

УДК 541.64:542.943

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
ПЛАСТИФИКАТОРАХ**

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

Кинетика деструкции ПВХ значительно изменяется при введении в полимерную систему фосфорсодержащих пластификаторов, причем закономерности процессов термической и термоокислительной деструкции существенно различаются. Основной причиной ускорения термодеструкции ПВХ в среде фосфорсодержащих пластификаторов является главным образом высокая нуклеофильность эфиров *o*-фосфорной кислоты, обуславливающая специфическое сольватационное взаимодействие между молекулами пластификатора и макроцепями полимера. Скорость термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного *o*-фосфатами, определяется реакционной способностью эфиров *o*-фосфорной кислоты по отношению к кислороду; скорость распада полимера возрастает с уменьшением окислительной устойчивости пластификатора, количественной характеристикой которой является параметр окисляемости *o*-фосфата $k = k_2 k_6^{-0,5} k_3^{0,5}$.

Процессы термической и термоокислительной деструкции жесткого и пластифицированного ПВХ в общем случае существенно различаются, при этом химическая природа пластификатора в свою очередь определяет особенности распада ПВХ [1]. Термическая деструкция полимера при сочетании со сложноэфирными (низкомолекулярными или олигомерными) пластификаторами на основе дикарбоновых кислот протекает с заметным снижением (почти на порядок) скорости распада ПВХ [1], тогда как термоокислительная (в присутствии O_2) деструкция пластифицированного ПВХ характеризуется значительно более высокой (на 1–2 порядка) скоростью разложения полимера по сравнению с деструкцией чистого ПВХ. Последнее обусловлено промотирующим влиянием окисляющегося пластификатора на распад полимера. Как следствие, скорость дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ v_{HCl} связана прямой зависимостью с параметром окисляемости сложноэфирных пластификаторов $k_2 k_6^{-0,5} k_3^{0,5}$ [2].

Термическая деструкция ПВХ в среде фосфорсодержащих пластификаторов (алкиловых, ариловых, смешанных алкилариловых эфиров *o*-фосфорной кислоты) по сравнению с деструкцией в сложноэфирных пластифицирующих агентах изучена слабо, хотя фосфаты наряду со сложными диэфирами являются важнейшими пластификаторами полимеров винилхлорида. Однозначно установлено лишь, что термическая деструкция ПВХ в среде эфиров *o*-фосфорной кислоты протекает более интенсивно, чем в аналогичных условиях, но без пластификаторов [3]. Что касается термоокислительной деструкции ПВХ в фосфорсодержащих пластификаторах, то публикаций по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение основных закономерностей процессов термической и термоокислительной деструкции ПВХ в присутствии алкиловых и алкилариловых эфиров *o*-фосфорной кислоты – три(2-этилгексил)фосфата (ТОФ), ди(2-этилгексил)фенилфосфата (ДАФФ), 2-этилгексилдифенилфосфата (ОДФФ).

В работе использованы фосфорсодержащие пластификаторы (табл. 1), предварительно очищенные на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия; элюент — смесь хлороформ — гексан (2 : 3). Параметры собственной основности B и полярности P , равной $\epsilon - 1/2\epsilon + 1$ (где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды) фосфорсодержащих пластификаторов оценены согласно работе [4]. Окисление фосфатов кислородом изучали методом хемилюминесценции [5]. Спектры хемилюминесценции регистрировали с использованием набора стеклянных граничных светофильтров [6]. Окисление фосфорсодержащих пластификаторов проводили в термостатируемой ($\pm 0,5^\circ$) ячейке при непрерывном барботировании кислорода (3 л/ч). Гидропероксиды определяли иодометрически [7]. Деструкцию ПВХ в присутствии фосфорсодержащих пластификаторов изучали согласно работе [1].

Скорость элиминирования HCl из ПВХ v_{HCl} при термической (в атмосфере азота) деструкции полимера в среде фосфорсодержащих пластификаторов закономерно возрастает с увеличением основности B о-фосфатов (табл. 1), что обусловлено влиянием специфического сольватационного взаимодействия между полимером и растворителем [4]. Промотирующее действие о-фосфатов на термодеструкцию ПВХ ослабевает в ряду ТОФ > ДАФФ > ОДФФ, что связано с уменьшением электронно-донорных свойств эфиров о-фосфорной кислоты согласно изменению электронной плотности на атомах фосфора и кислорода при замене алкильных групп в молекуле фосфорсодержащего пластификатора на фенильные.

