

УДК 541.64:547.657

**ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ
2,2'-ДИ-1,6,7-ТРИОКСИ-3-МЕТИЛ-5-ИЗОПРОПИЛ-
8-АЛЬДЕГИДОНАФТИЛА**

Абдуллин М. И., Рахимов И., Минскер К. С.

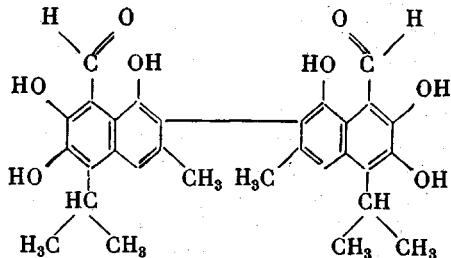
Рассмотрены кинетические закономерности термоокислительной и термической деструкции ПВХ в твердой фазе и в среде сложных эфиров в присутствии природного соединения фенольного типа 2,2'-ди-1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтила (госсипола). Установлено, что госсипол эффективно ингибирует термоокислительное дегидрохлорирование ПВХ в жидкой и твердой фазах. Стабилизирующая активность госсипола обусловлена как предотвращением окислительного распада ПВХ, так и сложноэфирных растворителей полимера, причем в этом отношении природное динафтильное соединение имеет ряд специфических преимуществ по сравнению с распространенными синтетическими антиоксидантами фенольного типа.

Деструкцию ПВХ (одного из наименее стабильных крупнотоннажных промышленных термопластов) обычно рассматривают в твердой или жидкой фазах. В последнем случае это чаще всего растворы полимера в сложных эфирах ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, находящих применение в качестве пластификаторов ПВХ [1]. Деструкция ПВХ обусловлена главным образом отщеплением молекул хлористого водорода от макроцепей полимера. Процесс существенно ускоряется под действием молекулярного кислорода, причем интенсификация эlimинирования HCl наблюдается при деструкции как в твердой [2], так и в жидкой фазе [3]. Однако в жидкой фазе отрицательное влияние кислорода на термостабильность полимера проявляется в значительно большей степени. Так, введение кислорода в зону деструкции порошкообразного ПВХ увеличивает скорость дегидрохлорирования (v_{HCl}) в 2–2,5 раза (при 448 К), тогда как в аналогичных условиях, но в среде сложноэфирных пластификаторов v_{HCl} возрастает на один–два порядка. Причиной существенного повышения скорости эlimинирования HCl при жидкофазной термоокислительной деструкции ПВХ является вовлечение в окислительные процессы молекул растворителя, что вызывает появление в системе продуктов, активирующих распад полимера [3]. Как следствие существует корреляция между окислительной устойчивостью растворителя, характеризуемого параметром $k_2/\sqrt{k_e}$ (k_2 и k_e – константы скорости реакций продолжения и бимолекулярного обрыва цепей окисления), и скоростью термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в жидкой фазе.

Учитывая большое влияние кислорода на кинетику термораспада ПВХ в твердой и жидкой фазах несомненный интерес представляют работы в области ингибирования термоокислительной деструкции ПВХ стабилизаторами-антиоксидантами.

Термоокислительная деструкция ПВХ в присутствии антиоксидантов изучена достаточно подробно [2]. Однако практически все работы по этому вопросу выполнены с использованием синтетических соединений фенольного типа, таких как 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (ионол), 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропан (дифенилолпропан (ДФП)) и т. п. [2]. Значительно меньше внимания уделялось природным антиокислителям. Между тем природные соединения, потенциально способные проявлять антиокислительные свойства, представляют большой интерес, в частности природное соединение фенольного типа 2,2'-ди-1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-

альдегидонафтил(госсипол) [5]



Госсипол проявляет заметную стабилизирующую активность в отношении термоокислительной деструкции ПВХ в твердой фазе. Во всем исследованном интервале его содержания в полимере скорость элиминирования HCl ниже, чем в ПВХ без добавки госсипола (рис. 1). Известно, что

