

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 541.64

Научная специальность ВАК – 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

Влияние фуллерена C₆₀ на термоустойчивость поливинилхлорида

Т. Т. Садыков[✉], А. Г. Мустафин, Е. И. Кулиш, Р. М. Ахметханов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»,
ул. Заки Валиди, 32, Уфа 450076, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее востребованных промышленных полимеров, однако его практическое применение ограничивается низкой термической и термоокислительной стабильностью. Деструкция ПВХ сопровождается элиминированием HCl и образованием единичных и сопряжённых двойных связей, что приводит к старению материала и ухудшению эксплуатационных свойств. Несмотря на наличие большого количества фундаментальных исследований, посвящённых деструкции и стабилизации ПВХ, вопрос о механизме его разложения остаётся дискуссионным: обсуждаются радикальный, ионный и комбинированный варианты. В связи с этим поиск новых эффективных стабилизаторов по-прежнему во многом осуществляется эмпирически. Целью настоящей работы являлось выявление особенностей термического и термоокислительного распада жёсткого и пластифицированного ПВХ в присутствии фуллерена C₆₀.

Экспериментальная часть: Объектом исследования служил промышленный ПВХ марки С-7059М, фуллерен C₆₀, фенольные антиоксиданты (дифенилолпропан, ионол) и сложноэфирные пластификаторы (диоктилфталат, диоктилсебацинат). Термическое и термоокислительное дегидрохлорирование проводили при 175 °С в реакторе барботажного типа в токе азота или кислорода. Стабилизирующее действие оценивали по скорости выделения HCl, времени термостабильности по ГОСТ 14041-91 и показателю текучести расплава. Показано, что фуллерен C₆₀ существенно ингибирует процесс дегидрохлорирования ПВХ, снижая скорость выделения HCl более чем в два раза. Наибольший эффект наблюдается при содержании 0.1 ммоль/моль ПВХ. При сочетании с пластификаторами фуллерен проявляет высокую антиокислительную активность, сопоставимую или превышающую эффективность промышленных фенольных антиоксидантов. Выявлен эффект «эхо-стабилизации», обусловленный ингибированием окисления сложноэфирных пластификаторов.

Выводы: Таким образом, фуллерен C₆₀ является перспективным стабилизатором ПВХ, эффективно замедляющим его термическую и термоокислительную деструкцию. Установленные закономерности подтверждают ведущую роль радикального механизма в процессах дегидрохлорирования и открывают возможности практического применения фуллерена для повышения долговечности ПВХ-материалов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, фуллерен C₆₀, дегидрохлорирование полимера, сложноэфирные пластификаторы, фенольные антиоксиданты

Для цитирования: Садыков Т. Т., Мустафин А. Г., Кулиш Е. И., Ахметханов Р. М. Влияние фуллерена C₆₀ на термоустойчивость поливинилхлорида. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(3): 478–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

For citation: Sadykov T. T., Mustafin A. G., Kulish E. I., Akhmetkhanov R. M. The influence of fullerene C₆₀ on the thermal stability of polyvinyl chloride. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 478–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

[✉] Садыков Тимур Тагирович, e-mail: gttima@mail.ru

© Садыков Т. Т., Мустафин А. Г., Кулиш Е. И., Ахметханов Р. М., 2025



1. Введение

Хорошо известно, что поливинилхлорид (ПВХ), обладающий относительно низкой термической и термоокислительной стабильностью, проявляет склонность к химическим превращениям, главным образом к элиминированию HCl и образованию в макромолекулах единичных и сопряженных C=C связей. Недостаточная стабильность ПВХ приводит к его старению, сопровождающемуся изменением всего комплекса свойств материалов из данного полимера. Именно поэтому ПВХ требует эффективной стабилизации – комплекса мероприятий, направленных на ослабление или предотвращение старения полимера. К сожалению, процесс стабилизации ПВХ сопряжен с определенными трудностями. Связано это с тем, что исследованию собственно механизма процесса деструкции ПВХ уделяется недостаточно внимания. Во многих монографиях и обзорах, посвященных процессу стабилизации и переработки поливинилхлорида, механизм деструкции вообще не затрагивается [1–8].

Несмотря на то, что выпущен ряд, уже давно ставших классическими, монографий [9–13], вопрос о механизме деструкции полимера до сих пор является предметом активной дискуссии между сторонниками радикального, ионного и комбинированного механизмов. Поэтому расширение номенклатуры стабилизирующих добавок для ПВХ, а также разработка композиций на их основе, до настоящего времени осуществляются во многом интуитивно, эмпирическим путем.

