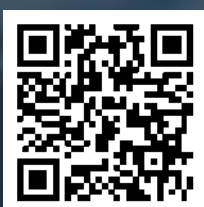




ISBN: 978-93-97752-28-4

DEVELOPMENT OF THERMOSTABILIZERS FOR POLYVINYL CHLORIDE BASED ON SECONDARY MODIFIED PRODUCTS

**Authored by
LUTFULLAEV S.SH.**



**Published by
Novateur Publication**
466, Sadashiv Peth, M.S.India-411030

ЛУТФУЛЛАЕВ С.Ш.

**РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ОСНОВЕ
ВТОРИЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПРОДУКТОВ**

Лутфуллаев С.Ш.

Разработка термостабилизаторов для поливинилхлорида на основе вторичных модифицированных продуктов. С.Ш. Лутфуллаев

В монографии обобщены результаты исследования разработка термостабилизаторов для поливинилхлорида на основе вторичных модифицированных продуктов. Целью исследования было создание высоко-коэффициентных химически модифицированных термостабилизаторов для поливинилхлорида на основе отходов производства продукта- Т и госсиполовой смолы и разработка новых составов, технологий их получения.

Основные сокращения и обозначений

ПВХ - поливинилхлорид	ИК- спектроскопия
ГС - госсиполовая смола	ДОФ - диоктилфталат
ПТР - показатель текучести расплава	ДОС - диоктилсебацат
ДТА - дифференциальный термический анализ	ТОСС - трёхосновой сульфат свинца
ТГА - термогравиметрический анализ	Продукт-Т - технологический отход производства капролактама
ДОСС - двухосновой стеарат свинца	С - фактическое снижение себестоимости
V_{HCl} - скорость дегидрохлорирования ПВХ	C_1 - стоимость сырья, применяемого на предприятии
$tg\alpha$ - тангенс угла наклона	C_2 - стоимость предложенного сырья
g_0 - масса образца до начала опыта	A_T - годовой объем потребления
g_t - масса образца после испытания	Δm - потеря массы
L_0 -начальное положение фиксированной точки	Δt - отрезок времени
L_t - конечное положение фиксированной точки	ϵ_v удельное объемное электрическое сопротивление образцов ПВХ
τ_{cm} - индукционный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов	T_c – температура стеклования полимера
τ_1° -индукционный период окисления полимера для более эффективного компонента смеси при молярной концентрации, принятой для смеси ингибиторов	ρ - плотность полимерных образцов
τ_1 и τ_2 - индукционный период окисления для каждого компонента смеси при концентрациях, соответствующих их молярной доле в смеси	T_c – температура стеклования полимера

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) наиболее широко применяемый в хозяйстве из-за его низкой цены и доступности исходного сырья, подвергающийся разнообразной модификации и выпуска за счет этого большого ассортимента материалов и изделий на его основе. Этот полимер имеет также недостаток – низкая стойкость к различным энергетическим воздействиям, что выражается в повышенной склонности получаемых материалов к старению. Для предохранения ПВХ от воздействий тепла, света, атмосферных и других факторов, в процессе переработки полимера и при эксплуатации изделий, необходимо применение стабилизирующих добавок, относящихся к различным классам химических соединений. Важнейшими требованиями к добавкам, вводимым в ПВХ композиции с целью обеспечения получения стабилизированных высококачественных материалов, являются технологичность, доступность, нетоксичность. Создание Шуртанского газо-химического комплекса и ряд планируемых производств по выпуску поливинилхлорида свидетельствуют о необходимости и наличии спроса данного полимера в республике.

В настоящее время в республике имеются возможности создания новых видов стабилизаторов и поиск минеральных наполнителей для ПВХ на основе вторичного сырья производств и минералов, которые качественно влияют на эксплуатационные характеристики изделий. Потенциальным сырьём для создания термостабилизаторов являются вторичные продукты - технологический отход производства капролактама (продукт-Т), имеющий следующей состав: бензойная кислота - 55- 60 %, бензилбензоат – 10-15 %, фталевая кислота – 5-7 %, дифенил – 0,2- 0,5 %, диметилдифенил – до 4 %, бензальдегид – до 1,0 % и другие примеси, а также отходы масложировой промышленности – госсиполовая смола (ГС).

В указанном аспекте немение важный интерес представляет использование модифицированного шорсита, позволяющей совмещать процесс наполнения ПВХ с одновременной стабилизацией.

Актуальность данных исследований заключается в необходимости получения доступных и дешевых стабилизаторов, наполнителей для

ПВХ с использованием вторичного сырья, а также важной экологической проблемы - загрязнение окружающей среды.

Несмотря на множество проведенных исследований по термостабилизации ПВХ с различными классами органических и неорганических соединений вопрос создания высокоэффективных стабилизаторов на основе доступного сырья остается крайне актуальной задачей сегодняшнего времени.

Синтез солей продукта-Т для стабилизации и модификация природного шорсита с госсиполовой смолой как наполнитель для ПВХ, раньше не рассматривался.

Проведение настоящего исследования входит в план научных работ Каршинского инженерно-экономического института «Разработка новых составов композиций на основе ПВХ с малым содержанием металлосодержащих соединений с целью получения изделий для водоснабжения» и «Научные основы конструирования макроцепи гетероцепных термореактивных олигомеров и полимеров на их основе».

Цель данной работы создание высокоэффективных химически модифицированных термостабилизаторов для ПВХ на основе отходов производства продукта-Т и госсиполовой смолы с использованием шорсита в качестве наполнителя и разработка новых составов и технологий их получения.

Задачи исследования является следующее:

- синтез металлосодержащих термостабилизаторов для ПВХ на основе продукта-Т, исследование их физико-химических свойств;
- исследование влияния новых модифицированных ингредиентов на термостабилизирующие свойства ПВХ и изучение их оптимальных концентраций;
- разработка промышленных рецептов для новых видов полимерных материалов;
- исследование реологических свойств полимерных композиций, пластограмм и их анализ;
- разработка технологии получения полимерных композиционных материалов и их внедрение в производство;

– расчёт экономической эффективности от применения разработанных стабилизаторов и рекомендуемого наполнителя.

Объект и предмет исследования производственные отходы, закономерности физико-химической стабилизации ПВХ солями продукта-Т и применение природного наполнителя шорсита взамен Белгородского мела в ПВХ композициях.

Методы исследования является изучение ПТР, ДТА и ТГА, ИК-спектроскопия, Брабендер-пластограф, физико-химические и механические методы.

В данной работы предложен научно обоснованный подход к созданию высокоэффективных термостабилизаторов для ПВХ на основе техногенных отходов (продукта-Т и госсиполовой смолы). Изучены закономерности взаимодействия продукта-Т и госсиполовой смолы с основаниями щелочных и щелочноземельных металлов, а также модифицированного шорсита для ПВХ композиций. Современными физико-химическими и технологическими методами исследованы свойства разработанных термостабилизаторов и минеральных наполнителей для ПВХ, полученные результаты обработаны методами математического моделирования.

Создана ПВХ материалов с улучшёнными эксплуатационными свойствами использованием разработанных термостабилизаторов на основе продукта-Т, госсиполовой смолы и наполнителя – шорсита.

Разработана технология получения термостабилизаторов, которые апробированы в производственных условиях и имеющие нормативно-техническую документацию. Предложены новые промышленные рецептуры ПВХ композиций с применением стабилизаторов на основе продукта-Т и ГС взамен традиционных стабилизаторов- стеарата кадмия, кальция, бария, и силиката свинца. Предлагаемые стабилизаторы по своим свойствам могут быть применены в качестве антиоксидантов, синергетиков и смазывающих агентов. В промышленных рецептурах предложена замена наполнителя композиции Белгородского мела на шорсит.

Разработанные термостабилизаторы и предлагаемый наполнитель апробированы в центральной заводской лаборатории «Каршитер-

мопласт» Шуртанского газо-химического комплекса и внедрены с получением опытных и промышленных партий ПВХ композиций.

По физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, а также технико-экономическими показателями, предлагаемые ПВХ композиции с применением термостабилизаторов на основе продукта-Т и ГС и наполнителя – шорсита превосходят традиционные ПВХ композиции.

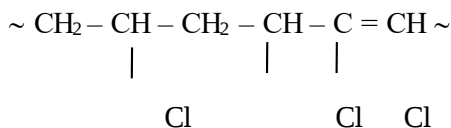
ГЛАВА I. ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

1.1. Современное состояние теории деструкции поливинилхлорида

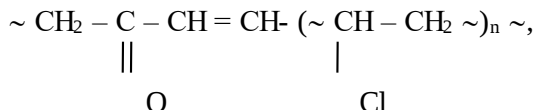
Литературный материал, касающийся воззрений о причине низкой стабильности ПВХ различного рода физическим и биологическим воздействиям, механизма его деструкции и стабилизации достаточно подробно представлен в монографиях [1-4].

Важнейшей характеристикой ПВХ, определяющей его собственную стабильность кинетику и вероятные направления реакций распада является расположение в макромолекулах атомов хлора и природа соседних с ними группировок, в первую очередь лабильных. Основная химическая структура полимерной цепи представляет транс-трансoid-ную последовательность звеньев винилхлорида с 1,3-положением атомов хлора:



Одновременно макромолекулы могут содержать ненасыщенные концевые группировки типа: $\sim \text{CH} = \text{CCl} \sim$; $\sim \text{CH} = \text{CH} \sim$ или $\text{CHCl} = \text{CH} \sim$ вследствие протекания реакций передачи цепи на мономер и обрыва молекулярных цепей диспропорционированием. На концах некоторых макромолекул содержатся фрагменты инициатора полимеризации мономера. В составе реальных макромолекул ПВХ имеются внутренние $> \text{C} = \text{C} <$ связи, формирующиеся в процессе получения полимера, в результате частичного элиминирования HCl и сополимеризации винилхлорида на начальных стадиях процесса с соответствующими примесями [2,5]. В ПВХ имеются также различные кислородные группировки, включающие гидроперекисные, гидроксильные и карбонильные группы - продукты его окисления [4]. В промышленных и лабораторных образцах ПВХ полисопряженные $(\sim \text{CH} = \text{CH} \sim)_{n>1}$ связи, как правило отсутствуют [6], за исключением эмульсионных окрашенных продуктов вследствие сушки ПВХ в жестких условиях. Низкая стабильность ПВХ объясняется наличием в реальных полимерных цепях вышеуказанных аномальных структур,

появляющихся в результате протекания наряду с основным процессом полимеризации, побочных реакций, образующих лабильные связи в макромолекулах [7]. Результаты исследований процессов разложения хлорсодержащих соединений и теоретические расчеты привели к убеждению, что наиболее вероятными лабильными структурами являются атомы хлора, связанные с третичными атомами углерода, кислородсодержащие группы, вицинальные атомы хлора, карбонильные, карбоксильные, гидроперекисные и β -хлораллильные группировки. В процессе получения и хранения ПВХ в результате окисления водородных атомов в β - положении к $>C = C<$ связи возможно образование группировок типа



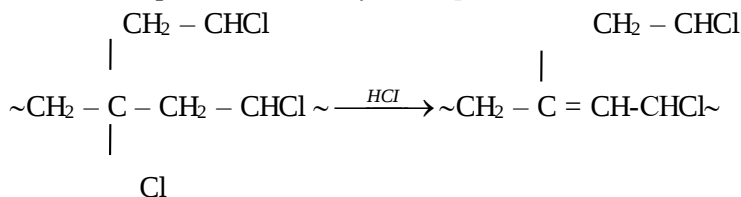
которые также относятся к группировкам, содержащим лабильные атомы хлора [8-12].

В настоящее время имеются достоверные данные о том, что концевые ненасыщенные группировки не влияют на термостойкость полимера [11, 13, 14]. В ряде работ в качестве центров, ускоряющих термическое разложение ПВХ, считаются группировки с аллильным атомом хлора, имеющие строение $\sim CH = CH - CHCl \sim$ и встречающиеся внутри или на концах цепей полимера. Поскольку они содержат аллильные атомы хлора – предполагают, что они могут инициировать деструкцию ПВХ [15,16].

В работе [17] четко показано, что количество структур концевых групп с аллильным атомом хлора не меняется в процессе разложения ПВХ при 463 К в атмосфере гелия, в связи с чем сделан вывод о том, что концевые ненасыщенные группы не влияют на термостабильность полимера. Предполагают, что термостабильность ПВХ зависит от содержания кислородсодержащих внутренних ненасыщенных группировок в макромолекулярной цепи. ПВХ уже на стадии переработки, сушки находится в контакте с кислородом и подвергается окислению. Несмотря на это кислородсодержащие группировки не учитывались в

схеме распада полимера, хотя в ряде работ они указаны в качестве дефектных структур [8-11].

Рядом авторов было показано, что структуры, содержащие атомы хлора у третичного атома углерода, нестабильны и определяют высокую скорость деструкции ПВХ [12, 18, 19]. Известно, что число разветвлений в макромолекулах ПВХ зависит от условий и способа его получения [20]. В ряде работ количественно определено число разветвлений в макромолекулах ПВХ: до 35 – 40 на 1000 мономерных звеньев. При этом указывается, что только 2 – 2,5% из указанного числа разветвлений могут быть атомами хлора при третичном атоме углерода [19, 21]. При рассмотрении вопроса о разветвленности ПВХ важное значение имеют два аспекта: длина ветвлений и атом хлора, остающийся у третичного атома углерода вместо ветвления макромолекулы. Полагают, что число длинных ветвлений составляет лишь небольшую долю (от 0,2 до 1 на 1000 мономерных звеньев) от общего числа разветвлений [22,23]. Что касается альтернативы между третичными $\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ группировками, то отмечается возможность достаточно высокого содержания дефектных группировок $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ [24]. Однако в ИК – спектрах не удается зафиксировать характерные для них полосы поглощения, что наводит на мысль, учитывая высокую подвижность атома хлора у третичного углерода, о вероятности его отщепления в виде HCl с образованием внутренней связи $>\text{C}=\text{C}<$ в ПВХ непосредственно в процессе его получения [22, 25].



В этом случае число разветвлений с атомами хлора у третичного атома углерода в макромолекулах ПВХ должно быть порядка 10^{-4} моль/моль ПВХ, т.е. более 0,1 разветвлений на 1000 мономерных звеньев. Ряд авторов указывает, что общее содержание ненасыщенных связей $>\text{C}=\text{C}<$ главным образом в виде концевых ненасыщенных группировке в исходных, лабораторных и стандартизованных промыш-

ленных образцах ПВХ соответствует в 1,5-5 моль/моль ПВХ [26 – 29]. Авторы работ [6, 11, 30] определяли содержание двойных $>C=C<$ связей в макромолекулах ПВХ: концевых ненасыщенных группировок, внутренних β - хлораллильных и карбонильных группировок и др. – сочетая методы озонирования (поглощение O_3) и щелочного гидролиза. В других работах использованы для определения ненасыщенных группировок химические, а также высокоразрешающие спектральные методы ЯМР и ПМР [24, 26, 27, 31-33].

Известно, что β - хлораллильные группировки не расщепляются при гидролизе. При сочетании щелочного гидролиза с окислительным озонлизом можно количественно определить число карбонилаллильных и хлораллильных группировок в составе макромолекул ПВХ [6]. В процессе термического дегидрохлорирования ПВХ в вакууме (10^{-2} Па, 448 К) наблюдается непрерывное увеличение содержания двойных связей, количество которых предложено определять методами озонлиза, окисляя марганцевокислым калием с последующим вискозиметрическим или гель – хроматографическим определением молекулярной массы полимера после его деструкции. Рядом авторов были выведены количественные соотношения, в соответствии с которыми наиболее достоверное количество $>C=C<$ – связей определяется по уравнению [34, 35]

$$\gamma = \frac{62,5 Z}{M_{\eta}^o} \left[\left(\frac{[\eta_o]}{[\eta]} \right)^{1/0,725} - 1 \right],$$

где M_{η}^o – средневязкостная молекулярная масса ПВХ:

$$Z = \frac{M_w}{M_{\eta}} = 1,86 \quad \text{при} \quad \left(\frac{M_w}{M_{\eta}} = 2 \right)$$

Как показало систематическое изучение большого числа промышленных и лабораторных образцов ПВХ все полимеры содержат заметное число внутренних ненасыщенных $>C=C<$ группировок, среди которых наиболее ускоряющими распад полимера являются карбонилхлораллильные группировки. Уменьшение содержания вышеуказанных структур приводит к снижению скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ [35, 36].

В работе [37] проведены качественные и количественные сравнения поведения различных ПВХ-профилей при различных видах старения для рекомендации повышения их качества. Для сравнения взяты профили известных зарубежных фирм RENAУ и KBE, а также профили Казанского завода "Стройпласт" в виде штатной рецептуры, которая запущена в серийное производство, и в виде двух опытных разновидностей, в которых проведена замена импортного модификатора ударной прочности FM 22 на отечественный Дакрилан и введение комплексной стабилизирующей смеси и смазок Нафтомикс австрийской фирмы Хемсон вместо комплексного стабилизатора Interstab и внешней смазки - полиэтиленового воска. Для оценки долговечности образцы всех профилей подвергались различным видам старения: Естественному и ускоренному искусственному. Необходимо отметить, что очень значительно при естественном старении изменяется показатель текучести расплава. С этими данными коррелирует изменение прочности на растяжение и ударной прочности. Изменение белизны оказалось незначительным. Образцы профилей подвергали также кратковременной термообработке при температуре 175°. Этот вид воздействия в первую очередь оказывает влияние на термостабильность и изменение цвета образцов, т. к. при этой температуре может идти интенсивное дегидрохлорирование и образование сопряженных двойных связей в макромолекулах ПВХ. Действительно, степень белизны изменяется значительно для всех рецептур. Ускоренные испытания проведены на аппарате искусственной погоды по двум режимам: 1-ый режим предусматривает большую интенсивность УФ-облучения лампы ПРК-200. Мощность облучения составляет 600 Вт/м², что значительно превосходит мощность, установленную для оценки долговечности ПВХ оконных и дверных профилей в условиях умеренного климата в несколько раз. По существу этот вид ускоренного интенсивного УФ-облучения затрагивает поверхностные слои полимера; 2-ой режим ускоренного старения предусматривает обеспечение интенсивности УФ-излучения 60 Вт/м² при температуре "черной панели" 60°, дождевание в цикле: 17 минут. Общая продолжительность испытаний составила 1000 часов. Следует отметить, что рецептура профилей завода "Строй-

ласт" находится по технологическим и эксплуатационным показателям на уровне зарубежных аналогов. Замена модификатора ударной прочности в рецептуре на отечественный Дакрилан не эффективна, т. к. он в большей степени изменяет свойства при различных видах старения.

В работе [38] установлено, что активация деструкции ПВХ в твердых смесях с другими полимерами, полученных в виде метастабильных однофазных (микрогетерофазных) систем, обусловлена внутренними напряжениями, запасенными в процессе формирования их структуры.

Методами кондуктометрии исследован процесс дегидрохлорирования ПВХ в присутствии ПЭТФ, ПЭ или их смесей. Показано, что присутствие этих полимеров подавляет выделение HCl из ПВХ. Кинетические характеристики процесса дегидрохлорирования указывают на его протекание по механизму Дильса-Адлера. Методами ГХ/масс-спектрометрии показано отсутствие хлорорганических соединений в продуктах пиролиза смесей ПВХ/(ПЭТФ+ПЭ) [39-41].

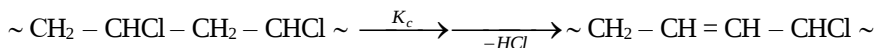
Одновременным измерением методами ТГА-масс-спектрологии проанализирована деструкция ПВХ. Потеря массы и выделение HCl и органических материалов при деструкции ПВХ разделены четко на 3 стадии при пониженной скорости нагревания. Дегидрохлорирование происходило в основном на 1-й и 2-й стадиях. Бензол выделялся в основном на 1-й стадии с одновременным дегидрохлорированием [40].

