

УДК 541.64:542.943

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

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

На примере окисления кислородом ПВХ в среде сложных эфиров дикарбоновых кислот и эфиров *o*-фосфорной кислоты показано, что скорость термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ определяется в первую очередь окислительной устойчивостью пластификатора и его содержанием в полимере. Количественно описано изменение скорости термоокислительной деструкции ПВХ под действием пластификаторов. Скорость термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ становится больше скорости распада непластифицированного полимера, начиная с некоторой критической величины окислительной устойчивости пластифицирующего агента; эта величина независимо от химической природы пластификатора линейно зависит от содержания пластификатора в полимере.

Термоокислительная деструкция ПВХ в присутствии сложноэфирных пластификаторов на основе ароматических и алифатических дикарбоновых кислот (фталатов, себацинатов, адицинатов и т. п.) и эфиров *o*-фосфорной кислоты – практически важных пластификаторов ПВХ – характеризуется, как правило, существенно более высокой скоростью разложения по сравнению с процессом деструкции чистого (в отсутствие пластифицирующего агента) полимера [1, 2]. Это обусловлено тем, что при воздействии на пластифицированный ПВХ тепла и кислорода разрушению подвергается в первую очередь пластификатор. Образующиеся продукты окисления пластификатора кислородом сильно ускоряют деструкцию ПВХ. Термостабильность пластифицированного ПВХ зависит от окисляемости пластификатора [1–3], количественной характеристикой которой в области относительно высоких температур (более ~413 К) служит известный параметр $K' = k_2 k_6^{-0.5} k_3^{0.5}$ (k_2 , k_6 – константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей окисления соответственно; k_3 – константа скорости вырожденного разветвления реакционных цепей). Скорость накопления в пластифицированном полимере продуктов окислительных превращений пластификатора и соответственно скорость термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ определяется наряду с параметром K' содержанием пластификатора в системе [1, 3].

Поэтому важно установить количественную связь между скоростью термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ и факторами, определяющими стабильность полимера: в первую очередь содержанием в полимере пластификатора и устойчивостью пластифицирующего агента к окислительному действию кислорода K' .

Использовали ди(2-этилгексил)- (ДОФ; $d^{20/3}=0,982$ г/см³; кислотное число 0,17 мг КОН/г), дидодецил- (ДДДФ; 0,964; 0,11), ди(изотридецил)фталаты (ДТДФ; 0,948; 0,12); три(2-этилгексил)- (ТОФ; 0,924; 0,12), ди(2-этилгексил)фенил- (ДАФФ; 0,996; 0,09), 2-этилгексилдифенилфосфаты (ОДФФ; 1,094; 0,08), предварительно очищенные на хроматографической колонке с оксидом алюминия (элюент – смесь хлороформ – гексан в соотношении 2 : 3). ПВХ марки С-70 (ГОСТ-14332-78) отмывали от остатков инициатора полимеризации мономера согласно работе [4]; чистоту полимерного продукта контролировали хемилюминесцентным методом. Деструкцию ПВХ в присутствии пластификаторов изучали согласно методике [2]. Окисление пластификаторов кислородом проводили в терmostатируемой ($\pm 0,5^\circ$) ячейке при непрерывном барботировании кислорода (3 л/ч); за процессом следили по хемилюминесценции окис-

Таблица 1

Значения энергии активации E_j и предэкспоненциального множителя $\lg A_j$ для K' при окислении сложноэфирных и фосфатных пластификаторов ПВХ

j	Пластификатор	$\lg A_j$	E_j , кДж/моль	j	Пластификатор	$\lg A_j$	E_j , кДж/моль
1	ДОФ	4,3±0,3	65±3	4	ТОФ	5,2±0,7	71±6
2	ДДДФ	5,9±0,2	77±2	5	ДАФФ	3,0±0,5	56±4
3	ДТДФ	5,6±0,6	74±5	6	ОДФФ	3,7±1,4	71±12

ляющегося продукта [5]. Температуру в ячейке контролировали с помощью термопары (медь-константан). Гидропероксиды определяли иодометрически [6]. Обработку экспериментальных результатов проводили на ЭВМ «Электроника ДЭ-28».

