

УДК 541.64:66.081

«АВТО-ЭХО» СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СМЕСЯХ СЛОЖНОЭФИРНЫХ И ФОСФАТНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

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

Сложноэфирные пластификаторы и арилсодержащие фосфаты неаддитивным образом влияют на скорость окислительного термораспада ПВХ. Взаимодействие арилфосфатов с кислородом при термоокислительной экспозиции пластикатов сопровождается образованием продуктов, замедляющих окислительную деструкцию сложноэфирных пластифицирующих агентов и, как следствие, термоокислительный распад ПВХ (эффект «авто-эхо» стабилизации ПВХ).

Для направленного изменения эксплуатационных свойств различных полимеров применяют смеси пластификаторов. В частности, при создании негорючих материалов на основе ПВХ широко используют сочетания сложных эфиров дикарбоновых кислот с эфирами ортофосфорной кислоты. В этом случае появляется новая возможность эффективной стабилизации полимера за счет эффекта «авто-эхо» стабилизации.

Скорость термической деструкции ПВХ в растворах сложноэфирных пластификаторов (в инертных условиях) v_{HCl} по сравнению с распадом чистого полимерного продукта резко падает вследствие явления сольватационной стабилизации ПВХ растворителями с основностью B ниже 50 см^{-1} [1]. В присутствии кислорода v_{HCl} ПВХ в тех же условиях возрастает более чем на порядок [2]. Это требует обязательной защиты пластификатора от окисления, что обусловливает эффект «эхо-стабилизации» пластифицированного ПВХ: эффективная стабилизация полимера при термоокислительной деструкции осуществляется через стабилизацию пластификатора с $B \leq 50 \text{ см}^{-1}$ антиоксидантами без проведения специального комплекса мероприятий, направленных на ослабление или предотвращение распада непосредственно полимера [2].

В присутствии фосфатных пластификаторов, наоборот, скорость термического распада ПВХ выше, чем скорость распада чистого полимера. В присутствии кислорода скорость термоокислительной деструкции ПВХ уменьшается, если содержание фосфатного пластификатора в композиции менее $\sim 0,2$ моль/кг ПВХ, при этом v_{HCl} может достигать значений ниже скорости термической деструкции чистого полимера. Превышение указанной критической концентрации пластификатора в ПВХ ведет к увеличению скорости термоокислительной деструкции полимера [3].

Использовали три(2-этилгексил)- (ТОФ; $d^{293} K = 0,924 \text{ г}/\text{см}^3$; кислотное число 0,12 кг КОН/г), ди(2-этилгексил)фенил- (ДАФФ; 0,996; 0,09), 2-этилгексилдифенил- (ОДФФ; 1,094; 0,08) и трикрезилфосфаты (ТКФ; 1,195; 0,95); ди(2-этилгексил)фталат

(ДОФ; 0,982; 0,17) и ди(2-этилгексил)себацинат (ДОС; 0,960; 0,13). Все пластификаторы предварительно очищали на хроматографической колонке с оксидом алюминия (элюент – смесь хлороформ – гексан (2 : 3)). ПВХ марки С-70 (ГОСТ-14332-78) отмывали от остатков инициатора полимеризации мономера согласно [4]; чистоту полимерного продукта контролировали хемилюминесцентным методом. Деструкцию ПВХ в присутствии пластификаторов изучали согласно [2]. Окисление пластификаторов кислородом проводили в термостатируемой с точностью $\pm 0,5^\circ$ ячейке при непрерывном барботировании кислорода (3 л/ч) и контролировали методом хемилюминесценции [5]. Гидропероксиды определяли иодометрически [6]. Октанол-1 и фенол перегоняли под вакуумом, их характеристики соответствовали литературным данным [7].

В присутствии смесей сложноэфирных и фосфатных пластификаторов скорость термической (в отсутствие кислорода) деструкции ПВХ монотонно растет с возрастанием содержания эфиров ортофосфорной кислоты по закону аддитивности (рис. 1, 2, прямые 1–4).

В случае термоокислительной деструкции ПВХ в смесях сложноэфирных и фосфатных пластификаторов (за исключением триалкилфосфатов)

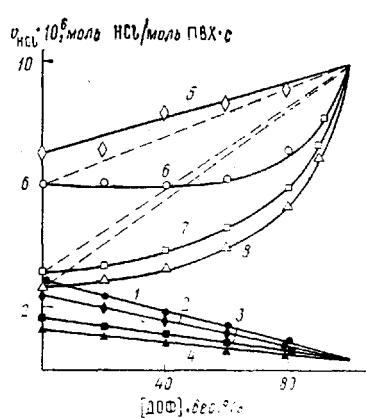


Рис. 1

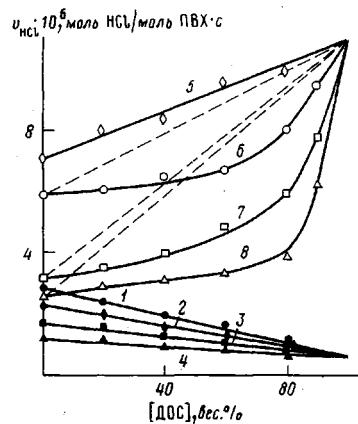


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости термического (1–4) и термоокислительного (5–8) брутто-дегидрохлорирования ПВХ при 448 К от состава пластифицирующей смеси ДОФ + ортофосфат: 1, 5 – ТОФ; 2, 6 – ДАФФ; 3, 7 – ОДФФ; 4, 8 – ТКФ. Здесь и на рис. 2, 3 штриховые линии – аддитивность

