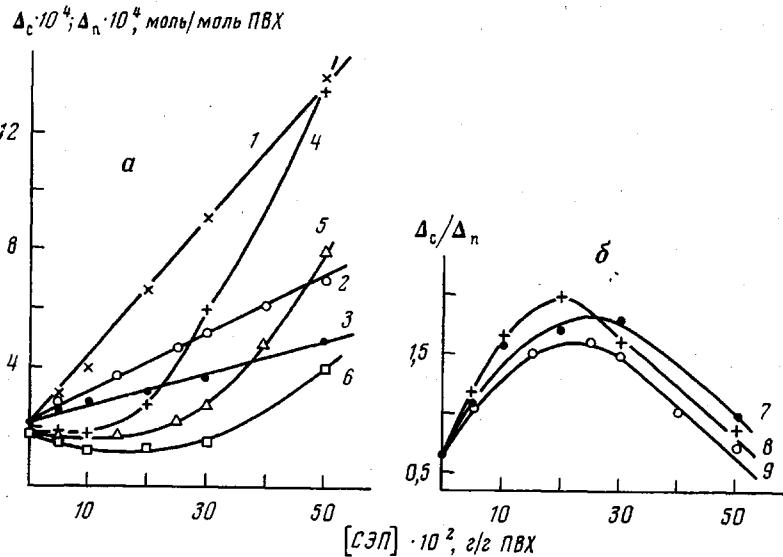


Рис. 3. Зависимость количества образовавшихся за 60 мин (175°, воздух) внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ (Δ_c (1-3)) и количества HCl, выделившегося из ПВХ за счет реакции формирования в макромолекулах полисопряженных последовательностей двойных связей Δ_n (4-6) (а), а также соотношения этих параметров (б) от содержания в полимере ДОС (1, 4, 8), ДОА (2, 5, 9), ДОФ (3, 6, 7)

и таблица). Эти результаты позволяют предположить, что накопление в системе продуктов окислительного разложения пластификаторов, например кислот, не является основной и единственной причиной интенсификации элиминирования HCl при термоокислительной экспозиции ПВХ в смеси с ДОФ, ДОС, ДОА. Другой причиной, вероятно, является появление в пластикате в ходе его окислительной деструкции свободных радикалов за счет взаимодействия молекул сложных эфиров с кислородом. Образующиеся радикалы атакуют макромолекулы полимера, что приводит к возрастанию скорости v_{HCl} .

Изучение влияния сложноэфирных пластификаторов на процессы статистического отщепления HCl, протекающего со скоростью v_c , и формирования в макроцепях полимера систем сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ со скоростью v_n , позволило получить дополнительные сведения о механизме термоокислительного распада пластифицированного ПВХ. Оказалось, что сложные эфиры изменяют скорости этих реакций во всем исследованном диапазоне их концентраций (рис. 3).

Непрерывное увеличение скорости v_c с ростом концентрации дизэфира в пластикате (рис. 3, кривые 1-3) является дополнительным аргументом в пользу справедливости вывода об активной роли образующихся в ходе окисления пластификатора свободных радикалов в реакциях деструкции (образования статистических единичных связей $\text{C}=\text{C}$) ПВХ, поскольку известно [3], что появление в ПВХ радикалов (например, за счет раз-

ложении в полимере перекисных соединений) вызывает резкое ускорение статистического дегидрохлорирования макромолекул полимера.

Что касается процесса формирования полисопряженных систем, то эта реакция более сложным образом зависит от содержания в полимере диэфиров (рис. 3, кривые 4–6), что обусловлено двойственным характером их влияния на v_n : с одной стороны, эфиры, разрушаясь под действием тепла и кислорода, образуют продукты, интенсифицирующие образование полиенов (подтверждается тем, что, согласно приведенным выше данным, введение в ПВХ предварительно окисленного пластификатора ускоряет деструкцию полимера лишь за счет увеличения скорости v_n), с другой — пластификаторы существенно ингибируют этот процесс благодаря сольватации макромолекул полимера [4].

