

УДК 541.64: 543.632.542

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

©Э.Р. Проворова^{1*}, С.Н. Лакеев², Р.М. Ахметханов¹¹Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. ЗакиВалиди, 32²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450044 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

Тел.: +7 (917) 4286138.

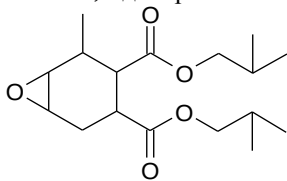
*Email: provorova.elia@mail.ru

Изучены закономерности изменения термической и термоокислительной устойчивости и реологических свойств поливинилхлорида в присутствии некоторых производных циклогександикарбонновых кислот. Показано, что эпокисодержащие эфиры при их сочетании с поливинилхлоридом проявляют стабилизирующие и пластифицирующие функции, что предполагает возможность их использования при производстве пластифицированных ПВХ-материалов.

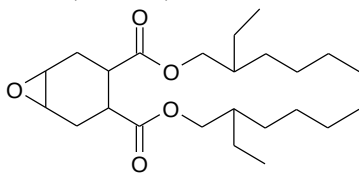
Ключевые слова: поливинилхлорид, термическая стабильность, реологические свойства, термоокислительная стабильность, циклогександикарбонная кислота.

В технологии получения пластифицированных ПВХ-материалов в качестве пластификаторов нашли широкое применение сложные эфиры фталевой кислоты, в частности диоктилфталат, однако в условиях термоокислительной деструкции они оказывают значительное ускоряющее влияние на процесс деструкции поливинилхлорида, кроме этого фталаты характеризуются повышенной токсичностью, что привело к запрету их практического использования в ряде развитых стран[1,2]. В этой связи большой практический интерес представляют производные циклогександикарбонной кислоты, содержащие в своей структуре эпоксидную группу, способную проявлять стабилизирующую роль при распаде поливинилхлорида и, тем самым, компенсировать дестабилизирующее влияние сложного эфира.

В лаборатории инновационного центра «Химтэк» г. Уфа были синтезированы сложные эфиры на основе циклогександикарбонной кислоты, которые содержат эпоксидную группу в ароматическом кольце ди(изобутил)-3-метил-4,5-эпоксициклогексан-1,2-дикарбоксилат (ДБМЭГК):



и ди(2-этилгексил)-4,5-эпоксициклогексан-1,2-дикарбоксилат (ДОЭГК):



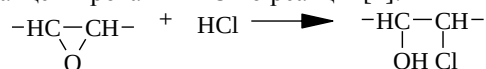
Термическое и/или термоокислительное дегидрохлорирование пластифицированного ПВХ проводили при температуре 175 °С в реакторе барботажного типа в токе азота или кислорода (3.0 л/ч).

Скорость дегидрохлорирования определяли по известной методике[3].

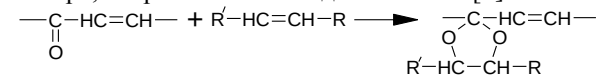
Время термостабильности ПВХ(τ) определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выделении HCl во время деструкции полимера (175 °С) согласно ГОСТ 14041–91. Показатель текучести расплава оценивали на приборе ИИРТ-5М по стандартной методике.

Поливинилхлорид ПВХ С-7059М очищали промыванием этанолом в аппарате Сокслета. Сложноэфирный пластификатор диоктилфталат (ДОФ) очищали фильтрованием через колонку, наполненную оксидом алюминия.

