

KINETICKÉ ŠTÚDIUM VPLYVU ZDRAVOTNE NEZÁVADNÝCH ADITÍV NA TERMICKÚ STABILITU PVC

ERIK KLEIN, PAVEL KOVAŘÍK A LADISLAV VALKO

Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: kovarik@theochem.chf.stuba.sk

Došlo dňa 10.XI. 1997

Obsah

1. Úvod
 - 1.1. Termická degradácia polyvinylchloridu
 - 1.2. Stabilizácia
 - 1.3. Antioxidanty
2. Experimentálna časť
3. Výsledky a diskusia
 - 3.1. Časy termickej stability a gradienty dx/dt
 - 3.2. Výpočtová časť
 - 3.2.1. Kinetický model pre antioxidant terminujúci rast polyénových sekvencií a zachytávajúci HCl
 - 3.2.2. Kinetický model pre CaO a antioxidant zachytávajúci HCl
 - 3.2.3. Kinetický model pre aditíva zachytávajúce HCl
 - 3.2.4. Získané hodnoty kinetických parametrov

1. Úvod

1.1. Termická degradácia polyvinylchloridu

Nízka termická stabilita polyvinylchloridu (PVC) spôsobuje problémy pri termickom spracovaní polyméru, prebiehajúcim pri teplotách asi 180 °C. Pri termickej degradácii PVC vznikajú konjugované polyénové sekvencie¹. Degradácia PVC sa začína pri relatívne nízkych teplotách, už po prekročení teploty skelného prechodu T_g (cit.²). Inicia-

cia dehydrochlorácie (DHC) sa dáva do súvisu s labilnými miestami^{1,3}, defektmi, existujúcimi v chemickej štruktúre. Vznik polyénových sekvencií pri termickej degradácii PVC, za uvoľňovania sa HCl, je reťazová reakcia so špeciálnym mechanizmom, nazývaným zipsová eliminácia. Po pomalej eliminácii HCl, sprevádzanej vznikom izolovaných dvojitych väzieb, nastáva rýchla DHC aktivovaná alymi, pričom sa tvoria konjugované polyény. Dĺžka polyénových sekvencií nepresahuje 25-30 dvojitych väzieb. Významnú úlohu v procese DHC hrá odštepovaný chlorovodík, katalyzujúci ďalší priebeh DHC. Prítomnosť nečistot redukuje stabilitu polyméru. Náchylnosť k termickej degradácii rastie v rade blokový polymér → suspenzný polymér → emulzný polymér. Názory na mechanizmus reakcie sú značne kontroverzné. Na rôznych experimentoch sú založené navrhované mechanizmy: radikálový mechanizmus, iónový mechanizmus a molekulový mechanizmus³.

1.2. Stabilizácia

Úspešné spracovanie a aplikácia PVC nie je možná bez aditív - stabilizátorov a antioxidantov. Všetky priemyselne využívané stabilizátory a stabilizačné systémy sú „externým“ typom - sú pridávané do polyméru ako aditíva fyzikálnym zmiešaním. Stabilizátor musí zabrániť reakciám prebiehajúcim pri degradácii, napr. substitúciou labilných atómov Cl stabilnými skupinami, adíciou na dvojité väzby v reťazci alebo neutralizáciou destabilizujúceho efektu nečistôt¹, alebo prerušiť reakcie prebiehajúce pri degradácii. Dôležitými úlohami stabilizátora sú viazanie a inaktivácia reakčných produktov znižujúcich stabilitu polyméru (predovšetkým HCl, autokatalyzátor DHC) a prerušenie rastu polyénových sekvencií¹. Nezanedbateľnou úlohou stabilizátora je i zlepšenie farebnej stability polyméru. Často sa stabilizátory rozdeľujú do nasledujúcich skupín: zlúčeniny olova, organociničité zlúčeniny, zlúčeniny iných kovov a organické stabilizátory. Zlúčeniny olova, hoci majú vynikajúci stabilizačný efekt, sú z ekologického hľadiska problematické kvôli ich toxicite. Organociničité zlúčeniny predstavujú výborné stabilizátory na krátkodobú i dlhodobú stabilizáciu PVC. Väčšina organociničitých zlúčenín je toxická, no mnohé boli povolené v niektorých krajinách (so stanovením maximálneho obsahu), pretože ich toxicita nie je vysoká a sú rezistentné voči extrakcii. Veľký počet zlúčenín iných kovov pôsobí ako stabilizátory PVC, napríklad zlúčeniny kadmia, bária, zinku, vápnika, antimónu,