1.2. Термическая деструкция ПВХ

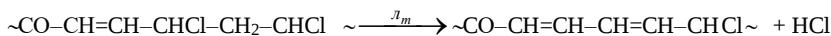
Сформулированные ранее представления о причинах высокой скорости дегидрохлорирования ПВХ не учитывали вклад параллельно–последовательных реакций элиминирования хлористого водорода, хотя сложный характер процесса подразумевается во многих работах [42, 43]. Как следствие для объяснения кинетики и механизма термического распада полимера предлагаются различные варианты. Предложены свободно – радикальный, ионный и ионно-молекулярный механизмы распада ПВХ [18, 44 – 46]. В этих работах показано, что как в случае низкомолекулярных галогеналкилов, протекание реакции при распаде галогенсодержащих полимеров зависит от природы галогена,

структуры полимера и усилий проведения реакции. Дегидрохлорирование полимера протекает с постоянной скоростью и приводит к формированию в составе макромолекул ПВХ изолированных $\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl} \sim$ и сопряженных $\sim (\sim \text{CH} = \text{CH} \sim)_n - \text{CHCl} - \text{CH}_2 \sim$ структур. В исходных образцах ПВХ всегда присутствуют внутренние кислородсодержащие группировки, например типа $\sim \text{C}(\text{O}) - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl} \sim$ в концентрации 10^{-4} моль/моль ПВХ, инициирующие прорастание полиеновых последовательностей [18, 43]. Процесс брутто – дегидрохлорирования ПВХ включает по крайней мере следующие последовательно – параллельные реакции [44, 46, 47]:

1) статистическое элиминирование HCl (по закону случая) из нормальных звеньев с константой скорости $k_c = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ (448 K);



2) рост полисопряженных систем, инициированный группами $\sim \text{CO} - (\sim \text{CH} = \text{CH} \sim)_n - \text{CHCl} \sim$; ($n \geq 1$), с $k_n = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (448 K);



3) медленный рост полиеновых последовательностей, инициированный внутренними единичными $\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl} \sim$ связями, с $k_{n1} = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (448 K)

4) рост полиеновых последовательностей, инициированный сопряженными связями $\sim (\sim \text{CH} = \text{CH} \sim)_m \sim$ ($m \geq 2$), с $k_{n2} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (448 K).

Скорость процесса брутто – дегидрохлорирования ПВХ V_{HCl} выражается следующим образом: $V_{\text{HCl}} = V_n + V_c$, где V_n и V_c – скорости формирования β - хлораллильных группировок и блоков полиеновых последовательностей соответственно. Установлено, что скорость статистического элиминирования HCl практически не зависит от природы ПВХ: $V_c = k_c a_0 = \text{const}$ (где a_0 - концентрация HCl в ПВХ до деструкции) и является фундаментальной характеристикой ПВХ, показывающей, что все звенья в макромолекулах в одинаковой мере подвержены распаду с выделением HCl, тогда как скорость роста полисопряженных систем двойных связей $V_n = k_b \bar{\gamma}_o$ (где $\bar{\gamma}_o$ -

концентрация карбонилаллильных групп в ПВХ) различна и линейно зависит от $\bar{y}_o$.

В работе [48] используя методы ТГА и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием исследовано влияние кальцийсодержащих добавок на процесс деструкции ПВХ. Показано влияние добавок на кинетику разложения полимера. Установлено, что количество выделяющегося HCl при деструкции увеличивается с ростом количества добавок и возрастанием молярного соотношения Ca/Cl в исходной композиции.

Методами ДСК, ТГА, СЭМ и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием исследованы свойства ряда смесей ПВХ с ПММА и полиоксиметиленом (ПОМ), стабилизированных добавкой ацетата металл. Показано, что ацетат металл повышает температуру начала разложения смесей до 60-150°, подавляет выделение летучих и снижает степень шероховатости поверхности смесей. Обнаружено образование межмолекулярных комплексов ПВХ с этой солью, что приводит к образованию направленно-специфичной структурной упорядоченности дальнего порядка и повышает термостабильность всей системы [49].

Особенности деструкции ПВХ, проявляющиеся при ее проведении в растворе, определяются не только химической природой второго полимера, но и его термодинамической совместимостью с ПВХ, способность влиять на степень ассоциации и молекулярную динамику его макромолекул, а также особенностью сольватационных характеристик растворителя. Термостабильность ПВХ в смеси и характер зависимости скорости его дегидрохлорирования определяется соотношением двух факторов - каталитическим влиянием второго полимера и структурно-физическим состоянием смеси, а именно ее фазовым составом, термодинамическим средством компонентов, наличием ассоциаций макромолекул и т. д. Структурно-физическая перестройка полимерных фаз и связанные с ней изменения в сегментальной подвижности и молекулярной динамики молекул достигается как при использовании новых способов получения полимерных смесей (упруго-деформационное смещение), так и при добавлении растворителя. Все перечисленные выше факторы и вызывают значительные и порой неожиданные изменения в термической устойчивости ПВХ [50].

В работе [51] изучены особенности влияния предистории образцов ПВХ на их термическую деструкцию. Показано, что в твердых пленках, сформированных из растворов в кислород- и хлорсодержащих растворителях, и пленках на основе систем с различным содержанием ПММА. Наряду с химическим строением цепей и присутствием активных химических агентов на термическую стабильность ПВХ оказывает влияние физическая структура образцов, обусловленная всей совокупностью процессов взаимодействия полимера и растворителя, особенностями выделения полимерной фазы при концентрировании раствора, а также фазовым разделением в случае присутствия в растворе другого полимера. Исследования выполнены на пленках ПВХ.

Исследовано термостарение композиций ПВХ в аспекте потери ими пластифицирующего ингредиента - диоктилфталата (ДОФ). Использована модель Кэлверта-Биллингхема, согласно которой кинетику процесса определяют три параметра - коэффициент диффузии ДОФ в материале, скорость его испарения и толщина пластины. Рассчитана кинетика потери ДОФ пленочным ПВХ-пластиком марки РК в различных температурно-временных режимах. Экспериментальная проверка потери массы пластиком в условиях форсированного термостарения показала хорошее совпадение опытных и расчетных данных, что подтверждает правомерность использования выбранной модели и позволяет с высокой точностью прогнозировать поведение материала при хранении и эксплуатации [52].

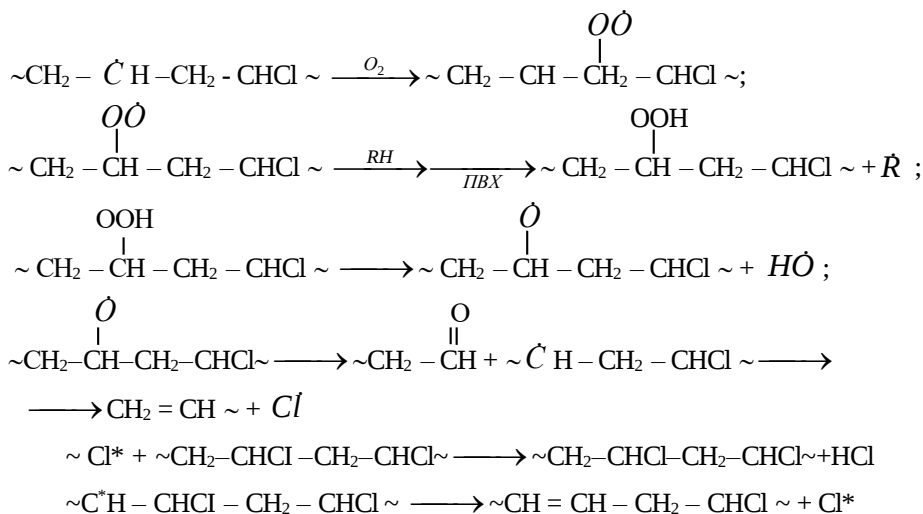
Таким образом, деструкция ПВХ происходит одновременно по нескольким реакциям, две из которых со сравнимыми скоростями, в частности V_c и V_n . Скорость брутто – процесса дегидрохлорирования ПВХ определяется главным образом содержанием в макромолекулах лабильных группировок, в первую очередь карбонилаллильных, а также наличием в полимере активирующих распад макроцепей химических агентов, контактирующих с ПВХ в условиях переработки и эксплуатации.

1.3. Термоокислительная деструкция ПВХ

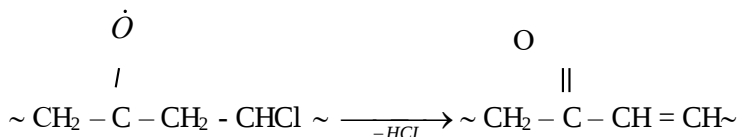
При переработке и эксплуатации полимерных материалов и изделий гомо- и сополимеры винилхлорида практически всегда находятся

в контакте с кислородом воздуха. В отличие от многих карбоцепных полимеров, например, полиэтилена или полипропилена, реакция окисления ПВХ сопровождается интенсивным неокислительным деструктивным процессом, ведущим к существенному изменению структуры, состава и реакционной способности макромолекул. Естественно ожидать, что взаимодействие кислорода с исходными и деструктивными звеньями макромолекул ПВХ и сополимеров винилхлорида будет протекать по разным кинетическим схемам с образованием неодинаковых продуктов окисления [2, 53, 54].

Торможение выхода HCl в процессе термоокислительной деструкции ПВХ (O₂) антиоксидантами, а также ½ порядок реакции термоокислительного брутто – дегидрохлорирования ПВХ по концентрации кислорода служат еще одним подтверждением радикально-цепного механизма этого процесса [55]. Хотя элементарные акты окисления ПВХ изучены мало, предполагается следующая схема процесса его термоокислительного разложения полимера [56]:



В большинстве случаев наблюдается образование >C=O – групп с атомом хлора в β – положении. Такое сочетание, как предполагается резко активизирует процесс элиминирования HCl с формированием карбонильной группировки:



Таким образом, молекулярный кислород значительно интенсифицирует деструктивные превращения в полимере. Это проявляется прежде всего в увеличении скорости отщепления хлористого водорода от макромолекул. Даже небольшое содержание кислорода в технологическом азоте оказывается достаточным для заметного ускорения реакции дегидрохлорирования ПВХ по сравнению с его разложением в аналогичных условиях, но в атмосфере азота высокой чистоты. Термоокислительная деструкция ПВХ сопровождается окислительными процессами, что ведет к появлению в макромолекулах полимера в дополнение к уже имеющимся аномальным структурам новых лабильных кислородсодержащих группировок. Это вызывает изменения не только в кинетике дегидрохлорирования ПВХ, но и отражается на процессах образования сшитых структур и его окрашивания.

В работе [57] исследована термическая деструкция смесей ПВХ/акрилонитрил-бутадиен-стирол (ПВХ/АБС) различных составов изотермическим термогравиметрическим анализом в интервале температур 210-240° при атмосферном давлении на воздухе. Кажущаяся энергия активации E и предэкспоненциальный множитель Z рассчитаны для всех составов смесей (ПВХ/АБС). Отношения $E/\ln Z$ постоянны для чистого и модифицированного ПВХ, что свидетельствует об уникальном механизме процесса деструкции. При уменьшении отношения АБС в смеси (ПВХ/АБС) вплоть до 50%, изменяется только скорость процесса; механизм не изменяется.

В целом кислород оказывает резко отрицательное влияние на стабильность макромолекул ПВХ и тем самым на долговечность полимерных материалов на его основе.

1.4. Общие принципы стабилизации ПВХ

Использование ПВХ практически невозможно без его стабилизации от вредного воздействия различных деструктивных факторов в процессе его переработки и эксплуатации изделий из него. Для стабилизации ПВХ возможно применение нескольких способов: подавление реакций распада макромолекул, создание условий, при которых образующиеся вещества препятствуют более глубокому процессу разложения, создание условий, при которых разложение макромолекул протекает обратимо или в желаемом направлении. Стабилизация свойств ПВХ достигается как введением специальных добавок – стабилизаторов, так и его модификацией. При стабилизации ПВХ преимущественно используется совокупность всех возможных способов, причем в отличие от большинства других промышленных полимеров в состав композиций вводят три, четыре, а порой и больше добавок. Механизм их воздействия представляет как научный, так и большой практический интерес, являясь объектом пристального внимания исследователей [46].

В работе К.С.Минскером рассмотрены принципы стабилизации твердого и пластифицированного ПВХ. Стабилизация ПВХ в промышленных твердых материалах и продуктах основана на реализации фундаментального закона: химическая стабилизация ПВХ. В пластифицированных материалах и продуктах (включающих растворитель), стабилизация ПВХ основана на реализации различных принципов и фундаментальных законов: сольватация и "echo" стабилизация [58].

Принципы деструкции и стабилизации жесткого (чистого) ПВХ и ПВХ в растворах существенно различаются. Это всегда следует иметь ввиду при работе с полимерами винилхлорида. Это обусловлено как химическими факторами и способами вредного воздействия на полимер при старении, так и чисто физическими факторами, в первую очередь, структурой макромолекул на надмолекулярном уровне и их динамикой. В основе стабилизации ПВХ лежит принцип повышения собственной стабильности макромолекул за счет полимераналогичных реакций лабильных группировок, содержащихся в составе макромолекул, соответствующими добавками (триалкилсиланы, эпоксиды,

вицинальные дигликоли, орг. фосфиты, сопряженные диены, карбоксилаты олова и т. п.) - химическая стабилизация ПВХ. Залечивание лабильных группировок соответствующими полимераналогичными реакциями с образованием в разных случаях в составе макромолекул циклогексановых, диоксалановых, дигидропирановых группировок приводит к повышению оптич. плотности ПВХ в УФ-области спектра, что ведет к новому явлению – его самофотостабилизации, ибо новые группы являются внутренними светостабилизаторами. Характерной особенностью фотодеструкции ПВХ является факт старения материала в весьма тонком слое со стороны облучения порядка $5 \cdot 10^{-3}$ см. Поэтому нет необходимости вводить фотостабилизаторы во всю композицию при формовании соответствующих материалов и изделий. Достаточно вводить их лишь в поверхностный слой (порядка 1 мм). Эффективными способами повышения срока службы материалов при фотостарении являются подпрессование материалов или изделий из ПВХ после определенного срока эксплуатации или покрытия их соответствующим лаком, содержащим УФ-стабилизаторы (метод залечивания поверхностных трещин). Скорость распада пластифицированного ПВХ или ПВХ в растворах и его эффективная стабилизация обусловлены влиянием принципиально других фундаментальных явлений по сравнению с жестким образцом. При деструкции ПВХ основную роль играют сегментальная подвижность макромолекул, образование на их основе соответствующих ассоциатов и агрегатов, относительная основность растворителя, концентрация полимера в растворе и пр. Поэтому в основе стабилизации ПВХ в растворах лежат такие характеристические эффекты, как сольватационная структурно-физическая, эхо- и авто-эхо-стабилизация. Характеристические особенности деструкции и стабилизации жесткого ПВХ и ПВХ в растворах определяют и принципиально отличные, в том числе и неординарные подходы и приемы к составлению рецептур жестких и пластифицированных ПВХ-материалов с заметным улучшением их эксплуатационных свойств при введении существенно меньшего количества соответствующих добавок [59].

Разработка композиционных полимерных материалов на основе ПВХ и наполнителей, стабилизаторов является актуальной и перспективной, что позволяет широко модифицировать его свойства и облегчать перерабатываемость. В работе [60] для решения проблемы термостабилизации полимерных композиций ПВХ использованы методы ДТА и ТГА с применением дериватографа системы Паулик-Паулик-Эрдей на воздухе в интервале температур 200-500°С со скоростью нагрева 5 град/мин. Изучение термостабильности ПВХ и его композиций показало, что на термограммах появляются два пика при 250-350° и 420-500°. Первый пик отнесен к тепловому эффекту эндотермической реакции дегидрохлорирования, второй пик к тепловому эффекту экзотермического процесса окисления дегидрохлорированного остатка ПВХ. Сравнение площадей пиков с исходным ПВХ показало, что для композиций ПВХ он меньше, что указывает на повышенную термостабильность полимерных композиций. Термостабильность ПВХ - композиций существенно повышается при введении Na-соли бензойной кислоты и мела. Стабилизирующее действие Na-соли бензойной кислоты обусловлено связыванием выделяющегося HCl при термоокислительном разложении ПВХ. При введении в полимерную композицию ПВХ вторичного продукта масложировой промышленности - жировой массы ее термостабильность повышается, что объясняется, по-видимому, синергическим действием жировой массы с Na-солью бензойной кислоты. С целью замены токсичных промышленных стабилизаторов двух и трехосновных сульфатов свинца, используемых в композициях ПВХ, исследованы композиции, содержащие смеси жировой массы с оксидами цинка, бария и кальция. Наиболее эффективными из них оказались смеси, содержащие оксиды кальция и бария. Вычисленные значения энергии активации для стабилизированных образцов ПВХ свидетельствуют о том, что они больше, чем для исходного ПВХ. Их значения оказались порядка нюЭКВИВ 0,35-0,36 для бензилового спирта, являющегося при температурах эксперимента плохим растворителем, и ню ЭКВИВ 0,54 для о-дихлорбензола, который при температурах эксперимента является хорошим растворителем.

Авторами работы [61] исследовано влияние коммерческого термостабилизатора Al 4180, состоящего из стеаратов Al(III), Zn(II), Pb(II) и Ca(II) и гидроокисей металлов, в частности, Al(OH)₃, на свойства ПВХ. Показано, что термостабилизатор Al 4180 ускоряет дегидрохлорирование ПВХ при 160-180°, что объясняют неэффективным его смешиванием со стабилизатором и образованием КТ(ZnCl₂ и AlCl₃) дегидрохлорирования при нагревании пленок.

Взаимодействием Sb₂O₃ и 2-меркаптоэтанола(I) получен трис-(2-гидроксиэтилтиолят) сурьмы (II). При соотношении Sb₂O₃ и GI-1:1,2 в ксилоле за 1 час выход II 93,8%; $D_n^{20} = 1,4779$ и содержание Sb 35,0%. II повышает термостабильность ПВХ (при 200° 46 мин.) лучше, чем комплексы Ca-Zn и стабилизаторы основного свинца, а также как дилаурата дибутилолова [62].

Авторами работы [63] разработан новый полимерный ингибитор отбеливания для ПВХ, который состоит из перфтороктилэтилакрилата (С8ФА), комплекса меди(II) с ацетоацетоксиэтилакрилатом (ААЭМ-Сu) и бутилакрилатом. ААЭМ-Сu способен связать гидроперекись в ПВХ, которая ответственна за отбеливание. Способность СПЛ быть ингибиторами отбеливания зависит от соотношения в них мономеров. СПЛ, которые высокоэффективны в качестве ингибиторов отбеливания, могут вызвать быстрое разложение гидроперекиси п-ментана в растворе 1,3-дихлорбутана (ДХБ). Изучена зависимость между вязкостью и концентрацией ДХБ-раствора этих СПЛ. показано, что СПЛ, который содержит 10% С8ФА, может вызвать желатинирование раствора при концентрации 3 г/дм³. Он, кроме того, может довольно быстро разложить гидроперекись. Перфторалкильная группа (Rf) в полимере индуцировала красный сдвиг спектра поглощения Cu (II). Эти результаты подтвердили, что определенное количество Rf-групп может вызвать агрегацию Cu (II) в боковой цепи через Rf-агрегацию. Комплекс Cu (II) в этом состоянии м. б. способен разложить гидроперекись более быстро, чем мономерный комплекс меди (II), и в этом причина его отличной ингибирующей способности в отношении отбеливания.