В инертной атмосфере образцы ДБМЭГК и ДОЭГК, как и диоктилфталат в широком интервале концентраций заметно ингибируют процесс термической деструкции поливинилхлорида (рис. 1), по известному механизму сольватационной стабилизации [4]. При этом эпоксиэфиры в сравнении с ДОФ проявляют большую стабилизирующую эффективность, очевидно, за счет проявления эпоксидной группой термостабилизирующего эффекта при акцептировании HCl по реакции[1]:



и взаимодействии эпоксидных групп эфира с лабильными группами в структуре ПВХ, ответственными за аномально низкую термоустойчивость полимера, с образованием 1.3 диоксоланов [5]:



В условиях термоокислительной деструкции, когда диоктилфталат с увеличением концентрации резко ускоряет распад полимера, эпокисодержащие сложные эфиры практически не оказывают дестабилизирующего влияния на скорость дегидрохлорирования полимера (рис. 2). Такое поведение эпоксиэфиров можно объяснить компенсирующим влиянием стабилизирующего действия эпоксидных групп

активирующему воздействию продуктов окисления эфиров на процесс дегидрохлорирования ПВХ.

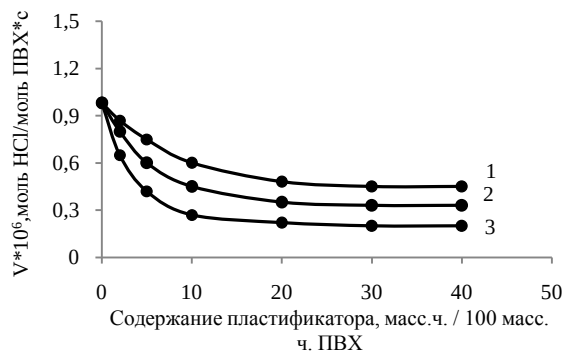


Рис. 1. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от содержания сложных эфиров: ДОФ (1); ДОЭГК (2); ДБМЭГК (3), (175 °С, азот, 3 л/ч).

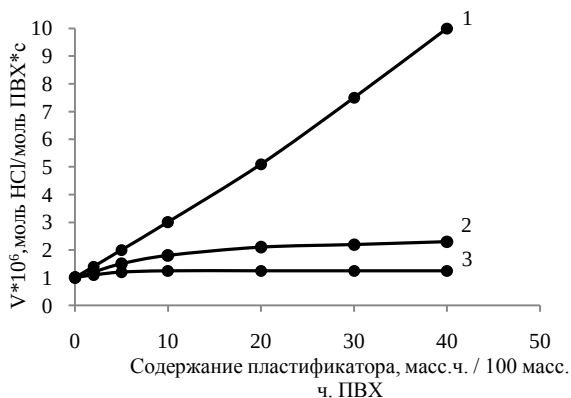


Рис. 2. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от содержания сложных эфиров: ДОФ (1); ДБМЭГК (2); ДОЭГК (3), (175 °С, кислород, 3 л/ч).

Стабилизирующее действие эпоксиэфиров по отношению к деструкции ПВХ по механизму акцептирования элиминирующего HCl показанос использованием времени термостабильности поли-

мерной композиции, дополнительно содержащей стеарат кальция (табл. 1).

Следует отметить, что в результате взаимодействия эпоксиэфира с хлористым водородом образуется хлорированный эпоксиэфир, что очевидно, приведет дополнительно к повышению огнестойкости пластифицированного полимерного материала.

Эпоксиэфиры обладают закономерной пластифицирующей способностью по отношению к жесткоцепному поливинилхлориду и незначительно уступают диоктилфталату по влиянию на реологические свойства ПВХ-пластиката по показателю текучести расплава (табл. 2).

Благодаря высоким пластифицирующим действиям эпоксиэфиры можно использовать в ПВХ-пластикатах для частичной замены базового пластификатора ДОФ, при этом они дополнительно будут выполнять стабилизирующую функцию.

Таким образом, установлено, что изученные эпоксидированные производные циклогександикарбоновых кислот сочетают в себе свойства термостабилизатора и пластификатора и представляют большой практический интерес для получения пластифицированных ПВХ-материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979. 279 с.
2. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниелс – СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
3. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Лисицкий В. В., Колесов С. В. Механизм и кинетика процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида. // Высокомолекул. соед. 1977. А. Т. 19. №1. С. 32–36.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Манушин В. И., Малышев Л. Н., Аржаков С. А. Термическое дегидрохлорирование поливинилхлорида в растворе. Докл. АН СССР, 1978. Т. 242. №2. С. 366–368.
5. Иванова С. Р., Зарипова А. Г., Минскер К. С. Стабилизация поливинилхлорида эпоксидными соединениями. Высокомолекул. Соед. 1978, т. 20, №4. С. 936–941.