Соответственно, для лучшего понимания механизма процесса деструкции ПВХ большой интерес представляет исследование в качестве стабилизатора фуллерена C_{60} , относящегося к ингибиторам цепных радикальных реакций. В работах [14–17], показано что C_{60} ингибирует, в т. ч. в условиях высоких температур, термический и термоокислительный распад некоторых гомо- и сополимеров метилметакрилата, повинилпиролидона, полиэтиленгликоля.

Информации о влиянии фуллеренов на разложение ПВХ не выявлено. В связи с вышеизложенным представляется актуальным изучение закономерностей термической и термоокислительной деструкции жесткого и пластифицированного ПВХ при его сочетании с фуллереном.

2. Экспериментальная часть

Термическое и термоокислительное дегидрохлорирование пластифицированного ПВХ

проводили при температуре 175 °C в реакторе барботажного типа в токе азота или кислорода (3.5 л/ч). Скорость дегидрохлорирования определяли по методике, описанной в работе [18]. Время термостабильности ПВХ (τ) определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выделении HCl во время деструкции полимера (175 °C) согласно ГОСТ 14041-91. Показатель текучести расплава оценивали на экструзионном пластограfe mi 2.2 («Gutter» ФРГ).

Поливинилхлорид ПВХ С-7059М очищали промыванием этианолом в аппарате Сокслета. Фуллерен C_{60} производства ЗАО «Фуллерен Центр», г. Нижний Новгород, 99.0 %, дополнительной очистке не подвергался.

Антиоксиданты дифенилолпропан (ДФП) 99.7 % и 2,6-дигидробутил-4-метилфенол (ионол) 99.8 % дополнительной очистке не подвергали. Сложноэфирные пластификаторы диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебацинат (ДОС) очищали фильтрованием через колонку, наполненную оксидом алюминия.

3. Результаты и обсуждение

В ходе проведения исследований было установлено, что в условиях термической и термоокислительной деструкции чистого ПВХ фуллерен заметно (в два раза) замедляет скорость дегидрохлорирования полимера (рис. 1). Предельное снижение скорости дегидрохлорирования полимера достигается при содержании фуллера 0.1 ммоль/моль ПВХ.

Ингибирующее влияние фуллера в радикально-цепном процессе чисто термической де-

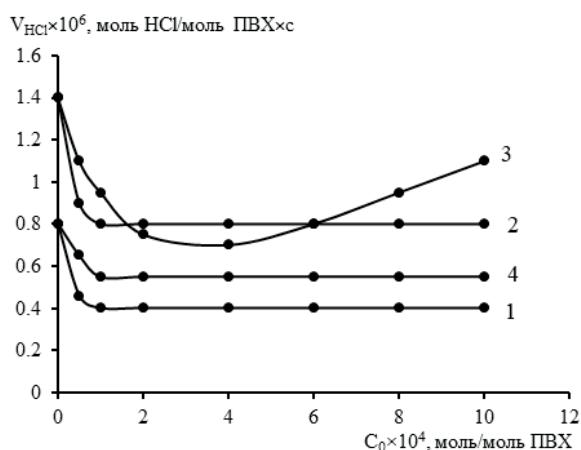
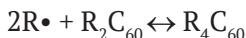
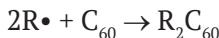
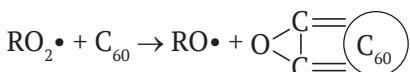
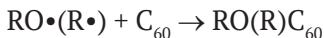


Рис. 1. Зависимость скорости термического (1, 4) и термоокислительного (2, 3) дегидрохлорирования ПВХ от концентрации фуллера C_{60} (1, 2) и дифенилолпропана (3, 4)

структуре связано с его взаимодействием со свободными радикалами с образованием термически устойчивых диамагнитных соединений [16]:



При термоокислительной деструкции возможно протекание реакций с активными радикалами $R\cdot$ и $RO_2\cdot$, описанное в литературе [14, 16]:



Кроме того, стоит отметить, что при сочетании ПВХ с фуллереном, последний проявляет незначительное акцептирующее действие в отношении выделяющегося при деструкции ПВХ HCl по показателю «время термостабильности», что возможно связано с процессами сорбции хлористого водорода структурами фуллерена (табл. 1).

