

## ЖИДКОФАЗНАЯ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПВХ В СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРАХ

*Абдуллин М. И., Зуева Н. П., Минскер К. С.*

Кинетика термической и термоокислительной деструкции ПВХ в твердой фазе существенно отличается от кинетики реакций, протекающих в аналогичных условиях, но при жидкофазном распаде полимера, в частности в среде сложноэфирных пластификаторов [1]. Пластификаторы замедляют термическое дегидрохлорирование ПВХ, однако значительно интенсифицируют термоокислительную деструкцию полимера, что обусловлено их окислением. При этом качественно было установлено, что кинетика деструктивных процессов, протекающих при термической экспозиции ПВХ-пластиката в атмосфере  $O_2$ , существенно связана с окислительной устойчивостью пластификатора [1]. Следовательно, проблема стабилизации против окислительной деструкции ПВХ в жидкой фазе в значительной мере определяется защитой пластификатора от воздействия кислорода [2]. Поэтому необходимо знать основные закономерности, связывающие кинетику термоокислительного распада ПВХ с природой пластификатора.

В данной работе сделана попытка выявить корреляцию между скоростью жидкофазной термоокислительной деструкции ПВХ в растворе сложноэфирных пластификаторов и окисляемостью последних. В качестве пластификаторов использованы сложные эфиры *o*-фталевой кислоты — дибutilфталат (ДФ), диизоктилфталат (ДИФ), ди-(2-этилгексил)фталат (ДЭФ), дидодецилфталат (ДДФ), диизотридецилфталат (ДИТФ).

Основной реакцией деструкции ПВХ является дегидрохлорирование полимерных молекул с образованием в макроцепях двойных связей  $\text{>C=C<}$ . Фталаты ускоряют элиминирование HCl из ПВХ (рис. 1), причем скорость окислительного дегидрохлорирования полимера  $v_{HCl}$  непрерывно возрастает с увеличением содержания пластификатора в реакционной системе. Важно, что при прочих равных условиях кинетика выделения HCl из ПВХ определяется природой пластификатора, в котором протекает деструкция полимера; наибольшая скорость  $v_{HCl}$  наблюдается в присутствии ДТДФ, наименьшая — в среде ДБФ.

Указанная картина обусловлена тем, что при термоокислительной экспозиции ПВХ в растворе пластификатора последний взаимодействует с кислородом с образованием продуктов, активирующих распад макромолекул полимера. Пластификаторы с неодинаковой скоростью вовлекаются в окислительные процессы, как следствие, кинетика жидкофазной деструкции ПВХ в этих средах существенно различна.

Изучение взаимодействия ДБФ, ДКФ, ДОФ, ДДФ, ДТДФ с кислородом в режиме автоокисления при температурно-временных условиях, соответствующих условиям деструкции ПВХ-пластиката, показало, что пластификаторы интенсивно поглощают кислород (рис. 2), причем их окисление сопровождается накоплением в субстрате гидропероксидов и надкислот (рис. 3, кривые 1–5; рис. 4, кривые 1–5). Характерно, что при свободнорадикальном окислении указанных продуктов наблюдается автоускорение реакции во времени, что следует связывать с распадом гидропероксидов и надкислот на свободные радикалы.

При условии, что цепи окисления пластификаторов  $\nu$  достаточно длинные ( $\nu \geq 10$ ), а концентрация растворенного в окисляемом субстрате кислорода обеспечивает выполнение условия  $[RO_2'] \gg [R']$ , скорость накоп-