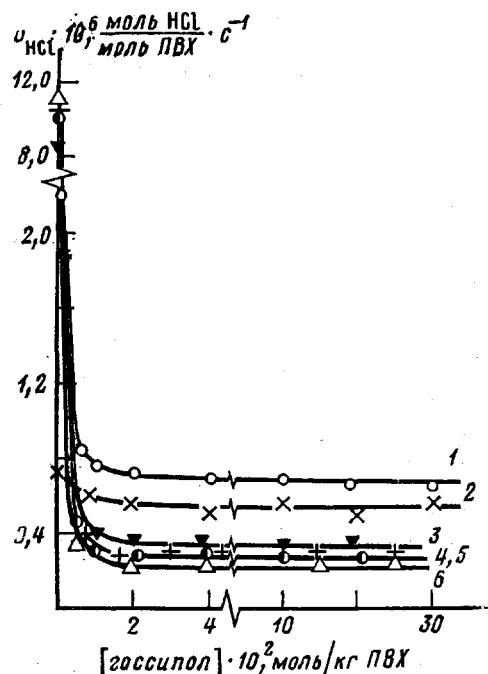


Рис. 1

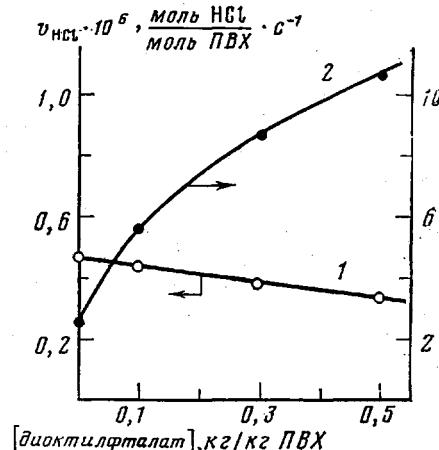


Рис. 2

Рис. 1. Влияние госсипола на скорость термоокислительного (1, 3-6) и термического (2) брутто-дегидрохлорирования пластифицированного (0,5 кг/кг ПВХ) ПВХ: 1, 2 – без пластификатора, 3 – диоктилфталат, 4 – диоктилладицинат, 5 – дибутиловый эфир полидиэтиленгликольадицината, 6 – диоктилсебацинат

Рис. 2. Зависимость скорости ингибираванной госсиполом термоокислительной деструкции ПВХ от содержания диоктилфталата в полимере при 448 К: 1 – 2 · 10⁻² моль/кг ПВХ госсипола, 2 – без ингибитора

синтетические фенольные антиоксиданты ингибируют термоокислительную деструкцию ПВХ только в определенном диапазоне их содержания в полимере. Превышение некоторого оптимального значения концентрации стабилизатора в полимерной системе, наоборот, вызывает ускорение процесса распада ПВХ – возрастает скорость образования полисопряженных систем связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах [2]. Природный антиоксидант госсипол выгодно отличается от известных синтетических соединений фенольного типа отсутствием критической концентрации стабилизатора при термоокислительной деструкции ПВХ. Наблюдаются характерные особенности влияния антиоксиданта и на термический (в инертной атмосфере) распад ПВХ: госсипол не оказывает ускоряющего действия на дегидрохлорирование ПВХ в атмосфере N₂ (рис. 1), тогда как синтетические пространствен-

но-затрудненные фенолы при любом их содержании в полимере катализируют термодеструкцию ПВХ [2].

Термоокислительная деструкция ПВХ в среде мономерных (диалкилфталатов, диалкилсебацинатов, диалкиладипинатов и т. п.), а также полимерных (олигомерных) сложных эфиров типа диалкиловых эфиров полидизтиленгликольадипината или диалкиловых эфиров полидизтиленгликолового эфира смеси себациновой и адипиновой кислот резко замедляет реакцию брутто-дегидрохлорирования полимера (рис. 1).

