

УДК 541.64:542.943

**РОЛЬ ПЛАСТИФИКАТОРА В ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ
ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Минскер К. С., Абдуллин М. И., Непочатых О. В.,
Зуева Н. П.

Скорость термоокислительной деструкции ПВХ, обусловленная присутствием в полимерной композиции хлоридов металлов — основных продуктов превращений металлсодержащих термостабилизаторов ПВХ, определяется наличием в полимере пластификаторов. Эффект обусловлен изменением кинетики окисления пластификаторов под действием хлоридов металлов и тем самым с изменением влияния пластификаторов и усилением (или ослаблением) каталитического действия хлоридов металлов на деструкцию ПВХ. Хлориды металлов и пластификаторы на основе сложных эфиров влияют на процессы деструкции ПВХ неаддитивно.

Композиции ПВХ-пластикатов наряду с пластификаторами обычно включают различные металлсодержащие добавки (термостабилизаторы, лубриканты, пигменты и т. п.), которые при взаимодействии с выделяющимися при дегидрохлорировании полимера хлористым водородом образуют хлориды металлов $MtCl_n$. Влияние $MtCl_n$ на деструкцию непластифицированного ПВХ изучено достаточно подробно и обобщено в работе [1]. Однако публикации, касающиеся распада ПВХ под влиянием хлоридов металлов в среде пластификаторов, практически отсутствуют.

В настоящей работе суммированы основные результаты изучения влияния хлоридов ряда металлов (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Cd^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+}) на термоокислительную деструкцию ПВХ, пластифицированного сложными эфирами дикарбоновых кислот.

Скорость процесса термоокислительного брутто-дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ в присутствии $MtCl_n$ в общем случае можно представить в виде суммы скоростей реакций

$$v_{HCl} = v_0 + v_p + v_m + v_{pm}, \quad (1)$$

где v_0 — скорость термоокислительного дегидрохлорирования непластифицированного ПВХ; v_p — скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, зависящая от природы и концентрации пластифицирующего агента в полимерной композиции и характеризующая влияние пластификатора на распад полимера (v_p можно определить по разности между скоростью термоокислительного брутто-дегидрохлорирования ПВХ-пластиката и скоростью v_0); v_m — скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, обусловленная влиянием хлорида металла и зависящая от природы и количества $MtCl_n$ в полимере (определяется как разность между скоростью термоокислительной деструкции непластифицированного ПВХ в присутствии хлорида металла и скоростью v_0); v_{pm} — скорость элиминирования HCl , обусловленная неаддитивным влиянием $MtCl_n$ и пластификатора на термоокислительное дегидрохлорирование ПВХ, которую можно представить в виде

$$v_{pm} = v_{HCl} - v_0 - v_p - v_m \quad (2)$$

Скорость термоокислительной деструкции непластифицированного ПВХ существенно зависит от природы и содержания $MtCl_n$ в полимере (рис. 1).

