

**Термоокислительная стабильность ПВХ-композиций,
модифицированных бромсодержащим пластификатором-антипиреном**
**Thermal-oxidative stability of PVC compositions
modified with a bromine-containing plasticizer-flame retardant**

Р.Н. ПЛОТНИКОВА, Л.В. ПОПОВА

R.N. PLOTNIKOVA, L.V. POPOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Россия, Воронеж

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Russia, Voronezh
luba030883@yandex.ru

Исследована возможность создания полимерных композиций на основе поливинилхлорида, пластифицированных бромсодержащим пластификатором-антипиреном. Проведена оценка их термостабильности при введении пластификатора с различным содержанием брома. Установлены оптимальные концентрации брома в пластификаторе-антипирене, способствующие повышению термостабильности полимерной композиции. Отмечено, что увеличение концентрации брома в пластификаторе-антипирене повышает скорость элиминирования бромистого водорода и замедляет термодеструкцию полимерной матрицы. Показано, что при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ-композиата в первую очередь происходит элиминирование бромистого водорода из пластификатора-антипирена, что ускоряет процесс образования полиенов и дополнительной сшивки макромолекул полимера. Отмечено увеличение прочности при разрыве пластифицированных композиций при введении оптимальных дозировок пластификатора-антипирена.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор-антипирен, термоокислительная стабильность

The possibility of creating polymer compositions based on polyvinyl chloride plasticized with a bromine-containing flame-retarding plasticizer has been investigated. Their thermostability at introduction of plasticizer with different bromine content was evaluated. The optimal concentrations of bromine in the flame-retarding plasticizer to increase the thermal stability of the polymer composition have been established. It is noted that increasing the concentration of bromine in the flame-retarding plasticizer increases the rate of elimination of hydrogen bromide and slows down the thermal destruction of the polymer matrix. It is shown that during thermo-oxidative degradation of plasticized PVC composite, hydrogen bromide is first eliminated from flame-retarding plasticizer, which accelerates the process of polyene formation and additional cross-linking of polymer macromolecules. An increase in the tensile strength of plasticized compositions at the introduction of optimal dosages of flame-retarding plasticizer was observed.

Keywords: polyvinyl chloride, flame retardant plasticizer, thermo-oxidative stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-29-31

Введение

Термическая нестабильность полимерных материалов является серьезной проблемой при их использовании в различных отраслях промышленности при повышенных температурах и в нештатных ситуациях превышения установленных температурных пределов их эксплуатации. [1–3]. Повышение термоокислительной стабильности полимерных материалов обеспечивают путем создания композитов, модифицированных специальными добавками, в число которых могут входить наночастицы оксидов металлов [4], дисперсная медь с аскорбиновой кислотой [5], галогенсодержащие соединения [6–9].

Широко применяемый в различных изделиях поливинилхлорид относится к полимерам, проявляющим склонность к реакциям интрамолекулярного отщепления атомов или групп, в том числе хлористого водорода [10], циклизации, структурирования.

Если хлористый водород не успевает удаляться из зоны реакции, то наблюдается автокаталитический процесс дегидрохлорирования полимера. Эффективная энергия активации процесса дегидрохлорирования хлорсодержащих полимеров равна 117–147 кДж/моль [11].

Известно, что термостабильность самого поливинилхлорида зависит от способа и условий его получения. Важнейшей характеристикой ПВХ, определяющей его термостабильность и вероятные направления реакций распада, считают расположение в макромолекулах ПВХ атомов хлора и природу соседних с ними группировок ближнего и дальнего порядка гетеротриадных моно-

мерных звеньев, в первую очередь, лабильных [12]. В этом случае высокая скорость отщепления хлористого водорода обусловлена присутствием нестабильных непредельных группировок окисленного типа $-C(O)-CR=CH-CHCl-$, которые индуцируют дегидрохлорирование ПВХ и вызывают новые активные группировки – β -хлораллильные. Введение в ПВХ добавок, содержащих гетероатомы, оказывает дополнительное влияние на термостабильность ПВХ-композиций.

