

раздел ХИМИЯ

УДК 541.64

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.3.3

**ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ПРИСУТСТВИИ ДИИЗОННИЛАДИПИНАТА**© Р. М. Ахметханов^{1*}, Ю. С. Зимин¹, Р. Ф. Нафикова²,
Л. А. Мазина³¹Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Стерлитамакский филиал
Россия, Республика Башкортостан, 453100 г. Стерлитамак, пр. Октября, 2.³Уфимский университет науки и технологий
Стерлитамакский филиал
Россия, Республика Башкортостан, 453100 г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49.

*Email: rimasufa@rambler.ru

В работе изучен процесс термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии диизонниладипината (ДИНА) в сравнении с диоктиладипинатом, проведен поиск путей повышения антиокислительной устойчивости ПВХ-пластикатов, выполнена оценка реологических свойств ПВХ-пластикатов и проведено испытание пластификаторов в рецептуре кабельного пластика. Показано, что ДИНА по сравнению с ДОА оказывает большее ускоряющее влияние на процесс термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ. Эффективным антиоксидантом термоокислительного распада ПВХ, пластифицированного ДИНА является промышленный фенольный антиоксидант дифенилолпропан. Установлено, что смесь дифенилолпропана и элементной серы при деструкции ПВХ-пластикатов проявляет синергический эффект. Максимальный антиокислительный эффект синергической смеси ДФП с элементной серой достигается при массовом соотношении компонентов 0.06:0.04 соответственно. Показано, что ДИНА незначительно уступает ДОА по влиянию на реологические свойства по показателю текучести расплава ПВХ-пластикатов, но при этом эффективнее чем ДОФ. Получены экспериментальные результаты, показывающие возможность производства кабельного пластика поливинилхлоридного марки О-50 с использованием пластификатора ДИНА, по всем эксплуатационным показателям соответствующего техническим требованиям, а по показателю потери массы заметно превосходящего нормы ГОСТ 5960-72.

Ключевые слова: поливинилхлорид, диоктиладипинат, диизонниладипинат, дифенилолпропан, термический распад, синергизм, кабельный пластикат.

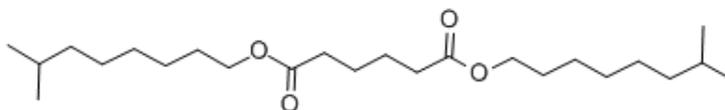
Введение

Поливинилхлорид (ПВХ), благодаря универсальным свойствам, находит самое широкое применение в различных областях [1–4]. Основная часть производимого полимера перерабатывается в пластифицированные материалы с использованием широкого ассортимента пластифицирующих добавок [5–8].

При производстве морозостойких ПВХ пластикатов различного назначения часто используют диоктиладипинат (ДОА), который обеспечивает необходимый уровень эксплуатационных свойств получаемых материалов. Однако существенным недостатком данного пластификатора является его высокая летучесть [6]. В связи с этим поиск новых более эффективных пластификаторов для морозостойких ПВХ-пластикатов, способных заменить полностью или частично ДОА, и изучение их свойств является актуальной задачей.

В последние годы среди эфиров адипиновой кислоты находит применение относительно новый пластификатор диизонниладипинат (ДИНА), который по сравнению с ДОА в ПВХ-пластикатах характеризуется более низкой летучестью, позволяет получать пластикаты с более высокой морозостойкостью, сравнимую даже с диоктилсебацнатом (ДОС), при этом он дешевле ДОС и оказывает меньшее негативное влияние на живые организмы и природу.

Диизонниладипинат (C₂₄H₄₆O₄) представляет собой высококипящую жидкость, практически не растворимую в воде, при обычных условиях устойчивую к гидролизу, следующего строения:



Экспериментальная часть

С целью сравнения свойств ДИНА с ДОА в условиях деструкции ПВХ-пластиков изучено влияние пластификаторов на термическое и термоокислительное дегидрохлорирование пластифицированного ПВХ в реакторе барботажного типа в токе азота или воздуха (3.5 л/ч) при температуре 175 °С.