Еще большую стабилизирующую эффективность проявляет фуллерен C_{60} при введении в ПВХ, пластифицированный сложноэфирными

пластификаторами (рис. 2, 3). При этом фуллерен по антиокислительной активности практически не уступает дифенилолпропану и заметно превосходит ионол.

Очевидно, в этих условиях наблюдается известный эффект «эхо стабилизации», когда фуллерен C_{60} ингибирует процесс термического окисления сложных эфиров, что в свою очередь снижает дестабилизирующее влияние окисляющегося пластификатора на распад ПВХ [19].

Высокая стабилизирующая эффективность фуллерена C_{60} в отношении пластифицированного ПВХ также показана по показателю «время термостабильности». Как видно из данных табл. 2, при введении в композицию фуллерена наблюдается значительное повышение термостабильности в модельных пластифицированных композициях, дополнительно включающие металлоксодержащие акцепторы HCl .

Проведенная оценка реологических свойств модельных ПВХ-пластиков при введении фуллерена C_{60} по показателю текучести расплава (ПТР) показала, что введение в композицию фуллерена C_{60} приводит к закономерному уменьшению показателя текучести расплава (табл. 3).

Таблица 1. Значение времени термостабильности ПВХ в присутствии фуллерена C_{60}

| Компонент | Состав, мас. ч./100 мас. ч. ПВХ для композиции | | | | | |
|-----------------------|--|------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ПВХ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Фуллерен C_{60} | - | 0.05 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 1.0 |
| τ , мин (175 °C) | 4 | 6 | 9 | 10 | 13 | 18 |

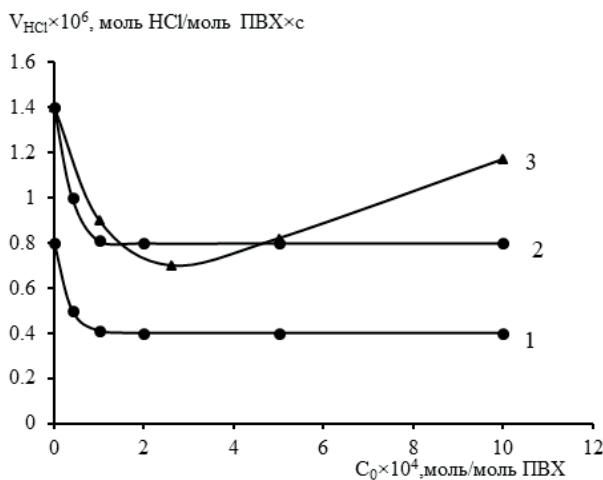


Рис. 2. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДОФ (40 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ), от концентрации фуллерена C_{60} (1) дифенилолпропана (2) и ионола (3)

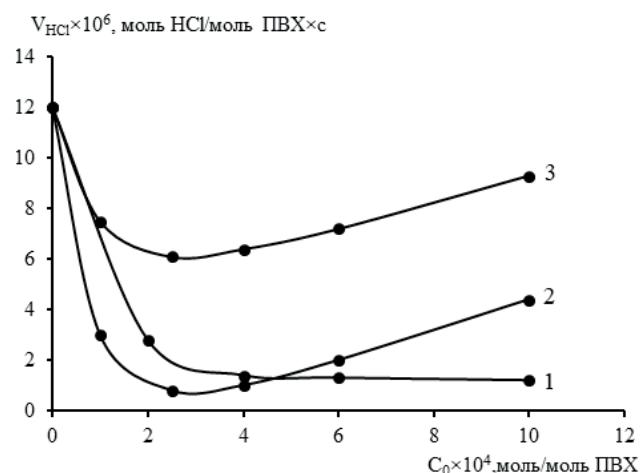


Рис. 3. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДОС (40 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ), от концентрации Фуллерена C_{60} (1) дифенилолпропана (2) и ионола (3)

Таблица 2. Значение времени термостабильности ПВХ – композиций

| Компонент | Состав, масс. ч./100 мас. ч. ПВХ | | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ПВХ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ДОФ | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Стеарат кальция | - | - | 2 | 2 | 2 | | | |
| Трехосновной сульфат свинца | - | - | - | - | - | 1 | 1 | 1 |
| Фуллерен C_{60} | 0.5 | 1 | - | 0.5 | 1 | - | 0.5 | 1 |
| τ , мин (175 °C) | 7 | 12 | 17 | 36 | 45 | 66 | 98 | 132 |

