

УДК 541.64:542.943:535.37

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблеев Р. И.

Термоокислительная деструкция сложноэфирных пластификаторов ПВХ — диалкиловых эфиров *o*-фталевой кислоты — сопровождается хемилюминесценцией, причем наблюдается корреляция между максимальным значением интенсивности хемилюминесценции и скоростью окислительного брутто-дегидрохлорирования ПВХ в среде указанных сложноэфирных пластификаторов. Интенсивная окислительная термодеструкция ПВХ-пластиков обусловлена протеканием процессов образования и распада гидропероксидов диалкилфталатов. Найдены значения кинетических параметров, характеризующих процесс автокатализического окисления сложноэфирных пластификаторов.

Характерной особенностью ПВХ является значительная интенсификация процессов термоокислительной деструкции полимера в присутствии пластификаторов (сложных эфиров ароматических и алифатических дикарбоновых кислот) [1]. Сопоставление параметра $k_2/\sqrt{k_b}$ (где k_2 и k_b — константы скорости продолжения и квадратичного обрыва реакционных цепей свободно-радикального окисления), характеризующего устойчивость сложноэфирных пластификаторов к окислению, с результатами экспериментального изучения кинетики дегидрохлорирования ПВХ-пластиков свидетельствует о том, что при прочих равных условиях скорость окислительной деструкции пластифицированного ПВХ определяется прежде всего окисляемостью сложноэфирного пластификатора [2]. Следовательно, изучение кинетических закономерностей процесса окисления индивидуальных пластификаторов облегчает задачу выяснения механизма старения пластифицированных ПВХ-материалов.

В настоящей работе рассмотрена хемилюминесценция сложноэфирных пластификаторов в процессе их взаимодействия с кислородом в режиме автоокисления. В качестве объекта исследования выбран ряд сложных диалкиловых эфиров — производных *o*-фталевой кислоты: ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ), дидодецилфталат (ДДДФ), ди-изо-тридекилфталат (ДТДФ).

Для измерения интенсивности хемилюминесценции использовали высокочувствительную установку, аналогичную описанной в работе [3]. Спектры хемилюминесценции регистрировали с использованием набора стеклянных граничных светофильтров. Окисление пластификаторов проводили при 433–473 К в термостатируемой ячейке при непрерывном барботировании кислорода (3 л/ч) через окисляемый субстрат. Температуру в ячейке контролировали с помощью термопары медь-константан. Гидропероксиды определяли иодометрически. Использовали пластификаторы квалификации ч. д. а., предварительно дважды пропущенные через колонку, заполненную окисью алюминия. Плотность ДОФ, ДДДФ и ДТДФ при 293 К составляла 0,982, 0,953 и 0,948 соответственно, кислотное число — 0,1 мг КОН/г, цветность по иодометрической шкале — 1,0. Скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии диалкилфталатов оценивали согласно работе [4].

Термоокислительный распад диалкилфталатов сопровождается явлением хемилюминесценции, и интенсивность свечения существенно зависит от природы сложноэфирного пластификатора (рис. 1, а). Для всех изученных эфиров хемилюминесценция наблюдается в синей области видимой части спектра (максимум интенсивности хемилюминесценции $I_{\text{хл}}^{\text{макс}}$ наблюдается при 450–460 нм). Различия в кинетике хемилюминесценции

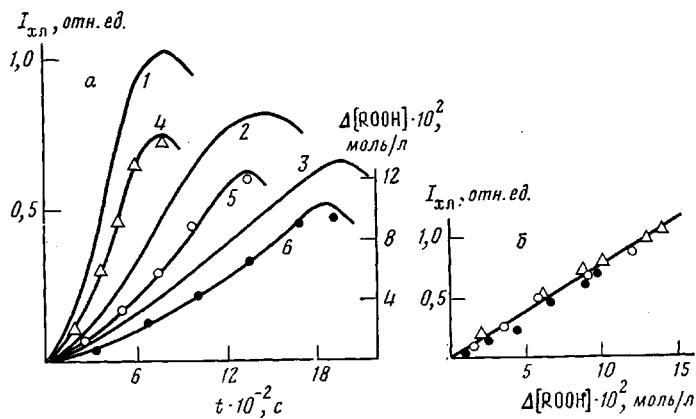
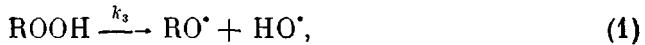


Рис. 1. Кинетика изменения интенсивности хемилюминесценции $I_{xл}$ (1–3) и накопления гидропероксидов $ROOH$ (4–6) в процессе автоокисления сложноэфирных пластификаторов при 448 К (а) и зависимость $I_{xл}$ от $\Delta [ROOH]$ (б). Здесь и на рис. 2, 1, 4 – ДТДФ; 2, 5 – ДДДФ; 3, 6 – ДОФ

при взаимодействии пластификаторов с кислородом следует связывать с их неодинаковой окислительной устойчивостью. Интенсивность хемилюминесценции $I_{xл}$ в ряду диалкилфталатов возрастает с увеличением длины спиртового остатка в молекуле диэфира.