Предпринята попытка сопоставить свойства и особенно различия в поведении термоэластопластов (ТЭП) на основе эпоксидированного натурального каучука (ЭНК-С) и ЭНК-Н (с добавками стабилизаторов) в условиях термоокислительного старения, а также показать влияние пластификатора (ДОФ) на оба типа смесей с ПВХ. Показано при испытании механических свойств, что параметры смеси СНК-С с ПВХ значительно хуже, чем у смеси ЭНК-Н с ПВХ. Изучение влияния пластификатора ДОФ показало, что его введение в смесь ПВХ-ЭНК-С от 10 до 30 ч приводит почти к полному прекращению деструктивных процессов. Однако, при 30 ч обнаружена его миграция. Смеси ПВХ - ЭНК-Н достаточно стабильны и без ДОФ и добавление 10 ч ДОФ приводит уже к некоторой его миграции. Миграция не оказывает влияния на сохранение свойств материала [64].

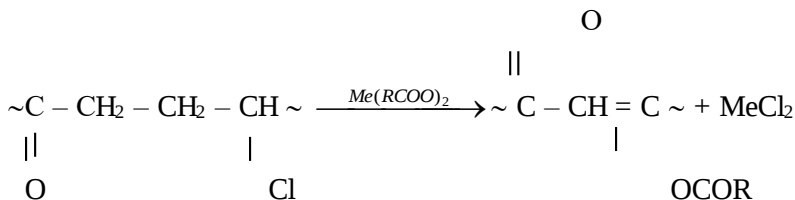
Как новый эффективный краситель и термостабилизатор ПВХ предложен 3-(2,4-дихлорфенилазо)-9-(2,3-эпоксипропан)карбазол. Он затрудняет образование хлористого водорода, что способствует стабилизации системы, вероятно, за счет алкилирования ароматических ядер. Кинетический анализ подтверждает, что предполагаемый механизм дегидрохлорирования поляронного типа: величина энергии активации, подсчитанная по методу Озева-Флинн-Волла (А-0,5), составляет 131,8-172,4 кДж/моль [65].

В работе [66] с целью улучшения стойкости к термоокислительному старению смеси ПВХ (ПВХ) с эпоксидированным натуральным каучуком (ЭНК)(ПВХ/ЭНК) в НСИ введен нитрильный каучук (СКН) для получения тройной смеси ПВХ/ЭНК/СКН. Для перемешивания расплава при 150° и 50 мин⁻¹ с последующим компрессионным формованием использовали прибор Брабендера, регистрирующий степень пластикации и имеющий приспособление для перемешивания. Механические, динамомеханические свойства, а также поведение при термоокислительном старении сравнивали с теми же свойствами бинарных смесей (т. е., ПВХ/ЭНК и ПВХ/СКН). Найдено, что тройная смесь имеет механические свойства выше, чем у ПВХ/ЭНК. Т_{стекл.} полученная из динамомеханического анализа, в сочетании с синергизмом в модуле упругости и некоторых др. механических свойствах ука-

зывают, что ПВХ, ЭНК и СКН образуют одинарную фазу (смешиваемую систему) в тройной смеси. Пластификатор типа ди-2-этилгексилфталата вообще улучшает устойчивость к старению смесей, тогда как CaCO_3 в качестве наполнителя оказывает только слабое влияние на свойства и устойчивость к старению смесей.

В частности, такими соединениями являются широко применяемые карбоксилаты координационно–ненасыщенные металлы (натрия, калия, бария, цинка, кальция, свинца, кадмия и др.), оловоорганических соединений.

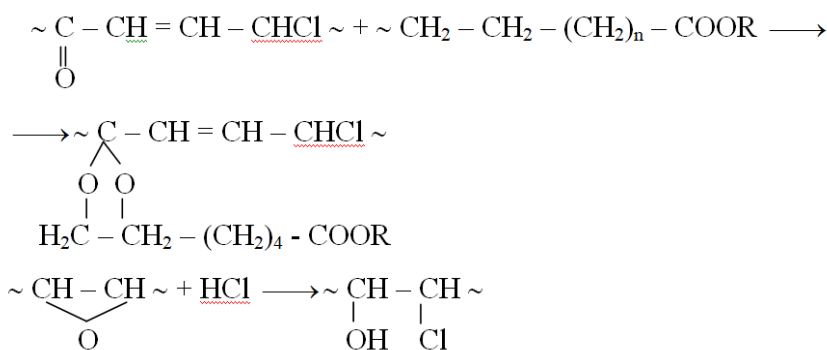
Стабилизирующее действия карбоксилатов металлов главным образом сводится к связыванию HCl с образованием соответствующих хлоридов, а также к замещению лабильных атомов Cl в макромолекулах ПВХ на сложноэфирную группировку карбоксилатов металлов, понижая тем самым число потенциальных точек инициирования дегидрохлорирования ПВХ:



Оловоорганические стабилизаторы являются наиболее эффективными многофункциональными стабилизаторами для ПВХ, хотя и самыми дорогими. Они применяются в тех случаях, когда требуется повышенное качество полимерного материала, в частности, отличная прозрачность в сочетании с высокой термостойкостью. Многофункциональность действия оловоорганических соединений проявляются в способности связывать свободный HCl , ингибировать термо- и термоокислительный распад ПВХ, ингибировать радикальные реакции в полимере и сшивание макроцепей, блокировать активные центры роста полиеновых последовательностей и тем самым замедлять изменение окраски при распаде ПВХ [53].

б) органические химические стабилизаторы способны одновременно предотвращать или ослаблять вредное влияние при распаде ПВХ многих химических агентов (O_2 , MeCl_n , ROOH и др.), а также

взаимодействовать с лабильными группировками, содержащими в полимере (преимущественно карбонилаллильными). К числу наиболее широко используемых соединений указанного класса относятся органические фосфиты и эпоксисоединения. Механизм действия этих соединений окончательно не установлен, однако все они обладают способностью реагировать с подвижными атомами хлора и большинство из них способны связывать HCl:



Важно, что указанные органические химические стабилизаторы, как правило, индивидуально не используются, но значительно усиливают действие металлсодержащих термостабилизаторов.

В работе [68] проведена оценка эффективности использования ряда фенилзамещенных производных итаконимидов в качестве стабилизаторов ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом. Об интенсивности протекания процесса деструкции судили по изменениям величин индукционного периода, скорости дегидрохлорирования, а также по изменениям характеристической вязкости нерастворимой и растворимой фракций полимера. Результаты исследований показали, что исследуемые соединения являются более эффективными стабилизаторами по сравнению с фенилсалицилатным УФ-абсорбентом.

Подбор стабилизаторов следует осуществлять с учетом сложного процесса дегидрохлорирования ПВХ, протекания реакции элиминирования HCl сразу по нескольким направлениям, так как химические соединения по-разному влияют на скорость образования полиеновых

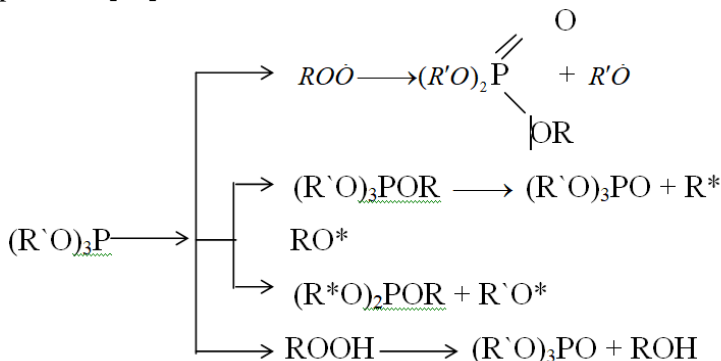
последовательностей, механизм их действия может быть не только одинаковым, но и прямо противоположным [69 – 71]. Следует иметь в виду, что практически важным является уменьшение скорости роста полиеновых последовательностей, ответственных за появление окраски полимера. Нужно учитывать, что устранение каталитического действия агентов на распад ПВХ, на скорость его дегидрохлорирования может быть снижена только до значения скорости некаталитического распада, которое обуславливается его собственной стабильностью, следовательно, величина скорости элиминирования хлористого водорода по закону случая определяет то предельно низкое значение скорости деструкции ПВХ, которое может быть достигнуто при его эффективной стабилизации [7, 8, 49, 71].

Таким образом, термическая стабильность ПВХ достигается устранением каталитического действия HCl , уменьшением содержанием в нем карбонилаллильных и хлораллильных группировок, а также, сопряженных связей, образующихся при термической деструкции полимера.

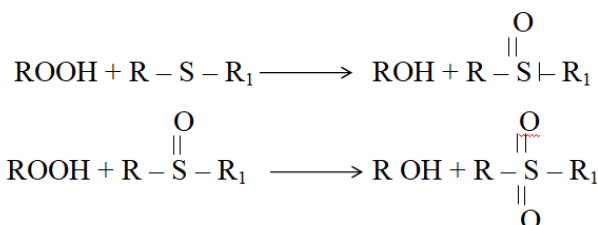
1.5. Стабилизация ПВХ химическими добавками

Окисление ПВХ приводит к разрыву цепей, сшиванию и образованию в полимере и его продуктах деструкции кислородсодержащих функциональных групп [72]. Стабилизация термоокислительного разложения ПВХ осуществляется путем введения в него органических добавок – антиоксидантов, способных предотвращать или существенно замедлять вредное влияние кислорода в условиях термораспада полимера [2]. Для защиты полимеров на основе винилхлорида и пластифицирующих добавок от окислительного действия кислорода воздуха широкое применение находят стабилизаторы–антиоксиданты фенольного типа, органические фосфиты и органические серосодержащие соединения [66, 72]. Кроме перечисленных соединений в качестве антиоксидантов предложены другие продукты, которые однако, как правило, при стабилизации ПВХ не имеют практического значения [66]. Соединения фенольного типа обычно являются компонентами комплексных стабилизаторов и используются в сочетании с металл-

содержащими термостабилизаторами ПВХ [3]. Широко используются органические фосфиты в качестве антиоксидантов ПВХ – композиций. Благодаря наличию в структуре высокореакционно способного атома фосфора, который содержит не поделенные пары электронов и незаполненные d-орбитали, фосфиты эффективно ингибируют окислительный распад ПВХ [73 – 76]. В первую очередь ингибирующая способность термоокислительного распада ПВХ протекает за счет обрыва кинетических цепей окисления и без радикального восстановления гидроперекисей [77]:



Органические фосфиты алифатического ряда со значительно большими скоростями взаимодействуют с гидроперекисями по сравнению с ароматическими [78]. Органические соединения, содержащие серу, взаимодействуют с гидроперекисными группировками как органические фосфиты [73, 79]. Наибольшим тормозящим эффектом обладают алифатические сульфиды, чем смешанные, и практически совсем не реагируют ароматические сульфиды. Взаимодействуя с гидроперекисями сульфиды сначала переходят в сульфоксиды, а после в сульфоны:



Индивидуально серосодержащие соединения не применяются, так как они относительно малоэффективны. Главным образом они применяются в сочетании с органическими основаниями, металлическими мылами и оксидами металлов [66]. В производстве хлопкового масла в зависимости от технологического процесса и способов выделения основных продуктов образуется вторичный продукт госсипол - природный антиоксидант фенольного типа, способный тормозить процессы окислительной деструкции полимеров. Госсипол и его производные использованы в качестве индивидуальных термостабилизаторов - антиоксидантов и исследованы для получения нового класса стабилизаторов для ряда полимеров ПЭ, ПП, ПА, ПВХ, ПВФ, а также каучуков общего и спецназначения СКИ, СКН, СКМС, СКФ и другие. Всесторонние исследования показали, что госсипол является сильным ингибитором свободно - радикального окисления и превосходит по эффективности многие известные синтетические ингибиторы. Госсипол и производные на его основе являются ингибиторами окислительного разложения, а также термического распада полимеров [80]. Госсипол и его производные, например антранилат госсипола, повышают стабильность ряда полимеров в условиях термоокисления. К их числу относятся каучуки, получаемые полимеризацией с применением металлических комплексных катализаторов, где госсипол наряду с антиокислительным действием выявляет функцию пассиватора металлов переменной валентности [81]. Рядом авторов было изучено влияние госсиполовой смолы в сочетании с мочевиной, меламинам или дициандиамином и некоторыми фосфорсодержащими соединениями [82, 83]. Однако, эти полученные композиции имеют низкую термостабильность [4]. Кроме того, уменьшают цветостабильность ПВХ – композиций, что является важным показателем при получении изделий на его основе. Высокая эффективность госсипола связана с характерными особенностями его химического строения - симметрием молекулы и наличием шести гидроксильных групп, участвующие в ингибировании радикальной реакции. Работы в области стабилизации полимеров госсиполом и его производными проведены многими исследователями, однако закономерности связи ингибирующей активности со строением

и влиянием функциональных групп госсипола на полимер, не исследованы. В работе [84] изучено влияние функциональных групп госсипола на антиокислительную активность полимера. Для исследования выбран достаточно изученный с точки зрения ингибирования госсиполом - изотактический полипропилен. Для изучения влияния функциональных групп госсипола на антиокислительную активность исследованы вопросы блокирования гидроксильных групп госсипола и использованы диметил-, тетраметил-, гексаметиловые эфиры госсипола и апогоссипол, имеющие блокированные альдегидные группы. Результаты исследования показали, что с увеличением блокирования гидроксильных групп ингибирующая активность уменьшается, а гексаметиловый эфир госсипола проявляет свойства инертного вещества. Сопоставив полученные данные исследованных соединений, установлено, что альдегидная группа госсипола не влияет на антиокислительную активность полипропилена.

В работе [85] синтезированы оловоорганические термостабилизаторы (ОТ) поливинилхлорида - диалкилкарбоксилаты олова. Полученные ОТ представляют собой вещества от пастообразных (дибутилоловодолеат) до твердых (производные антраниловой кислоты), нерастворимых в воде, хорошо растворимых в ацетоне, сложных эфирах, бензоле. ОТ изучались на экспериментальных образцах ПВХ, путем их введения на стадии полимеризации (суспензионная). Оптимальная действующая концентрация ОТ составила 0,1% от массы винилхлорида. Установлено, что переработка экспериментального ПВХ в присутствии новых первичных и вторичных термостабилизаторов различными методами (экструзионный и вальцево-прессовой) осуществляется при более низких температурах по сравнению с серийным ПВХ при сохранении физико-химических свойств материалов.

В работе [86] изучено изменение прочности, эластичности, горючести пленок на основе пластифицированного ПВХ, модифицированного гидроксидом и фосфитом никеля при различном содержании последних в композициях. (Пластификатор диоктилфталат, 50% от ПВХ). Показано, что увеличение содержания фосфита никеля меньше влияет на указанные показатели, чем гидроксид никеля. Из анализа данных по

изучению огнестойкости и термодеструкции ПВХ следует, что фосфит никеля катализирует его карбонизацию в условиях термодеструкции и может быть рекомендован как эффективный ингибитор горения пленок ПВХ, отличающийся (при содержании до 20%) незначительным влиянием на ухудшение прочности и эластичности поливинилхлоридных.

Эффект термической стабилизации ПВХ щелочно-земельными карбонатами изучено с помощью ДТА. Образцы, содержащие карбонат магния, сульфат свинца и их смеси, подвергали динамич. тепловому тестированию с использованием ролика Берстоффа и пластографа Брабендера. Результаты показали стабилизирующий эффект указанных соединений, полученный в неизотермических экспериментах, и они могут быть использованы как добавки при переработке ПВХ [87].

Таким образом, изучение различных аспектов деструкции и стабилизации ПВХ требует учета влияния синтезируемых добавок по нескольким направлениям распада полимера: снижение скорости дегидрохлорирования, уменьшение или предотвращение образования дефектных структур, рост полиеновых последовательностей с формированием сопряженных связей и предотвращение вредного действия атмосферного кислорода.

Наиболее широко используемыми стабилизаторами при получении ПВХ-изделий являются металлосодержащие стабилизаторы, эпоксидные соединения, синтезированные на основе синтетических жирных кислот [88]. Эти стабилизаторы обладают эффективными стабилизирующими свойствами при производстве ПВХ – изделий. Однако, при применении одного стабилизатора проявляется слабый стабилизирующий эффект. Кроме того, они являются труднодоступными, а большинство из них дорогими и токсичными. Эти стабилизаторы ограничиваются действием лишь в одном направлении в отношении стабилизации ПВХ. Например, увеличивают термостабильность, но не влияют на его термоокислительный распад. В качестве эффективных стабилизаторов ПВХ – композиций широкое применение нашли стеараты и лаураты кадмия, которые придают его изделиям термостабильность и прозрачность. Применение кадмиевых мыл в качестве единственных

термостабилизаторов препятствуют резкому почернению содержащего их полимера после кратковременной тепловой обработки. Кадмиевые мыла в сочетании с бариевыми приводят к значительному синергическому эффекту по времени термостабильности и цветостойкости; хотя и производится большое число индивидуальных кадмиевых стабилизаторов таких как лаурат, стеарат и гексонат кадмия, однако более широкое распространение получили комплексные кадмийсодержащие стабилизаторы (твердые и жидкие), содержащие добавки антиоксидантов, хелаторов, эпоксидных соединений и пр. [76]. Применяются также щелочноземельные соли металлов α – фурилакриловой и сорбиновой кислот для обеспечения сохранения начального цвета ПВХ. Недостатками вышеуказанных стабилизаторов являются низкая термостабильность при применении их в отдельности для ПВХ, дефицитность сырьевой базы, а также токсичность большинства из них [88, 66]. Карбоксилаты цинка при стабилизации ПВХ индивидуально не применяются, поскольку имеют низкую термостабильность. Обычно они применяются в сочетании с мылами кадмия и бария, эпоксидированными растительными мылами и пр. Это связано с тем, что карбоксилаты цинка более электрофильны по сравнению с соединениями кальция и бария, и более легко замещаются лабильными атомами Cl; продукты их превращения являются сильными кислотами Льюиса (электрофилами), катализирующими ионный процесс отщепления HCl [76]. Однако, они обладают существенным преимуществом, являясь отличными лубрикантами для ПВХ – композиций. Стеарат кальция особенно часто используется в качестве механохимического стабилизатора. Однако, он обладает наименьшей стабилизирующей способностью при получении ПВХ – изделий [89]. Кроме вышеуказанных соединений в качестве термостабилизаторов акцептора HCl для ПВХ – композиций применяются стеараты натрия, калия, лития и бария. На их основе возможно получение ПВХ – пластизолов с такими специальными свойствами, как прозрачность, погодостойкость и др. Необходимо отметить также, что многие металлосодержащие соединения отрицательно влияют на гигиенические условия труда в случае попадания в воздух в виде пыли [90].

Эпоксидные соединения, содержащие в составе эпоксигруппы, являются одними из первых стабилизаторов ПВХ [91]. При применении в индивидуальном виде они при эпоксисоединении проявляют довольно слабый эффект. Эффект достигается в синергических смесях с металлсодержащими соединениями натрия, кальция, бария, кадмия, олова и др., а также органическими фосфитами [92]. Эпоксисоединения в сочетании с вышеуказанными солями металлов способствуют улучшению погодостойкости, прозрачности материалов из ПВХ. Эпоксисоединения обладают высокореакционной способностью в отношении карбонильных групп в ПВХ [91]. Кроме того, они в сочетании с хлоридами кадмия и цинка вступают в реакцию замещения аллильных атомов хлора с образованием простых эфирных группировок, которые являются более стабильными в отношении термического распада ПВХ [93, 94]. Некоторые эпоксисоединения являются пластифицирующими агентами, в силу чего их часто классифицируют как стабилизаторы – пластификаторы. К их числу относятся эпоксицированные растительные масла [88]. Среди которых наибольшее распространение получило эпоксицированное соевое масло [76]. Как известно, соевое масло преимущественно до 93% содержит смесь ненасыщенных жирных кислот: олеиновую (32 – 35,6%) и линолевую (51,5 – 57%) с двумя разделенными связям и кислот, способных легко эпоксицироваться. Применяются также эпоксицированные, нерастворимые в воде эфиры жирных кислот талового масла, эпоксицированные моноглицериды из ненасыщенных натуральных глицеридов хлопкового, соевого, оливкового, талового и других масел [35].