Скорость дегидрохлорирования определяли по известной методике [9]. 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 экструзионном пластографе mi 2.2 («Gutter» ФРГ, 2019). Поливинилхлорид ПВХ С-7059М, $M_n = 1.2 \cdot 10^5$ очищали промыванием этанолом в аппарате Сокслета. Сложноэфирные пластификаторы очищали фильтрованием через колонку, наполненную оксидом алюминия.

Результаты и обсуждение

В инертной атмосфере и ДИНА, и ДОА в широком интервале концентраций, очевидно за счет сольватирующего эффекта [10], заметно ингибируют процесс термического дегидрохлорирования поливинилхлорида (*рис. 1*). Предельное снижение скорости дегидрохлорирования полимера в присутствии сложных эфиров адипиновой кислоты достигается при их содержании в пластике 10 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ. Скорость термического распада ПВХ в присутствии диизонониладипината ниже скорости распада полимера в присутствии диоктиладипината, при этом следует отметить, что эфиры адипиновой кислоты в сравнении с диоктилфталатом в меньшей степени замедляют распад полимера, что можно объяснить более высокой сольватирующей способностью последнего. Кинетические кривые термического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии сложных эфиров имеют линейный вид (*рис. 2*).

Совершенно другая картина наблюдается в процессе термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного сложными эфирами адипиновой кислот. В условиях термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ в атмосфере воздуха, в отличие от распада ПВХ в инертной среде, с увеличением содержания пластификаторов наблюдается резкое ускорение распада полимера (*рис. 3*). Процесс деструкции пластифицированного полимера протекает в режиме автокатализа (*рис. 4*).

Скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДИНА, незначительно превышает скорость разложения ПВХ, пластифицированного ДОА. Очевидно, это связано с тем, что при термоокислительном распаде пластика диизонониладипинат в сравнении с диоктиладипинатом подвергается более интенсивному окислению с образованием большого количества продуктов, способных активировать процесс элиминирования HCl из ПВХ [11–12].

Эффективным антиоксидантом, ингибирующим распад ПВХ, пластифицированного ДИНА, является дифенилолпропан (ДФП), в присутствии которого значительно замедляется скорость термоокислительного дегидрохлорирования полимера (*рис. 5*). Критическая концентрация антиоксиданта, соответствующая минимальной скорости дегидрохлорирования ПВХ, наблюдается при содержании антиоксиданта 0.1 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ, при дальнейшем увеличении концентрации скорость элиминирования HCl несколько возрастает, что характерно для фенольных антиоксидантов [13].

В предыдущих работах была показана высокая антиокислительная эффективность элементарной серы при деструкции пластифицированного ПВХ [14–15]. Показано, что сера также значительно снижает скорость распада ПВХ, пластифицированного диизонониладипинатом. Максимальная эффективность добавки достигается при содержании 0.1 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ и остается постоянной при увеличении ее концентрации (*рис. 6*).

Проведена оценка антиокислительной эффективности бинарных смесей дифенилолпропана и серы. Установлено, что при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного диизонониладипинатом (40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ), в присутствии смеси дифенилолпропана и серы наблюдается синергетический эффект.

Максимальная антиокислительная эффективность смеси по показателю скорость термоокислительного дегидрохлорирования достигается при массовом соотношении дифенилолпропана к элементарной сере 0.06:0.04 (*рис. 7*).