Специфической особенностью окисления большинства углеводородов при повышенных температурах является автокатализическое развитие процесса, обусловленное вырожденным разветвлением цепей окисления за счет гомолитического распада (с константой скорости k_3) образующихся при окислении гидропероксидов $ROOH$ [5]



вызывающее увеличение скорости инициирования радикальных реакций. Важно, что процесс изменения интенсивности хемилюминесценции при автоокислении сложноэфирных пластификаторов ПВХ коррелирует с накоплением гидропероксидов в широком интервале температур – интенсивность хемилюминесценции $I_{xл}$ прямо пропорциональна концентрации образующихся гидропероксидов (рис. 1, б). Это предопределяет возможность использования метода хемилюминесценции для контроля процесса окисления сложноэфирных пластификаторов ПВХ.

Поскольку скорость зарождения цепей окисления за счет прямой атаки кислородом молекул пластификатора относительно мала, а гидропероксиды распадаются на радикалы достаточно быстро [2], то уже при сравнительно невысокой концентрации образующиеся гидропероксиды становятся главным источником свободных радикалов. На это, в частности, указывает наличие корреляции между интенсивностью хемилюминесценции и концентрацией гидропероксидов (рис. 1), что согласуется с работой [6]. В данном случае кинетика окисления эфиров описывается известной параболической зависимостью [5]

$$[ROOH]^{0.5} = 0.5k_2k_6^{-0.5}k_3^{0.5}[RH]t, \quad (2)$$

где $[RH]$ – концентрация пластификатора, t – время.

Учитывая, что интенсивность хемилюминесценции пропорциональна концентрации гидропероксидов (рис. 1, б), кинетические кривые автоокисления сложноэфирных пластификаторов в соответствии с уравнением (2) трансформируются в координатах $I_{xл}^{0.5} - t(\Delta [ROOH]^{0.5} - t)$ в прямолинейные зависимости (рис. 2), из которых были рассчитаны значения параметра $B = k_2k_6^{-0.5}k_3^{0.5}$ (табл. 1). Указанный параметр, включающий отношение констант скорости k_2/Vk_6 , определяющее скорость цепного окисления при постоянной скорости инициирования, и эффективную константу скорости

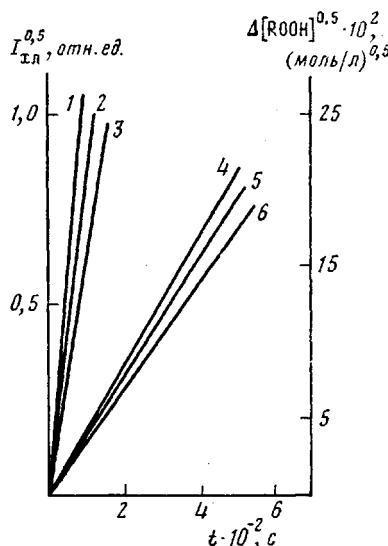


Рис. 2

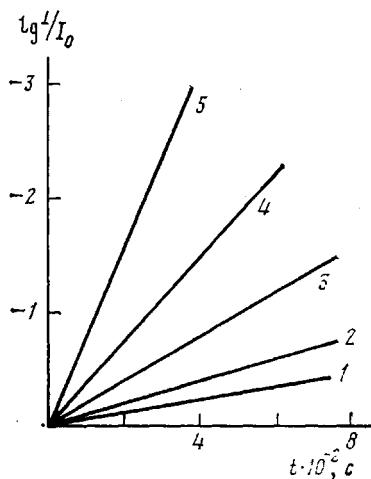


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $I_{\text{хл}}^{0.5}$ (1–3) и $\Delta[\text{ROOH}]^{0.5} \cdot 10^2$ (4–6) от времени автоокисления при 473 (1–3) и 433 К (4–6)

Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических зависимостей термического (в атмосфере аргона) распада гидропероксидов ДОФ, полученных предварительным окислением пластификатора при 458 К в токе кислорода, при 399 (1), 407 (2), 420 (3), 428 (4) и 439 К (5)

автоинициирования k_3 , характеризует автокаталитическую кинетику окисления пластификатора. Из табл. 1 следует, что при постоянной температуре значение параметра В возрастает для диалкилфталатов в ряду $\text{ДОФ} < \text{ДДДФ} < \text{ДТДФ}$, что связано с увеличением в молекуле сложного эфира содержания легкоокисляющихся метиленовых группировок.