Бромсодержащий пластификатор-антипирен является многокомпонентной системой фталатного типа, включающей, масс. %: 2-этилгексил-2-этил-дибром-гексилфталат – 20,3–75,7, ди-2-этилгексилфталат – 19,3–74,6, дибутилфталат – 1,4–2,5, остальное – примеси. Он относится к антипиренам аддитивного типа, которые выгодны тем, что их применение обычно не связано с производством полимеров [13, 14]. Однако они влияют на физико-химические свойства и термостабильность композиционных материалов. Поэтому для успешного использования такого пластификатора в композиционных материалах необходимо исследовать его влияние на термостабильность получаемых композиций.

Экспериментальная часть

Установлено [15], что исследуемый пластификатор обладает параметром растворимости в пределах 35,41–36,16 (кДж/м³)^{0,5}, в то время как параметр растворимости поливинилхлорида составляет 39,48 (кДж/м³)^{0,5}. Разность параметров растворимости $\Delta\delta$ превышает допустимое отклонение $\pm 1,5$ (кДж/м³)^{0,5}.

Следовательно, для совмещения исследуемого пластификатора с поливинилхлоридом возможно использовать, например, низкомолекулярный растворитель. Однако при создании пластифицированных композиций необходимы дополнительные сведения о влиянии пластификатора на полимер, в частности, о термостабильности компонентов, возможности взаимодействия продуктов их термического распада.

Термостабильность бромсодержащего пластификатора-антипирена определяли по потере массы образца на дериватографе ОД-102 фирмы «Метримпекс» (Венгрия) со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной среде до температуры 700 К. Термограмма представлена на рис. 1.

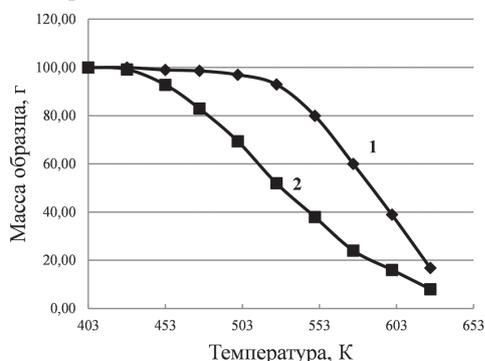


Рис. 1. Термограмма пластификаторов с содержанием брома, %: 1 – 0,0; 2 – 17,0.

Потеря массы бромсодержащего пластификатора начинается в пределах 423–443 К, интервал интенсивного элиминирования бромистого водорода – 473–523 К.

С целью выявления степени влияния бромированного пластификатора на термостабильность ПВХ-композиций исследовали образцы, содержащие на 100 масс.% ПВХ марки С-63 У (ОАО «Каустик», Стерлитамак, СТО 00203312-006-2016) 33 масс.% исследуемого пластификатора с содержанием брома от 5 до 15%. Для получения пластифицированных образцов поливинилхлорид растворяли в 1,2-дихлорэтаноле с последующим введением пластификатора, отливом на подложку и сушкой заготовок для удаления растворителя.

Термостабильность композиции определяли по времени посылки индикаторной бумажки размером 39×10 мм, пропитанной раствором конго-красный по ГОСТ 14041-91 [16]. Замеряли время в минутах до момента появления четких признаков перехода красной окраски в синюю на нижнем конце индикаторной бумажки. Термостабильность определяли в двух режимах: 428–433 К и 448–453 К. Результаты испытаний приведены на рис. 2.

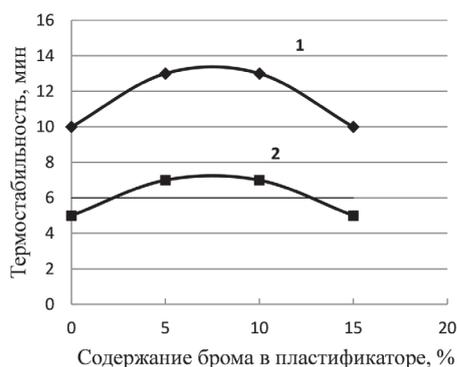


Рис. 2. Зависимость термостабильности ПВХ-композиции от содержания брома в пластификаторе при температуре: 1 – 428–433 К; 2 – 448–453 К.

