

УДК 541.64.536.4

## О ВЛИЯНИИ СЛОЖНОЭФИРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2000 г. Е. И. Кулиш, С. В. Колесов, К. С. Минскер

Башкирский государственный университет  
450076 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 12.07.99 г.  
Принята в печать 13.09.99 г.

Характер влияния сложноэфирных пластификаторов на основе дикарбоновых кислот на процесс термической деструкции ПВХ принципиальным образом зависит от физического состояния системы ПВХ–пластификатор. Если ПВХ сохраняет структуру, заложенную в процессе суспензионной полимеризации, наблюдается эффект стабилизации термического дегидрохлорирования полимера. В истинных разбавленных растворах ПВХ в сложноэфирных пластификаторах наблюдается ускорение распада полимера в соответствии с высоким численным значением показателя основности растворителя.

Анализ деструкции ПВХ в широком ряде растворителей выявил, что определяющим фактором, вносящим вклад в изменение скорости распада ПВХ, является его специфическое взаимодействие с растворителем, выражаемое параметром основности растворителя *B* [1]. Вид зависимости относительного изменения скорости термического дегидрохлорирования ПВХ

$$\Delta v/v_{\text{HCl}} \Delta v = v_{\text{HCl}}^* - v_{\text{HCl}},$$

где  $v_{\text{HCl}}^*$  и  $v_{\text{HCl}}$  – скорости элиминирования HCl из ПВХ в присутствии и в отсутствие растворителя (рис. 1), свидетельствует о существовании линейной зависимости между скоростью распада ПВХ в растворе и параметром *B* [2].

Однако для высокоосновных эфиров дикарбоновых кислот, широко используемых в качестве пластификаторов для ПВХ, таких как диоктилфталат (ДОФ), диоктилсебацинат (ДОС), дибутилфталат (ДБФ) и т.д. в интервале концентраций 2–99.5 мас. %, наблюдается аномальное уменьшение скорости деструкции ПВХ, несмотря на высокие значения показателя основности растворителя *B*. Этот эффект известен как сольватационная стабилизация ПВХ [2]. Для его объяснения предположено образование сольватных комплексов между молекулами растворителя и активными центрами деструкции ПВХ – карбонилаллильными группировками, приводящее к дез-

активации последних и сопровождающееся соответственным уменьшением скорости дегидрохлорирования ПВХ.

Между тем, эта аномалия обусловлена особенностями фазового состояния системы ПВХ–пластификатор, поскольку истинные растворы ПВХ в ДОФ образуются только при содержании ПВХ < 2 мас. % [3]. При большем содержании ПВХ формируется либо гетерогенная система, в которой в зависимости от соотношения компонентов смеси дисперсионной средой выступают или пластификатор, или ПВХ, либо раствор пластификатора в ПВХ (при содержании ПВХ > 90%). Естественно, большое значение при этом имеет температура. Даже при малом содержании полимера истинный раствор ПВХ в ДОФ образуется только при нагревании выше 403 К [4]. Сохранение глобулярной структуры суспензионного ПВХ при растворении его в ДОФ отмечается вплоть до 433–443 К [5]. Соответственно при введении сложноэфирного пластификатора ПВХ способен сохранять свою структурную индивидуальность на надмолекулярном уровне, заложенную в процессе синтеза. Именно в этих условиях пластификатор проявляет себя не как высокоосновный растворитель, а как агент, вызывающий стабилизацию при взаимодействии ДОФ с карбонилаллильными группами. Перевод ПВХ в раствор при концентрации в ДОФ < 2% при повышенных температурах приводит к резкому увеличению скорости дегидрохло-