В работе [95] использованы мыла (на основе солей жирных кислот) из растительного масла семян Khaуа как термостабилизаторы ПВХ. При этом муку из семян Khaуа экстрагировано гексаном. Полученное масло имеет йодное число 68,0 г/100 г, к. ч. 24,0 мг КОН/100 г, свободных жирных кислот (ЖК) 7,64% и перекисное число 26,0 мэкв/кг. Свободные ЖК состоят из 54,34% олеиновой, 19,05% пальмитиновой и 10,42% стеариновой кислот. Ва-, Са-, Cd-, Pb- и Zn-мыла растительных масел и их эпоксицированные производные оказывают стабилизирующий эффект при термической деструкции ПВХ в последователь-

ности: соли металла эпоксицированного масла > соли металла неэпоксицированного масла > растительное масло.

Таким образом, рассмотренные литературные данные, посвященные современному состоянию исследований химическим добавкам, показывают, что в этой области проделана определенная работа, которая позволила решить некоторые вопросы направленного поиска наиболее эффективных термостабилизаторов. Наличие патентных и журнальных публикаций свидетельствует о широком развитии исследовательских работ по разработке термостабилизаторов для полимеров.

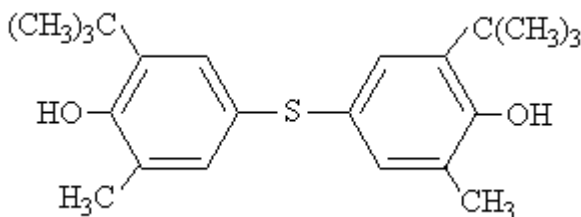
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика исходных веществ

Поливинилхлорид. В работе использовали промышленные образцы суспензионного ПВХ марки С-70 с молекулярной массой M_n - 152000. дополнительную очистку образцов полимера проводили многократной промывкой этиловым спиртом с последующей сушкой до постоянной массы под вакуумом.

Продукт-Т линий окисления толуола (стадии 100). Имеет следующий состав: бензойная кислота – 50-60%, бензилбензоат – 10-15%, фталевая кислота – 5%, дифенил 0,2-0,5%, диметилдифенил – до 4%, бензальдегид – до 1% и другие примеси. Продукта-Т черный смолаобразный продукт со специфическим запахом ароматических соединений. Хорошо растворим в ацетоне, толуоле, ксилолах, спирте, плохо растворяется в воде. Плотность при 20°C – 1,02 г/см³; вязкость – 3,7 спз.; теплотемкость – 0,7 ккал/кг град; молекулярная масса колеблется в пределах 600-650 ед. (определена по депрессии камфоры).

Сантанокс. – 4,4-тио-бис-(3-метил-6-трет-бутил) фенол, молекулярная масса 358, растворяется в ацетоне, этаноле, эфирах и уксусной кислоте.



Шорсит. Требования к техническому продукту (ТУ 390-44-74); имеет следующий состав: SiO₂ – 54,76%, Al₂O₃ – 14,79%, Fe₂O₃ – 1,63%, CaO – 5,60%, MgO – 2,85%, TiO₂ – 0,50%, SO₃²⁻ – 0,40%, Na₂O – 1,99%, K₂O – 3,88%. Темно-коричневое порошкообразное вещество, нетоксичен.

Реактивы: пальмитиновая кислота – CH₃(CH₂)₁₄COOH, молекулярная масса = 256, d_4^{64} = 0,853 г/см³, n_D^{70} = 1,4304, Т. кип. = 544,5 К; стеариновая кислота - CH₃(CH₂)₁₆COOH, молекулярная масса = 284,49,

$d_4^{70} = 0,848 \text{ г/см}^3$, $n_D^{70} = 1,4335$, Т. кип. = 560 К, Т.пл. = 343 К; миристиновая кислота - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$, молекулярная масса = 228,4, $d_4^{70} = 0,853 \text{ г/см}^3$, $n_D^{60} = 1,4308$, Т. кип. = 523,5 К, Т.пл. = 331 К; олеиновая кислота - $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, молекулярная масса = 282,5, $d_5^{12} = 0,900 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,4582$, Т. кип. = 496 К, Т.пл. = 289 К; линолевая кислота - $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, молекулярная масса = 280,45, $d_4^{20} = 0,903 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,4711$, Т. кип. = 503 К, Т.пл. = 282,5 К; леновая кислота - $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, молекулярная масса = 278,44, $d_4^{20} = 0,905 \text{ г/см}^3$, $n_D^{24} = 1,6092$, Т. кип. = 463 К.

Реактивы для аналитических определений. Ртуть азотнокислая – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ марки «химически чистый» дополнительной очистке не подвергалась; нормальность рабочего раствора установили по фиксалану хлористого натрия.

Едкий натр. Содержание основного вещества не менее 90%. Использовался для определения количества HCl , выделяющегося при деструкции ПВХ, а также для щелочного гидролиза.

Индикаторы. Дифенилкорбазол – смесь метилового красного и бромкрезолового синего в соотношении 2:1 и конго-красный марки «ЧДА». Индикаторную бумагу «конго-красный» готовили пропиткой фильтровальной бумаги спиртовым раствором индикатора (ГОСТ 5850-51).

Органические жидкости. Циклогексанон - $d_4^{20} = 0,947,8 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20} = 1,4302$, Т. кип. = 429 К; этанол - $d_4^{20} = 0,789,3 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20} = 1,3613$, Т. кип. = 348 К; тетрагидрофуран - $n_D^{20} = 1,4302 \text{ кг/м}^3$, Т. кип. = 338-339 К; муравьиная кислота - $d_4^{20} = 1,1220 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20} = 1,3714$, Т. кип. = 373,8 К, Т.пл. = 281,6 К; изопропанол - $d_4^{20} = 0,7851 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20} = 1,3776$, Т. кип. = 355 К; пергидроль 30-ти % водный раствор - $d_4^0 = 1,4649 \text{ кг/м}^3$, Т. пл. = 272,5 К, очищали по методике [99,100].

2.2. Синтез термостабилизаторов на основе продукта-Т

Синтез металлсодержащих солей продукта-Т осуществляли, используя методы нейтрализации и реакций обмена [60].

Синтез натриевых солей продукта-Т. Выбирали трёхгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную электромешалкой, делительной воронкой

и холодильником; помещали 100 г продукта-Т с кислотным числом 72-80 мг КОН/г. Колбу постепенно нагревали и одновременно по каплям добавляли из делительной воронки водный раствор едкого натра. Количество едкого натра в делительной воронке должно соответствовать рассчитанному содержанию общих кислот (бензойной и фталевой) в продукте-Т. Температуру реакционной смеси доводили до 80-85°C и при этом выдерживали в течение 0,5 часов. По окончании выдержки отбирали пробы для, определения кислотного числа, которое должно быть не более 4 мг КОН/г.

Синтез кальциевых, бариевых, свинцовых солей продукта-Т. При интенсивном перемешивании при температуре 80-85°C готовили 10 % раствор натриевых солей продукта-Т в количестве 100 мл. Приготовленный раствор помещали в трехгорлую колбу и при перемешивании из делительной воронки постепенно по каплям добавляли 100 мл 10 % водного раствора хлористого кальция. Реакцию проводили при температуре 90-95°C, после ее завершения реакции содержимое колбы охлаждали до 25°C. Полученный продукт промывали несколько раз дистиллированной водой, затем сушили при температуре 50-60°C до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу и измельчали в ступке до порошкообразного состояния. Аналогично проводили синтез бариевых, свинцовых и смешанных солей продукта-Т.

Образование солей продукта-Т подтверждается ИК – спектроскопическим методом (рис.1-4).

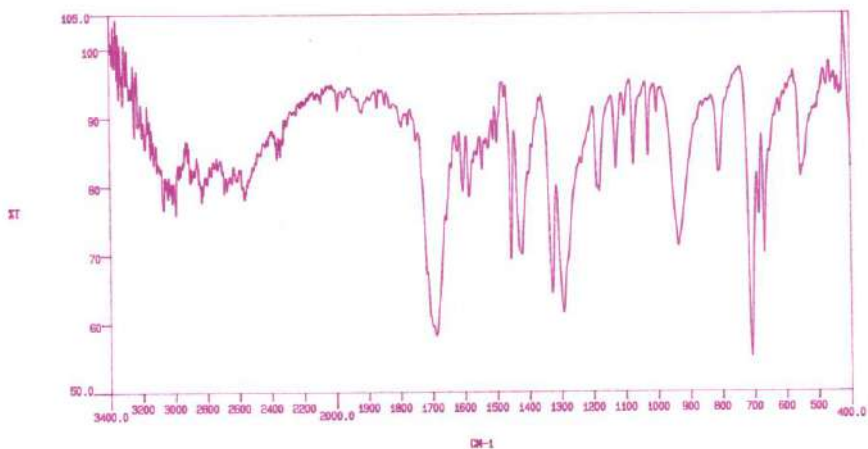


Рис. 1. ИК спектр продукта-Т

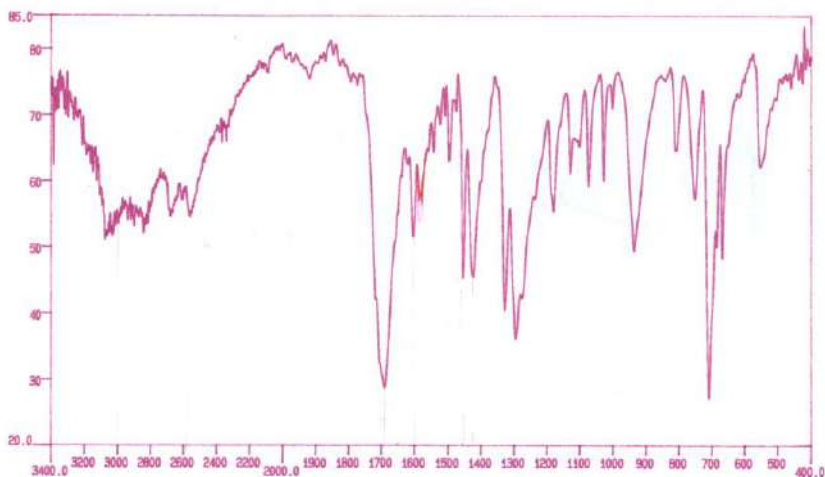


Рис. 2. ИК спектр свинцовой соли продукта-Т

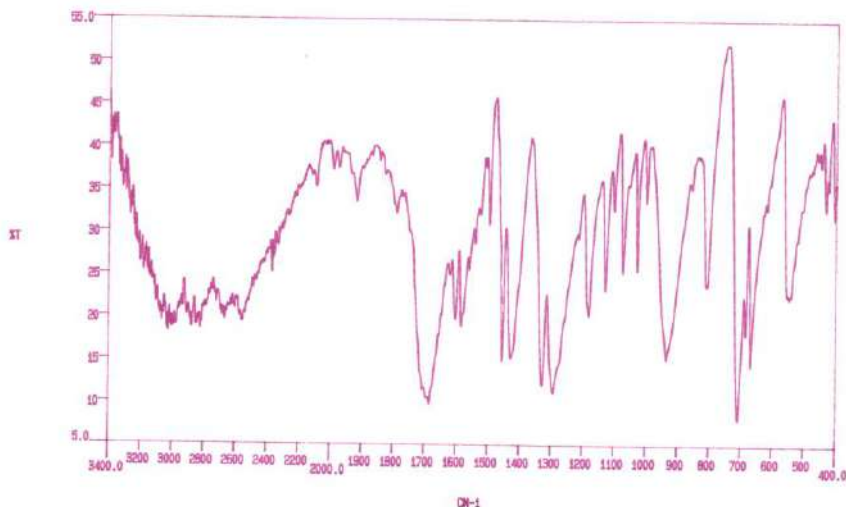


Рис. 3. ИК спектр бариевой соли продукта-Т

Анализ продукта-Т показал, что высокочастотные полосы в области $3384 - 3305 \text{ см}^{-1}$ относятся валентным колебаниям гидроксильной группы бензойной кислоты, которая связана водородными связями. Частоты в области $3182 - 3022 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи С-С бензольного кольца. Полосы в интервале $2989 - 2721 \text{ см}^{-1}$ соответствуют ассиметричным и симметричным валентным колебаниям связи С-С боковой цепи. Полосы в области $1918 - 1917 \text{ см}^{-1}$ согласуются с обертоном деформационного колебания связи ССН бензольного кольца. Частоты в области $1687 - 1689 \text{ см}^{-1}$ соответствуют ковалентным колебаниям карбонильной группы бензойной кислоты. Последующие частоты обусловлены валентными колебаниями бензольного кольца.

Сравнение ИК – спектра поглощения продукта-Т с ИК - спектрам солей продукта-Т (кальциевой соли продукта-Т) показывает, что характер спектра двух образцов аналогичен по значениям характеристик частот.

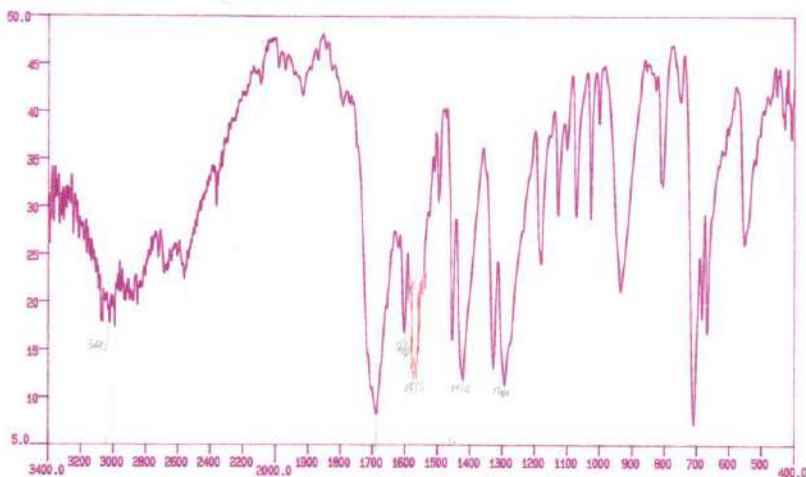
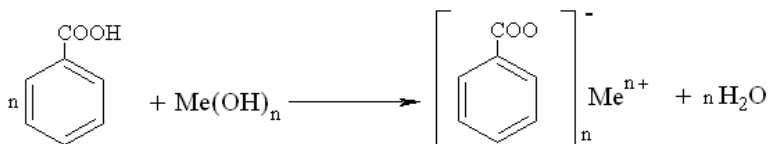


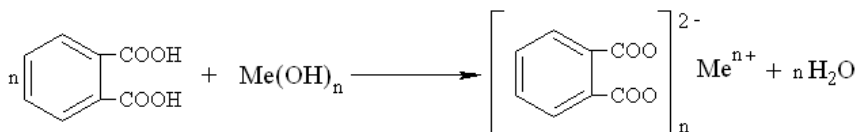
Рис. 4. ИК спектр кальцевой соли продукта-Т

Однако, имеются некоторые различия в плане расщепления и появления новых частот в области $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$, где проявляются замещения гидроксильного протона бензоатной и аллил бензойной кислот. Химизм процесса получения термостабилизатора выражается следующим



образом:

Также в составе продукта-Т имеется реакционноспособная фталевая кислота:



где, Me – Na, Ba, Ca и Pb.

Образование солей продукта-Т подтверждено ИК-спектроскопическим методом. Сравнение ИК-спектров продукта-Т с его

производными (кальциевая соль и др.) показывает, что характер спектров двух образцов аналогичен по значениям характеристик частот. Однако, имеются некоторые различия: в ИК-спектрах наблюдается появление новых частот в области 1500-1600 см⁻¹, характеризующих замещение гидроксильного протона бензойной и фталевой кислот.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Определение термостабильности и цветостойкости ПВХ – образцов

Время термостабильности, т.е. время до начала выделения HCl в свободном состоянии определяли при термостатировании (температура 190° C) на приборе KEMCSÖTERMOSZTAT. При этом момент изменения цвета индикаторной бумаги «Конго–красный» считали за начало времени термостабильности (ГОСТ 14041-68).

Цветостойкость ПВХ – композиций определяли визуально, просматривая термостатированные образцы полимера через каждые 5 мин. Момент почернения полимерной композиции считали временем цветостойкости.

2.3.1. Определение скорости термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ

Деструкцию ПВХ проводили в реакторе барботажного типа в токе газоносителя.

Навеску ПВХ смешивали с добавками в количестве 0,01 – 0,05 г на 1 г полимера. Смесь тщательно растирали в ступке в течении 30 мин ($18 \cdot 10^2$ с). 1,00 г ПВХ и соответствующее количество химиката-добавки переносили в реактор и термостатировали при 448 K ($\pm 0,5$).

Выделившийся хлористый водород удалялся из зоны реакции током газоносителя (O₂ или N₂). Скорость подачи газа регулировали системой моноставов и во всех опытах поддерживали постоянной – 3 л/ч ($8,3 \cdot 10^{-4}$ л/с). В качестве поглотителя HCl использовали ловушки с бидистиллированной водой, куда добавляли определенное количество титрованного раствора КОН и несколько капель спиртового раствора индикатора (смесь метилового красного и бромкрезолового синего в соотношении 2:1). В момент полного израсходования КОН в ловушке

за счет реакции с HCl окраска индикатора резко изменялась от зеленого до темно-красного. Время от начала поглощения HCl до изменения окраски индикатора пропорционально скорости дегидрохлорирования ПВХ. После израсходования щелочи в ловушку вновь приливали расчетное количество КОН и все операции повторяли.

Скорость дегидрохлорирования полимера рассчитывали по формуле:

$$V_{HCl} = \frac{tg\alpha \cdot 10^{-3}}{60} \left[\frac{\text{моль} HCl}{\text{моль} ПВХ} c^{-1} \right]$$

где, V_{HCl} – скорость дегидрохлорирования ПВХ; $tg\alpha$ – тангенс угла наклона прямой «количество выделившегося HCl – время».

Дегидрохлорирование стабилизированных образцов ПВХ в вакууме осуществляли следующим образом: смесь образца с определенным количеством стабилизатора тщательно растирали в ступке и помещали в стеклянные ампулы с перетяжкой. Ампулы с навеской образца с помощью шлифов присоединяли к вакуумной установке и вакуумировали при остаточном давлении не ниже 10^{-2} Па в течении 1,5 – 2 часов. При непрерывном откачивании ампулу с навеской отпаивали и помещали в KEMCSÖTERMOSZTAT, нагретый до требуемой температуры с точностью $\pm 0,5^{\circ}C$. Ампулу с навеской ПВХ после термической деструкции в течение определенного времени вскрывали и содержимое количественно переносили в коническую колбу объемом 150 – 200 мл, куда приливали 40 мл дистиллированной воды. Колбу термостатировали при $60^{\circ}C$ в сушильном шкафу при частом перемешивании в течении 1,5 – 2 часов, охлаждали до комнатной температуры и затем раствор отфильтровывали. Количество хлорид – ионов в фильтре определяли меркурометрическим титрованием в присутствии индикатора дифенилкарбозона. Титруемый раствор, взятый для определения, предварительно подкисляли до $pH = 3$, для повышения чувствительности реакции в титруемой раствор вводили небольшое количество этанола (0,5 мл). Осадок, оставшийся на фильтре, промывали несколько раз дистиллированной водой, высушивали и оставляли для анализа на содержание двойных связей.

Ошибка определения скорости брутто – дегидрохлорирования ПВХ не превышала 5%.

2.3.2. Исследование термоокислительной деструкции ПВХ

Термоокислительную деструкцию стабилизированных образцов ПВХ изучали методами динамической и изотермической термогравиметрии в атмосфере воздуха.

Деструкцию исходных и модифицированных образцов ПВХ в динамических условиях исследовали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдея 676 в интервале температур 20-500⁰С, навеска образцов 0,1г. скорость нагрева 10⁰ мин., инертное вещество: спектрально чистая окись алюминия.