Процесс термоокислительного распада индивидуальных пластификаторов при температурах >413 К сопровождается хемилюминесценцией, причем интенсивность свечения I прямо пропорциональна количеству образующихся гидропероксидов $\Delta[\text{ROOH}]$ (рис. 1). Кинетика окислительных реакций в указанных условиях подчиняется классической параболической зависимости [7]

$$\Delta[\text{ROOH}]^{0,5} (I^{0,5}) = 0,5k_2k_3^{-0,5} [\text{RH}] t \quad (1)$$

Имея в виду наличие прямой связи между I и $\Delta[\text{ROOH}]$, по экспериментально полученным кинетическим зависимостям $I^{0,5}-t$, ($\Delta[\text{ROOH}]^{0,5}-t$), рассчитаны значения параметра K' (при 413–473 К) для сложноэфирных и фосфатных пластификаторов (табл. 1). Видно, что численные значения K' зависят от температуры и природы пластификатора. Скорость термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ определяется интенсивностью окислительных превращений пластификатора. Как следствие имеет место прямая зависимость между относительным изменением скорости термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ в сравнении с деструкцией непластифицированного полимера $\Delta v/v$ (где $\Delta v=v_{\text{HCl}}-v_{\text{HCl}}$; v_{HCl} , v_{HCl} – скорости брутто-дегидрохлорирования пластифицированного и непластифицированного ПВХ соответственно) и параметром окисляемости пластификатора кислородом K' (рис. 2, 3).

Выявленная закономерность наблюдается для термоокислительной деструкции ПВХ в среде любого пластификатора сложноэфирного и фосфатного типа, поэтому экспериментальные зависимости между относительным изменением скорости деструкции пластифицированного ПВХ и параметром окисляемости любого (j -го) пластификатора K'_j , а также содержанием пластификатора в ПВХ с и температурой деструкции T можно представить в виде

$$\Delta v/v_j(c, T) = a_j(c) + b_j K'_j(T) \quad (2)$$

Здесь $K'_j(T) = A_j \exp(-E_j/RT)$; $a_j(c)$ и b_j – коэффициенты, зависящие от природы пластификатора и его содержания в ПВХ-композиции.

Выражение (2) хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные при изучении термоокислительной деструкции ПВХ в присутствии как сложноэфирных, так и фосфатных пластификаторов в интервалах содержания в смеси с полимером 5–60 ммол/моль (коэффициент корреляции $r=0,98$) (рис. 2, 3). Значения линейных коэффициентов $a_j(c)$ и b_j в уравнении (2), найденные путем аппроксимации экспериментальных зависимостей $\Delta v/v$ от K'_j , для диапазона температур 413–473 К представлены в табл. 2. Численное значение параметра $a_j(c)$ зависит от природы пластификатора и его содержания в ПВХ, тогда как величина b определяется лишь химической природой пластификатора (наклон прямых на рис. 2 практически одинаков). Для расчета промежуточных значений коэффициента $a_j(c')$, соответствующих любой необходимой концентрации пластификатора в полимере c' , отличной от значений, приведен-