Рис. 2. Зависимость скорости термического (1–4) и термоокислительного (5–8) брутто-дегидрохлорирования ПВХ v_{HCl} (448 К) от состава пластифицирующей смеси ДОС + ортофосфат: 1, 5 – ТОФ; 2, 6 – ДАФФ; 3, 7 – ОДФФ; 4, 8 – ТКФ

наблюдается заметное снижение скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ, в том числе и при существенно большом (до 80–90 вес. %) содержании сложноэфирного пластификатора (рис. 1, 2, кривые 5–8). Эффективность ингибирования распада ПВХ определяется в первую очередь химическим строением эфира ортофосфорной кислоты. В частности, эффект неаддитивного влияния смесей сложноэфирного и фосфатного пластификаторов в процессе термоокислительной деструкции ПВХ наблюдается только при использовании арилсодержащих эфиров, таких, как ДАФФ, ОДФФ, ТКФ (рис. 1, 2, кривые 6–8), что является следствием особенностей сопряженного окисления сложноэфирных и арилсодержащих фосфатных пластификаторов.

Методом хемилюминесценции показано, что интенсивность свечения (I_{\max}) при окислении сложноэфирных пластификаторов (в частности, ДОФ) уменьшается при введении ~10 вес. % и выше ортофосфата, имеющего в составе молекулы арильную группу (рис. 3, кривые 2–4). Известно [8], что интенсивность свечения индивидуальных фталатов и фосфатов (433–473 К) зависит от их устойчивости к реакции окисления кислоро-

дом и связана прямой зависимостью с кинетикой накопления гидропероксидов ROOH, подчиняясь параболической функции [9]

$$I^{0,5} = \frac{1}{2} k_2 k_6^{-0,5} k_3^{0,5} [\text{RH}] t$$

Здесь k_2 и k_6 — константы скорости реакции продолжения и обрыва цепей окисления; k_3 — константа скорости реакции вырожденного разветвления цепей; $[\text{RH}]$ — концентрация пластификатора; t — время.

Количественная характеристика окисляемости пластификаторов — параметр $K = k_2 k_6^{-0,5} k_3^{0,5}$ возрастает в ряду: ТОФ > ДОС > ДОФ > ДАФФ > ОДФФ > ТКФ. Значения $K \cdot 10^4$ ((л/моль)^{0,5}·с⁻¹) соответственно равны 10,1 ± 0,2 > 8,0 ± 0,2 > 5,2 ± 0,2 > 2,3 ± 0,1 > 0,3 ± 0,04 > 0,1 ± 0,05.

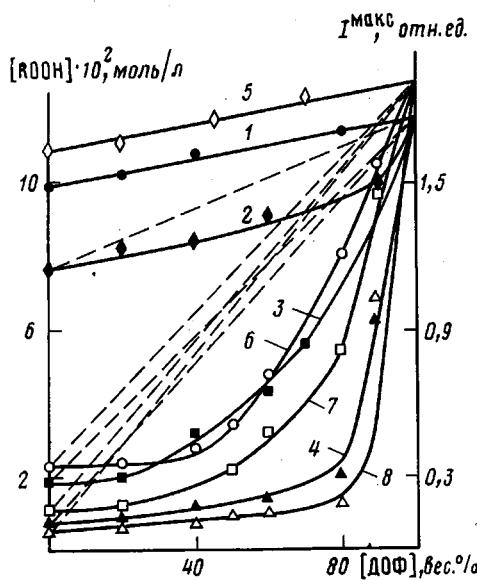


Рис. 3

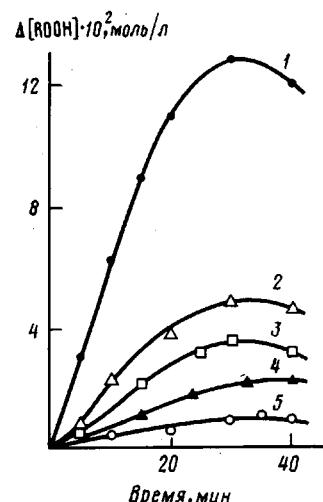


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость максимального значения интенсивности хемилюминесценции I_{\max} (1—4) и максимальной концентрации гидропероксидов $[\text{ROOH}]$ (5—8), образующихся при окислении (448 K; O_2) смеси пластификаторов от состава ДОФ + ортофосфат: 1, 5 — ТОФ; 2, 6 — ДАФФ; 3, 7 — ОДФФ; 4, 8 — ТКФ