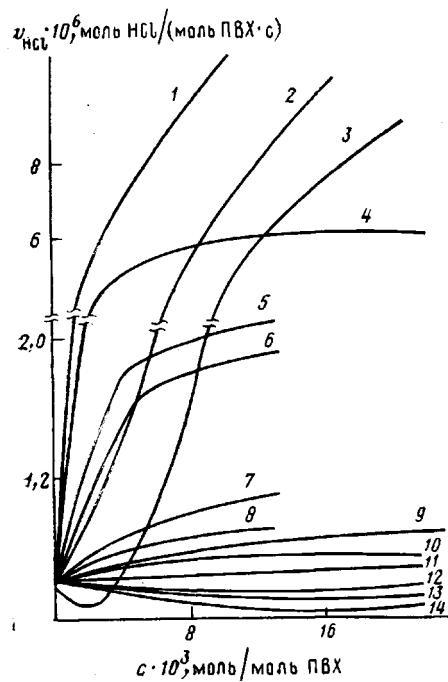


Рис. 1

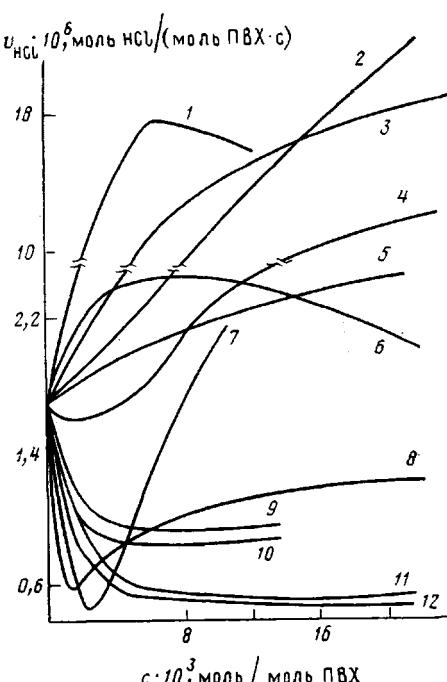


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации c и природы хлоридов металлов на скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ: 1 – BiCl_3 , 2 – FeCl_3 , 3 – AlCl_3 , 4 – ZnCl_2 , 5 – MgCl_2 , 6 – CuCl_2 , 7 – MnCl_2 , 8 – SnCl_2 , 9 – BaCl_2 , 10 – PbCl_2 , 11 – CaCl_2 , 12 – CoCl_2 , 13 – CdCl_2 (423 К, атмосфера O_2)

Рис. 2. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ди(2-этилгексил)себацинатом, от концентрации c хлорида металла в пластикате: 1 – MnCl_2 , 2 – BiCl_3 , 3 – ZnCl_2 , 4 – FeCl_3 , 5 – CoCl_2 , 6 – SnCl_2 , 7 – MgCl_2 , 8 – CuCl_2 , 9 – CdCl_2 , 10 – BaCl_2 , 11 – PbCl_2 (423 К, атмосфера O_2)

Видно, что BaCl_2 , PbCl_2 , CdCl_2 , CoCl_2 , CaCl_2 относительно индифферентны к реакции дегидрохлорирования ПВХ; MnCl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 слабо активируют распад полимера, а CuCl_2 , BiCl_3 , MgCl_2 , AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 значительно ускоряют термоокислительное дегидрохлорирование ПВХ.

Роль пластификаторов в ПВХ-композициях проявляется в основном в модификации физико-механических свойств полимера [2, 3], а пластифицирующие агенты, в частности на основе сложных эфиров, обычно ускоряют термоокислительную деструкцию ПВХ [4], поэтому следовало ожидать отсутствия принципиальных изменений в характере влияния хлоридов металлов на термоокислительный распад ПВХ при введении в систему ПВХ+ MtCl_n сложноэфирного пластификатора, хотя абсолютное значение v_{HCl} должно увеличиваться (в термоокислительных условиях сложноэфирные пластификаторы легко вовлекаются в окислительные реакции, что существенно промотирует дегидрохлорирование ПВХ [4]). Однако это, как правило, не наблюдается, характер зависимости $v_{\text{HCl}}=f([\text{MtCl}_n])$ под действием сложноэфирного пластификатора значительно изменяется (рис. 2).

Скорость термоокислительной деструкции ПВХ, обусловленная влиянием пластификатора и хлорида металла, характеризуется параметром v_{pm} . Неравенство $v_{pm}>0$ означает, что соответствующий хлорид металла и пластификатор при совместном присутствии в ПВХ-композиции оказывают большее дестабилизирующее действие на полимер, чем суммарно индивидуальные компоненты. Если следствием совместного присутствия MtCl_n и сложноэфирного пластификатора в ПВХ-композиции является ингибирование термоокислительной деструкции полимера по сравнению с процессом термоокислительной деструкции ПВХ в присутствии только MtCl_n или пластифицирующего агента, то $v_{pm}<0$. В случае, когда $v_{pm}\approx 0$,