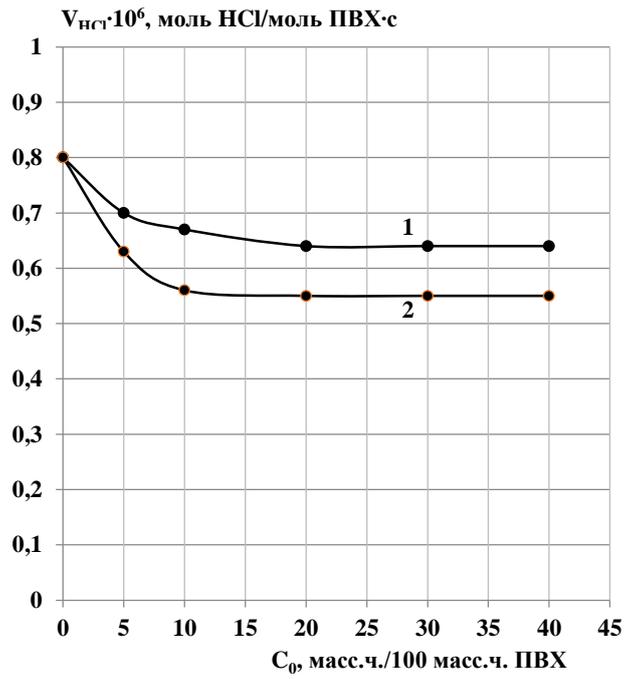


Рис. 1. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования поливинилхлорида от содержания сложных эфиров: ДОО (1), ДИНА (2) (175 °С, N₂, 3.5 л/ч).

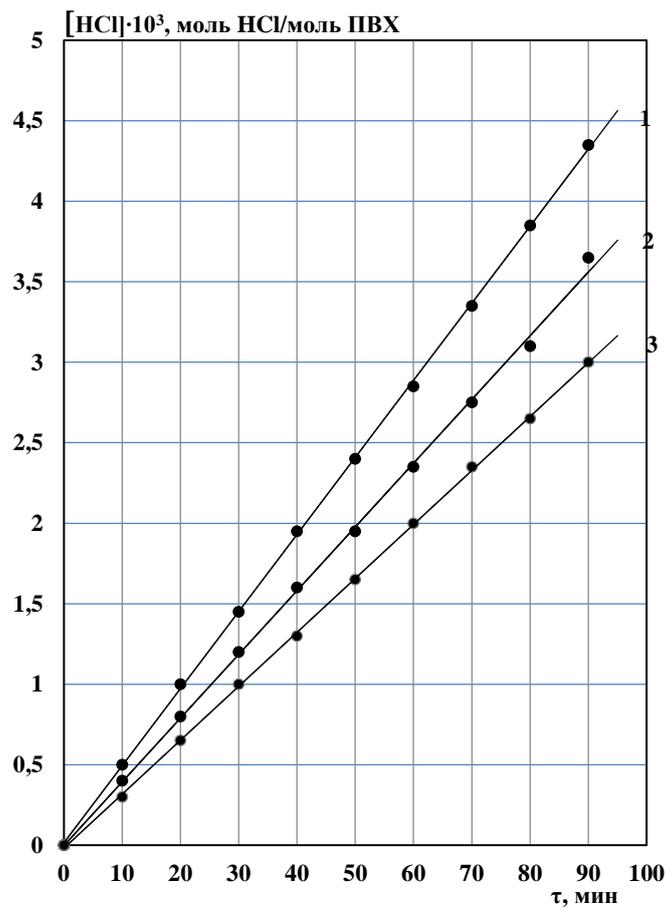


Рис. 2. Кинетические кривые процесса термического дегидрохлорирования ПВХ (1) и ПВХ, пластифицированного ДОО (2), ДИНА (3) по 40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ (175 °С, N₂, 3.5 л/ч).

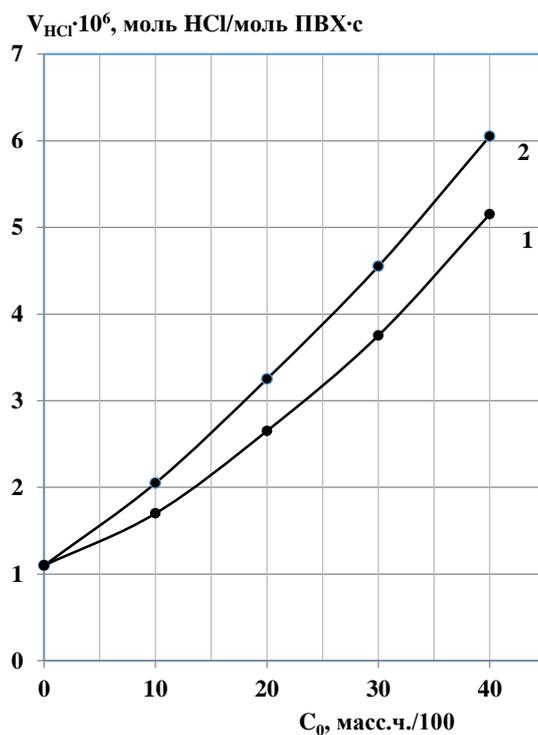


Рис. 3. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от содержания ДОА (1) и ДИНА (2) (175 °С, воздух, 3.5 л/ч.).