Изотермическую гравиметрию образцов ПВХ проводили на торсионных весах. Навеску образца помещали в стеклянную тонкостенную чашечку, которую подвешивали крючком к торсионным весам. Чашечку опускали в реакционный сосуд, последний опускали в предварительно нагретую баню, температура которой поддерживались с точностью $\pm 1^0$. За изменением массы образца следили с помощью торсионных весов. Деструкцию проводили при температуре 490 ± 1 К.

Термостойкость ПВХ в присутствии добавок определяли на приборе, состоящем из кварцевой чашечки, в которую помещали 0,05-0,1 г навески исследуемого вещества, соединенной посредством кварцевого крючка и кварцевой нити с нижним концом кварцевой пружины. Верхнюю часть кварцевой пружины подвешивали на крючке верхнего колпачка замкнутого стеклянного сосуда, состоящего также из средней и нижней частей. Стеклянный сосуд краном соединяли с дифференциальным манометром, электролампой ЛТ-2-9, баллоном с кислородом или аргоном. Всю систему соединяли с форвакуумными и диффузионными насосами и манометром контролировали давление аргона. Нижнюю узкую часть сосуда помещали в термостат, в котором возможно создание температуры от 373 К до 873 К (колебание температуры $\pm 2^0$). В качестве теплоносителей использовали смесь нитритов и нитратов натрия и калия в определенной пропорции. О степени разрушения образца судили по перемещению какой-либо точки на проволоке, соединяющей кварцевую пружину с кварцевой нитью,

катетометром КМ-6. Кварцевую пружину предварительно калибровали и испытания проводили в том интервале температур, где наблюдалась строгая линейная зависимость деформации от нагрузки. Температура в кварцевой чашечке достигала температуры теплоносителей через 5 мин. нагрева при 473 К.

В ходе определения термостойкости через определенные промежутки времени производили отсчет перемещения фиксированной точки в системе пружина – кварцевая чашечка. По окончании определения чашечку взвешивали и определяли потерю массы за все время определения по формуле:

$$\Delta g = g_0 - g_t$$

где: g_0 – масса образца до начала опыта, мг;

g_t – масса образца после испытания, мг.

Проводя определение при заданной температуре отмечали время, за которое полимер разрушается до определенной степени. По потере массы и общему перемещению фиксированной точки:

$$\Delta L = L_0 - L_t$$

где: L_0 – начальное положение фиксированной точки;

L_t – конечное положение фиксированной точки.

Находили гравиметрической коэффициент по формуле:

$$K = \frac{\Delta g}{\Delta L} = \frac{g_0 - g_t}{L_0 - L_t}$$

Потерю массы в определенный момент времени рассчитывали по формуле:

$$\Delta g = \Delta L \cdot K$$

где: ΔL – перемещение фиксированной точки пружины к данному моменту времени. Относительную потерю массы ПВХ (в %) в тот же

момент оценивали по формуле:

$$K = \frac{g \cdot 100}{g_0} = \frac{\Delta L \cdot K}{g_0}$$

2.3.3. Методы испытаний композиционных материалов на основе ПВХ

Определение динамической термостабильности и цветостойкости ПВХ – композиций: готовили пластикат, состоящий из ПВХ, пластификатора диоктилфталата и стабилизатора. Динамическую термостабильность и цветостойкость пластиката исследовали при

вальцевании при температуре валка 433 ± 5 К в атмосфере кислорода воздуха по изменению цвета образцов пленок (размер 4x5 см), толщина 0,4 – 0,5 мм через каждые 5 мин (время динамической цветостойкости) и фиксируя время от начала вальцевания до момента прилипания исследуемых пленок к валкам (время динамической термостабильности).

Индекс расплава термопластов определяли на приборе ИИРТ путем измерения скорости истечения расплава через калиброванное сопло при определенном давлении (вес груза 21,65 кг и температура 443 К). Индекс расплава (показатель текучести композиции) рассчитали по формуле:

$$J_p = \frac{10M}{\tau}$$

где М – количество полимера, выдавленного при определенном давлении и

температуре через сопло, г;

τ – время истечения образца, мин.

Предел прочности и относительное удлинение при растяжении измеряли на разрывной машине. Расчет предела прочности проводили,

используя формулу:

$$\sigma = \frac{P}{S}$$

где: σ_p – нагрузка, при которой произошел разрыв образца, кгс;

S – площадь поперечного сечения образца до испытания, см².

В качестве их окончательного результата брали среднее арифметическое значение 5 измерений. Если при растяжении образуется шейка (результат текучести полимера), то за величину «р» принимали максимальную нагрузку. Определение относительного удлинения при разрыве (X) проводили одновременно с пределом прочности, используя формулу (расчет в процентах к первоначальной длине):

$$X = \frac{3(n - m)100}{m}$$

где: m – первоначальная свободная длина образца ПВХ, мм;

n – длина образца в момент разрыва, мм.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Термическая и термоокислительная стабилизация ПВХ солями продукта-Т

Термическая деструкция ПВХ – это сложный комплекс различных химических процессов, протекающих одновременно по нескольким направлениям. Основой является реакция элиминирования HCl, приводящая к формированию в составе макромолекул полиеновых систем и сопровождающаяся изменением окраски и ухудшением эксплуатационных свойств полимера.

Внутримолекулярное дегидрохлорирование ПВХ, включающее процесс отщепления HCl, катализирует реакцию элиминирования параллельно [96]. Для устранения этих нежелательных явлений своеобразную роль играют металлические соли органических кислот, их основной функцией которых является связывание HCl.

Исходя из вышеуказанного, нами было изучена термостабилизирующая роль металлических солей технологического отхода производства капролактама - продукта-Т. Термостабилизирующий эффект солей продукта-Т оценивали сравнительным изучением кинетики термического дегидрохлорирования ПВХ при 175°C.

Интересной особенностью этого процесса при высоких температурах является наличие значительных периодов автоускорения, так, например, при 175°C время автокатализа составляет около 10 минут. Аналогичное явление было обнаружено и в работах [97]. Опираясь на литературные данные [98], можно предположить, что разветвляющим продуктам реакции являются образовавшийся радикалы при дегидрохлорировании ПВХ, распад которых приводит к добавочному образованию свободных радикалов. С этой целью была проведена термическая деструкция ПВХ стабилизированными солями продукта-Т. На рис. 5 представлены кинетические зависимости процесса термического (175°C) дегидрохлорирования ПВХ и ее стабилизация. Видно, что для всех изученных солей продукта-Т наблюдается заметное уменьшение количество выделяющегося при термодеструкции полимера хлористого водорода. Из полученных

кинетических зависимостей были вычислены значения скоростей процесса брутто-дегидрохлорирования ПВХ при различных содержаниях солей продукта-Т. Эффективность действия этих соединений определяется в первую очередь их химической природой и содержанием в полимере. Природа катиона синтезированных стабилизаторов оказывает существенное влияние на термостабилизацию ПВХ. Как видно из представленных данных на рис. 6, введение в него исследуемых добавок уже в количестве 0,5 масс. ч. приводит к существенному замедлению скорости термической деструкции. Наибольший эффект ингибирования достигается в присутствии смешанных солей продукта-Т. При этом минимальное выделение HCl наблюдается при применении кальций-свинцовых, барий-свинцовых солей продукта-Т.

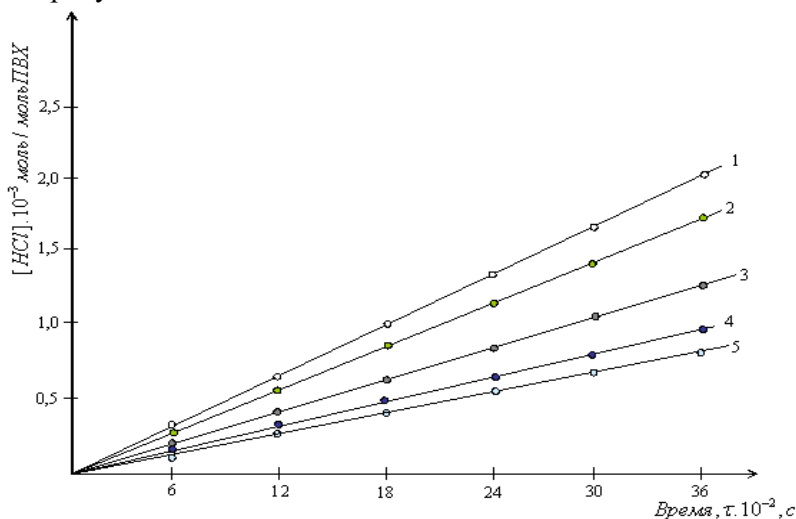


Рис. 5. Кинетика элиминирования HCl при термической деструкции ПВХ (1) и стабилизированных образцов, содержащих $2,0 \cdot 10^{-2}$ кг/кг ПВХ солей продукта-Т (в токе N_2); 2 – натриевая соль; 3 – кальциевая соль; 4 – бариевая соль; 5 – свинцовая соль.

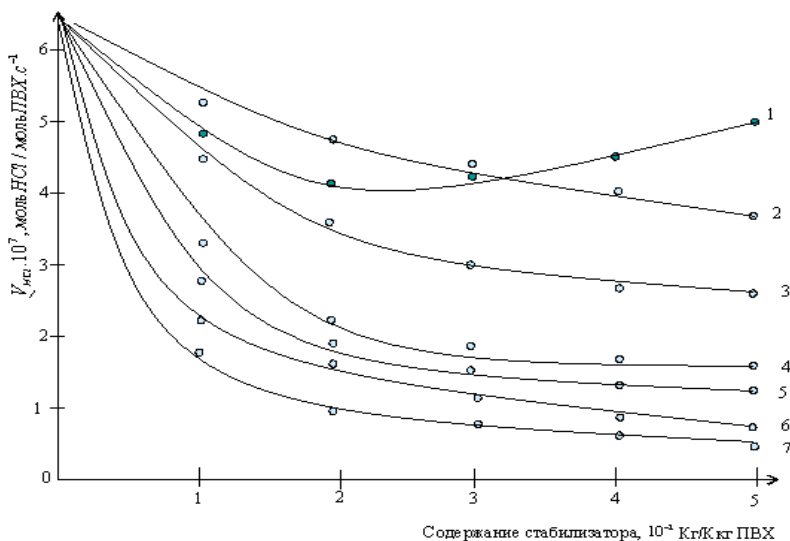


Рис. 6. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от содержания солей продукта-Т: цинковая соль (1), натриевая соль (2), кальциевая соль (3), бариевая соль (4), свинцовая соль (5), кальциевой и свинцовой солей (6), бариевой-свинцовой солей (7) при температуре 175⁰С (атмос. N₂).

Уменьшение скорости процесса брутто-дегидрохлорирования ПВХ в присутствии смешанных кальций-свинцовых и барий-свинцовых солей продукта-Т по сравнению с отдельно взятыми солями объясняется тем, что карбоксилаты данных металлов при совместном присутствии дают синергический стабилизирующий эффект, что обусловлено химическим взаимодействием смесей термостабилизаторов с HCl, так и взаимодействием карбоксилата металла с лабильными атомами хлора; результатом является снижение скорости дегидрохлорирования ПВХ.

Стабилизирующее действие соли продукта-Т также обусловлено связыванием HCl, выделяющего при термическом разложении ПВХ. Образующая эфирная группа термически более устойчива, чем исходная хлоридная группа. Поэтому уменьшается активность факторов,

инициирующих отщепление HCl из полимера и вместе с тем ослабевает реакция дегидрохлорирования.

Таким образом, результате исследований показали, что синтезированные соли продукта-Т позволяют повысить термическую стойкость ПВХ композиционных материалов, и дает возможность обеспечить производство полимерных материалов дешевым, доступным сырьем химического промышленности, удовлетворяющим требованиям.

Термическая деструкция ПВХ в присутствии кислорода ускоряется за счет окислительных процессов, приводящих к появлению в макромолекулах полимера в дополнение к уже имеющимся аномальным структурам новых радикалов, гидропероксидов и кислородсодержащих группировок. Следовательно, в условиях термоокислительной деструкции ПВХ первостепенное значение приобретают стабилизаторы, проявляющие ингибирующие свойства.

При термоокислительной деструкции исходного и стабилизированных образцов ПВХ при 175⁰С количество выделяющегося HCl больше, чем при термической деструкции. Стабилизирующие добавки с увеличением их концентрации от 1 до 5 масс.ч. существенно повышают термостабильность ПВХ (рис.7).

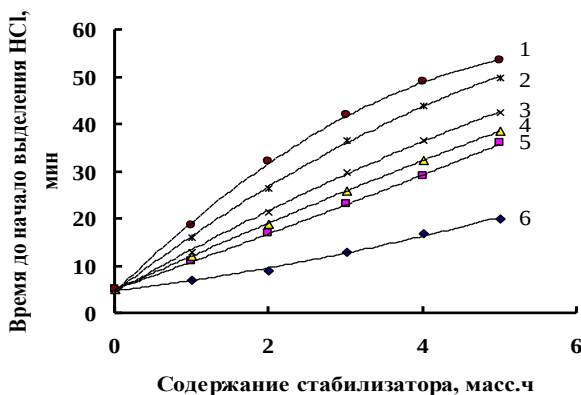


Рис.7. Зависимость времени до начала выделения HCl из ПВХ в атмосфере воздуха при 175⁰С от содержания солей продукта-Т барий-свинцовой соли (1), кальций-свинцовой соли (2), свинцовой соли (3), бариевой соли (4), кальциевой соли (5), натриевой соли (6).

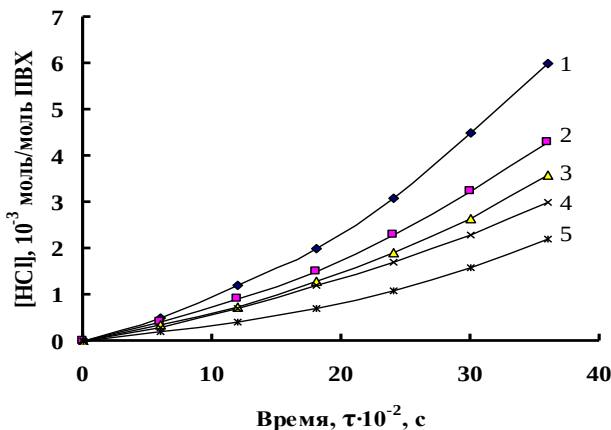


Рис.8. Кинетика элиминирования HCl при термоокислительной деструкции ПВХ (1) и его стабилизированных образцов содержащих $2,0 \cdot 10^{-2}$ кг/кг ПВХ солей продукта-Т (в токе O_2) при $175^{\circ}C$; 2-натриевая соль; 3-кальциевая соль; 4-бариевая соль; 5-свинцовая соль.

Изучение кинетики термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии синтезированных добавок показало существенное замедление процесса элиминирования HCl из полимера по сравнению с исходным образцом (рис.8). Количество HCl, выделяющегося при термоокислительной деструкции стабилизированных образцов ПВХ в 2 раза меньше, чем при термоокислительной деструкции исходного полимера.

Исследования показали, что введение в ПВХ соли Продукта-Т приводит к значительному замедлению скорости процесса автокатализа, характерного для термоокислительного распада этого полимера - кинетика брутто дегидрохлорирования которого в смеси с синтезированными соединениями приобретает линейный характер.

3.2. Исследование кинетики термоокислительной деструкции исходного и стабилизированных образцов ПВХ методами ДТА и ТГА

Продление времени жизни полимерных изделий – актуальная не только химическая, но и экологическая проблема. С одной стороны,

продление времени эксплуатации и хранения равносильно увеличению производства полимерных изделий и улучшению их качества. С другой стороны, накопление полимерных отходов выводит на первый план вопросы охраны окружающей среды и их утилизации [115].

Не теряют своей актуальности поиск новых методов стабилизации полимерных изделий с целью улучшения их эксплуатационных характеристик (прежде всего изменения свойств поверхности) и синтеза антиоксидантов с регулируемым временем жизни.

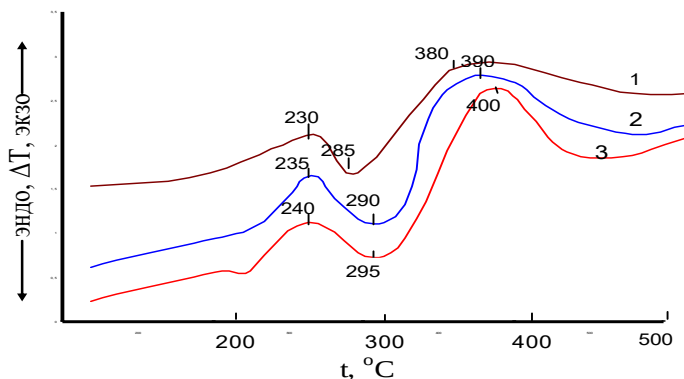
В настоящей работе изучаются вопросы старения и стабилизации ПВХ, поиска путей продления срока эксплуатации и синтеза новых антиоксидантов на основе производственного отхода продукта-Т, который является местным сырьем.

Разработка композиционных полимерных материалов на основе ПВХ и наполнителей, стабилизаторов является актуальной и перспективной, что позволяет широко модифицировать свойства и облегчить перерабатываемость. Для решения проблемы термостабилизации полимерных композиций ПВХ изучена термостабилизация его полимерных композиций методами ДТА и ТГА на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей на воздухе в интервале температур 20-500°C со скоростью нагрева 5 град/мин. Изучение термостабильности ПВХ и его композиций показало, что на термограммах появляются два пика при 235-350°C и 390-450°C. Первый пик отнесен к тепловому эффекту эндотермической реакции дегидрохлорирования, второй пик к тепловому эффекту экзотермического процесса окисления дегидрохлорированного остатка ПВХ. Сравнение площадей пиков с исходным ПВХ показало, что для композиций он меньше, что указывает на их повышенную термостабильность. Термостабильность ПВХ — композиций существенно повышается при введении солей продукта-Т. Стабилизирующее действие солей продукта-Т. Их стабилизирующее действие обусловлено связыванием выделяющегося HCl при термоокислительном разложении ПВХ. При введении в полимерную композицию ПВХ промышленного вторичного продукта-Т - их термостабильность повышается, что объясняется, по-видимому, синергическим действием примесей с солями продукта-Т. С целью замены токсичных

промышленных стабилизаторов двух и трехосновных сульфатов свинца, используемых в композициях ПВХ, исследованы комбинации составов композиций, содержащих Pb- и Ca-соли продукта-Т с оксидами цинка, бария и кальция. Наиболее эффективными из них оказались смеси, содержащие Pb- и Ca-соли продукта-Т.

Применение методов ДТА и ТГА для исследования этих процессов представляет большой практический интерес. В связи с этими методами исследовали термодинамические превращения композиций на основе Ba-, Ca- и Pb-солей продукта-Т. При этом пробу анализируемого вещества (110 ± 20 мг) без разбавления оксидом алюминия нагревали со скоростью 5 град/мин в интервале от 20 до 500°C в атмосфере воздуха и среде газообразных продуктов деструкции. Энергию активации термоокислительной деструкции композиционных материалов (E_a) рассчитывали по методу Райха [116,117].

Кривые ДТА и ТГА стабилизированных образцов на основе ПВХ по характеру существенно не отличаются от соответствующих кривых исходного полимера. Это является общей закономерностью для всех исследованных композиций (рис. 9). При введении солей продукта-Т незначительно повышается температура плавления полимера. На рис. 9 показаны кривые ДТА исходного и стабилизированного ПВХ, на которых имеется ряд эндотермических и экзотермических пиков, соответствующих различным химическим превращениям, происходящим в процессе нагревания образцов.