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

Таблица 1

ПВХ	Время термостабильности ПВХ-композиции (175 °С)								
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ДОЭГК	0	2	5	10	40	–	–	–	–
ДБМЭГК	–	–	–	–	–	2	5	10	40
τ, мин	3	17	30	55	180	40	60	80	210

Таблица 2

Значения показателя текучести расплава модельных ПВХ-композиций											
Состав, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПВХ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ДОФ	20	30	40	–	–	–	–	–	–	35	30
ТОСС	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ДОЭГК	–	–	–	20	30	40	–	–	–	5	10
ДБМЭГК	–	–	–	–	–	–	20	30	40	–	–
ПТР, г/10 мин, (T = 180 °С, P = 15 кг)	1.2	1.3	8.2	–	1.2	3.0	–	0.5	2.5	2.32	2.2

INFLUENCE OF SOME DERIVATIVE CYCLOHEXANEDICARBONIC ACIDS ON THE THERMAL STABILITY OF POLYVINYLCHLORIDE

© E.R. Provorova^{1*}, S.N. Lakeev², R.M. Ahmetkhanov¹

¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa State Petroleum Technological University

1 Kosmonavtov Street, 450044 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (917) 428 61 38.

*Email: provorova.elia@mail.ru

The regularities of the change in the thermal and thermooxidative stability and rheological properties of polyvinyl chloride in the presence of di(isobutyl)-3-methyl-4,5-epoxycyclohexane-1,2-dicarboxylate (DBMEHC) and (2-ethylhexyl)-4,5-epoxycyclohexane-1,2-dicarboxylate (DOEHC) were studied. It was shown that under the conditions of thermal decomposition, the samples of DBMEHC and DOEHC as well as dioctyl phthalate in a wide range of concentrations significantly inhibit the decomposition of polyvinyl chloride according to the well-known mechanism of solvation stabilization. In this case, epoxy esters, in comparison with the base plasticizer dioctyl phthalate, show a greater stabilizing efficiency, evidently due to the manifestation of the epoxy group of the thermostabilizing effect. In thermooxidative decomposition, when dioctyl phthalate sharply accelerates the decomposition of the polymer with increasing concentration, epoxy-containing esters have practically no destabilizing effect on the rate of polymer decomposition. It is shown that epoxy-containing esters combined with polyvinylchloride exhibit plasticizing functions simultaneously with the stabilizing ability, which implies the possibility of their use in the production of plasticized PVC materials.

Keywords: polyvinyl chloride, thermal stability, rheological properties, thermooxidative stability, cyclohexanedicarboxylic acid.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Minsker K. S., Fedoseeva G. T. *Destruktsiya i stabilizatsiya polivinilkhlorda* [Decomposition and stabilization of polyvinyl chloride]. Moscow: Khimiya, 1979.
2. Wilkie Ch. *Polivinilkhlord* [Polyvinyl chloride] / Ch. Wilkie, J. Sammers, Ch. Daniels – Saint Petersburg: Professiya, 2007.
3. Minsker K. S., Berlin A. I., Lisitskii V. V., Kolesov S. V. *Vysokomolekul. soed.* 1977. A. Vol. 19. No. 1. Pp. 32–36.
4. Minsker K. S., Abdullin M. I., Manushin V. I., Malyshev L. N., Arzhakov S. A. *Termicheskoe degidrokhlorigovanie polivinilkhlorda v rastvore. Dokl. AN SSSR*, 1978. Vol. 242. No. 2. Pp. 366–368.
5. Ivanova S. R., Zaripova A. G., Minsker K. S. *Stabilizatsiya polivinilkhlorda epoksidnymi soedineniyami. Vysokomol. Soed.* 1978, t. 20, No. 4. Pp. 936–941.

Received 20.10.2017.