С другой стороны, наблюдается корреляция между v_{HCl} при распаде ПВХ в растворе фосфатного пластификатора и параметром полярности растворителя P , выражающим диэлектрические свойства среды и характеризующим неспецифическое сольватационное взаимодействие между растворителем (пластификатором) и макромолекулами полимера. Увеличение скорости деструкции полимера в о-фосфатах происходит пропорционально увеличению полярности эфиров о-фосфорной кислоты (табл. 1).

Статистическая обработка экспериментальных результатов, полученных при изучении термической деструкции ПВХ в фосфатных пластификаторах, показала, что значения частных коэффициентов (r_{vB} и r_{vP}) корреляционных зависимостей $v_{HCl} = f(B)$ и $v_{HCl} = f(P)$, равных соответственно $r_{vB} = 0,98$ и $r_{vP} = 0,94$, меньше общего коэффициента корреляции функции $v_{HCl} = f(B, P)$: $r_{vBP} = 0,99$.

Это свидетельствует о необходимости учета влияния обоих типов сольватационных эффектов в системе ПВХ + фосфорсодержащий пластификатор при анализе результатов изучения термической деструкции ПВХ в среде фосфатов. Экспериментально выявленные корреляционные зависимости между v_{HCl} и макроскопическими характеристиками о-фосфатов B и P были обработаны на ЭВМ с применением многопараметрового регрессионного анализа [8]. Получено уравнение, отражающее одновременное влияние специфической и неспецифической сольватации на скорость термического дегидрохлорирования ПВХ в среде фосфорсодержащих пла-

Таблица 1

Влияние фосфорсодержащих пластификаторов (43,1 ммоль/моль ПВХ) на скорости процессов брутто-дегидрохлорирования v_{HCl} , статистического элиминирования HCl из ПВХ v_c и реакции образования полисопряженных систем двойных связей v_{II} (448 К, O_2)

Пластификаторы	P	B , см ⁻⁴	$v_{HCl} \cdot 10^4$	$v_c \cdot 10^4$	$v_{II} \cdot 10^4$
			$\frac{\text{моль } HCl}{\text{моль ПВХ} \cdot \text{с}}$		
ТОФ (0,924; 0,12)	0,510	310	2,8	2,0	0,80
ДАФФ (0,996; 0,09)	0,411	280	1,7	1,0	0,70
ОДФФ (1,094; 0,08)	0,385	240	0,9	0,2	0,70

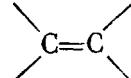
Примечание. В скобках указаны значения плотности d^{20} (г/см³) и кислотного числа (мг КОН/г) соответственно.

стификаторов: $v_{\text{HCl}} = -5,094 \cdot 10^{-6} + (6,272 \pm 0,0005) \cdot 10^{-6} P + (1,499 \pm 0,0002) \cdot 10^{-8} B$.

Были рассчитаны также значения коэффициентов весомости параметров P и B ($p\Delta P$ и $e\Delta B$), определяющих вклад каждого вида сольватационного (специфического и неспецифического) взаимодействия системы растворитель — полимер при жидкокапной деструкции ПВХ: $p\Delta P = 8,9 \cdot 10^{-7}$ и $e\Delta B = 12,0 \cdot 10^{-7}$.

Полученные результаты указывают на то, что основной причиной ускорения термодеструкции ПВХ в фосфатных пластификаторах по сравнению с деструкцией чистого полимера является в первую очередь достаточно высокая нуклеофильность эфиров *o*-фосфорной кислоты, обуславливающая специфическое сольватационное взаимодействие между молекулами *o*-фосфата и звеньями винилхлорида в макромолекулах ПВХ. Как следствие, имеется четкая зависимость скорости образования по за-

кону случая внутренних статистических связей



в макромоле-

кулах ПВХ v_c от параметра B , характеризующего основность (нуклеофильность) фосфорсодержащего пластификатора.

В то же время скорость образования в макроцепях полиеновых последовательностей v_a , в том числе формирующихся при инициирующем действии лабильных карбонилаллильных группировок



остается практически неизменной (табл. 1).