stroncía, horčíka, sodíka, draslíka, lítia a hliníka¹. Zo zlúčenín vápnika sa ako samostatný akceptor HCl používa len stearát vápenatý (CaSt), iné zlúčeniny sú súčasťou kompozitných stabilizačných systémov, často so synergickým efektom. Hlavnou výhodou zlúčenín Ca je ich netoxickosť. V súčasnosti patrí medzi najpoužívanejšie stabilizačné systémy pre PVC systém vápnik/zinok (Ca/Zn). Hoci nepatrí medzi najefektívnejšie, jeho výhodou je netoxickosť. Kontroverznosť zlúčenín Zn spočíva v tom, že DHC výrazne prebieha v prítomnosti Lewisových kyselín ako je ZnCl₂ (cit.⁴). Tento proces zodpovedá za veľmi rýchlu zmenu farby PVC v prítomnosti Zn karboxylátov, ktoré fungujú ako stabilizátory, kým sa nevytvorí korešpondujúci chlorid a nezačne rýchla DHC. Stabilizátory vápnik/zinok sa používajú aj v zmesiach s epoxistabilizátormi (kostabilizátory), medzi ktoré patrí nami študovaný Edenol D-81. Kombinácia Ca/Zn a epoxistabilizátor zvyšuje stabilitu voči termickej i svetelnej degradácii. Stabilizačný účinok epoxizlúčenín, ako všetkých organických zlúčenín, nie je dostatočný na to, aby ich bolo možné použiť ako samostatný stabilizátor. Ich účinok spočíva v reakcii ich oxiránovej skupiny s HCl. Predpokladá sa tiež participácia na transfere HCl na stabilizátor⁵ a na výmene labilných atómov Cl za skupiny stabilizátora⁶. Limitáciou epoxizlúčenín je, že podliehajú mikrobiálnemu ataku¹.

1.3. Antioxidanty

Niektoré stabilizátory, najmä tie, ktoré vykazujú aj fotostabilizačný efekt, pôsobia ako antioxidanty. Antioxidanty sa pridávajú do polyméru individuálne alebo ako súčasť zloženého stabilizačného systému¹⁷. Rozdeľujú sa do dvoch skupín:

primárne antioxidanty - lapače voľných radikálov, zabráňujú oxidácii alebo prerušujú oxidačné procesy^{8,9}, sekundárne antioxidanty - reagujú s produktmi vznikajúcimi v procese reťazovej oxidácie a konvertujú ich na neradikálové produkty¹⁰.

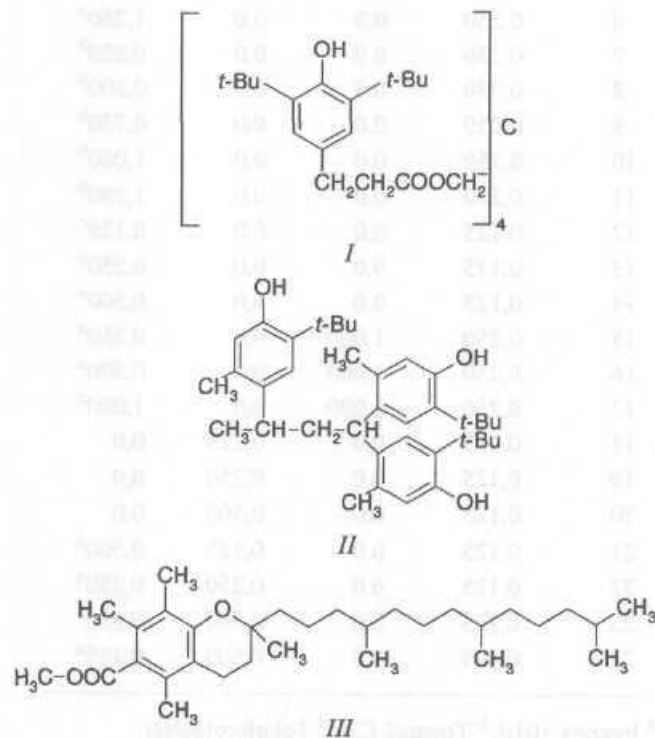
Na ochranu PVC sa používajú predovšetkým primárne antioxidanty zo skupiny stéricky tienených fenolov. Ďalšou skupinou primárnych antioxidantov (nie až tak významných pri stabilizácii PVC, kvôli výraznému sfarbeniu reakčných produktov) sú sekundárne aromatické aminy. Medzi sekundárne antioxidanty patria fosfity alebo tioestery. Pridávanie antioxidantov do stabilizačného systému prispieva k zvýšeniu termickej stability, pretože v dôsledku oxidácie polyméru rastie rýchlosť DHC. Prírodné antioxidanty, medzi ktoré patrí aj vitamín E, sú považované za ekologicky