**Рис . 9. Дериватограмма исходного и стабилизированного ПВХ
в среде воздуха**

1- исходный ПВХ; стабилизированные образцы ПВХ, содержащие
2 - 0,5% - кальциевая соли продукта-Т; 3 -1% - кальциевая соли
продукта-Т

Эндотермический пик, наблюдаемый на кривой ДТА для исходного и стабилизированных образцов при 152, 176 и 195°C соответствуют его плавлению. Эндотермические пики при 285-292°C обусловлены выделению хлористого водорода из полимерной матрицы. Экзотермические пики при 380–400°C для исходного и стабилизированного ПВХ обусловлены процессом термоокислительной деструкции. Для стабилизированных образцов, содержащих 0,5% и 1% антиоксиданта, в экзотермические пики появляются при более высоких температурах, т.е. в интервале 390-400°C. Появление других экзотермических пиков на термограммах свидетельствует о происходящих дальнейших термоокислительных деструкционных превращениях в стабилизированных образцах, которые представляют собой сложные процессы.

Для сравнения термостабильности исходных и стабилизированных образцов ПВХ использовали такие температурные характеристики, как 10-, 20%-ные потери массы и интегральная процедурная температура разложения (*ipdt*). В таблице 1. приводятся температуры потери массы на разных стадиях разложения исходного и стабилизированных образцов ПВХ.

Таблица 1

Результаты динамического термогравиметрического анализа
исходного и стабилизированного ПВХ

Образец	Температура разложения, °C				Потеря массы при определенной температуре, %	
	T_0	T_{10}	T_{20}	$T_{50(ipdt)}$	B_{300}	B_{400}
Нестаб. ПВХ	177	265	277	342	10	98,6
ПВХ+0,02% Са-соли продукта-Т	179	280	292	368	8,3	80,1
ПВХ+0,05% Са-соли продукта-Т	180	283	298	374	8,1	79,7
ПВХ+0,1% Са-соли продукта-Т	182	284	303	380	7,4	77,3
ПВХ+0,2% Са-соли продукта-Т	184	286	312	386	6,7	65,4
ПВХ+0,5% Са-соли продукта-Т	185	288	319	389	5,3	61,6
ПВХ+1% Са- соли продукта- Т	188	292	326	391	4,9	34,2

Примечание. T_0 —температура, при которой начинается разложение;

T_{10} — температура, при которой наблюдается 10%-ная потеря массы;

$T_{50(ipdt)}$ — температура, носящая название «интегральная процедурная температура разложения», соответствующая 50%-ной потери массы

$IPDT$, характеризующая термостабильность и определяемая как температура улетучивания половины образца, для исходного ПВХ

составляет 342°C, а для стабилизированных образцов, содержащих 0,02 и 1% добавок, —соответственно 368 и 391°C. Следовательно, стабилизированные образцы ПВХ более термостойкие, чем исходный.

В литературе имеются разные сведения по термоокислению ПВХ. В нашем случае интенсивное разложение начинается при 277°C, что по сравнению с температурой разложений активных центров нестабилизированного ПВХ объясняется протеканием реакций разложения цепи с помощью накопленных пероксидов. Зависимость потери массы ПВХ от времени нагревания представлена на рис. 10. Как видно из него, в рассматриваемом интервале температур 300–400°C потеря массы связана с различными процессами: выделением летучих веществ, окислением полимера, разложением с помощью пероксидов и др. Потеря массы на кривой ТГА при увеличении температуры обусловлена продолжением деструкции ПВХ. Этот участок процесса сопровождаются экзотермическим эффектом.

На основании результатов, полученных методами ДТА и ТГА, определяли кинетические параметры для различных температурных интервалов процесса. Применимость этого метода была подтверждена в целом ряде работ [118,119]. Его преимуществом является возможность вычисления кинетических характеристик во всем температурном диапазоне реакций по одной серии измерений и одному образцу.

Скорость потери массы (v_m) определяли методом графического дифференцирования по кривой ТГА:

$$v_m = \Delta m / \Delta \tau$$

где Δm —потеря массы, мг; $\Delta \tau$ —отрезок времени, мин.

Результаты исследований влияния температуры на потерю массы ПВХ представлены в табл. 2. Полученные данные показывают, что в начальных периодах процесса происходит, в основном, прямое окисление полимера со сравнительно небольшой v_m . При этом образуются гидропероксиды и пероксиды. Повышение температуры приводит к увеличению v_m термоокислительной деструкции нестабилизированного ПВХ и композиций ПВХ (рис.10).

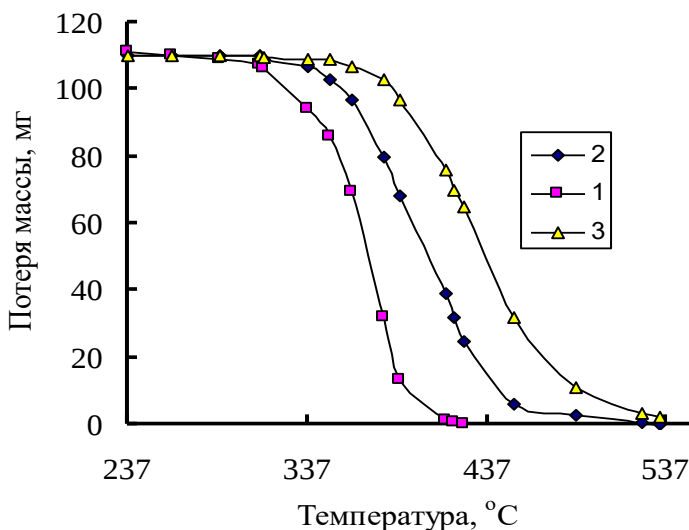


Рис. 10. Зависимость потери массы исходного и стабилизированного ПВХ от температуры

1 - исходный; 2 - содержащий 0,2 % - кальциевая соли продукта-Т;
3 - содержащий 0,5 % - кальциевая соль продукта-Т.

Таблица 2

Влияние температуры на потерю массы исходного и стабилизированного ПВХ

Температурный интервал, °C	Потеря массы, мг	Скорость потери массы, мг/мин
Нестабилизированный ПВХ		
230–262	1	0,4
263–322	10	0,82
323–419	111	4,31
Стабилизированный ПВХ продуктом –Т, 0,5%		
2 3 0 – 2 6 2	0	–
2 6 3 – 3 2 2	7	0,43
3 2 3 – 4 1 9	78	2,67
Стабилизированный ПВХ с продуктом –Т, 1%		
2 3 0 – 2 6 2	0	–
2 6 3 – 3 2 2	2	0,28
3 2 3 – 4 1 9	40	1,37

В табл. 3 приведены результаты термоокислительной деструкции и значения энергии активации процесса деструкции (или дегидрохлорирования) исходного и стабилизированных образцов. Зависимость температуры начала выделения хлористого водорода в полимере от содержания стабилизатора носить экстремальный характер. Это можно объяснить физическим влиянием стабилизатора на свойства расплава полимера. В присутствии небольшого количества стабилизатора в композиции наблюдается блокирование активных радикалов полимера, при большом содержании стабилизатора снижается подвижность макромолекул, обуславливающая разрыхление системы и облегчающая доступ кислорода к его активным группам.

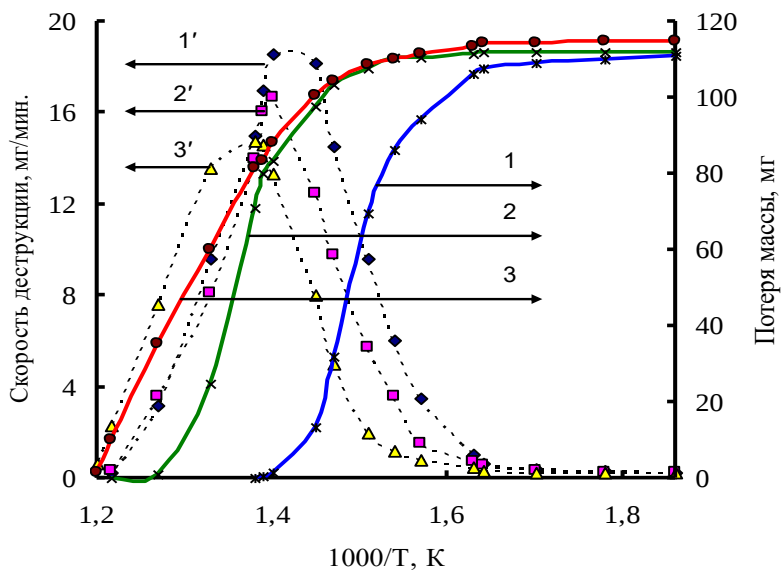
Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных, описывающих кинетические закономерности процесса в термоокислительной деструкции ПВХ в интервале температур 155—244°C можно заключить, что, во-первых, в исходном образце дегидрохлорирование начинается при интервале 177–232°C, а в стабилизированных образцах выделения хлористого водорода наблюдается в интервале 192—262°C. Во-вторых, максимальная скорость потери массы при термоокислительной деструкции стабилизированных образцов меньше, чем у нестабилизированного образца.

Таблица 3

Результаты термоокислительного анализа исходного и стабилизированного ПВХ

Образцы	Содержание стабилизатора, %	Температура, °C			<i>n</i>	<i>E_a</i> , кДж/моль	Потеря массы при 593 К, %
		Температура плавления	Начало	Максимальное			
			Выделения HCl	Выделения HCl			
ПВХ	0	155	177	232	0,85	130,4	58,6
ПВХ + свинцовая соль продукта-Т	0,5	159	185	287	0,9	152, 7	43,4

ПВХ+ свинцовая соль продукта -Т	1	157	192	282	1,1	156,3	48,1
ПВХ+ кальциевая соль продукта -Т	0,5	156	182	273	0,94	142, 5	46,7
ПВХ+ кальциевая соль продукта -Т	1	158	188	269	1,13	148,4	50,2
ПВХ+ бариевая соль продукта -Т	0,5	155	181	268	0,98	140, 2	47,5
ПВХ+ Ва соль продукта-Т	1	157	186	264	1,04	139,8	44,8



**Рис. 11. Кривые ДТГА (1'–3') и ТГА (1–3) термоокислительной
деструкции ПВХ (1', 1) и его композиций с свинцовой солью
продукта-Т (2', 2, 3', 3):**

Содержание соли, %: (2', 2)—0,5%; (3', 3)—1%

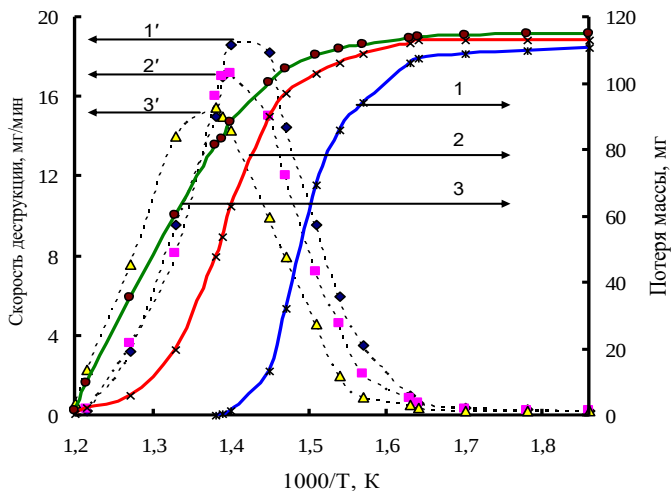


Рис. 12. Кривые ДТГА (1'–3') и ТГА (1–3) термоокислительной деструкции ПВХ (1, 1) и его композиций с кальцевой солью продукта-Т (2', 2, 3', 3):

Содержание соли, %: (2', 2)—0,5%; (3', 3)—1%

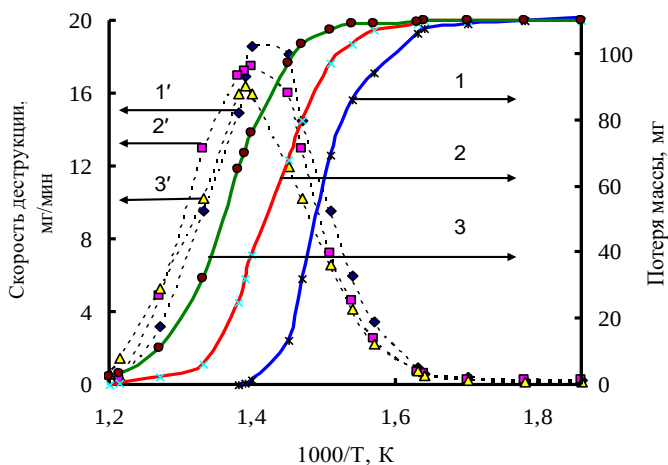


Рис. 13. Кривые ДТГА (1'–3') и ТГА (1–3) термоокислительной деструкции ПВХ (1, 1) и его композиций с бариевой солью продукта-Т (2', 2, 3', 3):

Содержание соли, %: (2', 2) - 0,5%; (3', 3)—1%

По данным ДТА установлено также, что температура начала термоокислительной деструкции композиционных материалов смещается в область более высоких температур по сравнению с нестабилизированным полимером. Так, термоокислительная деструкция нестабилизированного ПВХ начинается при 237°C, а стабилизированного ПВХ при 285–290°C причем максимальная скорость также достигается при более высокой температуре.

Анализ полученных данных (рис. 11-13) показывает, что при введении 0,5–1% стабилизаторов скорость реакции деструкции уменьшается, а термостабильность образцов возрастает. Из рис. 11-13 видно, что у нестабилизированного ПВХ максимальная скорость реакции достигает 18,6 мг/мин. В стабилизированных образцах при содержании 0,5% продукта-Т максимальная скорость реакции достигает 17,2 мг/мин, а при 1%-ном содержании продукта-Т скорость реакции достигает 15,6 мг/мин. Из приведенных данных можно сделать вывод, что у стабилизированных образцов скорость реакции в 1,16–1,21 раза уменьшается по сравнению с исходным полимером, причем термостабильность стабилизированных образцов выше, чем у нестабилизированного ПВХ. Быстрая потеря массы стабилизированных образцов наблюдается в области 264–287°C, а нестабилизированного ПВХ при температурах 200–230°C. Наиболее термической устойчивостью обладает ПВХ, стабилизированной Рb-солью продукта-Т (рис. 13), распад которого начинается при 287°C. При этом деструкция в атмосфере воздуха сопровождается образованием твердого остатка (20–40% первоначальной массы), который не разлагается до 420°C. В присутствии кислорода наблюдается полное выгорание при 420–500°C.

Экспериментальные данные и приведенные расчеты позволили оценить термостойкость стабилизированных композиций при нагреве путем определения их потери массы и энергии активации E_a их термоокислительной деструкции. Результаты свидетельствуют о повышении их стойкости к термоокислительной деструкции с введением стабилизаторов. Так, энергия активация деструкции нестабилизированного ПВХ составляет 130,4 кДж/моль, а образцов с содержанием стабилизатора 0,5% этот показатель соответствует 152,7 кДж/моль. Максималь-

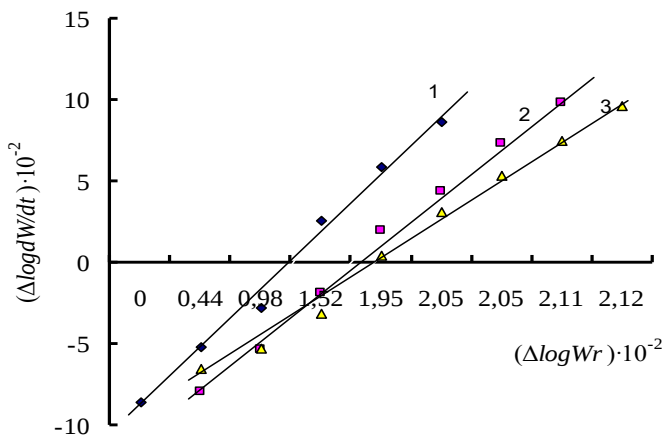
ное значение энергии активации (равное 156,3 кДж/моль) достигается в присутствии 1%-ного стабилизатора, при дальнейшем его увеличении E_a снижается.

При нагревании исходного и стабилизированных образцов ПВХ на воздухе с постоянной скоростью потеря массы наблюдается при температуре выше 230°C. По кривым ТГА и ДТГ можно определить относительную термостабильность исследуемых полимеров и рассчитать эффективные кинетические параметры деструкции. Как показано на рис. 14, полученный ряд значений позволяет построить зависимость в координатах уравнения

$$dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n$$

Расчет эффективных параметров деструкции исходного и стабилизированных образцов по данным ТГА по методу Фримена и Кэрола, представлен на примере исходного и стабилизированного ПВХ [120,121]. На рис. 14 приведены зависимости, полученные для высокотемпературных стадий деструкции в координатах $\Delta \log dW/dt$ — $\Delta \log W_r$. При степени превращения выше 30% величина эффективного порядка реакции n , найденного по тангенсу угла наклона близка к единице, а эффективная энергия активации термодеструкции $E_{\text{эфф.}}$, найденная по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, составляет для исходного ПВХ 130,7 кДж/моль, а для стабилизированных образцов находится в пределах от 139,8 до 156,3 кДж/моль. Эти значения находятся в хорошем соответствии с данными, опубликованными Мадорским [122,123], который использовал изотермический метод анализа.

Таким образом, ПВХ стабилизированный, продуктом-Т хорошо тормозит выделение хлористого водорода при переработке и при естественном старении. Термомодифицирующее действие стабилизатора, обеспечивающего повышение термостабильности полимера, было учтено при разработке технологических процессов получения и переработки композиционных материалов на основе ПВХ.



Концентрация кальциевая соли продукта-Т (2 – 0,5% и 3 – 1%)

Рис. 14. Зависимость $\Delta \log W_r / dt$ от $\Delta \log W_r$ для нестабилизированного (1) и стабилизированных образцов ПВХ

Эти результаты иллюстрируют преимущество метода Фримена и Кэрла, заключающееся в том, что для непрерывного изучения кинетики в температурном интервала требуется сравнительно немного данных. Это имеет существенное значение при пиролизе полимеров, у которых скорость распада изменяется в процессе термодеструкции.

Изменение наклона прямой на небольшую величину вследствие разброса точек приводит к значительным изменением величин E и n . Установлено на примере термодеструкции исходного и стабилизированных образцов ПВХ, что метод Фримена и Кэрла дает положительные результаты в применении ко второй стадии реакции, в то время как для начальной стадии деструкции получить линейное соотношение не удастся.

3.3. Синергические смеси термостабилизаторов-антиоксидантов для ПВХ

Теория синергизма термостабилизаторов-антиоксидантов для полимерных материалов разработана достаточно глубоко [99]. В реальных условиях переработки, эксплуатации ПВХ- композиционных матери-

алов используют смеси различных типа стабилизаторов, которые обеспечивают необходимый комплекс технологических, физико-механических и химических свойств, а также эксплуатационное качество.

Важным направлением повышения эффективности процессов стабилизации полимеров винилхлорида является использование смеси термостабилизаторов и антиоксидантов, проявляющих синергическое усиление действия по одному или нескольким показателям.

С практической точки зрения применения синтезированных соединений продукта-Т в качестве эффективных стабилизирующих систем и при разработке ПВХ композиционных материалов на их основе представлялось целесообразным провести научные исследования по изучению синергических свойств предлагаемых соединений в смеси с известными стабилизаторами при ингибировании дегидрохлорирования ПВХ. Характеристикой эффективности действия термостабилизаторов служила величина периода индукции до начала выделения HCl из ПВХ, которую можно оценить по методу «Конго-красный».

Большое количество работ в области химико-физической модификации полимеров посвящено изучению влияния индивидуальных компонентов на эффективность модифицирования структуры и свойств полимеров. Модификации же многокомпонентными системами уделяется не столь пристальное внимание. Вместе с тем их использование имеет ряд преимуществ, в частности, возможности взаимного усиления действия компонентов и достижения синергических эффектов или сохранения и поддержания потребительских свойств полимера на необходимом эксплуатационном уровне при меньших концентрациях модификатора [99].