Показатели термостабильности образцов ПВХ-композиций, пластифицированных ДОФ и бромсодержащим пластификатором с оптимальным содержанием брома 10%, приведены в таблице 1.

При анализе полученных результатов было замечено увеличение термостабильности образца, пластифицированного ДОФ. Такой результат свидетельствует о том, что при дегидрохлорировании в присутствии жидкой фазы, например, пластификатора, скорость термораспада и выделения хлористого водорода уменьшается благодаря замедлению роста полисопряженных систем. Скорость

выделения хлористого водорода из непластифицированного ПВХ составляет $11,5 \cdot 10^{-7}$ (моль/моль ПВХ·с), а в присутствии ДОФ – $4,0 \cdot 10^{-7}$ (моль/моль ПВХ·с). В то же время эффективные энергии активации процесса в присутствии жидкой фазы (пластификатора), равные $E_{\text{акт}} = 105\text{--}117$ кДж/моль, ниже, чем для непластифицированного ПВХ, где $E_{\text{акт}} = 130\text{--}138$ кДж/моль. В жидкой фазе реакции статического дегидрохлорирования протекают с более низкой энергией активации $E_{\text{акт}}^{\text{с}} = 90 \pm 6$ кДж/моль, а реакция формирования полиенов – с более высокой энергией активации $E_{\text{акт}}^{\text{п}} = 149 \pm 6$ кДж/моль, что вызывает уменьшение соотношения $v_{\text{с}}/v_{\text{п}}$ ($v_{\text{с}}$ – скорость статического дегидрохлорирования; $v_{\text{п}}$ – скорость образования полиенов), характеризующего скорость дегидрохлорирования, а следовательно и термодеструкции образца.

Таблица 1. Термостабильность ПВХ и ПВХ-композиций, мин.

Температура, К	ПВХ	ПВХ+ДОФ	ПВХ+БП
428–433	10	15	13
448–453	5	7	7

Наблюдаемый эффект уменьшения скорости дегидрохлорирования полимера связывают с двумя факторами: устранением каталитического влияния хлористого водорода на рост полиенов, проявляющегося в твердой фазе, и различием в структуре поливинилхлорида на надмолекулярном уровне (твердая фаза) и молекулярном (раствор), то есть проявлением конформационных эффектов.

В момент отщепления очередной молекулы хлористого водорода при твердофазном распаде ПВХ формируется комплекс полимер–ПВХ–HCl, активирующий дегидрохлорирование соседнего винилхлоридного звена в макромолекуле ПВХ. При этом хлористый водород не влияет на статическое дегидрохлорирование, но ускоряет процесс образования полиенов.

Полученные результаты исследования пластифицированных ПВХ-композиций подтверждают это предположение: термостабильность ПВХ, пластифицированного ДОФ, при 433 К на 50% выше термостабильности исходного ПВХ. В то же время композиции на основе ПВХ, пластифицированного исследуемым пластификатором, имеют термостабильность всего лишь на 30% больше исходного ПВХ при той же температуре. Это можно объяснить различием в термораспаде бромированных и хлорированных соединений, связанным с разными начальными скоростями выделения HCl и HBr, которые определяются различием энергии связи C–Cl и C–Br, плотностью паров галогеноводородов, их энергией диссоциации.

На рис. 3 показана динамика потерь брома в образцах пластификатора-антипирена с исходным его содержанием 5, 10 и 15% в процессе нагрева при температуре 473 К в пределах до 1 часа.