С ростом концентрации растворителя (пластификатора) роль окислительных процессов, отрицательно влияющих на термостабильность ПВХ, возрастает. Однако изучение зависимости скорости ингибиционного

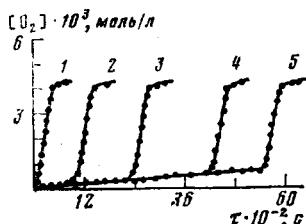


Рис. 3

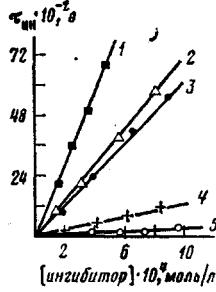


Рис. 4

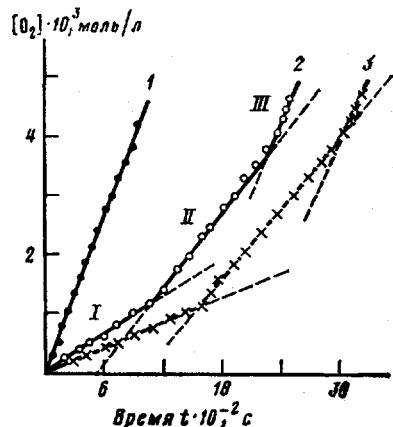


Рис. 5

Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода диоктилсебацинатом в режиме автоокисления при 448 К в присутствии 0 (1), $1,60 \cdot 10^{-4}$ (2), $3,70 \cdot 10^{-4}$ (3), $6,40 \cdot 10^{-4}$ (4), $8,90 \cdot 10^{-4}$ (5) моль/л госсипола

Рис. 4. Зависимость продолжительности индукционного периода автоокисления диоктилфталата (1), диоктиладипината (2), диоктилсебацината (3-5) от концентрации госсипола (1-3), 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана (4) и 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенола (5) в сложном эфире при 448 К

Рис. 5. Кинетика инициированного (перекисью ди-трит-бутила; $w_1 = 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$) окисления диоктилсебацината при 408 К в присутствии 0 (1), $1,97 \cdot 10^{-4}$ (2), $2,70 \cdot 10^{-4}$ (3) моль/л госсипола

госсиполом термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от содержания в композиции пластификатора (диоктилфталата) показало, что скорость брутто-элиминирования HCl из полимера в присутствии природного антиоксиданта не только не увеличивается, а наоборот, снижается (рис. 2). Эффективность природного соединения госсипола как стабилизатора ПВХ повышается при переходе от жесткого полимера к пластифицированному, а также с увеличением содержания сложноэфирного пластификатора в ПВХ-композиции.

Наблюдаемые эффекты при термораспаде ПВХ и его растворов в сложных ди- и полиефирах обязаны, во-первых, предотвращению окислительного воздействия кислорода на ПВХ, а во-вторых — свойству госсипола эффективно подавлять окисление пластификатора. В частности, в присутствии госсипола проявляется четко выраженный индукционный период, предшествующий началу интенсивного поглощения субстратом кислорода (рис. 3). После окончания индукционного периода реакция сложного эфира с O₂ протекает со скоростью, близкой к скорости неингибиционного автоокисления. Продолжительность индукционного периода τ прямо пропорциональна количеству введенного в эфир госсипола (рис. 4). Эта зависимость проходит через начало координат с ошибкой по концентрации ингибитора, не превышающей $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, уже при концентрации госсипола $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л все радикалы погибают на ингибиторе, что указывает на высокую эффективность природного динафтильного

соединения как антиокислителя. Известные синтетические высокоэффективные антиоксиданты фенольного типа (ионол, ДФП и т. п.) значительно уступают гессиполу по ингибирующей активности в отношении окисления сложных эфиров: при одинаковом (мольном) содержании ингибитора в субстрате величина τ в случае гессипола в 5–15 раз больше, чем при использовании ДФП или ионола.