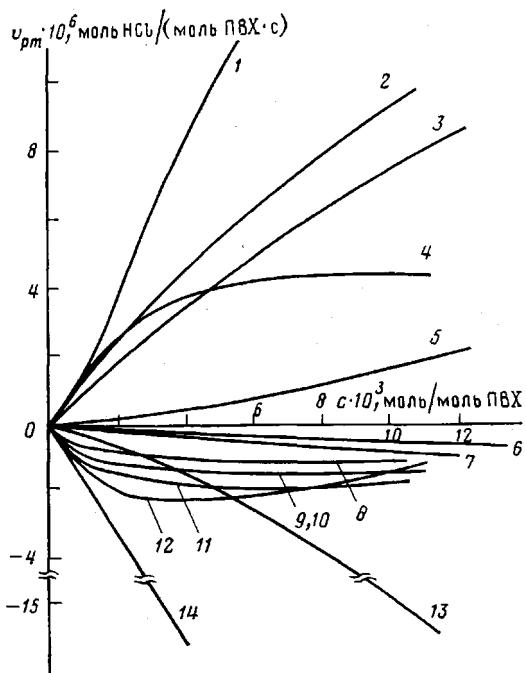


Рис. 3. Зависимость v_{pm} от концентрации c хлорида металла в пластифицированном ПВХ: 1 – $MnCl_2$, 2 – $AlCl_3$, 3 – $ZnCl_2$, 4 – $SnCl_2$, 5 – $CoCl_2$, 6 – $CdCl_2$, 7 – $PbCl_2$, 8 – $CuCl$, 9 – $BaCl_2$, 10 – $CaCl_2$, 11 – $CuCl_2$, 12 – $MgCl_2$, 13 – $FeCl_3$, 14 – $BiCl_3$ (423 К, атмосфера O_2)

действие хлорида металла и пластификатора на окислительный термо-распад ПВХ аддитивно.

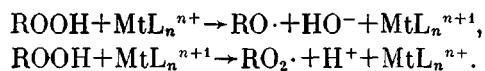
Из рис. 3 видно, что большинство хлоридов металлов и сложноэфирных пластификаторов неаддитивно влияют на процесс термоокислительной деструкции ПВХ ($v_{pm} \neq 0$). Это означает, что выводы относительно роли хлоридов металлов в реакциях дегидрохлорирования ПВХ, полученные при изучении термического распада жесткого (непластифицированного) ПВХ [3], ограничены и не распространяются на процессы термоокислительной деструкции ПВХ в среде пластификаторов.

Хлориды металлов в соответствии со значениями v_{pm} целесообразно разделить на три группы. К первой относятся соли, активирующие термоокислительный распад ПВХ-пластика, т. е. хлориды металлов, для которых $v_{pm} > 0$. Это $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CoCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_2$. Ко второй группе относятся хлориды, слабо ингибирующие термоокислительное дегидрохлорирование ПВХ в среде сложноэфирных пластификаторов. Это $CdCl_2$, $PbCl_2$, $CuCl$. К третьей группе относятся хлориды, заметно тормозящие процесс окислительной термодеструкции пластифицированного полимера ($v_{pm} < 0$), такие как $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CuCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$.

Неаддитивное действие хлорида металла и сложноэфирного пластификатора при термоокислительной деструкции ПВХ обусловлено влиянием $MtCl_n$ на окисление пластификатора; хлориды металлов активно воздействуют на скорость взаимодействия сложноэфирных пластификаторов с кислородом: хлориды Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} существенно ускоряют окисление эфиров, тогда как $CuCl_2$, $CuCl$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, наоборот, замедляют процесс, а хлориды Cd^{2+} , Pb^{2+} практически инертны в этом отношении. Ниже приведены значения $v_{O_2} \cdot 10^6$ (моль/л·с), характеризующие влияние хлоридов металлов на скорость поглощения кислорода при автоокислении ди(2-этилгексил) себацината при $[MtCl_n] = 0,2$ моль/моль пластификатора.