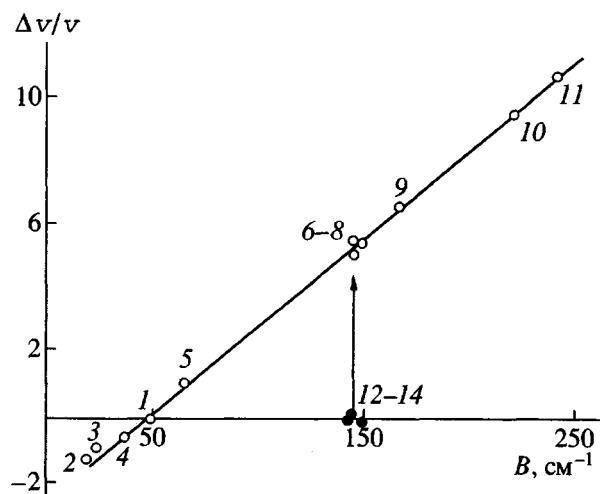


Рис. 1. Зависимость относительного изменения скорости термического дегидрохлорирования ПВХ при 423 К в отсутствие растворителя (1) и в растворе в *o*-дихлорбензоле (2), 1,2,3-трихлорпропане (3), нафталине (4), нитробензоле (5), диоктилфталате (6, 12), диоктил себацинате (7, 13), дигутилфталате (8, 14), бензонитриле (9), ацетофеноне (10), циклогексаноне (11). Концентрация ПВХ в растворе 0.2 (2-11) и 2 мас. % (12-14).

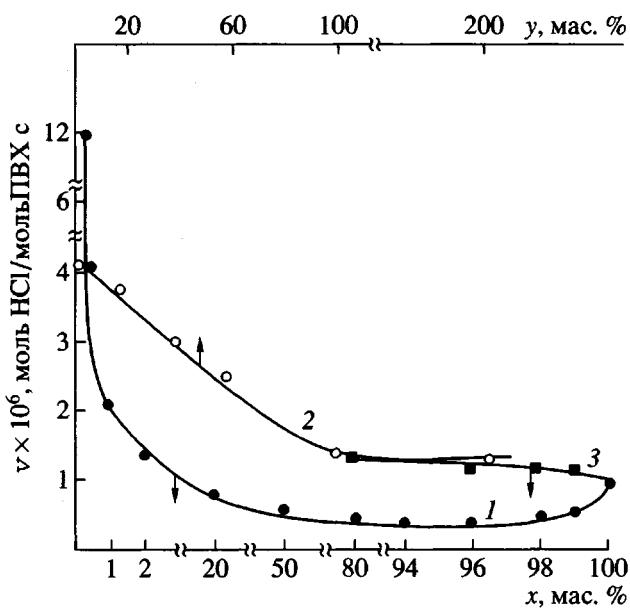


Рис. 2. Зависимость скорости  $v$  термического дегидрохлорирования ПВХ при 448 К в системах, полученных в виде растворов ПВХ в ДОФ (1), раствора ПВХ в смеси ДОФ-ундекан (2) и пленок ПВХ-ДОФ из тройной смеси ПВХ-ДОФ-ДХЭ (3) от состава систем.  $x$  – содержание ПВХ в ДОФ,  $y$  – количество осадителя, добавляемого к 0.2%-ному раствору ПВХ в ДОФ.

рирования ПВХ (рис. 2). При этом в разбавленном растворе значение скорости деструкции полимера полностью соответствует высокому показателю основности растворителя, и аномалии при распаде ПВХ не наблюдается. Аналогичные закономерности имеют место и в растворах ПВХ в других сложноэфирных пластификаторах – ДОС, ДБФ и других (рис. 1).

Таким образом, истинный раствор ПВХ в ДОФ и дисперсия ПВХ в ДОФ аналогичного состава суть разные системы, в которых ПВХ распадается с существенно различной скоростью. Только в области истинных растворов ПВХ в ДОФ наблюдаются характерные в соответствии с показателем основности  $B$  закономерности. Вероятно ожидать и характерной зависимости скорости деструкции ПВХ от структурного состояния раствора, установленной для других растворителей [6]. Например, существенно изменяется скорость распада ПВХ при переходе к структуре ассоциированных растворов и далее при переходе к твердой фазе.