При термоокислительной деструкции ПВХ (в отличие от термической) в среде фосфорсодержащих пластификаторов наблюдается более сложная картина. При содержании *o*-фосфата в ПВХ $< 12,5$ ммоль/моль ПВХ скорость v_{HCl} уменьшается по сравнению с деструкцией чистого ПВХ в термоокислительных условиях. Превышение этого критического содержания пластификатора в ПВХ ведет к заметному возрастанию скорости окислительного термораспада полимера (рис. 1). Деструктивные превращения макромолекул ПВХ при термоокислительной экспозиции полимера в фосфатных пластификаторах сопровождаются хемилюминесценцией, причем максимальная интенсивность свечения хемилюминесценции $I_{\text{хл}}^{\text{макс}}$, как и значение v_{HCl} , зависит от химической природы *o*-фосфата и его количества в ПВХ (рис. 2). Важно, что изменение интенсивности хемилюминесценции (по сравнению с хемилюминесценцией в процессе термоокислительной деструкции непластифицированного полимера) находится в прямой зависимости от относительного изменения скорости элиминирования HCl из ПВХ под действием фосфатов в тех же условиях (рис. 3).

Выявленные особенности термоокислительного распада ПВХ в фосфорсодержащих пластификаторах обусловлены окислением эфиров *o*-фосфорной кислоты кислородом. Термоокисление (433—473 К) фосфорсодержащих пластификаторов в отличие от термической деструкции вызывает хемилюминесценцию (рис. 4) с излучением света в синей области видимой части спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм). Относительная интенсивность свечения в ряду эфиров *o*-фосфорной кислоты возрастает с увеличением числа метиленовых групп в заместителе и содержания алкильных заместителей в молекуле фосфорсодержащего пластификатора, в частности в ряду ОДФФ < ДАФФ < ТОФ. Видно, что кинетические зависимости интенсивности хемилюминесценции коррелируют с зависимостями накопления гидропероксидов (рис. 4). Интенсивность свечения прямо пропорциональна концентрации образующихся гидропероксидов соответствующих фосфатов (рис. 5), являющихся главным источником свободных радикалов при автоокислении. Учитывая, что ход кривых изменения интенсивности хемилюминесценции определяется скоростью накопления и распада гидропероксидов ROOH, а интенсивность свечения пропорциональна концентрации гидропероксидов, схему химических реакций, приводящих к об-

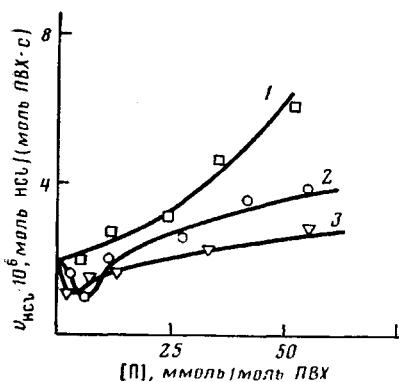


Рис. 1

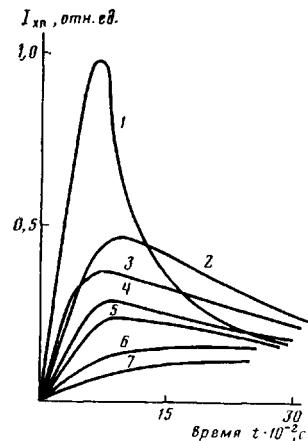


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} от содержания в полимере фосфорсодержащего пластификатора П. Здесь и на рис. 3 и 5: 1 – ТОФ, 2 – ДАФФ, 3 – ОДФФ. Здесь и на рис. 2–5 $T=448$ К

Рис. 2. Изменение интенсивности хемилюминесценции в процессе термоокислительной деструкции ПВХ в среде фосфорсодержащих пластификаторов: 1, 3 – ТОФ; 2, 6 – ДАФФ; 5, 7 – ОДФФ; 4 – без пластификатора. Содержание о-фосфатов, моль/моль ПВХ: 1, 2, 5 – 86,8; 3, 6, 7 – 12,4