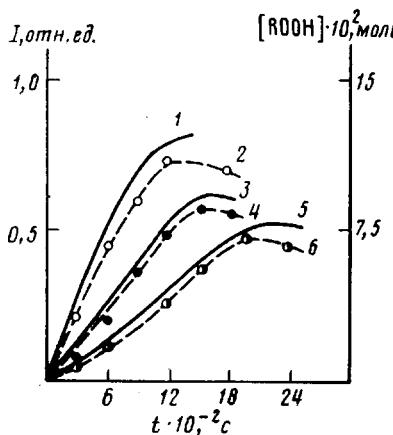


Рис. 1

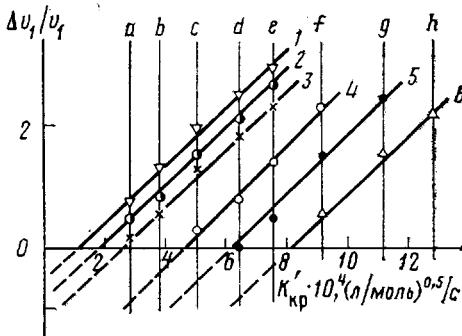


Рис. 2

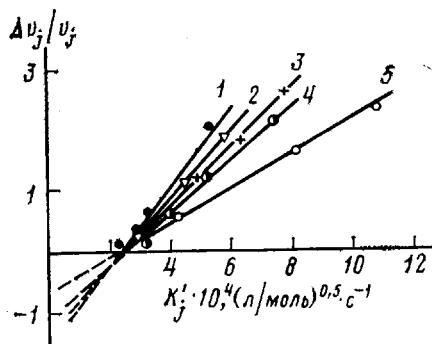


Рис. 3

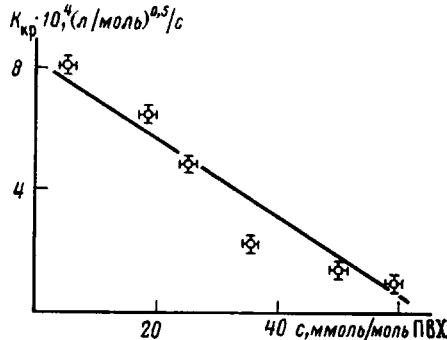


Рис. 4

Рис. 1. Изменение интенсивности хемилюминесценции I (1-3) и концентрации гидропероксидов $\Delta[\text{ROOH}]$ (4-6) при автоокислении (448 K; O₂): ТОФ (1, 4), ДДДФ (2, 5), ДОФ (3, 6)

Рис. 2. Влияние содержания ДОФ на зависимость относительной скорости термоокислительной деструкции ПВХ от параметра окисляемости пластификатора: [ДОФ] = 59,0 (a); 50,0 (b); 35,4 (c); 25,0 (d); 17,7 (e) и 5,0 ммоль/моль ПВХ (f). $T=433$ (a), 443 (b), 448 (c), 453 (d), 458 (e), 463 (f), 468 (g), 473 K (h)

Рис. 3. Влияние химического строения ДАФФ (1), ДТДФ (2), ДДДФ (3), ДОФ (4) и ТОФ (5) на относительную скорость термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ в зависимости от параметра окисляемости пластификатора. Содержание пластификатора 35 ммоль/моль ПВХ; 413-473 K

Рис. 4. Изменение критического значения параметра K' в зависимости от содержания пластификатора в ПВХ

ных в табл. 2, возможно применение интерполяционной формулы

$$a_j(c') = \frac{a_j(c_{i+1}) - a_j(c_i)}{c_{i+1} - c_i} (c' - c_i) + a_j(c_i), \quad (3)$$

где $c_i < c' < c_{i+1}$; c_i и c_{i+1} приведены в табл. 2.

Так, в частности, для системы ПВХ – ДОФ при содержании пластификатора 40 ммоль/моль ПВХ параметр $a_1(c')$ равен ($j=1$ – соответствует ДОФ, табл. 1)

$$\begin{aligned} a_1(40) &= \frac{a_1(50) - a_1(35,4)}{50 - 35,4} (40 - 35,4) + a_1(35,4) = \\ &= \frac{-0,71 + 1,10}{50 - 35,4} (40 - 35,4) - 1,10 = -0,99. \end{aligned}$$

Подставляя значения $a_1(40) = -0,99$ и $b_1 = 4,65$ в выражение (2) и рассчитав величину $\Delta v/v$ для любого значения K'_1 (например при 458 K

Таблица 2

Значения коэффициентов $a_j(c)$ и b_j в уравнении (2)

j	Пластификатор	$a_j(c)$ при содержании пластификатора						$b_j \cdot 10^{-3}$
		5,0	17,7	25,0	35,4	50,0	59,0	
1	ДОФ	-3,56± ±0,17	-3,15± ±0,18	-2,00± ±0,10	-1,10± ±0,06	-0,71± ±0,05	-0,53± ±0,01	4,65±0,01
2	ДДДФ	-3,06± ±0,20	-2,81± ±0,50	-1,80± ±0,010	-0,95± ±0,07	-0,63± ±0,05	-0,54± ±0,03	4,18±0,20
3	ДТДФ	-4,10± ±0,20	-2,70± ±0,80	-2,41± ±0,12	-1,00± ±0,10	-0,67± ±0,05	-0,53± ±0,03	4,74±0,30
4	ТОФ	-2,30± ±0,20	-1,72± ±0,06	-1,20± ±0,05	-0,62± ±0,09	-0,45± ±0,03	-0,34± ±0,07	2,75±0,30
5	ДАФФ	-5,00± ±0,50	-3,83± ±0,08	-2,43± ±0,05	-1,36± ±0,10	-1,02± ±0,05	-0,79± ±0,04	6,25±0,30
6	ОДФФ	-	-3,60± ±0,50	-2,15± ±0,08	-0,75± ±0,05	-0,65± ±0,03	-0,36± ±0,03	3,55±0,10

$K'_i = 7,5 \cdot 10^{-4}$ (л/моль)^{0,5}·с⁻¹), получаем $\Delta v/v = 2,40$, что находится в хорошем соответствии с экспериментально полученными данными для смеси ПВХ – ДОФ: $\Delta v/v = 2,35$.