$MtCl_n$	$MnCl_2$	$CrCl_3$	$FeCl_3$	$SnCl_2$	$CoCl_2$	–	$CdCl_2$
$v_{O_2} \cdot 10^6$	1,2	0,90	0,80	0,52	0,50	0,40	0,37
$MtCl_n$	$PbCl_2$	$BiCl_3$	$CaCl_2$	$AlCl_3$	$CuCl$	$BaCl_2$	$MgCl_2$
$v_{O_2} \cdot 10^6$	0,36	0,30	0,30	0,27	0,28	0,25	0,20

Ускорение процесса окисления сложноэфирных пластификаторов ПВХ под действием хлоридов металлов, очевидно, обусловлено промотированием разветвления цепей окисления за счет катализитического распада формирующихся при взаимодействии эфиров с кислородом гидропероксидов с генерированием в реакционной системе свободных радикалов, например, по циклу Габбера — Вайса [5]



Такая схема, по-видимому, имеет место при окислении сложных эфиров в присутствии MnCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 . Свободные радикалы, образующиеся при реакции ROOH с MtCl_n , вызывают не только развитие цепей окисления пластификатора, но и, атакуя макромолекулы ПВХ, приводят к существенному ускорению процесса дегидрохлорирования полимера. В результате при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ в присутствии таких хлоридов металлов $v_{pm} > 0$ (рис. 3).

Замедление процесса окисления пластификаторов на основе сложных диэфиров некоторыми хлоридами металлов возможно связано с безрадикальным распадом гидропероксидов под влиянием MtCl_n и (или) с гибелью реакционных центров окисления на соединениях металлов [5]. Важно, что в результате термоокислительной деструкции пластика в смеси с такими продуктами $v_{pm} < 0$ (рис. 3).

В рассмотренном ряду хлоридов металлов исключение составляет FeCl_3 , который активирует окисление пластификатора, но значение v_{pm} для термоокислительной деструкции пластика в присутствии указанного хлорида существенно меньше нуля (рис. 3).

Результаты изучения автоокисления пластификаторов в присутствии MtCl_n коррелируют с данными по термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ в смеси с хлоридами металлов. Наиболее высокая скорость дегидрохлорирования полимера в среде сложных эфиров наблюдается в присутствии MtCl_n , обеспечивающих наибольшую скорость окисления пластифицирующего агента в полимерной композиции, например хлоридов Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} (рис. 3), хотя при этом хлориды металлов могут быть практически инертны в отношении термодеструкции непластифицированного ПВХ, что характерно, например, для MnCl_2 и CoCl_2 (рис. 1, 2). Скорость v_{pm} имеет наименьшие значения при распаде ПВХ-пластика, содержащих хлориды металлов, которые замедляют окисление пластифицирующего агента. Примечательно, что указанная закономерность имеет место даже в том случае, когда хлорид металла активирует реакцию дегидрохлорирования жесткого ПВХ, например в случае MgCl_2 и CaCl_2 (рис. 1, 2). Это согласуется с выводом, в соответствии с которым скорость термоокислительного распада пластифицированного ПВХ определяется не собственной стабильностью макромолекул, а в первую очередь окислительной устойчивостью пластифицирующей добавки [4].

Таким образом, параметр v_{pm} , учитывающий неаддитивное влияние пластификатора и хлорида металла на скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, определяется в общем случае характером влияния MtCl_n на кинетику окисления пластификатора. Указанное подтверждается линейной зависимостью между v_{pm} и скоростью окисления пластификатора в присутствии MtCl_n , v_{O_2} (рис. 4). Однако для некоторых рассмотренных хлоридов металлов характерно отклонение от выявленной зависимости. Так, для ZnCl_2 , AlCl_3 и SnCl_2 v_{pm} значительно выше, чем можно было ожидать исходя из величины v_{O_2} , а при деструкции ПВХ-пластика в присутствии FeCl_3 или BiCl_3 , наоборот, величина v_{pm} очень мала (рис. 4).