Результатом противоположного влияния пластификатора на скорости v_n и v_c является экстремальный характер зависимости отношения v_c/v_n от концентрации пластификатора (рис. 3).

Изучение влияния ДОФ, ДОС, ДОА на скорости v_c и v_n позволяет глубже понять механизм деструкции ПВХ в присутствии пластификаторов, в частности объяснить, почему процесс брутто-дегидрохлорирования ПВХ в ряде случаев не зависит от присутствия в композиции пластификаторов, если их содержание в полимере меньше критического значения (рис. 1). Причина оказалась в том, что, хотя введение диэфиров в ПВХ сопровождается увеличением скорости статистического отщепления HCl, в некоторых случаях (в зависимости от парциального давления O_2 и природы эфира) это увеличение компенсируется уменьшением скорости формирования полисопряженных систем, а поскольку брутто-дегидрохлорирование ПВХ включает обе эти реакции, то в итоге v_{ncl} может не зависеть от концентрации пластификатора в системе. Однако превышение критической концентрации ведет к нарушению компенсации за счет быстрого накопления в пластикате продуктов окисления диэфиров, катализирующих реакцию образования полиенов, поэтому в случае увеличения этой концентрации наблюдается возрастание скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ. Приведенные результаты подтверждаются и тем, что отношение v_c/v_n непрерывно изменяется во всем исследованном интервале концентраций пластификатора, в том числе и при концентрациях ниже критической (рис. 3, кривые 7–9).

Таким образом, введение в ПВХ сложных эфиров вызывает, как правило, интенсификацию термоокислительной деструкции макромолекул полимера, что существенно отличается от закономерностей, наблюдавшихся при термическом распаде пластифицированного ПВХ. Однако в зависимости от природы и количества пластификатора, а также от условий проведения процесса наблюдаемая брутто-скорость деструкции ПВХ может не зависеть от наличия в полимерной композиции пластификатора или даже замедляться (например, при низких парциальных давлениях кислорода и т. д.), поскольку пластификаторы способны не только ускорять (за счет распада с образованием активных продуктов), но и тормозить реакцию формирования полисопряженных систем в макромолекулах полимера. Эти результаты свидетельствуют о том, что выводы о характере влияния тех или иных сложноэфирных пластификаторов на деструкцию ПВХ следует делать весьма осторожно ввиду существенной зависимости кинетики распада пластифицированного полимера от условий его деструкции.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября
Всесоюзный научно-исследовательский
институт пленочных материалов и
искусственных кож

Поступила в редакцию
11 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Б. Шахмина, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, серия химия и химич. технологии, 16, 447, 1973; 18, 1456, 1975.
2. I. Wypych, Angew. Makromolek. Chemie, 48, 1, 1975.

3. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1979.
 4. К. С. Минскер, М. И. Абдуллин, С. А. Аржаков, В. И. Манушин, А. В. Мамыкин, В. А. Крайкин, Высокомолек. соед., Б21, 194, 1979.
 5. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. Н. Шеврев, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.
 6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
 7. Е. Н. Зильберман, В. Б. Салтанова, Пласт. массы, 1968, № 9, 10.
 8. Р. С. Барштейн, Пласт. массы, 1968, № 12, 13.
-

OXIDATIVE THERMAL DEGRADATION OF PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE

*Minsker K. S., Abdullin M. I., Kalashnikov V. G.,
Biryukov V. P., Trozman G. M., Sal'nikov A. V.*

Summary

Introducing of ester plasticizers into PVC changes sufficiently the rates of the degradation processes: HCl elimination, formation of statistical single C=C bonds, formation of polyconjugated systems of double bonds. The ratio of rates of these processes depends on the oxidative stability of the plasticizer used, its concentration, partial pressure of oxygen in the reaction zone. The products of esters oxidation intensify the formation of polyene systems while the statistical dehydrochlorination of PVC is promoted by free radicals formed during the oxidation of plasticizers. On the other hand plasticizers retard the formation of polyenes because of the solvation of polymer macromolecules. As a result the complicated influence of ester plasticizers on the brutto-process of the PVC dehydrochlorination is observed.