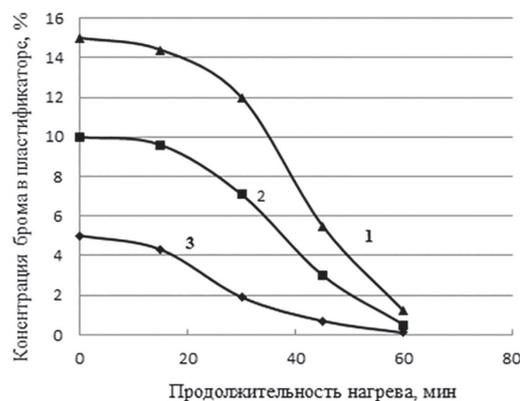


Рис. 3. Динамика потерь брома в пластификаторе-антипирене с различной степенью бромирования, %: 1 – 15,0; 2 – 10,0; 3 – 5,0.

Повышение температуры до 453 К вызывает, наряду с увеличением скорости дегидрохлорирования, отщепление vicinalных атомов брома в молекулах исследуемого пластификатора, инициирующих реакцию элиминирования HCl и HBr. Кроме того, исследуемый пластификатор содержит от 16 до 28% соединений с атомами брома у третичного атома углерода, обладающих повышенной активностью.

Некаталитическое сшивание макромолекул рассматривается как вторичная реакция превращения блоков сопряженных связей

–C=C–, формирующихся при дегидрохлорировании полимера. Она представляет собой реакцию диеновой конденсации, в которой участвуют диады связей –C=C– (диены) и карбонильные группировки (диенофилы), принадлежащие блокам двойных связей в макромолекулах. Элиминирование НВг из пластификатора-антипирена приводит к образованию дополнительных –C=C–, что в свою очередь может способствовать дополнительной сшивке макромолекул полимера.

На рис. 4 представлены зависимости прочности при разрыве от содержания пластификаторов для образцов полимерных материалов на основе поливинилхлорида.

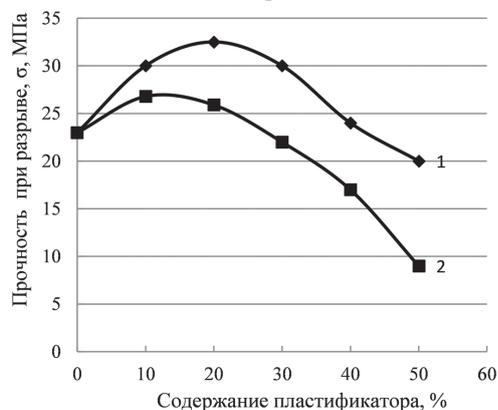


Рис. 4. Прочность при разрыве образцов полимерных композиций на основе поливинилхлорида от содержания: 1 – пластификатора-антипирена; 2 – ДФФ.

Результаты исследования показывают увеличение прочности при разрыве в пределах 25–45% при введении до 33 масс.% пластификатора-антипирена. Максимум наблюдается при введении 20% пластификатора-антипирена.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в рассматриваемых условиях происходит модификация полимерной матрицы, вызывая изменение физико-химических и физико-механических свойств. При этом [17] процессу термоокислительной деструкции сопутствует образование модифицированных структур путем раскрытия двойных углерод-углеродных связей двух и более макромолекул. При элиминировании НС1 и НВг из ПВХ и пластификатора образуются дополнительные –C=C– связи и в полимере, и в пластификаторе, что резко повышает скорость структурирования ПВХ-композиции.

Заключение

На основе результатов исследования установлена возможность использования бромсодержащего пластификатора-антипирена в композициях на основе поливинилхлорида. Показано, что при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ-композиции в первую очередь происходит элиминирование бромистого водорода, что ускоряет процесс образования полиенов и дополнительной сшивки макромолекул полимера. Отмечено повышение термостабильности модифицированных пластификатором-антипиреном полимерных композиций до 30%. Установлены оптимальные концентрации брома в пластификаторе-антипирене в пределах 5–10%, способствующие повышению термостабильности ПВХ-композиций. Увеличение концентрации брома в пластификаторе-антипирене повышает скорость элиминирования бромистого водорода и замедляет термодеструкцию полимерной матрицы. Показано увеличение прочности при разрыве в пределах 25–45% при введении до 33% пластификатора-антипирена. Максимум наблюдается при введении 20% пластификатора-антипирена.