Однако, несмотря на то, что в практическом плане модификация многокомпонентными системами находит все большее распространение, нет достаточного и непротиворечивого ее теоретического обоснования, в частности природы взаимодействия компонентов смеси между собой и с полимером, как существенного фактора модификации.

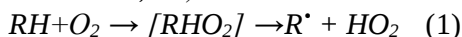
Механизм действия компонентов может быть основан на: химическом взаимодействии, смысл которого заключается в реакции компонентов смеси между собой и образовании более эффективного модификатора системами, обладающими таким действием для ПВХ,

являются Са-, Ва- и Рb- соли продукта-Т с сантаноксом и дифенилпропаном; индивидуальном влиянии каждого из компонентов на модифицирующий эффект; активации (один компонент смеси активирует другой); взаимодействии с полимером и взаимодействии с продуктами распада полимера.

Рассматривая явления синергизма, необходимо подчеркнуть, что в подавляющем большинстве литературных источников приводятся сведения о возможности достижения неаддитивных эффектов лишь по стойкости полимерных материалов к различного рода внешним воздействиям (радиационному и УФ-облучению, кислорода и т.д.). В то же время практически не существует данных, указывающих на обнаружение синергических эффектов по другим, прежде всего термическим и термоокислительным свойствам.

Подбор синергистов основан на управлении известными процессами термоокислительной деструкции, которые обычно представляются в виде следующих элементарных стадий [100]:

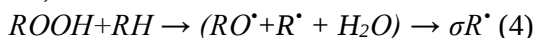
иницирование (зарождение цепи):



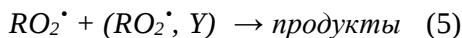
рост цепи:



разветвление цепи:



обрыв цепи:



Для количественной характеристики синергизма смесей ингибиторов [118] применяли ряд параметров. Во-первых, значение практического синергизма $S_{пр}$, вычисляемого по соотношению:

$$S_{пр} = \tau_{см} / \tau_1^0,$$

где $\tau_{см}$, - индукционный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов; τ_1^0 - индукционный период окисления полимера для более эффективного компонента смеси при молярной концентрации, принятой для смеси ингибиторов.

Во-вторых, используют значение эффекта синергизма S , рассчитываемого по формуле:

$$S = (\tau_{см} - (\tau_1 + \tau_2)) / (\tau_1 + \tau_2),$$

где: τ_1 и τ_2 - индукционный период окисления для каждого компонента смеси при концентрациях, соответствующих их молярной доле в смеси.

Сочетание этих двух показателей для оценки эффективности позволяет достаточно объективно определить перспективность практического применения той или иной смеси антиоксидантов.

Для смесей антиоксидантов было предложено [101] несколько механизмов возникновения синергизма.

Согласно классическим теориям [102] наиболее эффективными композициями, ингибирующими окисление полимеров, являются смеси, в составе которых один из ингредиентов обрывает цепи окисления путем разрушения гидроксипероксидов, а другой способен взаимодействовать с пероксидными радикалами с образованием неактивных продуктов. Как известно, стабилизаторы фенольного типа при ингибировании окисления полимеров разрушают пероксидные радикалы, сульфиды же способны разрушать гидропероксиды. Кроме того, стабилизирующие композиции, содержащие сульфиды, обладают таким ценным качеством, как сохранение цвета полимера при хранении, переработке и эксплуатации, что весьма важно для создания конкурентоспособной продукции [103].

Было исследовано поведение двойных систем: свинцовая соль продукта-Т - сантанокс, бариевая соль продукта-Т- сантанокс, кальциевая соль продукта-Т- сантанокс, свинцовая соль продукта-Т- дифенилолпропан, бариевая соль продукта-Т- дифенилолпропан, кальциевая соль продукта-Т- дифенилолпропан в окисляющемся ПВХ. Во всех случаях наблюдался синергизм, причем при использовании свинцовой соли продукта-Т влияние разрушителей гидроперекиси было более значительным. По-видимому, это связано с образованием из этого стабилизатора слабых ингибиторов, которые в присутствии синергиста начинают вести себя как сильные; в результате даже после полного расходования свинцовой соли продукта-Т процесс окисления остается стационарным. Исследование кинетики расходования солей

продукта-Т в присутствии разрушителей гидроперекиси позволило сделать вывод о том, что синергисты - разрушители гидроперекисей не влияют на кинетику расходования фенола до тех пор, пока его концентрация не становится очень низкой, что приводит к началу образования гидроперекисей в полимере.

Таблица 4
Индукционный период окисления τ ПВХ, значения синергизма S и практического синергизма S_{np} в присутствии исследуемых стабилизаторов $T=175^{\circ}\text{C}$

Стабилизатор	Соотношение стабилизаторов	Содержание, масс.%	τ , мин	S	S_{np}
—	—	—	5	—	—
I	—	5	50	—	—
II	—	5	42,5	—	—
III	—	5	38,5	—	—
IV	—	5	82,5	—	—
V	—	5	30	—	—
I+IV	1:1	5	245	0,84	2,96
	1:2	5	210	0,58	2,54
	2:1	5	310	1,33	3,75
II+IV	1:1	5	275	0,84	2,78
	1:2	5	195	0,56	2,36
	2:1	5	140	1,2	3,33
III+IV	1:1	5	210	0,73	2,54
	1:2	5	185	0,53	2,24
	2:1	5	250	1,06	3,03
I+V	1:1	5	120	2,4	3,4
	1:2	5	95	1,7	2,71
	2:1	5	55	0,57	1,57
II+V	1:1	5	96	1,7	2,7
	1:2	5	72	1,05	2,05
	2:1	5	55	0,57	1,57
III+V	1:1	5	82	1,34	2,34
	1:2	5	58	0,65	1,65
	2:1	5	63	0,8	1,8

*Примечание. Соли продукта-Т: I–свинцовая соль, II–бариевая соль, III– кальциевая соль, IV– сантанокс, V– дифенилолпропан.

Возможность достижения синергических эффектов в смесях органических соединений, взаимодействующих друг с другом, но не являющихся АО, в литературе описана гораздо в меньшем объеме, чем предыдущий механизм.

Из таблицы 4 видно, что смеси антиоксидантов положительно влияют на термоокислительную деструкцию ПВХ. Вещества в смеси взаимодействуют и образуют более эффективный стабилизатор



Большой интерес представляет именно такой механизм синергического действия, т.к. «сила» образующегося соединения может в десятки раз превосходить таковую исходных реагентов.

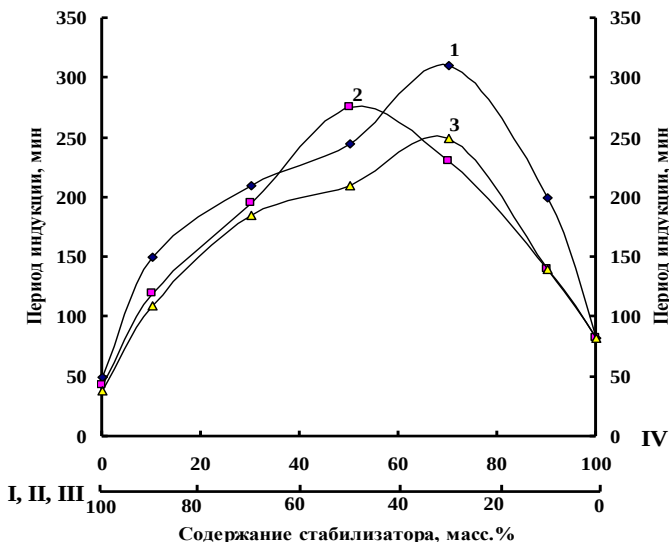


Рис. 15. Зависимость периода индукции окисления ПВХ от состава смеси стабилизатора при 448 К

1– свинцовая соль продукта-Т– сантанокс; 2–бариевая соль продукта-Т– сантанокс; 3 – кальциевая соль продукта-Т- сантанокс.

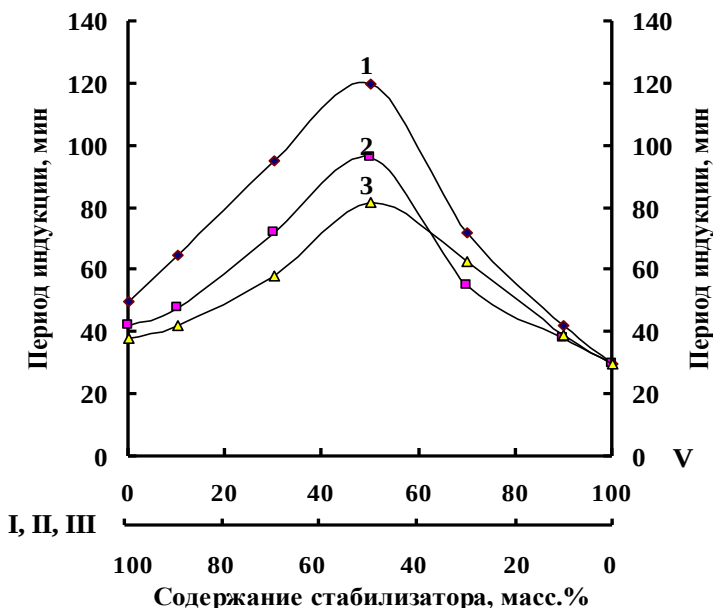


Рис. 16. Зависимость периода индукции окисления ПВХ от состава смеси стабилизатора при 448 К

1—свинцовая соль продукта-Т – дифенилолпропан; 2—бариевая соль продукта-Т– дифенилолпропан; 3 – кальциевая соль продукта-Т-дифенилолпропан.

Как видно из рисунков 15 и 16 использование указанных сочетаний стабилизаторов приводит к значительному увеличению термостабильности ПВХ, причем наблюдаемый эффект в 2,4-3 раза превосходит сумму эффектов индивидуальных стабилизаторов. При этом максимальный стабилизирующий эффект по показателям «время термостабильности» для стабилизированных образцов практически совпадают при соотношении 1:1 (рис. 16). Видно, что при суммарной концентрации АО, равной 0,5 моль/кг, отчетливый максимум на кривой «состав - период индукции» соответствует, для свинцовой соли продукта-Т – дифенилолпропан 120 мин и соответственно для бариевая соль продукта-Т – дифенилолпропан 96, а для композиции кальциевая соль продукта-Т – дифенилолпропан 82 мин, однако при концентрации 1,0 моль/кг длительность

периода индукции в максимуме превышает период индукции в присутствии наиболее эффективной смеси свинцовая соль продукта-Т – сантанокс более чем в 3 раза.

Часто необходимо при получении полимерных материалов вводить различные компоненты: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, антиокислители и другие. Эти вещества могут по-разному реагировать между собой и влиять на скорость термоокисления полимера.

Таким образом, наблюдается эффект синергического усиления стабилизирующего действия стабилизированных образцов в присутствии синтезированных стабилизаторов в отношении как термического, так и термоокислительного распада ПВХ. Важно, что синергические смеси оказывают положительное влияние не только на термостабильность но и на летучесть полимерных композиций.

3.4. Электрические свойства наполненных полимерных материалов

Сочетание специфических физико-механических, химических и электрических свойств полимеров позволяет использовать эти материалы в различных отраслях техники. Для рационального применения полимеров в качестве диэлектриков, полупроводников или электропроводящих материалов необходимо глубокое знание их электрических свойств, понимание закономерностей их изменения при варьировании строения полимеров и условий эксплуатации.

Зависимость электрических свойств от строения макромолекул и надмолекулярной структуры позволяет использовать изучение электрических свойств для оценки особенностей строения полимеров.

В связи с этим представлялось целесообразным систематизировать и обобщить имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные и теоретические представления о влиянии строения полимеров, температуры, частоты электрического поля и других факторов на их электрические свойства.

3.4.1. Структура и свойства пластифицированного ПВХ

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к резкому увеличению применения полимерных материалов в строительной индустрии, машиностроении, транспорте, энергетике, пищевой и легкой промышленности, сельском хозяйстве и т.д. однако быстрое и широкое распространение полимерных материалов в народном хозяйстве сдерживается ограниченными объемами производства мономеров и олигомеров. Альтернативным способом решения проблемы скорейшего увеличения производства полимерных материалов является разработка композиций с низкой полимероёмкостью.

Основная тенденция химической промышленности в настоящее время заключается не столько в разработке новых полимерных материалов, сколько в физической модификации уже известных [104]. Производство таких материалов на практике позволит также существенно понизить себестоимость полимерных изделий за счет использования дешевых наполнителей и пластификаторов.

Пластификация полимеров является одним из способов их модификации, позволяющим широко изменять структуру и свойства материала.

В ПВХ сочетаются многие полезные технические свойства – химическая стойкость в различных средах, высокие физико-механические свойства, негорючесть и т.д. Это обусловлено чрезвычайное разнообразие и широкое применение материалов на основе ПВХ в различных отраслях промышленности и техники. Особенно широко применяется ПВХ в радиоэлектронной, кабельной, легкой промышленности, машиностроении, автомобилестроении и т.д. Изделия из термопластичного и стеклообразного ПВХ получили широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, особенно в электротехнике в качестве изоляционного материала, а в сельском хозяйстве – в качестве тары, труб, ёмкостей, а также различных культурно-бытовых изделий. Структурные особенности ПВХ (полярность, гидрофобность, высокая степень упорядоченности, наличие мезоморфного состояния, небольшая степень кристалличности) обеспечивают возможность получения

на его основе пластифицированных материалов с широким диапазоном заданных свойств.

В ряде случаев для придания изделиям специальных свойств таких, как эластичность, морозостойкость и т.п. в полимеры в процессе их переработки вводят специальные пластифицирующие добавки, в качестве которых могут быть использованы низкомолекулярные или высокомолекулярные вещества. Основное назначение такой пластификации состоит в понижении температуры стеклования полимера с целью получения на его основе морозостойких материалов [105]. Используемые на практике электроизоляционные полимерные материалы содержат, как правило, красители, наполнители, стабилизаторы, антистатики и другие добавки, обеспечивающие необходимые свойства материала [106].

Повышенный интерес исследователей к изучению процессов электропроводности и пробоя твердых полимерных диэлектриков объясняется как стремлением изучить физику этих явлений, так и расширением областей практического применения модифицированных полимерных материалов [107]. В этой связи основная задача настоящей работы состояла в выяснении влияния содержания и природы введенных в ПВХ пластификаторов на структуру и свойства его полимерных композиций.

В качестве объекта исследования был выбран ПВХ марки С-70, находящийся в зависимости от условий эксперимента, содержания и природы пластификатора как в стеклообразном, так и в высокоэластичном состоянии. Пластификаторами ПВХ служили диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебацат (ДОС).

Разрушающее напряжение при растяжении δ_r и относительное удлинение при разрыве ϵ_r образцов изучали на разрывной машине «Instron ТМ-М», согласно ГОСТ 11262-80 на образцах в виде двухсторонних лопаток при скорости перемещения подвижного зажима 50 мм/мин. Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v определяли на образцах в виде дисков диаметром 100 мм и толщиной $2 \pm 0,5$ мм согласно ГОСТ 6433.2-71. измерение тангенса угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ для пластифицированных и непластифицированных

ных образцов ПВХ проводилось с помощью моста Шеринга при постоянной температуре и частоты электрического поля согласно ГОСТ 6433.4-71. Электрическую прочность $E_{пр}$ образцов определяли согласно ГОСТ 15139-69. Для определения вышеуказанных параметров из каждой партии пластифицированных и непластифицированных полимеров отбирали не менее 10 образцов. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис.17-19.

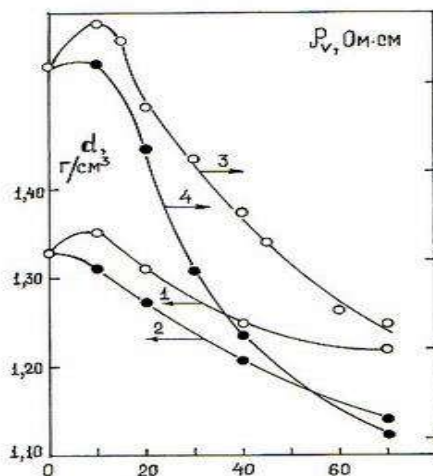


Рис.17. Зависимость плотности (1,2) и удельного электрического сопротивления (3,4) от концентрации ДОФ (1,3) и ДОС (2,4) в ПВХ. $T = 293 \text{ K}$, $f = 50 \text{ Гц}$

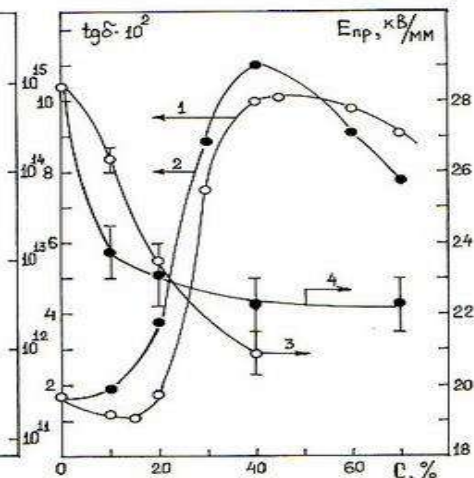


Рис.18. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (1,2) и электрической прочности (3,4) от концентрации ДОФ (1,3) и ДОС (2,4) в ПВХ. $T = 293 \text{ K}$, $f = 100 \text{ Гц}$

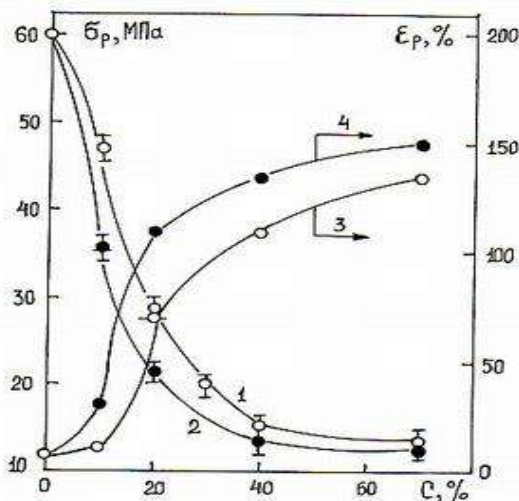


Рис.19. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (3,4) образцов от концентрации ДОФ (1,3) и ДОС (2,4) в ПВХ. $T=293$ К.

Как видно из рис.17 небольшая концентрация ДОФ в ПВХ приводит к некоторому упорядочению структуры и более плотной упаковке макромолекул стеклообразного полимера. По – видимому, молекулы пластификатора заполняют пустоты между макромолекулами полимера, что отражается не только на его плотности, но и на ρ_v . При небольших концентрациях пластификатора наблюдается некоторое увеличение s_v , а при дальнейшем увеличении концентрации пластификаторов наблюдается линейный спад величины d и s_v , а выше 45% линейность объясняется тем, что при относительно малых концентрациях пластификаторов все молекулы принимают участие в образовании и сольватной оболочки. При дальнейшем увеличении концентрации пластификатора в системе появляются несвязанные с полимером молекулы пластификатора. Это приводит к снижению плотности и удельного электрического сопротивления пластифицированного полимера.

Диэлектрические свойства пластифицированного ПВХ изучали при частоте 100 Гц. Результаты измерений $\text{tg} \delta$ в системах ПВХ-ДОФ и ПВХ-ДОС при постоянной температуре (293 К) приведены на рис.18,

из которого видно, что при сравнительно низких концентрациях пластификаторов (10-15%) величина $\text{tg}\delta$ несколько уменьшается.

При дальнейшем возрастании концентрации пластификаторов в ПВХ величина $\text{tg}\delta$ резко увеличивается и проходит через максимум при концентрации пластификаторов 40-45%. Увеличение $\text{tg}\delta$ в области 40-45% связано с полной сольватацией полярных групп ПВХ пластификатором и объясняется явлением внутрипачечной пластификации. Дальнейшее уменьшение величины $\text{tg}\delta$ связано с расслоением структуры и образованием студня.