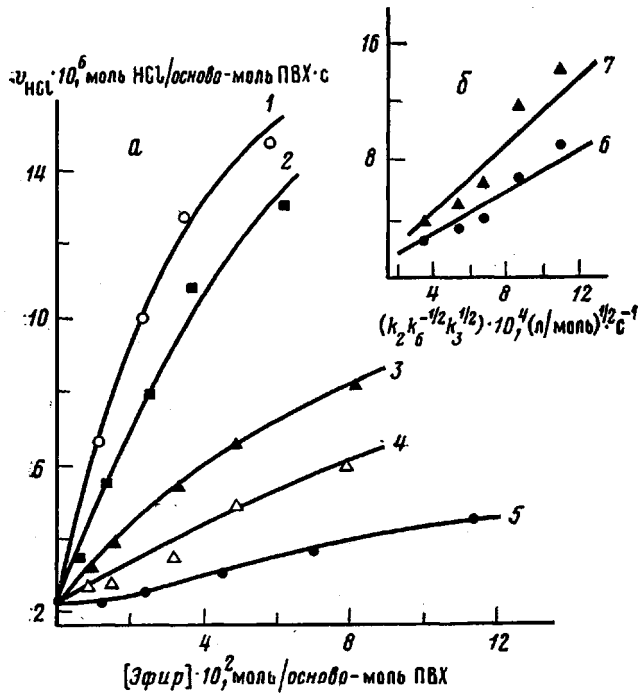


Рис. 1. Зависимость скорости жидкофазного термоокислительного (448 К) брутто-дегидрохлорирования ПВХ  $v_{HCl}$  от содержания сложноефирного пластификатора (а) и от параметра  $k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2}$  (б). 1 - ДТДФ, 2 - ДДФ, 3 - ДКФ, 4 - ДОФ, 5 - ДБФ; 6, 7 - концентрация пластификатора 0,2 (6) и 0,5 моль/л (7)

ления гидропероксидов описывается выражением [3]

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH] \sqrt{\frac{w_{10} + k_2[ROOH]}{k_6}}, \quad (1)$$

где  $k_2$  — константа скорости мономолекулярного распада гидропероксида на алкоксильный и гидроксильный радикалы



Таблица 1

Кинетические параметры автоокисления сложноефирных пластификаторов ПВХ

T, К	Пластификатор	$k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2} \cdot 10^4 k_{RCOOH} \cdot 10^8$		T, К	Пластификатор	$k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2} \cdot 10^4 k_{RCOOH} \cdot 10^8$	
		л/моль·с <sup>-1</sup>				л/моль·с <sup>-1</sup>	
423	ДБФ	0,6	0,5	459	ДБФ	4,8	3,2
	ДОФ	2,1	0,4		ДОФ	8,0	3,3
	ДКФ	3,6	0,9		ДКФ	9,2	4,4
	ДДФ	2,8	0,6		ДДФ	12,0	3,7
	ДТДФ	4,3	1,2		ДТДФ	14,0	4,5
448	ДБФ	3,5	1,6	471	ДБФ	8,4	5,6
	ДОФ	5,3	1,5		ДОФ	17,0	5,8
	ДКФ	6,6	3,0		ДКФ	13,0	9,7
	ДДФ	8,7	1,8		ДДФ	22,0	6,1
	ДТДФ	10,9	2,8		ДТДФ	25,0	8,0

где  $k_2$  и  $k_6$  — константы скорости реакции продолжения и бимолекулярного (квадратичного) обрыва реакционных цепей окисления соответственно;  $[RH]$  — концентрация пластификатора;  $w_{i0}$  — скорость иницирования окисления

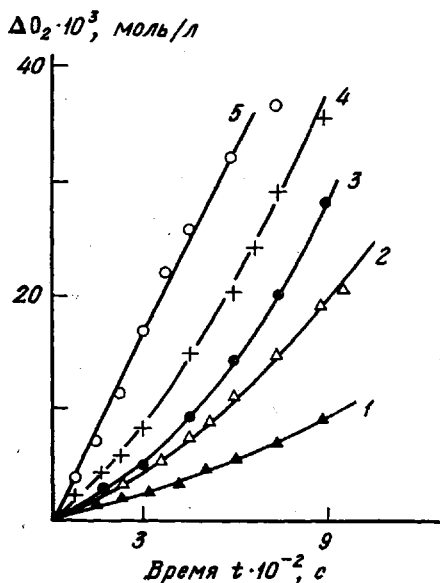
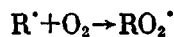
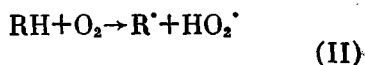


Рис. 2. Поглощение кислорода в процессе автоокисления при 448 К ДБФ (1), ДОФ (2), ДКФ (3), ДДФ (4), ДТДФ (5)