На связь между хемилюминесценцией и накоплением в пластификаторе гидропероксидов указывает и тот факт, что термическая (в атмосфере аргона) деструкция предварительно окисленного ДОФ, ДДДФ, ДТДФ, в отличие от исходных (неокисленных) образцов, сопровождается излучением света, что согласно работе [6], очевидно, обусловлено рекомбинацией в клетке свободных радикалов, образующихся при термораспаде гидропероксидов пластификатора.

На начальных участках кинетические кривые термораспада гидропероксидов спрямляются в координатах $\lg \frac{[\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_0} - t$ или $\lg \frac{I_{\text{хл}}}{I_0} - t([\text{ROOH}]_0)$ и I_0 – исходные значения концентрации гидропероксидов и интенсивности хемилюминесценции, соответственно). При постоянной температуре наклон указанных экспериментальных кривых (рис. 3) не зависит от начальной концентрации гидропероксида, что свидетельствует о первом порядке реакции по $[\text{ROOH}]$. Значения константы скорости

Таблица 1

Значения кинетического параметра ($B = k_2 k_6^{-0.5} k_3^{0.5} \cdot 10^4$) автоокисления пластификаторов

Пластификатор	$T, \text{К}$	$B, (\text{л}/\text{моль})^{0.5} \cdot \text{с}^{-1}$	Пластификатор	$T, \text{К}$	$B, (\text{л}/\text{моль})^{0.5} \cdot \text{с}^{-1}$	Пластификатор	$T, \text{К}$	$B, (\text{л}/\text{моль})^{0.5} \cdot \text{с}^{-1}$
ДОФ	433	2,9	ДДДФ	433	4,0	ДТДФ	433	4,7
	443	3,9		443	6,3		443	8,9
	448	5,1		448	8,6		448	11,1
	458	7,5		458	13,1		458	16,1
	473	12,8		473	24,2		473	27,8

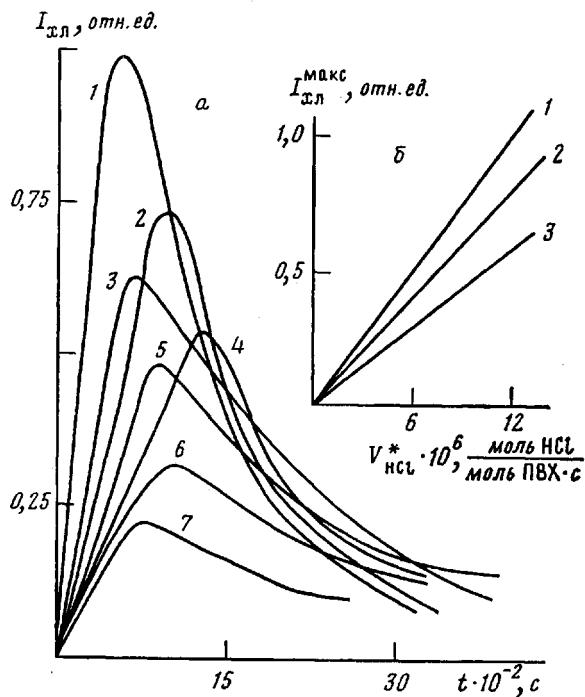


Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности хемилюминесценции в процессе термоокислительной (448 К) деструкции ПВХ в среде сложноэфирных пластификаторов (а) и взаимосвязь между максимальной интенсивностью хемилюминесценции и скоростью термоокислительного (448 К) брутто-дегидрохлорирования ПВХ V_{NCl}^* (б) в присутствии сложноэфирных пластификаторов при их содержании 6–72 моль/моль ПВХ. а: 1, 3 – ДТДФ; 2, 5 – ДДДФ; 4, 5 – ДОФ; 7 – без пластификатора; содержание диалкилфталата 12 (3, 5, 6) и 36 моль/моль ПВХ (1, 2, 4); б: 1 – ДТДФ, 2 – ДДДФ, 3 – ДОФ

брутто-распада гидропероксидов k_3^* , пропорциональной тангенсу угла наклона зависимости $\lg \frac{[\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_0}$ от времени термической экспозиции предварительно окисленного пластификатора, и энергии активации процесса E_a в интервале температур 399–439 К для ДОФ, ДДДФ, ДТДФ (табл. 2) практически совпадают. Это означает, что распад образующихся в ходе автоокисления диалкилфталатов гидропероксидов протекает по одному и тому же механизму.