Смоделировать систему ассоциированных и агрегированных растворов ПВХ в ДОФ можно путем ухудшения качества растворителя за счет введения в систему ПВХ-ДОФ осадителя, в частности ундекана. Добавление к разбавленному (0.2%) раствору ПВХ в ДОФ ундекана или другого насыщенного углеводорода приводит к постепенному уменьшению скорости дегидрохлорирования ПВХ (рис. 2), аналогично тому, как это имеет место в любом высокоосновном растворителе. Однако даже при преобладающем содержании осадителя по отношению к растворителю (ДОФ) скорость деструкции ПВХ превышает скорость распада ПВХ в отсутствие растворителя. Очевидно, что если ПВХ прошел стадию истинного раствора и исходная структура ПВХ, заложенная в процессе синтеза, была изменена, то стабилизации ПВХ в растворе ДОФ не наблюдается. Структура ПВХ, отличная от той, которая формируется в процессе синтеза, образуется и при полном удалении растворителя (например, при получении пленок). Как правило, термостабильность пленочных образцов ПВХ оказывается ниже, чем исходного порошка сусpenзионного ПВХ. Соответственно, если получить пленку ПВХ-ДОФ из тройной системы ПВХ-ДОФ-дихлорэтан (ДХЭ) удалением ДХЭ, то скорость деструкции ПВХ в такой системе превышает скорость распада ПВХ в отсутствие растворителя, даже при том содержании пластификатора, при котором наблюдали сольватационную стабилизацию ПВХ в системах, представляющих собой раствор ДОФ в сусpenзионном ПВХ (рис. 2).

Таким образом, эффект стабилизации ПВХ в присутствии сложноэфирных пластификаторов, таких как ДОФ, ДОС, ДБФ, наблюдается только в системах, которые представляют собой растворы пластификатора в ПВХ, в которых полимер сохраняет свою надмолекулярную полимеризационную структуру. В системах, представляющих собой истинные растворы ПВХ в пластификаторе, влияние сложноэфирного растворителя на распад ПВХ полностью соответствует его основности, что следует иметь в виду при работе с пластифицированными материалами на основе ПВХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали суспензионный ПВХ марки С-70 с  $M_{\eta} = 1.1 \times 10^5$ ,  $T_c = 353$  К. Пластификаторами служили ДОФ ( $M = 391$ ,  $T_{ml} = 227$  К), ДОС ( $M = 427$ ,  $T_{ml} = 233$  К), ДБФ ( $M = 257$ ,  $T_{ml} = 233$  К). Растворение ПВХ в пластификаторе осуществляли при перемешивании в течении 3 ч при  $\sim 373$  К. Для предотвращения возможного окисления пластификатора в раствор добавляли дифенилолпропан в количестве 0.1 г на 100 г пластификатора. Пленки ПВХ–ДОФ готовили из 5%-ных растворов смесей ПВХ–ДОФ в 1,2-дихлорэтане,

удалением летучего растворителя при комнатной температуре в течение 1 месяца. Деструкцию ПВХ проводили в токе азота, согласно методике [7].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Кулиш Е.И., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 316.
2. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Бучаченко А.Л. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1181.
3. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.
4. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. С. 199.
5. Штаркман Б.П., Яцынина Т.Л., Видейкина Л.И., Балакирская В.Л., Борт Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1984.
6. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1338.
7. Небойкова И.В., Владычина С.В., Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 49.

## The Effect of an Ester Plasticizer on the Thermal Stability of Poly(vinyl chloride)

E. I. Kulish, S. V. Kolesov, and K. S. Minsker

Bashkir State University,  
ul. Frunze 32, Ufa, Bashkortostan, 450076 Russia

**Abstract**—The character of the influence of dicarboxylic acid ester plasticizers on the thermal degradation of PVC significantly depends on the physical state of the PVC–plasticizer system. If PVC retains the structure formed in the stage of suspension polymerization, the additive produces inhibition of the process of thermal dehydrochlorination of the polymer. In the case of true diluted PVC solutions in ester plasticizers, the polymer exhibits accelerated degradation, in accordance with a high value of the solvent basicity.