При очень малой начальной скорости реакции иницирования уравнение (1) после интегрирования принимает вид

$$[ROOH]^{1/2} = 1/2 k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2} [RH] t \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) кинетические кривые автоокисления (рис. 3, кривые 1—5) трансформируются в прямолинейные зависимости в координатах  $[ROOH]^{1/2}-t$ . Из рис. 3 (прямые 1'—5') следует, что указанные зависимости для ДДФ, ДТДФ, ДКФ, ДОФ и ДБФ представляют собой прямые, исходящие из начала координат. Это свидетельствует о том, что распад гидропероксидов изученных сложноефирных пластификаторов подчиняется за-

кону реакции первого порядка, а тангенс угла наклона прямых пропорционален отношению констант скорости  $k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2}$ . Согласно эксперимен-

тальным данным (табл. 1), значение параметра  $k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2}$  возрастает при переходе от бутилового к тридецилового эфиру фталевой кислоты, что следует связывать с увеличением в молекуле пластификатора общего числа метиленовых группировок, способных подвергаться окислению с образованием лабильных гидропероксидов.

Наряду с гидропероксидами первичными лабильными кислородсодержащими продуктами, ответственными за развитие реакционных цепей окисления, являются надкислоты (рис. 4, кривые 1—5). Кинетические зависимости накопления надкислот ( $RCOOOH$ ) в пластификаторах удовлетворительно спрямляются в координатах  $[RCOOOH]$  — время (рис. 4, прямые 1'—5'). Это позволяет предположить, что надкислоты и гидропероксиды формируются по одним и тем же кинетическим закономерностям. Эффективная константа скорости реакции образования надкислот

$k_{RCOOOH}$  на 1—1,5 порядка меньше, чем параметр  $k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2}$ , характеризующий образование гидропероксидов (табл. 1). Важно, что эффективная константа  $k_{RCOOOH}$  практически не зависит от природы спиртового остатка пластификатора (табл. 1).

Наблюдаемые закономерности образования надкислот, очевидно, обусловлены тем, что надкислота формируется лишь в результате окисления строго определенной части молекулы пластификатора, а именно оксиметиленовой (или оксиметиновой) группировки. Как следствие,  $k_{RCOOOH}$  не зависит от размера спиртового остатка фталата. В молекулах ДКФ и ДТДФ окисляющаяся группировка активирована метильным заместителем; в результате значение эффективной константы  $k_{RCOOOH}$  для этих

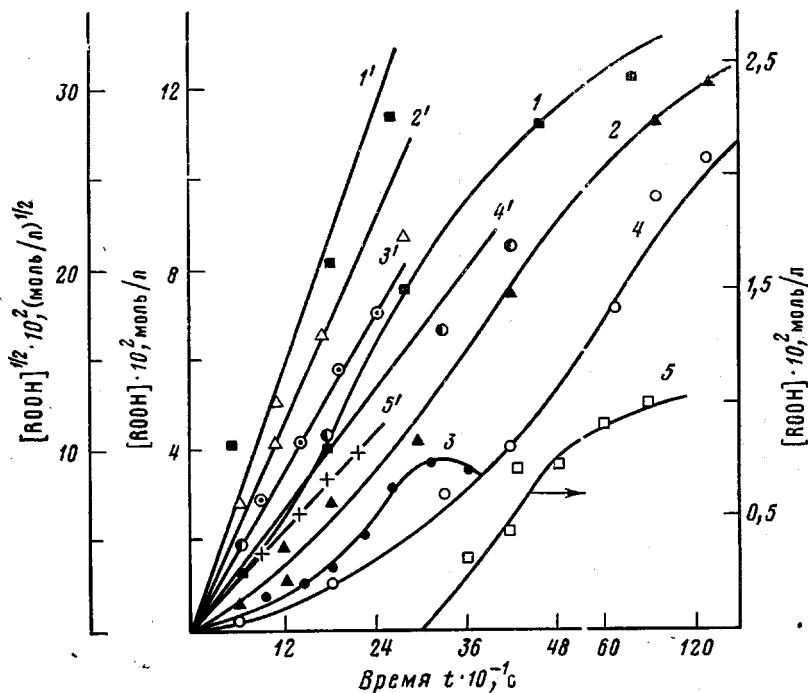


Рис. 3. Кинетика накопления гидропероксидов ROOH в процессе окисления при 443 К сложноэфирных пластификаторов ПВХ (1-5) и зависимость  $[ROOH]^{1/2}$  от времени (1'-5'): 1, 1' - ДТДФ; 2, 2' - ДДФ; 3, 3' - ДКФ; 4, 4' - ДОФ; 5, 5' - ДБФ (кривая 5 смещена вдоль оси абсцисс на  $3 \cdot 10^2$  с)

соединений выше, чем для других изученных пластификаторов, т. е. кинетика образования надкислот при окислении сложноэфирных пластификаторов определяется строением оксиглеродной группировки, а не размером спиртового остатка молекулы.