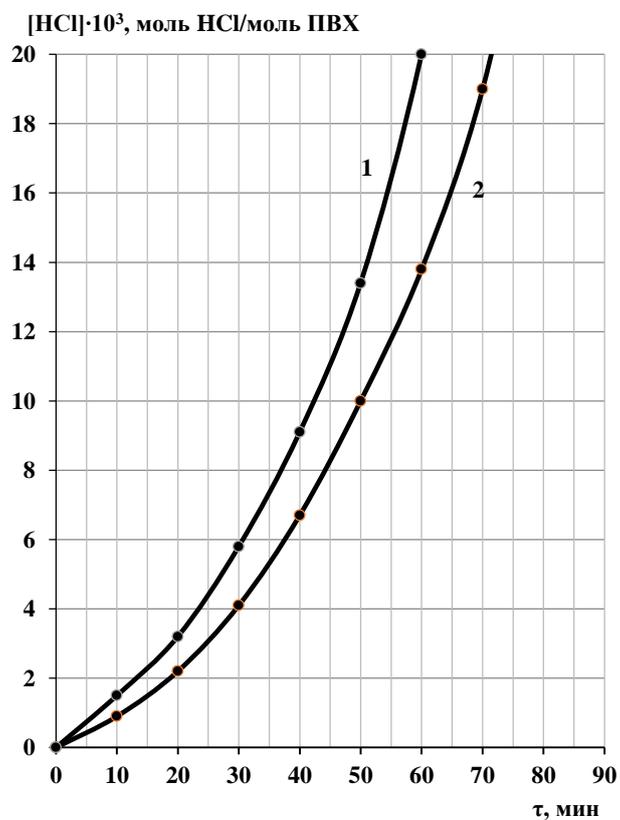


Рис. 4. Кинетические кривые процесса термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ (1), и ПВХ, пластифицированного 40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ ДИНА (3), и ДОА (2), (175 °С, воздух, 3.5 л/ч.).

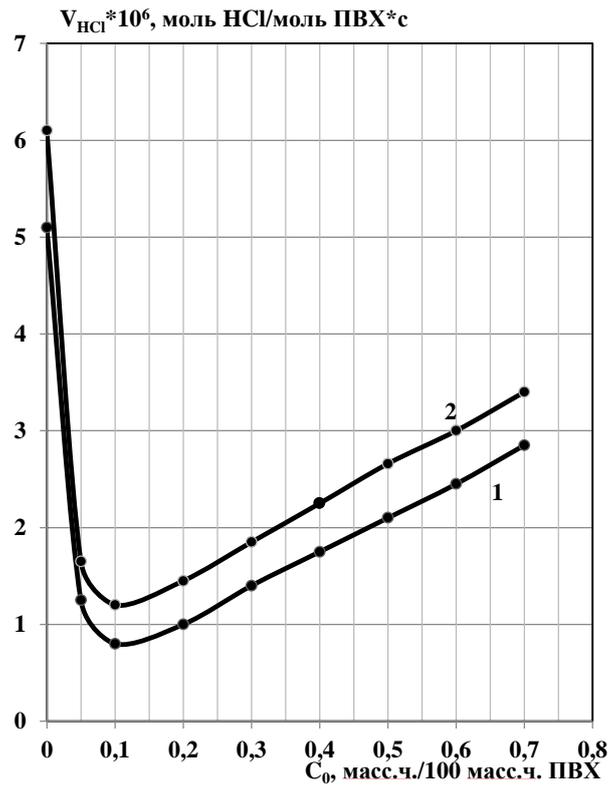


Рис. 5. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДИНА (1) и ДООА (2) по (40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ) от содержания дифенилолпропана (175 °С, воздух, 3.5 л/ч.).