Рис. 4. Кинетика накопления гидропероксидов при окислении (448 K; O_2) ДОФ (1) и ОДФФ (5), их смесей (2—4) в соотношении 80:20 вес.%; 3, 4 — ОДФФ предварительно подвергнут термоокислительной деструкции при 448 K в течение 60 и 90 мин соответственно

Видно, что при использовании смесей сложноэфирных и арилсодержащих фосфатных пластификаторов существенно уменьшается концентрация образующихся в ходе автоокисления гидропероксидов (рис. 3, кривые 6—8). Как следствие, заметно падает интенсивность хемилюминесцентного свечения. Ингибиование процесса накопления ROOH следует связывать с образованием *in situ* в ходе окисления арилсодержащих фосфатов продуктов, проявляющих действие антиоксидантов. Действительно, количество образующихся гидропероксидов при окислении сложноэфирного пластификатора уменьшается при введении ~5 вес.% и выше фосфатного пластификатора, предварительно подвергнутого термоокислительной деструкции, причем наблюдаемый эффект возрастает при увеличении времени предварительного окисления ортофосфата (рис. 4). Как следствие,

соответственно уменьшается скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ (таблица).

Среди продуктов, образующихся при термоокислительной деструкции арилсодержащих эфиров ортофосфорной кислоты, идентифицированы методом ГЖХ соответствующие фенолы и спирты [3]. Специально поставленные модельные опыты показали, что добавки в количестве до 3 вес.% октилового спирта и особенно фенола (до 0,3 вес.%) (таблица) заметно ингибирировали в соответствии с эффектом «эхо-стабилизации» [2] термоокислительную деструкцию ПВХ в сложноэфирных пластификаторах.

Влияние добавок октанола-1, фенола и предварительно окисленных арилфосфатных пластификаторов на скорость термоокислительного брутто-дегидрохлорирования (448 К) ПВХ в ДОФ (0,04 кг/моль ПВХ)

Добавка	Добавка, вес.%	Время *, ч	$v_{HCl} \cdot 10^6 \pm 0,3$, моль HCl / моль ПВХ · с	Добавка	Добавка, вес.%	Время *, ч	$v_{HCl} \cdot 10^6 \pm 0,3$, моль HCl / моль ПВХ · с
Октанол-1	—	—	9,0	ОДФФ	15	—	6,0
	1,0	—	8,3		15	1	4,5
	3,0	—	7,0		15	2	3,0
Фенол	—	—	9,0	ТКФ	15	—	5,5
	0,1	—	7,0		15	1	4,2
	0,3	—	5,0		15	2	3,2
ДАФФ	15	—	7,0				
	15	1	5,6				
	15	2	4,8				

* Указано время предварительного окисления при 448 К в атмосфере O₂.

Таким образом, ингибирование процесса термоокислительного распада ПВХ в смесях изученных пластификаторов обусловливает новую возможность стабилизации ПВХ в растворах — эффект «авто-эхо» стабилизации. Замедление скорости термоокислительной деструкции полимера достигается не традиционным способом за счет специального введения соответствующих стабилизаторов-антиоксидантов, а за счет образования *in situ* в процессе термоокисления фосфатного пластификатора соответствующих фенолов и спиртов.

Новая возможность — «авто-эхо» стабилизация ПВХ в растворах, как и ранее выявленный эффект «эхо-стабилизации» ПВХ [3], предоставляет широкие возможности эффективного и экономичного выбора химикатов-добавок при создании мягких и полумягких материалов и изделий из пластифицированного ПВХ и переработке полимеров на основе винилхлорида в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- Минскер К. С., Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р., Бучаченко А. Л. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1181.
- Абдуллин М. И., Зуева Н. П., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 174.
- Абдуллин М. И., Валеев А. Ф., Бирюков В. П., Тросман Г. М., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 93.
- Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблеев Р. И., Казаков В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 613.
- Гольденберг В. И., Юрченко Н. И., Шмолович В. Г. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2620.
- Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 14.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. М., 1978. С. 171, 190.

8. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблеев Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 4. С. 790.
9. Денисов Е. Т., Козалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М., 1983. С. 49, 111.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
13.XII.1985

**«AUTO-ECHO» STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE
IN BLENDS OF ESTER AND PHOSPHATE PLASTICIZERS**

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

S u m m a r y

Ester plasticizers and aryl-containing phosphates affect the rate of oxidative thermodegradation of PVC by the nonadditive way. The interaction of arylphosphates with oxygen during thermooxidative exposition of plasticates is accompanied by the formation of products retarding the oxidative degradation of ester plasticizers and as a result the thermooxidative decay of PVC (auto-echo effect of PVC stabilization).