В процессе автоокисления пластификаторов отношение  $[RCOOOH] : [ROOH]$  непрерывно возрастает (рис. 5), что, очевидно, связано с образованием надкислот из промежуточных лабильных гидропероксидов, формирующихся при окислении метиленовых (метиновых) группировок, находящихся в  $\alpha$ -положении к эфирному кислороду. Хотя отношение  $[RCOOOH] : [ROOH]$  непрерывно увеличивается, однако концентрация надкислот остается существенно ниже, чем гидропероксидов.

Таким образом, окислительная устойчивость сложноэфирных пластификаторов ПВХ на основе диалкиловых эфиров *o*-фталевой кислоты зависит от природы спиртового остатка фталата. Окисление пластификаторов сопровождается образованием лабильных кислородсодержащих продуктов - гидропероксидов и надкислот. Максимальные концентрации гидропероксидов достигают значений  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  моль/л, что обеспечивает высокие скорости иницирования окисления за счет гомолитического распада этих группировок. Следовательно, сложноэфирные пластификаторы в процессе жидкофазной (в пластификаторах) термоокислительной деструкции ПВХ являются активными источниками свободных радикалов. При этом радикалы формируются как за счет реакций (I), так и за счет выржденного разветвления цепей.

Образующиеся свободные радикалы способны не только продолжать цепи окисления пластификатора, но и атаковать макромолекулы ПВХ, вызывая дегидрохлорирование. Наблюдаемая скорость брутто-элиминирования HCl из ПВХ при термоокислительной деструкции полимера в жидкой

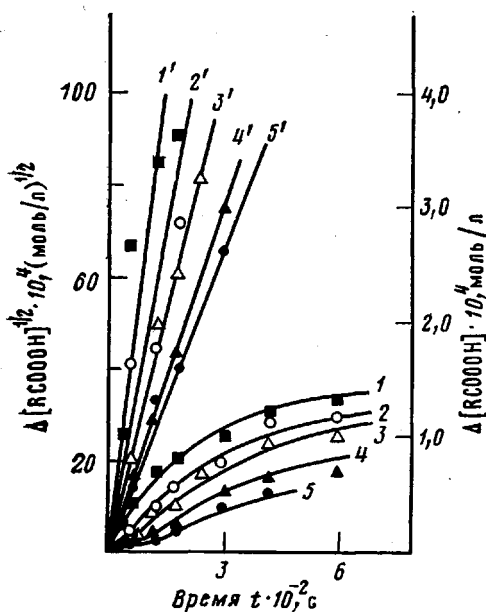


Рис. 4

Рис. 4. Образование надкислоты [RCOOOH] при окислении пластификаторов (1-5) и зависимость  $[RCOOOH]^{1/2}$  от времени окисления (1'-5'): 1, 1' - ДКФ; 2, 2' - ДТДФ; 3, 3' - ДБФ; 4, 4' - ДОФ; 5, 5' - ДДФ

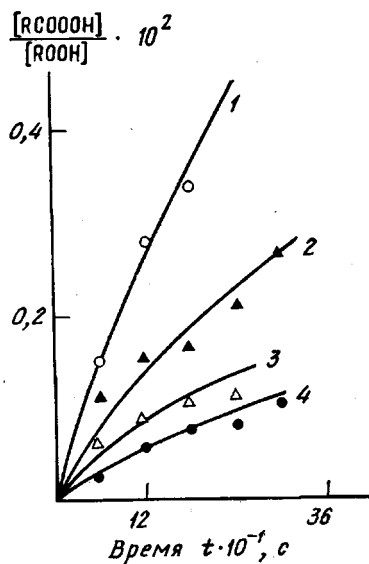


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость отношения  $[RCOOOH] : [ROOH]$  от времени окисления ДКФ (1), ДОФ (2), ДТДФ (3) и ДДФ (4)

фазе (при прочих равных условиях) прямо пропорциональна значению параметра  $k_2 k_6^{-1/2} k_3^{1/2}$  пластификатора, характеризующему его окислительную устойчивость в условиях, соответствующих деструкции полимерной системы (рис. 1, б).