Аномально высокие значения v_{pm} при термодеструкции пластика в смеси с хлоридом цинка, алюминия или олова, очевидно, обусловлены усилением под влиянием пластификатора катализитического действия указанных хлоридов металлов на дегидрохлорирование ПВХ. Действительно, из рис. 5 видно, что v_{HCl} при термической (в отсутствие O_2) деструкции

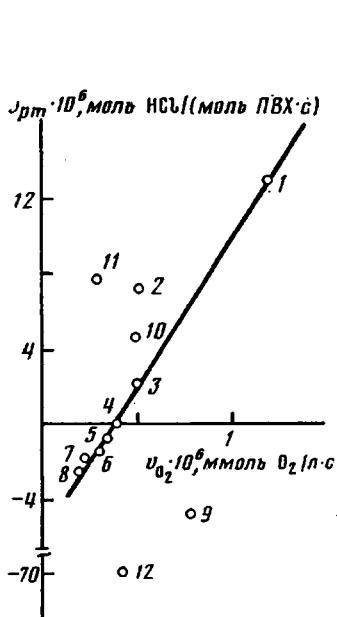


Рис. 4

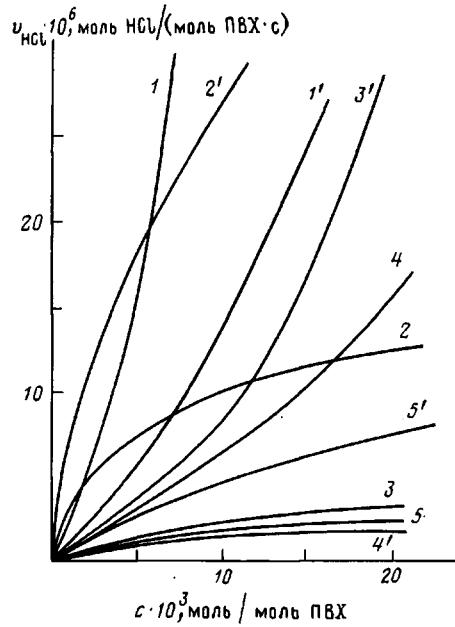


Рис. 5

Рис. 4. Связь между параметром v_{pm} и скоростью окисления ди(2-этилгексил) себацината при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ в присутствии: 1 – MnCl₂, 2 – ZnCl₂, 3 – CoCl₂, 4 – CdCl₂, 5 – PbCl₂, 6 – CuCl₂, 7 – BaCl₂, 8 – MgCl₂, 9 – FeCl₃, 10 – SnCl₂, 11 – AlCl₃, 12 – BiCl₃ (423 K, давление O₂ 1·10⁵ Па, [MtCl_n] = 0,2 моль/моль пластификатора)

Рис. 5. Влияние концентрации с сложноэфирного пластификатора ди(2-этилгексил) себацината на зависимость скорости термической деструкции ПВХ от содержания в полимере BiCl₃ (1, 1'), ZnCl₂ (2, 2'), AlCl₃ (3, 3'), FeCl₃ (4, 4'), SnCl₂ (5, 5') для пластифицированного (1'-5') и непластифицированного полимера (1–5) (423 K, атмосфера Ar)

ПВХ в смеси ZnCl₂, AlCl₃ или SnCl₂ существенно возрастает при введении в полимер пластификатора. Это означает, что в случае термоокислительной деструкции ПВХ-пластикатов, содержащих хлориды Zn, Al или Sn, величина v_{pm} определяется не только изменением скорости окисления сложноэфирного пластификатора под действием данных хлоридов металлов, но и усилением благодаря пластификатору каталитического действия указанных хлоридов металлов на дегидрохлорирование собственных ПВХ. Это, возможно, связано с увеличением диффузии каталитического агента в полимер благодаря более высокой совместимости хлоридов цинка, алюминия и олова с системой полимер – пластификатор. Об этом свидетельствует и то, что данные хлориды металлов в отличие от других рассмотренных хлоридов хорошо растворимы в сложноэфирных пластификаторах.