neškodné zlúčeniny. Mechanizmus pôsobenia prírodných antioxidantov je, predpokladá sa, analogický ako pri syntetických stéricky tienených fenolov. Ich inhibičný účinok spočíva v prerušení reťazovej oxidácie¹¹.

Táto práca je zameraná na štúdium účinku dvoch netoxických neprchavých stéricky tienených fenolových antioxidantov so sferickým tvarom molekuly - Irganox 1010 (I), t.j. tetrakis[metylény-3(3',5'-di-terc. butyl)-4'-hydroxyfenyl-propionát]metán a Topanol CA (II), t.j. 1,1,3-tris(2'-metyl-4'-hydroxy-5'-terc. butylfenyl)bután (oba môžu byť použité do aplikácií prichádzajúcich do styku s potravinami), Edenolu D-81 a porovnanie účinnosti tokoferolacetátu (III) (vitamín E) s týmito antioxidantami.

2. Experimentálna časť

Vzorky pripravené pre kinetické štúdium účinku aditív obsahovali práškové suspenzné PVC Slovinyl S-622 a nasledujúce aditíva: Vosk E, montánový vosk, používa sa ako lubrikant pri kalandrovaní vzoriek (neovplyvňuje stabilitu PVC), práškové CaO (potravinárske, používané v cukrovarníctve, čistota 99 %) - zachytávač HCl, Edenol D-81 - epoxidovaný sójový olej, kostabilizátor odolávajúci extrakcii, M_r = 935, obsah epoxidovaného kyslíka 6,3-7 %, antioxidanty (Ao) Irganox 1010 (teplota topenia t_m =



120-125 °C, čistota 99 %), Topanol CA (teplota topenia t_m = 185-188 °C, čistota 99 %) a tokoferolacetát (čistota 99,5 %). Vzorky sa pripravili zmiešaním 50 g PVC s aditívami podľa tabuľky I, 2 minúty sa homogenizovali, aby sa získala maximálna možná homogenita vzorky a 3 minúty kalandrovali pri teplote 180 °C na fólie hrubé 0,1 mm.

Na sledovanie DHC sme použili kontinuálnu potenciometrickú metódu^{12,13}, založenú na sledovaní zmeny potenciálu striebornej indikačnej elektródy ponorenej do absorpčného roztoku Ag^+ , referenčnou elektródou je nasýtená kalomelová elektróda. Do roztoku sa kontinuálne zavádza HCl uvoľnený z degradovanej vzorky (navážky približne 0,2 g) a unášaný nosným plynom - vzduchom. Táto metóda je výhodná, pretože pri teplote 180 °C je HCl jediným produktom degradácie. Chyba meraní nepresahuje 3 %.

Tabuľka I

Zloženie vzoriek; množstvo aditív v g do 50 g PVC

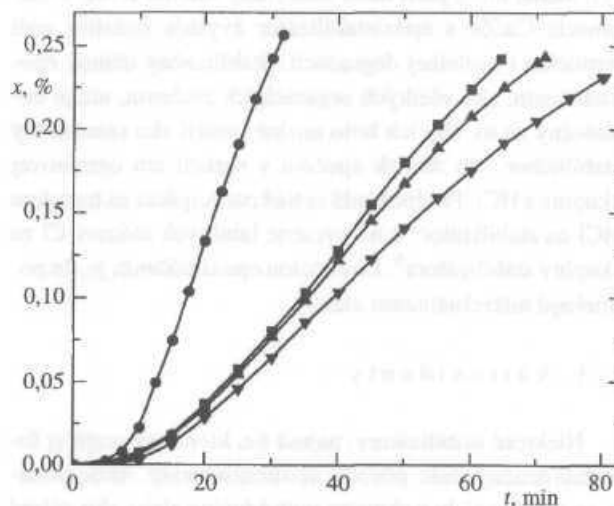
Vzorka	Vosk E	CaO	Edenol D-81	Antioxidant
1	0,250	0,0	0,0	0,0
2	0,250	0,0	0,0	0,250 ^a
3	0,250	0,0	0,0	0,500 ^a
4	0,250	0,0	0,0	0,750 ^a
5	0,250	0,0	0,0	1,000 ^a
6	0,250	0,0	0,0	1,250 ^a
7	0,250	0,0	0,0	0,250 ^b
8	0,250	0,0	0,0	0,500 ^b
9	0,250	0,0	0,0	0,750 ^b
10	0,250	0,0	0,0	1,000 ^b
11	0,250	0,0	0,0	1,250 ^b
12	0,125	0,0	0,0	0,125 ^c
13	0,125	0,0	0,0	0,250 ^c
14	0,125	0,0	0,0	0,500 ^c
15	0,250	1,000	0,0	0,250 ^a
16	0,250	1,000	0,0	0,500 ^a
17	0,250	1,000	0,0	1,000 ^a
18	0,125	0,0	0,125	0,0
19	0,125	0,0	0,250	0,0
20	0,125	0,0	0,500	0,0
21	0,125	0,0	0,125	0,500 ^a
22	0,125	0,0	0,250	0,250 ^a
23	0,125	0,0	0,500	0,250 ^a
24	0,125	0,0	0,500	0,125 ^a