Изучение инициированного (перекисью ди-трет-бутила) окисления сложноэфирных пластификаторов в присутствии гессипола показало, что кинетическая зависимость окисления эфиров в присутствии природного стабилизатора состоит из трех участков (рис. 5), характеризующихся неодинаковой скоростью поглощения O_2 . На участке III скорость инициированного окисления эфира приближается к значению, характерному для скорости неингибиированного окисления. Это свидетельствует о том, что гессипол имеет по крайней мере две неэквивалентные по отношению к реакции с пероксидными радикалами функциональные группы. Стехиометрический коэффициент f , рассчитанный из соотношения

$$f = \frac{\tau w_i}{[InH]}, \quad (1)$$

где $[InH]$ — концентрация гессипола, w_i — скорость инициирования, равен двум как для участка I, так и для участка II, т. е. каждая ингибирующая группа гессипола обрывает по две реакционные цепи.

Если в присутствии ингибитора кинетические цепи окисления достаточно длинные, а обрыв происходит только по реакции $RO_2^{\cdot} + InH \xrightarrow{k_7} ROOH + In^{\cdot}$,

то скорость инициированного окисления пластификатора w подчиняется уравнению [6]

$$w = [RH][RO_2^{\cdot}] = k_2[RH] \frac{w_i}{k_7 f [InH]} \quad (2)$$

а в отсутствие ингибитора

$$w_0 = k_2[RH] \left(\frac{w_i}{k_6} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где k_2 и k_6 — константы скорости продолжения и гибели цепи соответственно. Тогда отношение w_0 к w равно

$$fk_7 k_6^{-1/2} [InH] w_i^{-1/2}, \quad (4)$$

т. е. из зависимости w_0/w от $[InH]_0$ легко определить параметр $k_7/k_6^{1/2}$, характеризующий эффективность ингибитора в процессах окисления, если известна величина f . Уравнение Аррениуса (на примере диоктилсебацината) для участков I и II кинетических кривых ингибиированного гессиполом окисления эфира имеет вид

$$\lg k_7/k_6^{1/2} = 6,7 - 10,7/\theta \quad (\text{участок I})$$

$$\lg k_7/k_6^{1/2} = 15,0 - 27,7/\theta \quad (\text{участок II}),$$

где $\theta = RT/1000$.

Отношение констант $k_7/k_6^{1/2}$ для участка I кинетических зависимостей окисления сложноэфирных пластификаторов ПВХ в присутствии гессипола имеет заметно более высокое значение, чем для участка II. При этом ингибирующая активность гессипола $k_7/k_6^{1/2}$ в отношении окисления сложноэфирных пластификаторов неодинакова и уменьшается в ряду диоктилфталат — диоктиладипинат — диоктилсебацинат (табл. 1). Следует отметить, что «окисляемость», характеризуемая соотношением k_2/Vk_6 , для изученных соединений увеличивается в обратном порядке [7], т. е. эффективность гессипола возрастает с повышением устойчивости эфира к окислительному действию кислорода.

Таблица 1

Значения $k_7/k_6^{1/2}$ для ингибирированного госсиполом окисленных сложных эфиров (428 К)

Эфир	$k_7/k_6^{1/2}$	
	первая ингибирующая группа	вторая ингибирующая группа
Диоктилфталат	12,7±0,2	7,7±0,2
Диоктиладипинат	11,2±0,1	6,3±0,1
Диоктилсебацинат	9,9±0,1	5,1±0,1

Таблица 2

Характеристика сложных эфиров

Сложный эфир	Плотность при 293 К, г/см ³	Кислотное число, мг КОН/г	Температура вспышки, К	Цвет по йодометрической шкале
Диоктилфталат	0,982	0,09	479	1
Диоктиладипинат	0,913	0,10	488	1
Диоктилсебацинат	0,926	0,07	465	1
Дибутиловый эфир полидиэтилентиклонадипината (вязкость при 298 К 198 сП)	1,11	10	471	1
Дибутиловый эфир полидиэтилентиклонадипинового эфира смеси себациновой и адипиновой кислот (вязкость при 298 К 328 сП)	1,08	2,4	476	1