Необходимо отметить, что полученные методом хемилюминесценции значения k_3^* на один-два порядка выше, а E_a ниже, чем известные из литературных источников значения указанных параметров разложения индивидуальных гидропероксидов в жидкой фазе (в среде инертных растворителей) [7].

Наблюдаемые закономерности термораспада гидропероксидов сложных эфиров *o*-фталевой кислоты, по-видимому, обусловлены интенсивным

Таблица 2

Константы скорости и энергии активации брутто-распада гидропероксидов, формирующихся при окислении сложноэфирных пластификаторов при 458 К

Пластификатор	$T, \text{К}$	$k_3^* \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	Пластификатор	$T, \text{К}$	$k_3^* \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	Пластификатор	$T, \text{К}$	$k_3^* \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
ДОФ	399	0,2		ДДДФ	399	0,2		ДТДФ	399	0,2	
	407	0,3			407	0,4			407	0,4	
	420	0,5	88±5		420	0,5	90±5		420	0,5	90±5
	428	0,8			428	0,7			428	0,7	
	439	1,8			439	1,8			439	1,8	

протеканием процессов индуцированного распада гидропероксидов по реакциям со свободными радикалами и(или) с молекулярными продуктами деструкции сложных эфиров (кислотами, спиртами, кетонами и т. п.) [8, 9], ибо разрыв связи $-O-O-$ молекул гидропероксидов в бимолекулярных реакциях энергетически выгоднее, чем мономолекулярный распад.

Образующиеся свободные радикалы способны не только продолжать цепи окисления пластификатора, но и промотировать развитие деструктивных реакций в макроцепях ПВХ. Подтверждением служит явление резкого возрастания интенсивности хемилюминесценции при термоокислительной деструкции ПВХ в смеси с фталатными пластификаторами по сравнению с тем же процессом, развивающимся в непластифицированном ПВХ (рис. 4, а). Интенсивность свечения при термоокислительном распаде ПВХ-пластикатов определяется, как и скорость дегидрохлорирования ПВХ в этих же условиях, количеством и природой введенного в полимер сложноэфирного пластификатора. Наблюдается четкая линейная зависимость между максимальной интенсивностью хемилюминесценции $I_{\text{хл}}^{\text{ма кс}}$ и скоростью окислительного дегидрохлорирования ПВХ под влиянием сложноэфирных пластификаторов V_{HCl}^* (рис. 4, б, где $V_{\text{HCl}}^* = V_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl}}^0$ — скорости термоокислительного брутто-дегидрохлорирования ПВХ в присутствии и без пластификатора соответственно).

Таким образом, результаты изучения хемилюминесценции термоокислительной деструкции сложноэфирных пластификаторов и ПВХ-пластикатов на их основе однозначно указывают, что определяющую роль при интенсификации термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ играют реакции окисления сложноэфирных пластификаторов с образованием и распадом соответствующих гидропероксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Minsker K. S., Abdullin M. I., Zaikov G. E. J. of Vinyl Technology, 1981, v. 3, № 4, p. 230.
2. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Зуева Н. П., Мартемьянов В. С., Теплов Б. Ф. Пласт. массы, 1981, № 9, с. 33.
3. Гольденберг В. И., Юрченко Н. И., Шмолович В. Г. Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 10, с. 2620.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Крайкин В. А. Пласт. массы, 1980, № 3, с. 31.
5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 119.
6. Шляпингох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вычутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966, с. 92.
7. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 50.
8. Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983, с. 42, 61.
9. Hiatt R., Irwin K. S. J. Organ. Chem., 1968, v. 33, p. 1430.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
25.VII.1984

CHEMILUMINESCENCE DURING OXIDATION OF ESTER-TYPE PLASTICIZERS FOR POLYVINYL CHLORIDE

Minsker K. S., Abdullin M. I., Ableev R. I.

Summary

Thermooxidative degradation of ester-type plasticizers for PVC — dialkyl esters of *o*-phthalic acid is accompanied by chemiluminescence. The maximal value of chemiluminescence intensity correlates with the rate of oxidative brutto-dehydrochlorination of PVC in the ester plasticizers medium. The intensive oxidative thermodegradation of flexible PVC is related with processes of formation and decay of dialkylphthalates hydroperoxides accompanied by chemiluminescence effect. The values of kinetic parameters are found characterizing the process of autocatalytic oxidation of ester-type plasticizers.