^a Irganox 1010, ^b Topanol CA, ^c Tokoferolacetát

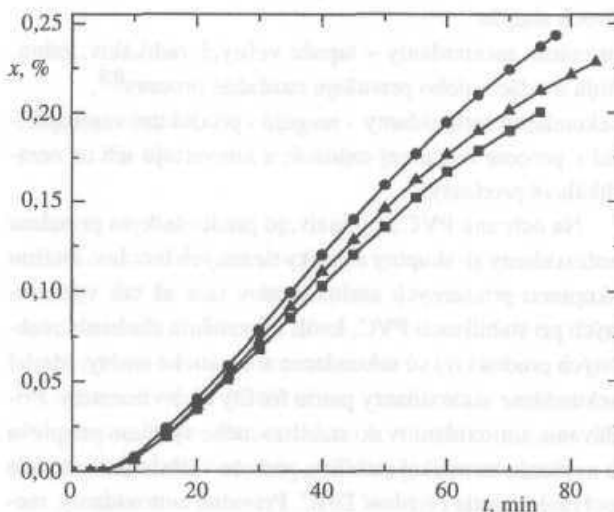
3. Výsledky a diskusia

3.1. Časy termickej stability a gradienty dx/dt

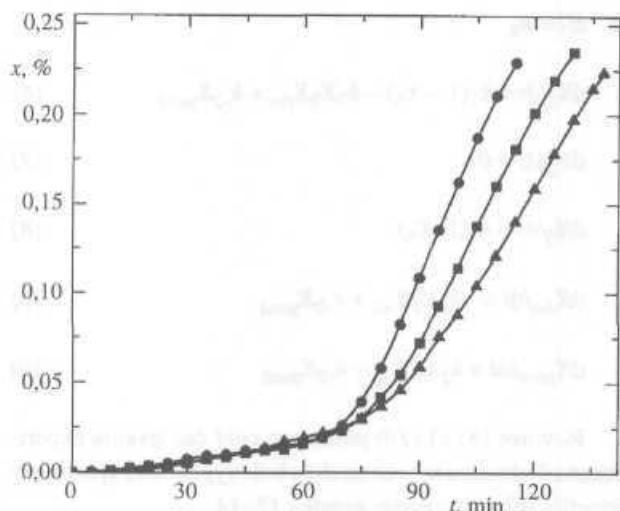
Výsledkom experimentu sú tzv. kinetické krivky. Kinetická krivka je závislosťou stupňa degradácie x do času t . Stupeň degradácie je definovaný ako pomer látkového množstva HCl uvoľneného z degradovanej vzorky k látkovému množstvu monomérnych vinylchloridových jednotiek v PVC ideálnej štruktúry. Niektoré z nameraných kinetických kriviek sú na obr. 1-3. Základnými informáciami z kinetickej krivky sú čas termickej stability x a gradient dx/dt . Čas termickej stability je významný z technologického hľadiska, pretože vyjadruje čas, ktorý môže byť vzorka



Obr. 1. Kinetické krivky vzoriek 1 (●), 2 (■), 3 (▲) a 4 (▼)



Obr. 2. Kinetické krivky vzoriek 12 (●), 13 (■) a 14 (▲)