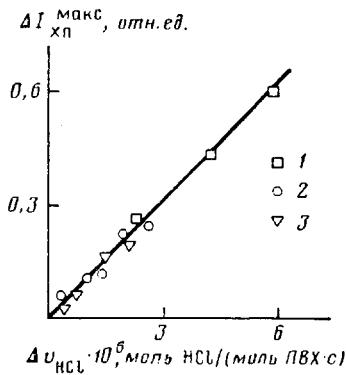


Рис. 3

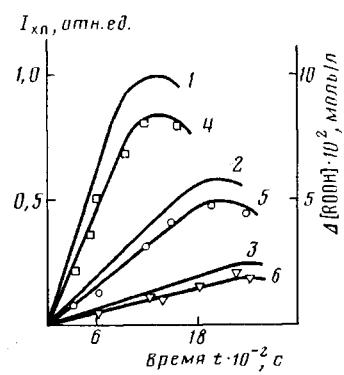


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между относительным изменением интенсивности хемилюминесценции $\Delta I_{\text{xл}}^{\text{макс}}$ и относительным изменением скорости дегидрохлорирования Δv_{HCl} при окислительной деструкции полимера в фосфорсодержащих пластификаторах. $\Delta I_{\text{xл}}^{\text{макс}} = I_{\text{xл}}^{\text{макс}} - I_{\text{xл}}^{* \text{макс}}$ и $\Delta v_{\text{HCl}} = v_{\text{HCl}} - v_{\text{HCl}}^*$, где $I_{\text{xл}}^{\text{макс}}$ и v_{HCl}^* – значения максимальной интенсивности свечения и скорости дегидрохлорирования пластифицированного (5,0–86,8 моль/моль ПВХ) полимера, $I_{\text{xл}}^{* \text{макс}}$ и v_{HCl}^* – значения максимальной интенсивности свечения и скорости дегидрохлорирования непластифицированного ПВХ

Рис. 4. Изменение интенсивности хемилюминесценции $I_{\text{xл}}$ (1–3) и накопление гидропероксидов $\Delta[\text{ROOH}]$ (4–6) в ходе автоокисления фосфорсодержащих пластификаторов. 1, 4 – ТОФ; 2, 5 – ДАФФ; 3, 6 – ОДФФ

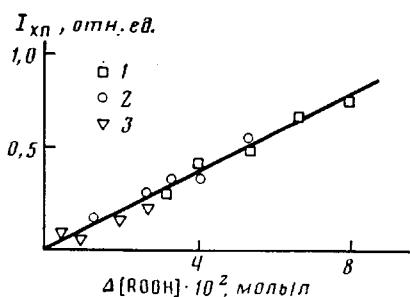


Рис. 5

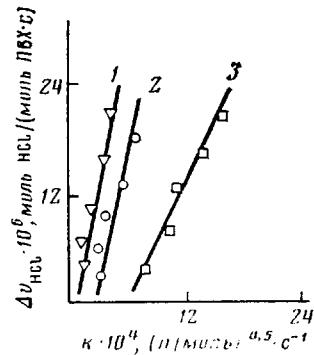
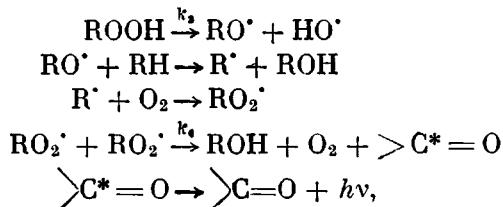


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость I_{xl} от $\Delta[ROOH]$ при автоокислении α -фосфатов
Рис. 6. Зависимость относительного изменения скорости дегидрохлорирования ПВХ в смеси с фосфорсодержащим пластификатором (43,1 ммоль/моль ПВХ) от параметра окисляемости α -фосфатов k (433–473 К, O_2): 1 – ДАФФ, 2 – ОДФФ, 3 – ТОФ

разованию эмиттера $\text{C}^*=\text{O}$ хемилюминесценции, следует представить последовательностью



где k_3 и k_4 – константы скоростей реакций вырожденного разветвления цепей окисления и квадратичного обрыва реакционных цепей соответственно.

Кинетика автоокисления сложных эфиров α -фосфорной кислоты подчиняется классической параболической зависимости [9]

$$[\text{ROOH}]^{0,5} = 0,5k_2k_3^{-0,5}k_4^{0,5}[\text{RH}]t$$

Здесь k_2 – константа скорости реакции продолжения цепей свободнорадикального окисления, $[\text{RH}]$ – концентрация пластификатора, t – время.