Иная картина наблюдается при термоокислительной деструкции пластикатов, содержащих FeCl₃ или BiCl₃. Хотя FeCl₃ заметно ускоряет окисление сложноэфирных пластификаторов и термодеструкцию ПВХ в отсутствие пластификатора (рис. 1 и 2), однако значение v_{pm} существенно ниже, чем можно было ожидать исходя из этих экспериментальных результатов. Причиной этого, очевидно, является образование комплекса FeCl₃ со сложноэфирными пластификаторами, что ведет к существенному уменьшению каталитического действия хлорида Fe³⁺ на термораспад макромолекул ПВХ. Вывод подтверждается тем, что введение сложноэфирного пластификатора в смесь ПВХ+FeCl₃ сильно замедляет термический (в атмосфере Ar) распад полимера (рис. 5). Отсюда следует, что при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ в присутствии FeCl₃ действуют два противоположных факторов: с одной стороны, увеличивается скорость дегидрохлорирования ПВХ за счет усиления процессов окисления пластификатора под влиянием FeCl₃, а с другой –

пластификатор подавляет сильное катализическое действие хлорида Fe^{3+} на распад собственно ПВХ. Поскольку для FeCl_3 $v_m > v_p$, то суммарный эффект выражается в менее интенсивном термоокислительном дегидрохлорировании пластифицированного ПВХ, чем в аналогичных условиях, но в отсутствие пластификатора. Как следствие этого $v_{pm} < 0$ (рис. 3, 4).

Практически аналогичная картина характерна и для деструкции ПВХ в присутствии BiCl_3 (рис. 3–5). Отличие заключается лишь в том, что хлорид Bi^{3+} не катализирует окисление сложноэфирных пластификаторов, поэтому значения v_{pm} в этом случае еще ниже, чем при деструкции ПВХ в смеси с FeCl_3 (рис. 4).

Таким образом, влияние соединений металлов, в частности хлоридов металлов, на стабильность жесткого (непластифицированного) и пластифицированного ПВХ является существенно неодинаковым. Пластификаторы изменяют характер и (или) степень влияния хлоридов металлов на скорость термоокислительной деструкции ПВХ в основном благодаря изменению кинетики окисления пластифицирующих агентов. Все это требует дифференцированного подхода к решению вопросов стабилизации жестких и пластифицированных ПВХ-композиций металлоконтролирующими стабилизаторами, образующими при взаимодействии с выделяющимся при деструкции ПВХ хлористым водородом хлоридов металлов.

В работе использовали сус펜зионный ПВХ марки С-70 (ГОСТ 14332-69). Сложноэфирный пластификатор ди(2-этилгексил) себацинат (ГОСТ 8728-77) очищали двукратным фильтрованием через колонку длиной 1200 мм, заполненную оксидом алюминия. Хлориды металлов квалификации х. ч. предварительно обезвоживали согласно методике работы [6]. Деструкцию пластифицированного ПВХ в присутствии хлоридов металлов проводили в атмосфере кислорода или аргона. Выделяющийся при распаде ПВХ хлористый водород удалялся из зоны реакции током газа-носителя (O_2 или Ar), который барботировал через электродную ячейку, содержащую строго определенное количество бидистиллированной воды. Для определения поглощаемого в ячейке HCl применяли ионселективный электрод на основе Hg_2Cl_2 и ртутно-сульфатный электрод сравнения. Показания электродов непрерывно регистрировались и обрабатывались в автоматическом режиме с помощью специально сконструированной потенциометрической установки, включающей мини-ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1979. 272 с.
2. Тиниус К. Пластификаторы. М., 1964. 407 с.
3. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.
4. 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. 2140.
5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. 375 с.
6. Фурман А. А. Неорганические хлориды. М., 1980. 416 с.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
2.VI.1986

THE ROLE OF A PLASTICIZER IN THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE IN THE PRESENCE OF METALS CHLORIDES

Minsker K. S., Abdullin M. I., Nepochatykh O. V., Zueva N. P.

S u m m a r y

The rate of thermooxidative degradation of PVC related with the presence in the polymer composition of metals chlorides being main products of transformations of metal-containing thermostabilizers of PVC depends on the presence of plasticizers in a polymer. This effect is a result of the change of kinetics of oxidation of plasticizers under the action of metals chlorides and with the change of plasticizers effect and with increase (or decrease) of the catalytic action of metals chlorides on degradation of PVC. The effect of metals chlorides and ester plasticizers on degradation of PVC is nonadditive.