

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СОЛЯМИ ФТАЛАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Без открытия термостабилизаторов, поливинилхлорид (ПВХ) оставался бы до сих пор несущественным полимером из-за того, что он разлагается при повышенных температурах. Однако он является одним из ведущих полимеров благодаря своей универсальности благодаря открытию термостабилизаторов. Переработка ПВХ в полезные материалы происходит при температуре выше $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, что намного выше температуры его стеклования ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1]. Разложение ПВХ происходит посредством термического дегидрохлорирования, приводящего к выделению газообразного хлористого водорода (HCl) и образованию сопряженных двойных связей в полимерной цепи. Это приводит к сильной окраске и потере физико-механических свойств [2]. Термическая деструкция ПВХ является автокаталитической, поскольку процесс ускоряется выделением HCl, а его низкая термостабильность требует использования термостабилизаторов во время обработки [4]. Термостабилизаторы функционируют путем поглощения высвобожденной HCl и/или замещения лабильных групп в макромолекулах ПВХ [4], тем самым предотвращая дегидрохлорирование.

В исследованиях использовали поливинилхлорид, марки SG-3 (Китай). Соли фталаминовой кислоты получали по соответствующей методикой [5]. Термическую деструкцию ПВХ проводилась в присутствии солей фталаминовой кислоты в интервале температур от 170 до $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота. Для измерения вязкости разложившиеся образцы ПВХ очищали растворением в циклогексаноне и осаждали в метаноле. Осажденные полимеры отфильтровывают и сушат на воздухе. Измерения вязкости разбавленного раствора не деградированных и деградированных образцов проводились в циклогексаноне с использованием капиллярного вискозиметра Ubbelohde, установленного в термостатированной водяной бане при $30 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке приведено разложение ПВХ в атмосфере азота при $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии 3 мас.% солей фталаминовой кислоты (СФАК). Влияние металлсодержащих солей фталаминовой кислоты оценивали по времени разложения $t_{\text{раз}}$ до достижения степени превращения 1%, и соответствующей скорости разложения $S_{\text{раз}}$ при степени превращения

1%,. Результаты представлены в таблице. В отсутствие добавок значения $t_{\text{раз}}$ и $C_{\text{раз}}$ для разложения ПВХ увеличиваются с температурой в диапазоне 170-190 °С. При 190 °С $t_{\text{раз}}$ и $C_{\text{раз}}$ составляют 34 мин и $3,0 \times 10^{-2}\%$ мин⁻¹ соответственно. В присутствии 3 мас. % Zn-ФАК разложение ПВХ при 180 и 190 °С усиливается при значениях $t_{\text{раз}}$ и $C_{\text{раз}}$ 16 минут и $16,0 \times 10^{-2}\%$ мин⁻¹ соответственно при последней температуре.

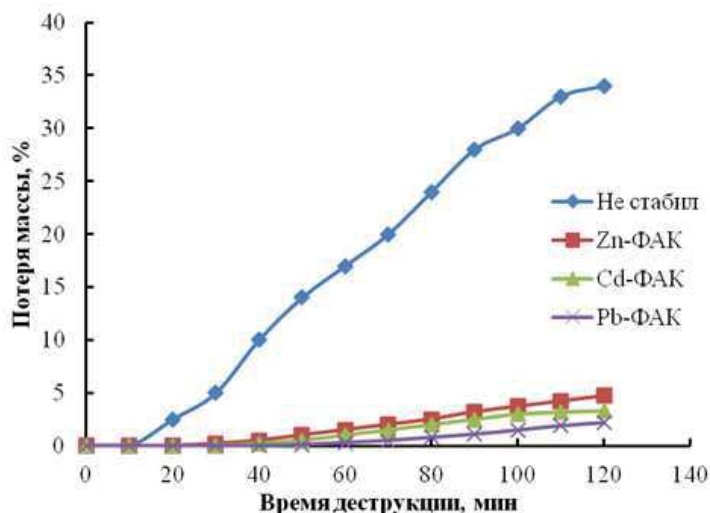


Рисунок 1 - Влияние 3 мас.% солей ФАК на разложение ПВХ при 190 °С в атмосфере N₂