Таким образом, кинетика жидкофазного термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ определяется прежде всего природой (окислительной устойчивостью) пластификатора, в среде которого происходит деструкция полимера.

Использовали ПВХ с константой Фикентчера  $K_{\Phi}=70$ , полученный полимеризацией винилхлорида в суспензии при 326 К в присутствии инициатора перекиси лаурилы и эмульгатора метоцелла. Свойства пластификаторов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика сложноэфирных пластификаторов

Пластификатор	Кислотное число, мг КОН/г	Цвет по иодометрической шкале	Плотность при 293 К, г/см <sup>3</sup>	Температура вспышки, К	Показатель преломления при 293 К
ДБФ	0,16	1	1,045	441	1,493
ДКФ	0,21	3	0,965	453	1,480
ДОФ	0,09	1	0,983	478	1,482
ДДФ	0,11	1	0,964	493	1,481
ДТДФ	0,12	1	0,948	508	1,483

Деструкцию ПВХ-пластиков изучали согласно методике [4]. Гидропероксиды определяли йодометрическим титрованием, а надкислоты - фотометрическим измерением содержания желто-оранжевого красителя *n*-диаминоазобифенила, образующегося при окислении бензидина надкислотой [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Minsker K. S., Abdullin M. I., Zaikov G. E. J. Vinyl Technol., 1981, v. 3, № 4, p. 230.
2. Минскер К. С., Абдуллин М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 1, с. 140.
3. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 213.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
5. Шагилов О. Д., Костюковский Я. Л. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, № 4, с. 788.

Башкирский государственный университет  
имени 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
11.I.1983

УДК 541(24+64):547.458.82:535.557

### ОЦЕНКА ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ФРАКЦИЙ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ

*Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталева А. З.,  
Марченко Г. Н.*

Полидисперсность полимера — важная характеристика его свойств. Сведения об этой характеристике могут быть получены путем изучения углов ориентации оптической оси раствора относительно направления потока в явлении двойного лучепреломления в потоке (ДЛП). В связи с этим в настоящей работе проведены исследования эффекта Максвелла в растворах фракций нитрата целлюлозы (НЦ) со средним содержанием азота  $N=12,4\%$ . ММ фракций НЦ и равновесная жесткость молекул определены в работе [1].

Исследования ДЛП проводили в циклогексаноне при 294 К с применением фотоэлектрической регистрации эффекта [2, 3]. Характеристики используемых приборов и вискозиметров содержатся в работе [4]. Характеристические вязкости  $[\eta]$ , характеристические значения  $\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g \eta_0 c}$ , а также оптические коэффициенты сдвига  $\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$  для всех фракций представлены в таблице. Здесь  $\eta_0$  и  $\eta$  — вязкости растворителя и раствора при концентрации  $c$ ,  $g$  — градиент скорости сдвига,  $\Delta n$  — величина двойного лучепреломления.

Как видно из таблицы и рис. 1, значения  $\Delta n/\Delta \tau$  практически не изменяются с ММ фракций, что подтверждает гауссово поведение оптических свойств молекул НЦ в исследованной области ММ. Экспериментальному значению  $\Delta n/\Delta \tau = -(28 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  соответствуют величины сегментной оптической анизотропии  $\alpha_1 - \alpha_2 = -350 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и анизотропии мономерного звена  $\Delta a = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S} = -7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , вычисленные по формуле Куна [2]

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{4\pi}{45 k T n_s} (n_s^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $n_s$  — показатель преломления растворителя,  $S=50$  — число мономерных звеньев в сегменте Куна, полученное по гидродинамическим данным в работе [1].

Основное внимание уделяли количественному измерению углов ориентации. Этому способствовало применение высокочувствительной методики измерения ДЛП с использованием модуляции эллиптической поляризации