Литература

- Аюрова О.Ж., Кожевникова Н.М., Могнонов Д.М., Ильина О.В., Дашицыренова М.С., Корнопольцев В.Н. Термоокислительная деструкция полимерного композитного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла. Журнал прикладной химии. 2020. № 93(7). С. 958–962. doi:10.31857/S0044461820070051.
- Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Краснова А.О. Термическая деструкция Nafion в присутствии неструктурированных

материалов: терморасширенного графита, углеродной сажи, платины. Журнал прикладной химии. 2020. № 93(7). С. 996–1004. doi:10.31857/S0044461820070105.

- Майорова А.В., Куликова Т.В., Сафронов А.П., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Шуныев К.Ю. Исследование процессов термодеструкции полихлорбифенилов и их производных. Журнал прикладной химии. 2020. №93(8). С. 1199–1206. doi:10.31857/S0044461820080162.
- Воробьева Е.В. Влияние наноразмерных наполнителей Fe₃O₄, ZnO на термоокислительную стойкость ингибированного полиэтилена. Журнал прикладной химии. 2021. №94(8). С. 1016–1022. doi:10.31857/S0044461821080077.
- Воробьева Е. В. Термоокислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих медь и аскорбиновую кислоту. Журнал прикладной химии. 2021. №94(9). С. 1155–1163. doi:10.31857/S0044461821090061.
- Кудашев С.В., Кузнецов М.В., Варфоломеев М.А., Емельянов Д.А., Гресь И.М., Ваниев М.А. Термическая и термоокислительная деструкция полиэтилентерефталата, модифицированного композицией на основе полифторированного спирта. Журнал прикладной химии. 2018. №91(3). С. 372–376.
- Кудашев С. В., Медведев В. П. Композиционные материалы пониженной горючести на основе аморфного эластичного полиуретана и галогенсодержащих антипиренов. Журнал прикладной химии. 2018. №91(3). С. 447–450.
- Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. Оценка возможности использования бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора-антипирена эфиром целлюлозы. Пластические массы. 2022. №5–6, С. 50–52. doi:10.35164/0554-2901-2022-5-6-50-52.
- Плотникова Р.Н. Непредельные фталаты из отходов производства как основа для синтеза пластификатора-антипирена. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2022. №84(1). С. 202–207. doi:10.20914/2310-1202-2022-1-202-207.
- Платонов В.Б., Румянцев М.Н., Шаталова Т.Б., Баранчикова А.Е., Гаськов А. М. Нановолокна полупроводниковых оксидов как чувствительные материалы для детектирования газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза поливинилхлорида. Журнал прикладной химии. 2018. № 91(3). С. 409–416.
- Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Джабаров Э.Г., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1. Журнал прикладной химии. 2020. №93(9). С. 1218–1262. doi:10.31857/S0044461820090017.
- Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Джабаров Э.Г., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2. Журнал прикладной химии. 2020. №93(10). С. 1370–1417. doi:10.31857/S0044461820100011.
- Майданова И.О., Лакеев С.Н., Ишалина О.В., Никитина А.П. Синтез нового бензоатного пластификатора на основе побочного продукта производства 2-этилгексанола. Журнал прикладной химии. 2020. № 93(12). С. 1790–1794. doi:10.31857/S0044461820120105.
- Плотникова Р.Н., Попова Л.В., Студеникина Л.Н. Оценка термоокислительной стабильности галогенсодержащего пластификатора-антипирена. Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2023. №66(5). С. 102–109. doi: 10.6060/ivkkt.20236605.6790.
- Плотникова Р.Н. Исследование свойств бромированной фталатсодержащей системы и определение областей ее применения. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021. №83(1). С. 290–296. doi: 10.20914/2310-1202-2021-1-290-296.
- ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный.
- Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. Использование бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора. Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2022. №65(5). С. 87–93. doi: 10.6060/ivkkt.20226505.6566.