Obr. 3. Kinetické krivky vzoriek 15 (●), 16 (■) a 17 (▲)

termicky zatažená bez toho, aby nastala masívna degradácia, spojená s výraznou zmenou fyzikálno-mechanických vlastností plastu. Čas termickej stability je definovaný ako časový úsek, kým sa nezačne uvoľňovať zo vzorky detegovateľné množstvo HCl (cit.¹⁴). Pre časy trvania experimentu vyššie ako čas termickej stability má závislosť $x = f(t)$ signifikantne rastúci, často lineárny charakter. Gradienty dx/dt , určené ako smernica približne lineárnej časti kinetickej krivky, sú významné z hľadiska porovnania rýchlosti degradácie jednotlivých vzoriek, poukazujú na inhibičné alebo katalytické vplyvy samotných zložiek stabilizačnej zmesi alebo zlúčenín vzniknutých reakciou HCl a zložiek stabilizačnej zmesi. Hodnoty gradientov a časov termickej stability τ uvádza tabuľka II.

Hodnoty x a dx/dt potvrdzujú fakt, že DHC je rýchlejšie v reálnej atmosfére než v inertnej dusíkovej atmosfére, hodnoty x dosahujú 50-70 % z hodnôt získaných v dusíkovej atmosfére, nárast gradientov je na 150-200 % (cit.¹⁵). Oproti čistému PVC klesli hodnoty gradientu asi na jednu polovicu.

3.2. Výpočtová časť

Vzorky 2-24 boli pripravené s cieľom interpretovať namerané kinetické krivky pomocou kinetických modelov približujúcich sa k chemickej podstate procesov, prebiehajúcich pri termickej DHC. Pri deštrukcii PVC sa odštiepuje z polyvinylchloridového reťazca HCl, ktoré však nemožno bezprostredne po začiatku DHC detegovať. HCl sa hromadí v polyméri, kde môže reagovať s jednotlivými zložkami stabilizačnej zmesi. Až po prekročení istej kritickej hodno-

Tabuľka II

Časy termickej stability τ (min) a rýchlosti degradácie (gradienty) dx/dt (min^{-1}) v reálnej atmosfére, 180°C

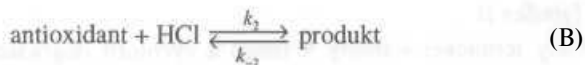
Vzorka	τ	$(dx/dt) \cdot 10^3$
1	6,5	9,26
2	9,6	4,54
3	10,5	4,11
4	8,9	3,32
5	9,1	3,85
6	8,6	4,21
7	7,8	3,79
8	7,9	3,98
9	7,8	4,67
10	7,1	4,82
11	9,5	4,93
12	7,1	3,57
13	7,2	3,07
14	7,3	3,23
15	64,8	4,53
16	70,1	3,96
17	72,1	3,35
18	9,1	4,04
19	12,7	4,28
20	22,6	4,43
21	11,7	3,30
22	18,9	3,34
23	27,0	3,15
24	30,8	3,65

ty relatívneho mólového zlomku HCl v polyméri (X_k) sa HCl uvoľňuje zo vzorky. Priebeh reakcie, popisovaný rýchlostnými rovnicami, je vyjadrovaný cez relatívne mólové zlomky X_i reaktantov (produktov), pretože priebeh reakcie nie je izochorický, čo by komplikovalo popis dejov.

3.2.1. Kinetický model antioxidantu terminujúceho rast polyénových sekvencií a zachytávajúceho HCl

Naše výsledky a publikované dáta^{14,16-18} nás viedli k návrhu nasledujúcej reakčnej schémy (a na jej základe kinetického modelu) pre vzorky 2-11, obsahujúce len antioxidant





kde dePVC označuje dehydrochlorovaný polymér. V tejto schéme predpokladáme vratnosť zachytávania HCl antioxidantom na základe nasledujúcich faktov - štruktúra oboch antioxidantov je podobná, teda aj ich afinita k HCl by mala byť analogická. Nižšia stabilita produktu v prípade Topanolu CA môže byť zapríčinená nižším tienením fenolovej skupiny. Ak by sme nepredpokladali spätný rozpad produktu, hodnoty k_2 by boli pre Irganox 1010 asi 25-krát vyššie ako pre Topanol CA, čo vzhľadom k podobnosti štruktúry a správania sa v zloženom stabilizačnom systéme nie je pravdepodobné. Okrem schopnosti týchto dvoch antioxidantov pôsobiť ako slabý zachytávač HCl, bola popísaná aj ich schopnosť terminovať rast polyénových sekvencií¹⁹, kde efektívna rýchlostná konštanta k_1 sa vyjadruje pomocou rýchlostných konštánt iniciácie k_i , propagácie k_p a terminácie k_t rastu sekvencie (zipsu)