Таблица 3. Значение показателя текучести расплава модельных ПВХ-композиций

| Компонент | Состав, мас. ч., для композиции | | | |
|---|---------------------------------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ПВХ | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ДОФ | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Трехосновной сульфат свинца | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Фуллерен C_{60} | - | 0.05 | 0.2 | 1.0 |
| ПТР, г/10 мин ($T = 180$ °C, $P = 15$ кг) | 19.8 | 14.9 | 11.2 | 5.3 |

4. Выводы

Таким образом, фуллерен C_{60} в условиях термического и термоокислительного распада чистого ПВХ эффективно ингибирует процесс дегидрохлорирования полимера. Высокая антиокислительная эффективность фуллерена C_{60} , сопоставимая или превосходящая эффективность промышленных фенольных антиоксидантов, приводит к значительному снижению скорости дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного сложными эфирами. Высокая стабилизирующая эффективность фуллерена C_{60} подтверждена в ПВХ-композициях по показателю «время термостабильности». Выявленные закономерности влияния фуллерена C_{60} на процесс термической и термоокислительной деструкции жесткого и пластифицированного ПВХ можно отнести в пользу радикального механизма деструкции ПВХ.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. *Поливинилхлорид* / Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
- Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гуткович А. Д., Пишин Г. А. *Поливинилхлорид*. М.: Химия; 1992. 288 с.
- Горшков С. В., Банников В. Н. *Новые эффективные термостабилизаторы поливинилхлоридных композиций*. М.: ВНИИЭСМ, 1992. 40 с.
- Штаркман Б. П. *Пластификация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1975. 248 с.
- Старение и стабилизация полимеров* / под ред. А. С. Кузьминского. М.: Химия; 1966. 212 с.
- Маслова И. П., Золотарева К. А., Глазунова Н. А. *Химические добавки к полимерам: справочник*. М.: Химия; 1973. 272 с.
- Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*. М.: Химия; 1981. 368 с.
- Кириллова Э. И., Шульгина Э. С. *Старение и стабилизация термопластов*. Л.: Химия; 1988. 240 с.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. *Деструкция и стабилизация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1972. 420 с.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. *Деструкция и стабилизация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1979. 272 с.
- Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. *Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида*. М.: Наука; 1982. 272 с.
- Minsker K. S., Kolesov S. V., Zaikov G. E. *Degradation and Stabilization of Vinylchloride Based Polymers*. Oxford: Pergamon Press; 1988. 508 p.
- Получение и свойства поливинилхлорида* / под ред. Зильбермана Е. Н. М.: Химия, 1968. 432 с.

14. Гинзбург Б. М., Шибаев Л. А., Уголков В. Л. Влияние фуллерена C_{60} на термоокислительную деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата. *Журнал прикладной химии*. 2001;74(8): 1293–1302.

15. Шибаев Л. А., Антонова Т. А., Виноградова Л. В., Гинзбург Б. М., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю. Влияние фуллерена C_{60} на термодеструкцию фуллеренсодержащих полимеров и механических смесей полимеров с фуллереном C_{60} . *Журнал прикладной химии*. 1998;71(5): 835–842.

16. Троицкий Б. Б., Хохлова Л. В., Конев А. Н., Денисова В. Н., Новикова М. А., Лопатин М. А. Температурные и концентрационные пределы для фуллеренов C_{60} и C_{70} как ингибиторов деструкции полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2004;46(9): 1541–1548. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17389414>

17. Карапулова Е. Н., Багрий Е. И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных. *Успехи химии*. 1999;68(11): 996–998. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14950763>

18. Габитов И. Т., Захаров В. П., Мустафин А. Г., Ахметханов Р. М. Малотоксичный азотсодержащий стабилизатор для поливинилхлорида. *Журнал прикладной химии*. 2015;88(4): 594–597. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42806358>

19. Минскер К. С., Абдуллин М. И. Эффект «эхо-стабилизации» при термодеструкции поливинилхлорида. *Доклады Академии наук СССР*. 1982;263(1): 140–143.

Информация об авторах

Садыков Тимур Тагирович, к. х. н., доцент кафедры физической химии и химической экологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2042-1032>
gttima@mail.ru

Мустафин Ахат Газизьянович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии и химической экологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>
agmustafin@gmail.com

Кулиш Елена Ивановна, д. х. н., профессор, заведующая кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>
onlyalena@mail.ru

Ахметханов Ринат Маснавич, д. х. н., доцент, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0016-0218>
rimasufa@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.01.2025; одобрена после рецензирования 20.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.