Таблица - Кинетические параметры дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере азота в присутствии СФАК

| 3 %-ная добавка | Температура, °С | $t_{\text{раз}}$ | $C_{\text{раз}}, 10^2 \%$ мин ⁻¹ | Скорость константы, к ₁ мин ⁻¹ |
|-----------------|-----------------|------------------|---|--|
| Без добавки | 170 | 78 | 1,76 | 1,10 |
| | 180 | 56 | 1,90 | 1,19 |
| | 190 | 34 | 3,00 | 1,88 |
| Zn-ФАК | 180 | 96 | 1,85 | 1,15 |
| | 190 | 51 | 2,88 | 1,79 |
| Cd-ФАК | 180 | 105 | 1,83 | 1,14 |
| | 190 | 68 | 2,96 | 1,72 |
| Pb-ФАК | 180 | 122 | | |
| | 190 | 77 | 2,01 | 1,24 |
| Ba-ФАК | 180 | 110 | 1,32 | 0,76 |
| | 190 | 73 | 2,01 | 1,29 |
| Ca-ФАК | 190 | 69 | 2,12 | 1,48 |

Таким образом, скорость разложения ПВХ при 190 °С в присутствии Zn-ФАК немного выше, чем соответствующие соли ФАК. Это сообщает о стабилизирующем действии Zn-ФАК на ПВХ при этой температуре. Что касается других мыл, а именно Cd-XSO, Pb-XSO, Ba-XSO и Ca-XSO, то наблюдается заметный стабилизирующий эффект на разложение ПВХ в условиях азота. Нами установлено закономерность действия стабилизаторов на ПВХ в следующем порядке:

Pb-ФАК>Ba-ФАК>Ca-ФАК>Cd-ФАК.

Обычно считается, что механизм стабилизации ПВХ металлсодержащими органическими солями заключается в замене лабильных атомов хлора на термостабильные карбоксильные группы. Кроме того, было показано, что механизм стабилизации ПВХ солями ФАК включает захват HCl аминсодержащими группами ФАК с образованием солей с HCl. Таким образом, для металлсодержащих ФАК механизм стабилизации ПВХ представляет собой композицию, состоящую из реакций улавливания HCl и замещения лабильных атомов хлора карбоксильными группами. Следовательно, при эквивалентных концентрациях СФАК, как ожидается, будут более эффективными стабилизаторами ПВХ, чем органические соединения ФАК. Это подтверждается значениями $t_{раз}$ (76 мин) и $C_{раз}$ ($2,02 \times 10^{-2}\%$ мин⁻¹) для Pb-ФАК при 190 °С, которые на 55% выше и на 19% ниже соответственно, чем соответствующие значения для ФАК, т.е. 49 мин и $2,50 \times 10^{-2}\%$ мин⁻¹. Порядок стабилизации ПВХ СФАК, показанный выше, частично подтверждается исследованиями органических соединений ФАК. Однако для ФАК порядок относительно кадмия и бария является обратным, то есть ФАК на основе кадмия оказывало более высокое стабилизирующее действие на ПВХ, чем ФАК на основе бария. Таким образом, можно сделать вывод, что для различных соединений порядок стабилизации ПВХ производными СФАК является функцией от собственных химических свойств агрегатов, не зависящих от структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Folarin, O.M. Thermal stabilizers for polyvinylchloride: A review. / O.M. Folarin, E.R. Sadiku // *Int. J. Phys. Sci.* – 2011. – Vol. 6. – P. 4323–4330.
2. Beknazarov, Kh.S. The synthesis of oligomeric derivatives of gossypol and the study of their antioxidative properties / Kh.S. Beknazarov, A.T. Dzhaliyov // *International Polymer Science and Technology.* – 2015. – № 1–2. – P. 27–31.
3. Mohamed, N.A. Thermal degradation behaviour of poly(vinyl chloride) in the presence of poly(N'-acryloyl benzhydrazide) / N.A. Mohamed, N.Y. Al-mehbad // *Polym. Degrad. Stab.* – 2009. – Vol. 94, iss. 4. – P. 540–543.
4. The effect of Zn-Al-Hydrotalcites composited with calcium stearate and β -diketone on the thermal stability of PVC/ M. Tong [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2011. – Vol. 12, iss. 3. – P. 1756–1766.
5. Boussoum, M.O. Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants / M.O. Boussoum, D. Atek, N. Belhaneche-Bensemra // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – Vol. 91, iss. 3. – P. 579–584.