$$k_1 = k_i (1 + k_p/k_t) \quad (\text{1})$$

Rýchlosť rastu zipsu v prítomnosti antioxidantu možno vyjadriť pomocou nasledujúceho vzťahu

$$dZ/dt = k_i(1-x) - k_t Z - k_{A_0} X_{A_0} Z \quad (\text{2})$$

kde Z označuje relatívny mólový zlomok zipsu a k_{A_0} efekt antioxidantu. Rýchlosť DHC možno vyjadriť s využitím podmienky stacionárneho stavu, ktorý sa rýchlo ustánuje v sústave, nasledujúcim vzťahom

$$dx/dt = k_i \left[1 + \frac{k_p}{k_t + k_{A_0} X_{A_0}} \right] (1-x) \quad (\text{3})$$

Jednotlivé relatívne mólové zlomky v kinetických modeloch sú označené nasledovne: X_1 - vypočítaný stupeň degradácie, X_2 - množstvo odštiepeného HCl zostávajúceho v polyméri, X_3 - dvojité väzby v polyméri, X_{A_0} - antioxidant a X_{prod} - produkt

1. $X_2 < X_k$

$$dX_1/dt = 0 \quad (\text{4})$$

$$dX_2/dt = k_1(1-X_3) - k_2 X_2 X_{A_0} + k_{-2} X_{\text{prod}} \quad (\text{5})$$

2. $X_2 = X_k$

$$dX_1/dt = k_1(1-X_3) - k_2 X_2 X_{A_0} + k_{-2} X_{\text{prod}} \quad (\text{6})$$

$$dX_2/dt = 0 \quad (\text{7})$$

$$dX_3/dt = k_1(1-X_3) \quad (\text{8})$$

$$dX_{A_0}/dt = -k_2 X_2 X_{A_0} + k_{-2} X_{\text{prod}} \quad (\text{9})$$

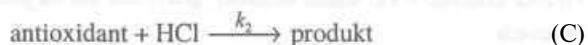
$$dX_{\text{prod}}/dt = k_2 X_2 X_{A_0} - k_{-2} X_{\text{prod}} \quad (\text{10})$$

Rovnice (8) až (10) platia pre celý čas trvania experimentu. Pomocou tohoto modelu boli vypočítané aj hodnoty kinetických parametrov vzoriek 12-14.

V kinetických modeloch sa neuvažuje autokatalytický vplyv uvoľňovaného HCl, ktorý nie je v tak tenkých filmoch významný a navyše HCl nezosprostredne po odštiepení je zachytávané zložkami stabilizačného systému.

3.2.2. Kinetický model pre CaO a antioxidant zachytávajúci HCl

V našom zloženom stabilizačnom systéme sme použili ako hlavný zachytávač HCl oxid vápenatý. Jeho výhodou oproti stearátu vápenatému je výrazne nižšia mólová hmotnosť, teda zastúpenie CA je v rovnakom množstve aditíva vyššie a okrem toho sa takto eliminuje mierny destabilizačný efekt kyseliny stearovej, vznikajúcej pri zachytávaní HCl (cit.^{16,18}). Dominantnú úlohu CaO pri stabilizácii potvrdzujú už hodnoty T vzoriek 15-17. Kinetický model pre CaO a antioxidant (Irganox 1010) zachytávajúci HCl je zostavený na základe reakčnej schémy



Kvôli zjednodušeniu výpočtu rýchlostných konštánt neuvažujeme v tejto schéme a v modeli spätný rozpad produktu v rovnici (C), pretože člen $k_{-2} X_{\text{prod}}$ je v kinetických rovniciach zanedbateľne malý voči členu opisujúcemu vplyv CaO, jeho vynechanie neovplyvní významne získané výsledky. Tento kinetický model je rozdelený na tri časti: 1. časť popisuje situáciu, kým sa neuvolňuje HCl zo vzorky ($X_2 < X_k$), druhá popisuje dej po začiatku uvoľňovania sa HCl zo vzor-

Tabulka III
Vypočítané kinetické parametre pre degradáciu v reálnej atmosfére, 180°C