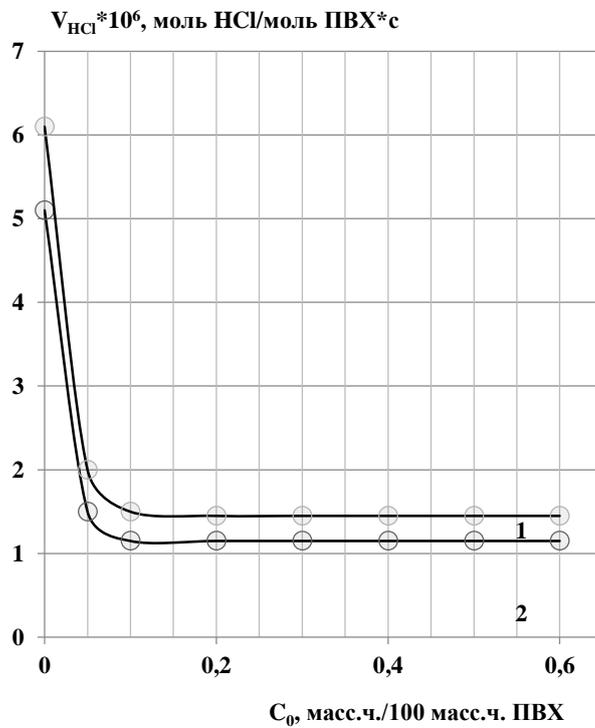


Рис. 6. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДИНА (1) и ДООА (2) по (40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ) от содержания элементарной серы (175 °С, воздух, 3.5 л/ч.).

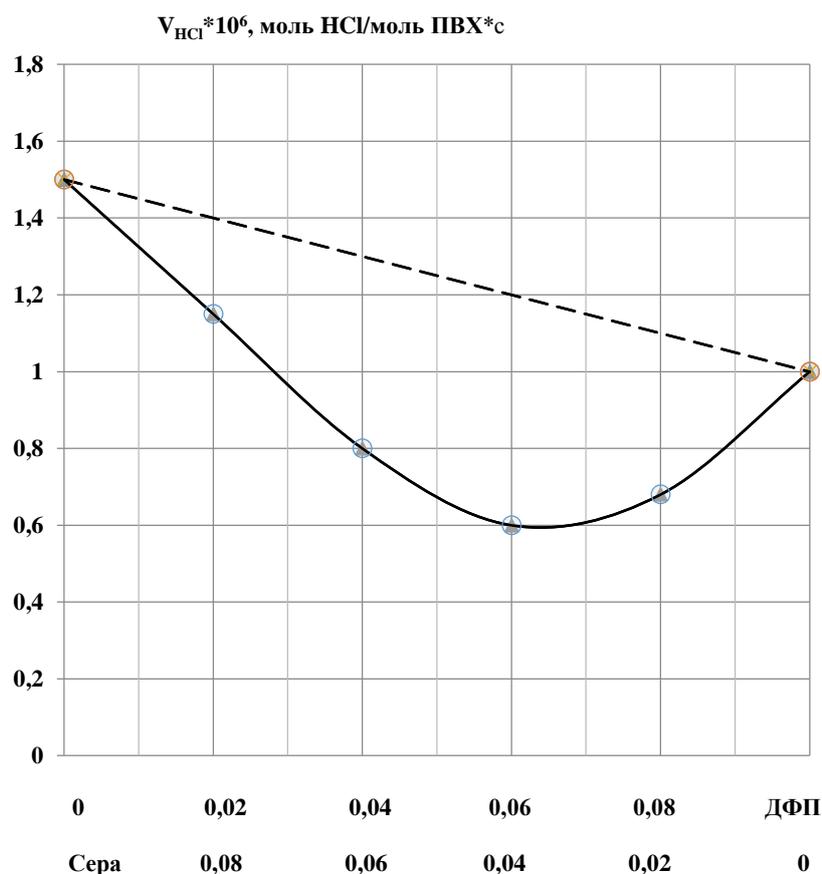
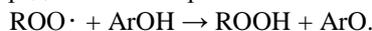


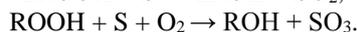
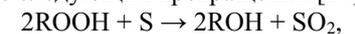
Рис. 7. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДИНА (40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ) от массового соотношения дифенилолпропана к элементарной сере (суммарное содержание компонентов 0.1 масс. ч./100 масс.ч. ПВХ (175 °С, воздух, 3.5 л/ч.).