Таким образом, природное динафтильное соединение госсипол является сильным антиоксидантом для сложноэфирных пластификаторов ПВХ. Именно поэтому эффективность госсипола как ингибитора термоокислительной деструкции ПВХ возрастает при переходе от жесткого полимера к пластифицированному. Как уже отмечалось [3, 4], пластификаторы замедляют термическое (в инертной атмосфере или в условиях вакуума) дегидрохлорирование ПВХ, однако в атмосфере О₂ резко увеличивают скорость процесса. Госсипол эффективно защищает пластификатор от окисления, что в свою очередь «автоматически» вызывает повышение термостабильности ПВХ под влиянием пластифицирующего агента. Скорость ингибирированного госсиполом дегидрохлорирования ПВХ в среде сложноэфирных пластификаторов оказывается существенно ниже, чем при деструкции ПВХ в аналогичных условиях, но в твердой фазе (рис. 1), т. е. в этом случае четко проявляется так называемый эффект «эхо-стабилизации» ПВХ [8].

Методики изучения термической и термоокислительной деструкций ПВХ в твердой и жидкой фазах достаточно подробно описаны в работе [3]. 2,2'-ди-1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил был выделен из сырого хлопкового масла осаждением антракиловой кислотой с последующим гидролизом образовавшегося антракилата госсипола [9]. Кинетику окисления сложных эфиров в присутствии госсипола изучали по поглощению кислорода в режимах инициированного (перекисью ди-*трит-бутила*) и автоокисления при постоянном давлении кислорода в реакционной системе. В исследованных температурно-временных интервалах инициированного окисления концентрация инициатора уменьшалась не ниже 80% от его исходного содержания, что обеспечивало постоянство скорости инициирования. Условия эксперимента обеспечивали протекание реакции в кинетическом режиме и позволяли пренебречь вкладом вырожденного разветвления в инициирование цепей.

Характеристика использованных сложных эфиров приведена в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиниус К. Пластификаторы. М.: Химия, 1975, с. 248.
2. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979, с. 61, 144.
3. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Калашников В. Г., Бирюков В. П., Тросман Г. М., Сальников А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2131.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. С., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
5. Маркман А. Л., Ржехин В. П. Госсипол и его производные. М.: Пищевая пром-сть, 1965.
6. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 280.
7. Мартемьянов В. С., Абдуллин М. И., Орлова Т. Е., Минскер К. С. Нефтехимия, 1981, т. 21, № 4, с. 123.
8. Минскер К. С., Абдуллин М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 1, с. 140.
9. Ржехин В. П., Белова А. В. Новые способы выведения госсипола из хлопковых семян, масла и шрота. М.: ЦИНТИПищепром, 1961, с. 65.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
21.IX.1981

THERMAL DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE IN THE PRESENCE OF 2,2'-DI-1,6,7-TRIOXY-3-METHYL-5-*iso*- PROPYL-8-ALDEHYDONAPHTHYL

Abdullin M. I., Rakhtmov I., Minskher K. S.

Summary

The kinetic regularities of thermooxidative and thermal degradation of PVC in solid phase and in ester medium in the presence of natural compound of phenol type – 2,2'-di-1,6,7-trioxy-3-methyl-5-*iso*-propyl-8-aldehydonaphthyl (gossipol) are discussed. This compound is an effective inhibitor of thermooxidative dehydrochlorination of PVC in liquid and solid phases. The stabilizing activity of gossipol is related with preventing of oxidative degradation both of PVC and ester solvents. In this aspect the natural dinaphthyl compound has some specific advantages comparing with known synthetic antioxidants of phenol type.