Antioxidant	$k_{1,ef} \cdot 10^5, \text{ min}^{-1}$	$fc_j \cdot 10^6, \text{ min}^{-1}$	k_p/k_t	k_{A_0}/k_t	$k_2, \text{ min}^{-1}$	$k_{-2}, \text{ min}^{-1}$
Irganox 1010	3,83	2,00	3,00	50,0	108	4,96
Topanol CA	3,97	2,00	3,30	55,8	84,8	25,8
Tokoferolacetát	3,33	2,00	3,00	50,0	118	2,97

Aditíva	$k_1 \cdot 10^5, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	$k_{CaO}, \text{ min}^{-1}$	$k_3, \text{ mm}^{-1}$
Irganox 1010 + CaO	3,93	185	4960	–
Edenol D-81	4,28	–	–	376
Irganox 1010 + Edenol D-81	3,96	202	–	394

ky a tretia popisuje dej po prekročení času termickej stability. V nej už nevystupuje efekt CaO. Z kinetických kriviek vzoriek 15–17 (obsahujú rovnaké množstvo CaO) vidíme, že majú rovnaký priebeh do T, potom je priebeh degradácie týchto vzoriek analogický ako pre vzorky obsahujúce len antioxidant. Predpokladáme preto, že zachytávacia schopnosť CaO je limitovaná vyčerpaním sa CaO na povrchu zrníka a ich pokrytím reakčným produktom - CaCl₂ (teda len malá časť z celkového množstva CaO je aktívna pri DHC). Rovnice (77) až (79) v tomto modeli platia pre všetky časy.

$$1. \quad X_2 < X_k$$

$$dX_1/dt = 0 \quad (77)$$

$$dX_2/dt = fc_j(1 - X_3) - 2 fc_{CaO} X_2 X_{CaO} - k_2 X_2 X_{A_0} \quad (12)$$

$$2. \quad X_2 = X_k$$

$$dX_1/dt = k_1(1 - X_3) - 2 k_{CaO} X_2^2 X_{CaO} - k_2 X_2 X_{A_0} \quad (13)$$

$$dX_2/dt = 0 \quad (14)$$

$$3. \quad i > x$$

$$dX_1/dt = fc_i(1 - X_3) - k_2 X_2 X_{A_0} \quad (15)$$

$$dX_2/dt = 0 \quad (16)$$

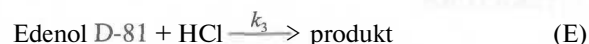
$$dX_3/dt = fc_i(1 - X_3) \quad (17)$$

$$dX_{A_0}/dt = -k_2 X_2 X_{A_0} \quad (18)$$

$$dX_{CaO}/dt = -k_{CaO} X_2^2 X_{CaO} \quad (19)$$

3.2.3. Kinetický model pre aditíva zachytávajúce HCl

Na vyhodnotenie účinku Edenolu D-81 sme použili podobnú reakčnú schému ako v prípade kinetického modelu pre antioxidant



a vhodným spôsobom sme zostavili kinetický model na výpočet hodnôt k_1 a k_3 . Pre systém Irganox 1010 a Edenol D-81 pribúda do reakčnej schémy ešte jedna rovnica zhodná s rovnicou (C), ani tu nemusíme uvažovať spätný rozpad, ktorý v prípade Irganoxu 1010 nehrá takú významnú rolu (oproti Topanolu CA) a navyše v rýchlostných rovniciach vystupuje člen opisujúci efekt Edenolu D-81, ktorý je výrazne silnejší zachytávač HCl ako antioxidant, čo dokazuje i porovnanie hodnôt x vzoriek 21 a 24.

3.2.4. Získanie hodnoty kinetických parametrov

Systém diferenciálnych rovníc bol riešený iteračnou metódou najmenších štvorcov a výsledky boli potvrdené aj simplexovou metódou. Všetky získané rýchlostné konštanty a podiely k_{A_0}/k_p , k_p/k_t , k_t sú zahrnuté v tabuľke III. Tabuľka obsahuje pre samotné antioxidanty aj efektívne hodnoty $k_{1,ef}$ (získané z kinetického modelu ak sa neuvažuje vyjadrenie k_1 pomocou rovníc (7) a (3)), kvôli možnosti vzájom-

ného porovnania vplyvu použitých aditív na k_1 a na porovnanie s hodnotou pre čisté PVC.