Объяснить возникновение синергического эффекта можно с позиции того, что механизм антиокислительного действия антиоксидантов дифенилолпропана и элементарной серы в отношении ПВХ-пластиката различный. Известно, что в случае использования смеси двух антиоксидантов с различным механизмом действия возможно проявление синергического эффекта [16].

Механизм действия фенольных антиоксидантов заключается в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикальных продуктов [17]:



Антиокислительная эффективность элементарной серы связана с ее способностью гетеролитически разрушать гидропероксиды, образующиеся в процессе термоокислительной деструкции как самого полимера, так и сложнотермостабилизатора в результате следующих превращений [14]:



Высокая антиокислительная эффективность дифенилолпропана, элементарной серы и их смесей подтверждается также по показателю «времени термостабильности» ПВХ-композиций. Дополнительное введение дифенилолпропана, серы или их смесей в пластифицированные диизонониладипинатом ПВХ-композиции, включающие акцептор HCl стеарат бария, увеличивает показатель «время термостабильности» в 1.5–2.4 раза (табл. 1). При этом максимальная стабилизирующая эффективность смеси ДФП и элементарной серы проявляется также при массовом соотношении компонентов 0.06:0.04.

Таблица 1

Термостабильность ПВХ-пластиков

Компонент, показатель	Состав, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ					
	1	2	3	4	5	6
ПВХ	100	100	100	100	100	100
ДИНА	40	40	40	40	40	40
Стеарат бария	2	2	2	2	2	2
Сера	-	0.1	-	0.08	0.04	0.02
ДФП	-	-	0.1	0.02	0.06	0.08
τ , мин (175 °С)	35	54	66	76	84	78

Проведена оценка реологических свойств ПВХ – пластиков по показателю текучести расплава (ПТР). Диизонониладипинат обладает высокой пластифицирующей способностью по отношению к жесткоцепному поливинилхлориду, повышая показатель текучести расплава и по данному показателю незначительно уступает ДОО (табл. 2).

Таблица 2

Значения показателя текучести расплава ПВХ-композиций

Компонент, показатель	Состав, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПВХ	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ДОО	20	30	40	-	-	-	-	-	-
ДИНА	-	-	-	20	30	40	-	-	-
ДООФ	-	-	-	-	-	-	20	30	40
ТОСС	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ПТР, г/10 мин, (T = 190 °С, P = 10 кгс)	2.6	9.9	25.3	2.1	8.3	24.3	2.1	6.2	16.1

Показатели текучести расплава ПВХ-пластиков, содержащих в своем составе сложные эфиры адипиновой кислоты, сопоставимы и заметно превышают данный показатель расплава ПВХ, пластифицированного фталатным пластификатором – диоктилфталатом.

Проведены испытания пластификатора диизонониладипината в рецептуре кабельного ПВХ пластика марки О-50. Результаты испытаний серийного и опытного образцов пластика приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний морозостойкого кабельного ПВХ пластика марки О-50

Наименование показателей	Нормы ГОСТ 5960-72 (высш. сорт)	Пластификатор	
		ДОО	ДИНА
Цвет	черный	черный	черный
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см, не менее	2.5·10 ¹¹	4.5·10 ¹¹	6·10 ¹¹
Прочность при разрыве, МПа, не менее	175	179	177
Относительное удлинение, %	не менее 350	359	362
Температура хрупкости, °С	не выше минус 52	выдерживает минус 52	выдерживает минус 52
Потери в массе при прогреве при 160 °С в течение 6 ч., %	не более 2.5	1.9	1.4
Горючесть метод А, сек	не более 30	4	4
Твердость, кгс/см ² при 20 °С	10–16	12	13
при 70 °С	5–9	7	8
Водопоглощение, %	не более 0,3	0.21	0.2
Температура размягчения, °С	175±10	176	176
Плотность, г/см ³	1.25–1.31	1.26	1.26
Сопротивление раздиру, кгс/см ²	не менее 55	65	66
Сохранение относительного удлинения при разрыве после выдержки при (100±2)°С в течение 7 сут, %, не менее	80	88	93
Технологические показатели			
ПТР, г/10 мин. Н = 10кгс, T = 190 °С.	не нормируется	31.4	33.8
Термостабильность, час., при 180 °С	не нормируется	9 час. 53 мин.	10 час. 05 мин.