Имея в виду наличие прямой зависимости между I_{xl} и $\Delta[ROOH]$ (рис. 5), кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминес-

Таблица 2

Значение параметра $k = k_2 k_3^{-0,5} k_4^{0,5}$ для фосфорсодержащих пластификаторов (433–473 К, O_2)

Пластификатор	$T, \text{К}$	$k \cdot 10^4, (\text{л}/\text{моль})^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$	Пластификатор	$T, \text{К}$	$k \cdot 10^4, (\text{л}/\text{моль})^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$	Пластификатор	$T, \text{К}$	$k \cdot 10^4, (\text{л}/\text{моль})^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$
ТОФ	433	$4,3 \pm 0,2$	ДАФФ	433	$1,5 \pm 0,1$	ОДФФ	433	–
	443	$8,2 \pm 0,2$		443	$1,8 \pm 0,1$		443	$0,2 \pm 0,05$
	448	$10,1 \pm 0,2$		448	$2,3 \pm 0,1$		448	$0,3 \pm 0,04$
	458	$15,2 \pm 0,2$		458	$3,2 \pm 0,1$		458	$0,5 \pm 0,06$
	473	$23,5 \pm 0,2$		473	$5,4 \pm 0,1$		473	$0,7 \pm 0,05$

ценции можно трансформировать в прямолинейные зависимости в координатах $I_{\text{хл}}^{0,5} - t(\Delta[\text{ROOH}]^{0,5} - t)$, исходя из которых рассчитаны значения параметра окисляемости фосфорсодержащего пластификатора K (табл. 2), характеризующего устойчивость *o*-фосфатов к окислению. Значение k возрастает в ряду ТОФ > ДАФФ > ОДФФ, что согласуется с результатами изучения влияния фосфорсодержащих пластификаторов на кинетику термоокислительной деструкции ПВХ (табл. 2). Ускорение процесса окисления пластификатора всегда вызывает существенное возрастание скорости деструкции ПВХ. Об этом свидетельствует прямая зависимость между изменением параметра окисляемости k и относительным изменением скорости дегидрохлорирования ПВХ в *o*-фосфатах при повышенных температурах (433–473 К) (рис. 6).

Таким образом, увеличение устойчивости фосфорсодержащих пластификаторов к действию кислорода, сопровождающееся уменьшением скорости накопления гидропероксидов, снижением хемилюминесцентного свечения и уменьшением численного значения параметра окисляемости $k = k_2 k_6^{-0,5} \cdot k_3^{0,5}$, является одной из основных принципиальных возможностей повышения стабильности ПВХ в фосфорсодержащих пластификаторах из класса эфиров *o*-фосфорной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Minsker K. S., Abdullin M. I., Zaikov G. E. // J. Vinyl Technology. 1981. V. 3. № 4. Р. 230.
2. Мартемьянов В. С., Абдуллин М. И., Орлова Т. Е., Минскер К. С. // Нефтехимия, 1981. Т. 21. № 1. С. 123.
3. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Валеев А. Ф., Бирюков В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 93.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1181.
5. Гольденберг В. И., Юрченко Н. И., Шмолович В. Г. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2620.
6. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., 1966. С. 42.
7. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 14.
8. Ванник В. Н. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей. М., 1984. С. 387.
9. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. С. 119.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
3.IX.1985

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE IN PHOSPHORUS-CONTAINING PLASTICIZERS MEDIUM

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

Summary

Kinetics of degradation of PVC is essentially changed after introducing of phosphorus-containing plasticizers, the regularities of thermal and thermooxidative degradation are very different. The main reason of acceleration of thermal degradation of PVC in the phosphorus-containing plasticizers medium is the high nucleophilicity of *o*-phosphoric esters resulting in specific interaction between the plasticizer molecules and polymer macrochains. The rate of thermooxidative degradation of PVC plasticized by *o*-phosphates depends on the reactivity of *o*-phosphoric esters towards oxygen being increased with decrease of the oxidative stability of a plasticizer characterized quantitatively by $k = k_2 k_6^{-0,5} k_3^{0,5}$ parameter.