Ускорение термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ при определенном содержании пластификатора в полимере начинается с некоторого критического значения параметра окисляемости $K' = K_{kp}$, (которое соответствует точке пересечения линейных зависимостей с осью абсцисс, рис. 3), при этом величина K_{kp} независимо от химической природы пластификатора (сложного эфира или фосфата) связана линейной зависимостью ($r=0,97$) с содержанием пластифицирующего агента в ПВХ (рис. 4). В области значений $K' \geq K_{kp}$, т. е. когда $\Delta v/v \geq 0$, при содержании пластификатора в смеси с ПВХ в интервале 5–60 ммол/моль ПВХ справедливо выражение

$$K_{kp} = m - nc, \quad (4)$$

где $m = (8,52 \pm 1,60) \cdot 10^{-4}$ и $n = (0,14 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$.

Имея в виду, что $K'_j = A_j \exp(-E_j/RT)$, можно для каждого пластификатора ввести понятие критической температуры $T_{j,kp}$, начиная с которой при данном конкретном содержании пластификатора в смеси с ПВХ происходит ускорение термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ по сравнению с деструкцией непластифицированного полимера

$$K_{kp} = m - nc = A_j \exp(-E_j/RT_{j,kp}), \quad (5)$$

откуда

$$T_{j,kp} = \frac{E_j}{2,3R \lg(A_j/m - nc)} \quad (6)$$

Величины $T_{j,kp}$, вычисленные по формуле (6), удовлетворительно (с точностью ±3°) согласуются с экспериментально полученными значениями критической температуры для термоокислительной деструкции ПВХ в среде различных пластификаторов.

Пластификатор	ДОФ	ДДДФ	ДТДФ	ТОФ	ДАФФ	ОДФФ
$T_{kp}, \text{К}$ (эксперимент/расчет)	450/451	439/441	436/438	438/435	473/471	538/536

Следует отметить, что зависимости (2) и (6) справедливы не только для деструкции ПВХ в присутствии рассмотренных сложноэфирных и фосфатных пластификаторов, но, очевидно, справедливы и для распада полимера в среде других пластификаторов, процессы окисления которых протекают через образование гидропероксидов – основных промежуточных продуктов их взаимодействия с кислородом.

Таким образом, выявленная количественная связь между скоростью термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ и стандарт-

ным параметром $K' = k_2 k_6^{-0.5} k_3^{0.5}$, характеризующим устойчивость пластификатора к окислительному действию кислорода, позволяет на основании известных значений параметров $a_j(c)$ и b_j количественно оценить влияние пластификаторов на стабильность ПВХ в термоокислительных условиях, что создает предпосылки для научно обоснованного выбора стабилизирующих систем при разработке новых или совершенствовании существующих рецептур ПВХ-пластикатов и прогнозирования технологического и эксплуатационного ресурсов пластифицированных ПВХ-материалов и изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин М. И., Зуева Н. П., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 174.
2. Абдуллин М. И., Аблеев А. Ф., Минскер К. С., Бирюков В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 93.
3. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Зуева Н. П., Мартемьянов В. С., Теплов Б. Ф. // Пласт. массы. 1981. № 9. С. 33.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблеев Р. И., Казаков В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 613.
5. Гольденберг В. И., Юрченко Н. И., Шмолович В. Г. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2620.
6. Антоновский В. Л., Бурланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 14.
7. Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М., 1983. 272 с.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
28.X.1986

QUANTITATIVE EVALUATION OF THE PLASTICIZER EFFECT ON THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE

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

Summary

It has been shown for oxygen oxidation of PVC in the dicarboxylic and *o*-phosphoric esters medium that the rate of thermooxidative degradation of plasticized PVC at given temperature depends in the first turn on the oxidative stability of a plasticizer and its content in a polymer. The change of the rate of thermooxidative degradation of PVC under the plasticizers action is quantitatively described. The rate of thermooxidative degradation of plasticized PVC exceeds the rate of degradation of nonplasticized polymer beginning some critical value of oxidative stability of a plasticizer. Independently on the chemical nature of a plasticizer this value depends linearly on its content in the polymer.