Кабельный пластикат марки О-50, полученный с использованием пластификатора ДИНА соответствует требованиям ГОСТ 5960-72 (Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей). По сравнению с пластификатором диоктиладипинатом обеспечивает снижение потери массы пластиката, а также лучшее сохранение свойств при старении, что может увеличить срок эксплуатации кабелей.

Заключение

В ходе исследования выявлены особенности поведения диизонониладипината в сравнении с диоктиладипинатом в условиях термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ. Показана высокая антиокислительная эффективность ДФП и элементной серы при деструкции ПВХ, пластифицированного диизонониладипинатом. Выявлен синергический эффект при сочетании указанных антиоксидантов. Диизонониладипинат рекомендуется применять для производства морозостойких марок ПВХ пластикатов взамен диоктиладипината или в смеси с ним.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поливинилхлорид / под ред. Ч. Уилки, Дж. Саммерса, Ч. Даниэлса; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб: Профессия, 2007. 728 с. [Polyvinyl chloride / Ed. C. Wilkie, J. Summers, C. Daniels. Translated from English. Ed. G. E. Zaikov. St. Petersburg: Profession, 2007. 728 p.]
2. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р. Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В. В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 606 с. [A guide to the development of PVC-based compositions / Ed. Grossman R. F. Translated from English. Ed. V. V. Guzeeva. St. Petersburg: Scientific foundations and technologies, 2009. 606 p.]
3. Гуткович С. А., Михаленко М. Г. Особенности получения и применения поливинилхлорида. М.: Научные технологии, 2013. 155 с. [Gutkovich S. A., Mikhalenko M. G. Features of production and application of polyvinyl chloride. Moscow: Scientific technologies, 2013. 155 p.]
4. Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гудкович А. Д., Пишин Г. А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992. 288 с. [Ulyanov V. M., Rybkin E. P., Gudkovich A. D., Pishin G. A. Polyvinyl chloride. Moscow: Khimiya, 1992. 288 p.]
5. Wypych G. Handbook of Plasticizers, 3-rd ed. ChemTec Publishing, 2017. 858 p.
6. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с. [Starkman B. P. Plasticization of polyvinyl chloride. Moscow: Chemistry, 1975. 248 p.]
7. Тиниус К. Пластификаторы / пер. с нем. М.-Л.: Химия, 1964. 916 с. [Tinius K. Plasticizers. Trans. from German. Moscow-Leningrad: Chemistry, 1964. 916 p.]
8. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с. [Barstein R. S., Kirilovich V. I., Nosovsky Yu. E. Plasticizers for polymers. Moscow: Chemistry, 1982. 200 p.]
9. Габитов И. Т., Захаров В. П., Мустафин А. Г., Ахметханов Р. М. Малотоксичный азотсодержащий стабилизатор для поливинилхлорида // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. №4. С. 594–597. [Gabitov I. T., Zakharov V. P., Mustafin A. G., Akhmetkhanov R. M. Low-toxic nitrogen-containing stabilizer for polyvinyl chloride // Journal of Applied Chemistry. 2015. Vol. 88. Issue 4. P. 594–597.]
10. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р., Бучаченко А. Л. Сольватационные эффекты при термодеструкции ПВХ в растворе // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. №5. С. 1181–1184. [Minsker K. S., Abdullin M. I., Gizatullin R. R., Buchachenko A. L. Solvation effects during thermal degradation of PVC in solution // Reports of the USSR Academy of Sciences. 1984. Vol. 276. No. 5. P. 1181–1184.]
11. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Калашников В. Г. и др. Окислительная термодеструкция пластифицированного поливинилхлорида // Высокомолек. Соед. 1980 А. Т. 22. №9. С. 2131–2136. [Minsker K. S., Abdullin M. I., Kalashnikov V. G. et al. Oxidative thermal degradation of plasticized high-molecular polyvinyl chloride // High Molecular Weight Compounds. 1980 A. Vol. 22. No. 9. P. 2131–2136.]
12. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Зуева Н. П. и др. Влияние окисляемости пластификатора на термоокислительную стабильность пластифицированного ПВХ // Пластические массы. 1981. №9. С. 33–34. [Minsker K. S., Abdullin M. I., Zueva N. P. et al. Influence of oxidizability of plasticizer on thermal oxidative stability of plasticized PVC // Plastic masses. 1981. No. 9. P. 33–34.]
13. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Денисов Е. Т. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965. 375 с. [Emanuel N. M., Roginsky V. A., Denisov E. T. Chain reactions of hydrocarbon oxidation in the liquid phase. Moscow: Nauka. 1965. 375 p.]
14. Колесов С. В., Ахметханов Р. М., Нагуманова Э. И. и др. Элементарная сера как стабилизатор полимеров винилхлорида // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1877–1879. [Kolesov S. V., Akhmetkhanov R. M., Nagumanova E. I. et al. Elemental sulfur as a stabilizer of vinyl chloride polymers. Journal of Applied Chemistry. 2004. Vol. 77. Issue 11. P. 1877–1879.]
15. Akhmetkhanov R. M., Kolesov S. V., Nagumanova E. I., Kabalnova N. N., Akhmetkhanov R. R., Zaikov G. E. Stabilization of polymers of vinylchloride with sulfur // Journal of Applied Polymer Science. Vol. 101. Issue 6. 2006. P. 4538–4542.
16. Денисов Е. Т., Азатын В. В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка, 1997. 268 с. [Denisov E. T., Azatyan V. V. Inhibition of chain reactions. Chernogolovka, 1997. 268 p.]
17. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 252 с. [Shlyapnikov Yu. A., Kiryushkin S. G., Maryin A. P. Antioxidant stabilization of polymers. Moscow: Khimiya, 1986. 252 p.]