Na základe modelu pre antioxidant terminujúci rast polyénových sekvencií a zachytávajúci HCl možno vidieť, že oproti čistému PVC ($k_1 = 9,59 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$) výrazne klesla rýchlosť DHC v prítomnosti antioxidantov, keď efektívna hodnota k_1 je asi o 60 % nižšia ako hodnota k_1 čistého PVC. Výpočty poukazujú aj na fakt, že Irganox 1010 je účinnejší antioxidant ako Topanol CA. Tokoferolacetát je približne rovnako efektívny ako Irganox 1010, jeho výhodou však je i výrazne nižšia intenzita sfarbenia vzoriek po degradácii. Vzorky obsahujúce tokoferolacetát boli sfarbené do oranžovočervena, kým vzorky obsahujúce Irganox 1010 a Topanol CA boli sfarbené do hnedočierna.

Kinetické parametre, získané na základe modelu pre antioxidant a CaO dokazujú dominantne postavenie CaO v zloženom stabilizačnom systéme, keď hodnota k_{CaO} je viac ako o jeden poriadok vyššia než hodnoty k_2 alebo k_3 (v k_3 niet významného rozdielu medzi hodnotami pre samotný Edenol D-81 alebo jeho kombináciu s Irganoxom 1010). Výsledky dokazujú predpokladaný vzrast zachytávajúcej schopnosti Irganoxu 1010 v prítomnosti CaO, hodnota k_2 sa zvýšila o 71 %. K ešte výraznejšiemu nárastu k_2 dochádza v kombinácii Irganox 1010 a Edenol D-81, nárast k_2 je 87 %.

LITERATÚRA

1. Titow W. V.: *PVC Plastics. Properties, Processing and Applications*. Elsevier Publishers, New York 1990.
2. Palma G., Carenza M. J.: *J. Polym. Sci.* 14, 173 (1970).
3. Bacaloglu R., Fisch M.: *Polym. Deg. Stab.* 47, 33 (1995).
4. Ahmad Z., Manzoor W.: *J. Thermal. Anal.* 38, 2349 (1992).
5. Wypich J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 3387 (1975).
6. Mascia L.: *The Role of Additives in Plastics*. Edward Arnold, London 1974.
7. Gugumus F.: *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, sv. I. CRC Press, Boca Raton 1990.
8. Scot G.: *Chem. Bri.* 21, 648 (1985).
9. Hageman H. J., De Jonge C. R.: *Kunststoffe* 62, 681 (1972).
10. Titow V. W.: *PVC Technology*. Elsevier Applied Science Publishers, London and New York 1984.
11. Pospíšil J.: *Polym. Deg. Stab.* 39, 103 (1993).
12. Vymazal Z., Czako E., Meissner B., Štepek J.: *Plasty Kauc.* 77, 260 (1974).
13. Valko L. a kol.: *Závěrečná zpráva HZ č. 71/79*. CHTF SVŠT, Bratislava 1979.
14. Kovařík P., Klein E., Valko L.: *Chem. Papers* 57, 245 (1997).
15. Kovařík P., Klein E., Valko L.: *Chem. Papers*, zaslané.
16. Oremusová J., Šimon P., Valko L., Kovařík P.: *Chem. Papers* 45, 379 (1991).
17. Oremusová J., Šimon P., Valko L., Kovařík P.: *Chem. Papers* 45, 127 (1991).
18. Oremusová J., Šimon P., Valko L.: *Chem. Papers* 45, 389 (1991).
19. Šimon P., Valko L.: *Polym. Deg. Stab.* 29, 263 (1990).

E. Klein, P. Kovařík, and L. Valko (*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Kinetic Study of Action of Nontoxic Additives in a Poly(Vinyl Chloride) Stabilizer**

The influence of two not harmful and ecologically non-hazardous antioxidants from the group of sterically screened phenols - Irganox 1010 and Topanol CA, was studied, as well as that of „natural“ antioxidant tocopherol acetate and the epoxy stabilizer Edenol D-81. 23 samples were prepared as films, containing PVC and the additives studied. The degradation took place in real atmosphere at 180 °C and was followed by continuous potentiometry. From the kinetic curves thus obtained the values of thermal stability and of the gradient dx/dt were obtained. The proposed kinetic models were used for obtaining the corresponding rate constants which enable a mutual comparison of the efficiency of sterically screened phenolic antioxidants with tocopherol acetate. The results of calculations confirm that in presence of CaO or Edenol D-81 the trapping ability of Irganox 1010 increases. The most potent antioxidant is tocopherol acetate which has the same ability to terminate the growth of polyene sequences as Irganox 1010 and is a slightly stronger trapping agent for HCl.