Поступила в редакцию 15.07.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.3.3

**THERMAL STABILITY OF POLYVINYLCHLORIDE
IN THE PRESENCE OF DIISONONYLADIPINATE**© **R. M. Ahmethanov^{1*}, Yu. S. Zimin¹, R. F. Nafikova²,
L. A. Mazina³**¹*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Ufa State Petroleum Technical University, Sterlitamak branch
2 Oktyabrya ave., 453100 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*³*Ufa University of Science and Technology, Sterlitamak branch
49 Lenin ave., 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: rimasufa@rambler.ru*

In this work the process of thermal and thermo-oxidative dehydrochlorination of PVC in the presence of diisononyladipinate (DINA) in comparison with dioctyladipinate was studied. The search for ways to improve the antioxidative stability of PVC-plasticates was carried out. The rheological properties of PVC-plasticates were also studied, and the plasticizers were tested in the formulation of cable plasticate. It is shown that DINA in comparison with DOA has a greater accelerating effect on the process of thermo-oxidative dehydrochlorination of PVC. Industrial phenolic antioxidant diphenylpropane is an effective antioxidant of thermo-oxidative decomposition of PVC plasticized with DINA. It was found that the mixture of diphenylpropane and elemental sulfur exhibits a synergistic effect in the degradation of PVC plasticizers. The maximum antioxidant effect of synergistic mixture of DFP with elemental sulfur is achieved at the mass ratio of components 0.06:0.04, respectively. It is shown that DINA is not significantly inferior to DOA in its effect on the rheological properties of PVC-plasticates, according to the melt flow index, but it is more effective than DOF. Experimental results showing the possibility of production of polyvinylchloride cable plasticate of O-50 grade with the use of DINA plasticizer have been obtained, which corresponds to technical requirements by all operational values and is noticeably exceeding the norms of GOST 5960-72 by the value of mass loss.

Keywords: polyvinyl chloride, dioctyladipinate, diisononyladipinate, diphenylpropane, thermal decomposition, synergism, cable plastic.

Received 15.07.2024.