Следует отметить, что существенное влияние на электрическую (рис.18) и механическую (рис.19) прочность ПВХ оказывает концентрация и природа пластификатора. Увеличение его концентрации в системе приводит к снижению прочностных и увеличению деформационных свойств пластифицированного ПВХ (рис.19). Резкое снижение $E_{\text{пр}}$ и δ_r , увеличение E_r связано с явлением внутрипачечной пластификации аморфного полимера.

Необходимо особо отметить, что представленные зависимости свойств модифицированного полимера с малыми концентрациями пластификаторов, характерные при комнатной температуре, не наблюдаются при относительно высоких температурах.

Вследствие большой подвижности структурных элементов и вызванной этим дезориентацией системы полимер-пластификатор, ориентационный эффект межструктурной пластификации утрачивается и создаются благоприятные условия для эффекта внутрипачечной пластификации, в результате чего наблюдается монотонное снижение температуры стеклования аморфного полимера.

Сравнение полученных экспериментальных данных показывает, что границей совместимости полимер-пластификатор, т.е. критическая концентрация по системе ПВХ-ДОФ и ПВХ-ДОС равная 40-45%. Наибольшей эффективностью действия на структуру и свойства стеклообразного аморфного полимера обладает ДОС, придающий ПВХ значительную мягкость по сравнению с ДОФ. Установлено, что с помощью различных модифицирующих низкомолекулярных жидких

сред можно регулировать структуру и физико-механические свойства стеклообразного аморфного ПВХ.

Пластификация полимеров является одним из способов их модификации, позволяющая изменять структуру и свойства материалов [108]. Структурные особенности ПВХ (полярность, гидрофобность, высокая степень упорядоченности, наличие мезоморфного состояния, небольшая степень кристалличности) обеспечивают, прежде всего, возможность получения на его основе пластифицированных материалов с широким диапазоном заданных свойств.

Изделия из модифицированного ПВХ получили широкое применение в качестве изоляционного материала в различных отраслях народного хозяйства, особенно в радиоэлектронике, кабельной и химической промышленности. Однако, проведенные исследования показали, что с увеличением содержания пластификаторов (ДОФ и ДОС) физико-механические свойства ПВХ снижаются. Так, удельное электрическое сопротивление ρ_v образцов ПВХ, содержащих 70% пластификатора (ДОС) снижается по сравнению с непластифицированными образцами почти на три порядка, величина электрической прочности $E_{пр}$ образцов снижается от 28,34 до 22,4 кВ/мм, разрушающее напряжение при растяжении образцов снижается от 60 до 11 МПа. Введенные в ПВХ пластификаторы снижают, прежде всего, плотность композиций. При этом, величина относительного удлинения при разрыве образцов увеличивается от 10 до 150% и величина тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ проходит через максимум в области содержаний пластификаторов 40-45%. Поскольку температура оказывает существенное влияние на структуру и свойства пластифицированных полимерных материалов, то можно предположить, что такие полимерные композиции вряд ли найдут новые области применения, особенно в условиях повышенных температур. Поэтому необходимо найти новые способы модификации пластифицированных полимерных композиций.

Нам представляется, что важным и эффективным направлением улучшения структуры и свойств пластифицированных органических стекол является их физическая модификация, осуществляемая при двухосной ориентации. Для аморфного стеклообразного ПВХ, который

обладает уникальной способностью к модифицированию, этот вопрос имеет исключительно большое научное и практическое значение.

Процессы двухосной ориентации полимерных материалов успешно используются в различных отраслях народного хозяйства [109]. Однако, несмотря на практический интерес данного вопроса, влияние содержания и природы пластификаторов, а также степени двухосной ориентации на изменение структуры и свойств полимерных композиций практически не изучено.

Следует отметить, что подвижность макромолекул полимера может быть увеличена различными путями: повышением температуры, добавлением большого количества пластификатора или приданием макромолекулам формы компактного клубка. Все эти факторы должны способствовать снижению хрупкости аморфного стеклообразного полимера.

Основная задача настоящей работы состояла в выяснении влияния содержания и природы пластификатора, а также степени двухосной ориентации на структуру и электрические свойства ПВХ.

Объектом исследования служил ПВХ марки С-70, находящийся в зависимости от условий эксперимента, содержания и природы пластификатора, а также степени двухосной ориентации, как в стеклообразном, так и в высокоэластичном состоянии. Пластификаторами ПВХ служили диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебагинат (ДОС). Эти пластификаторы с одной полярной группой обычно не дают сшивок при присоединении к полярным группам ПВХ [110], но облегчают упорядочение и кристаллизацию полимерных цепей.

Двухосная ориентация пластифицированных и непластифицированных образцов ПВХ проводилась по методике [111] при $T = T_c + 293$ К, где T_c – температура стеклования полимера. Скорость двухосной ориентации образцов во всех случаях была одинаковой и составляла 60 мм/мин. Степень двухосной ориентации (λ) образцов варьировала от 1 до 4,25.

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v измерялось на образцах в виде дисков диаметров 100 мм и толщиной $2 \pm 0,5$ мм

согласно ГОСТ 433.2-71. Плотность ρ образцов определяли согласно ГОСТ 15139-69 методом градиентных труб.

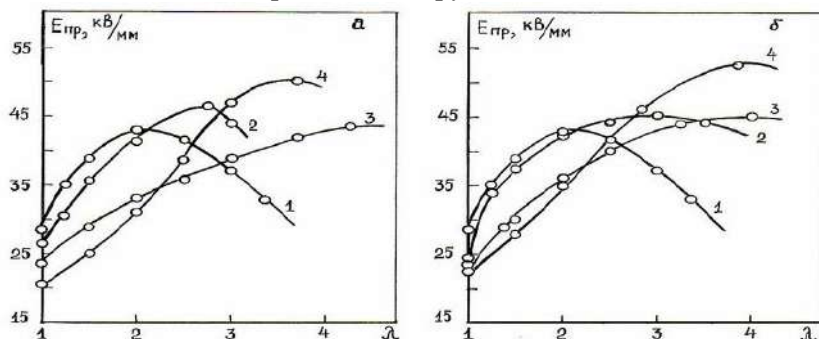


Рис.20. Зависимость электрической прочности непластифицированных (1) и пластифицированных (2-4) образцов ПВХ от степени двухосной ориентации при 293 К и $f = 50$ Гц: а – ПВХ+ДОФ, б – ПВХ+ДОС. 1- ПВХ, 2- ПВХ+10%, 3- ПВХ+20%, 4- ПВХ+40%.

Полученные данные представлены на рис.20а и б. Из него видно, что с ростом λ величина $E_{пр}$ образцов ПВХ увеличивается, достигая максимального значения при $\lambda_{кр} = 2$. Дальнейшее увеличение λ приводит к снижению величины $E_{пр}$ (кривая 1). Можно полагать, что при двухосной ориентации образцов произойдет деформирование кристаллических сеток и глобулярных структур ПВХ так, что они постепенно будут вырождаться в фибриллярную структуру. Уменьшение величины $E_{пр}$ наблюдается при $\lambda_{кр} \geq 2$, что объясняется разрывлением структуры образцов и образованием объемных дефектов.

Анализ представленных в таблице результатов показывает, что с ростом λ происходит увеличение величины ρ_v образцов ПВХ по сравнению с ρ_v для недеформированных образцов. Это может быть объяснено как уплотнением структуры в процессе двухосной ориентации, так и уменьшением подвижности макромолекул полимера. Действительно, плотность недеформированного и двухосноориентированного ($\lambda = 1,5$) ПВХ составляют $1,3450 \text{ г/см}^3$ и $1,3920 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Переориентация макромолекул аморфного полимера при двухосной ориентации приводит к изменению электрического сопротивления

как за счет некоторого изменения сложившейся структуры, так и вследствие изменения количества связей и их длины в цепочке. В общем случае возрастание электрического сопротивления объясняется процессами образования и переориентации токопроводящих цепочек и уменьшением расстояния между звеньями цепочки. Это, вероятно, приводит к изменению длины свободного пробега носителей в полимере.

Анализ представленных результатов показывает, что электрические свойства исследованных образцов ПВХ оказались весьма чувствительными как к степени двухосной ориентации, так и содержанию и природы пластификаторов.

Таблица 5

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v образцов ПВХ в зависимости от содержания ДОФ и степени двухосной ориентации λ

ПВХ и композиции на его основе	ρ_v , Ом · см	
	Недеформированные	Двухосно ориентированные
ПВХ	$2,3 \cdot 10^{15}$	$3,27 \cdot 10^{15}$ ($\lambda = 2$)
ПВХ+ 15% ДОФ	$5 \cdot 10^{15}$	$8,9 \cdot 10^{15}$ ($\lambda = 2,2$)
ПВХ+ 30% ДОФ	$1,8 \cdot 10^{14}$	$3,2 \cdot 10^{14}$ ($\lambda = 3,56$)
ПВХ+ 45% ДОФ	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{13}$ ($\lambda = 2,8$)
ПВХ+ 60% ДОФ	$4,2 \cdot 10^{12}$	$7,3 \cdot 10^{12}$ ($\lambda = 4$)

Из таблицы 5 видно, что двухосная ориентация приводит к увеличению ρ_v пластифицированных образцов ПВХ. Аналогичное явление наблюдалось и в системе ПВХ+ДОС.

Известно [112], что характерной особенностью пластифицированного ПВХ является наличие пространственной сетки. Не исключено, что при определенных условиях в его массе могут сохраниться элементы исходной глобулярной структуры. Увеличение величины ρ_v при двухосной ориентации связано как с уплотнением структурных элементов в процессе двухосной ориентации, так и уменьшением подвижности макромолекул за счет модификации структуры. В области $\lambda=1,5 \div 3,0$ плотность непластифицированных образцов увеличивается.

Дальнейший рост λ приводит к разрыхлению структуры и снижению плотности ПВХ. Плотность образцов, содержащих до 40% пластификатора (ДОФ и ДОС), увеличивается с ростом λ . Однако, увеличение содержания пластификатора выше 40% приводит к снижению плотности образцов.

Исследование электрической прочности пластифицированных образцов ПВХ показывает, что при двухосной ориентации величина $E_{пр}$ сначала увеличивается, затем, с ростом λ , снижается. Если для ПВХ максимальное увеличение величины $E_{пр}$ наблюдается при $\lambda_{кр} = 2$, то для образцов, содержащих по 10% ДОФ (рис.20а) и ДОС (рис.20б), максимум электрической прочности наблюдается при $\lambda_{кр} = 2,8$ и $= 3,0$ соответственно.

Установлено, что существенное влияние на электрическую прочность ПВХ оказывает концентрация и природа пластификатора, а также степень двухосной ориентации. Наибольшей эффективностью действия на структуру и электрические свойства аморфного стеклообразного полимера обладает ДОС, придающий ПВХ значительную мягкость по сравнению с ДОФ (рис.20а и б). Видно, что двухосная ориентация образцов ПВХ, содержащих более 10% ДОФ и ДОС, приводит к увеличению величины $E_{пр}$, причем максимум смещается в сторону более высоких степеней двухосной ориентации. Увеличение содержания пластификаторов выше 60% приводит к расслоению структуры композиции, двухосная ориентация образцов – к снижению величин ρ , ρ_v и $E_{пр}$. Экстремальный характер изменения электрических свойств недеформированных и двухосноориентированных пластифицированных образцов ПВХ зависит от соотношения скоростей процессов трансформации надмолекулярных образований и их разрушения непосредственно в процессе ориентированного деформирования, при $\lambda \geq \lambda_{кр}$

Недеформированные и двухосноориентированные полимерные материалы разрыхляются и появляются первые признаки разрушения. Это изменение структуры проводило к достижению максимальных значений $E_{пр}$.

Таким образом, двухосная ориентация пластифицированных образцов ПВХ позволяет регулировать структуру и электрические свойства

его композиций. Двухосная ориентация таких систем увеличивает морозостойкость композиций на 15-20⁰С. Максимальное улучшение электрических свойств, определяющих работоспособность пластифицированных образцов ПВХ, достигается при $\lambda = 2-4$, что позволяет рекомендовать эти значения в качестве оптимальных.

Необходимо отметить, что некоторые свойства (плотность, механические, диэлектрические, электрические и ориентационные) ПВХ изучены и результаты опубликованы [113]. Но электрические свойства ПВХ модифицированного госсиполовой смолой не изучены. По этому были изучены диэлектрические свойства ПВХ, модифицированного госсиполовой смолой.

Образцы и их размеры, методика исследования опубликованы в работе [114].

Таблица – 6

Удельное объемно-электрическое сопротивление и
электропрочность композиций ПВХ

Композиция	ρ_v , Ом · см	E, кВ/мм
ПВХ	$2,3 \cdot 10^{15}$	28
100 масс.ч. ПВХ+1 масс.ч. госсиполовая смола	$8 \cdot 10^{15}$	25
100 масс.ч. ПВХ+2 масс.ч. госсиполовая смола	$12 \cdot 10^{14}$	23
100 масс.ч. ПВХ+3 масс.ч. госсиполовая смола	$21 \cdot 10^{14}$	20

В таблице 6 приведены удельное объемно-электрическое сопротивление и электропрочность композиций ПВХ модифицированных госсиполовой смолой.

По условиям опытов пластифицированный ПВХ может быть в стеклообразном и высокоэластичном состояниях [115]. Молекулы госсиполовой смолы заполняя межмолекулярное пространство макромолекул ПВХ снижают силы их взаимодействия. Пластификатор может располагаться между надмолекулярными системами и пачками. Из таблицы 6 видно, что увеличение количества госсиполовой смолы в составе ПВХ уменьшает удельное объемно-электрическое сопротивление и электрическую прочность. Увеличение количество госсиполовой смолы в составе композиции, связанное с процессами пластификации между пачками, даёт возможность понизить температуру стекло-

образования полимера. Плотность и физико-механические свойства (модуль Юнга, напряжение распада при растяжении и относительная деформация при разрыве) несколько изменяются.

Основной причиной этого является влияние, оказываемое на макромолекулы полимеров госсиполовой смолой. Понижается напряжения распада при растяжении, относительная деформация при разрыве увеличивается. Это свидетельствует об улучшении процесса ориентации макромолекул под влиянием госсиполовой смолы.

Таким образом, результаты исследований показали, что путем модификации ПВХ госсиполовой смолой можно менять состав и свойства композицией в нужную сторону.

3.5. Анализ и расшифровка полученных пластограмм композиций ПВХ

Таблица №7

Зависимость технологических свойств ПВХ- композиций от содержания исходных компонентов и стабилизаторов

№	Название компонентов и их свойства	Стандартная рецептура	Вариант №1, в масс. ч.	Вариант №2, в масс. ч.	Вариант №3, в масс. ч.	Вариант №4, в масс. ч.	Вариант №5, в масс. ч.	Вариант №6, в масс. ч.	Вариант №7, в масс. ч.
1	ПВХ С-7058М	100	100	100	100	100	100	100	100
2	Белгородский мел	3,86	3,86	1,93	1,0	-	-	-	-
3	ТОСС	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	ВМР-9-1	2,0	1,0	2,0	1,5	1,5	1,0	0,5	-
5	Стеариновая кислота	0,15	0,15	0,15	0,15	-	-	-	-
6	Кальциевая соль продукта-Т	-	1,0	0,5	1,0	1,0	1,2	1,5	1,7
7	Шорсит	-	-	1,93	2,86	3,86	3,86	3,86	3,86
8	модифицированный Госсиполовая смола	-	-	-	-	-	1,0	1,5	2,0

1	Время пластификации, мин.	17	6	15	7	9	10	12	8
2	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин.	0,3	0,2	0,1	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
3	Термостабильность, мин. при 190°C	45	65	60	62	66	60	63	66

Изменение стандартной рецептуры при производстве канализационных труб разного диаметра представлено в табл. 7. Пластограмма данной композиции получена на Германском лабораторном оборудовании «Брабендер» и имеет следующий вид:

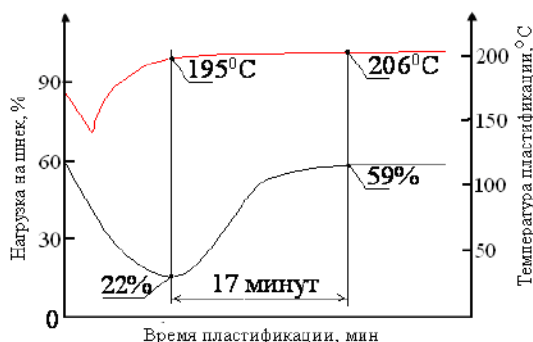


Рис. 21. Пластограмма стандартной рецептуры ПВХ-композиции

На пластограмме стандартной рецептуры (рис.21) показано, что время от начала процесса пластикации и до полной пластификации ПВХ композиции составляет 17 минут, нагрузка на шнеке «Брабендер» в начале пластикации составляет 22% и в момент полной пластификации 59%. Термостабильность композиции при 190°C равнялась 45 минутам, показатель текучести расплава (ПТР) - 0,3 г/10 мин.

Согласно 1-варианту (табл.7) в состав ПВХ композиции добавлено 1,0 масс.ч. кальциевая соль продукта-Т и уменьшено количество компаунда BMR-9-1 до 1,0 масс.ч. В этом случае пластограмма имеет следующий вид (рис.22):

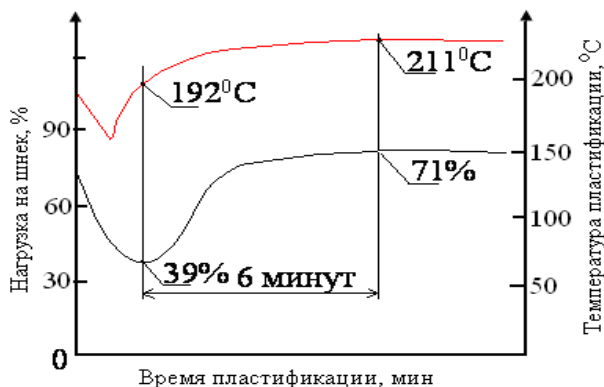


Рис. 22. Пластограмма кальциевая соли продукта-Т ПВХ-композиции. Концентрация 1,0 масс.ч.

Как видно из пластограммы, сокращается время пластификации до 6 минут, что позволяет значительно сэкономить электроэнергию. Уменьшение ПТР (0,2 г/10 мин.) показывает, что с увеличением массы макромолекул полимера повышается его физико-механическая прочность, термостабильность увеличивается до 65 минут. Полученные результаты имеют лучшие показатели по сравнению с таковыми стандартной рецептуры.

Согласно 2-варианту (табл.7) в составе ПВХ- композиции уменьшены количества ТОСС и кальциевая соли продукта-Т на 0,5 масс.ч., добавлено 1,93 масс.ч. модифицированного шорсита. Пластограмма данного варианта имеет следующий вид (рис.23):



Рис. 23. Пластограмма кальцевая соли продукта-Т и шорсита в ПВХ-композиции. Концентрация 1,0 масс.ч.

Здесь с увеличением времени пластификации (15 минут) уменьшаются ПТР (0,1 г/10 мин.) и его термостабильность (60 минут).

Согласно 3-варианту (табл.7) в составе ПВХ -композиции увеличено количество наполнителя (2,86 масс.ч.), т. е. модифицированного шорсита и кальцевая соли продукта-Т (1,0 масс.ч.). В результате время пластификации сократилось (7 минут), ПТР не изменился, а термостабильность улучшилась (62 минут) (рис.24).



Рис. 24. Пластограмма кальцевая соли продукта-Т и шорсита в ПВХ-композиции. Концентрация 4,0 масс.ч.

Согласно 4-варианту (табл.7) в составе ПВХ композиции полностью заменены Белгородский мел и стеариновая кислота модифицированным шорситом (3,86 масс.ч.). В результате время пластификации составило 9 минут, ПТР- 0,15 г/10мин. и термостабильность - 66 минут (рис.25).

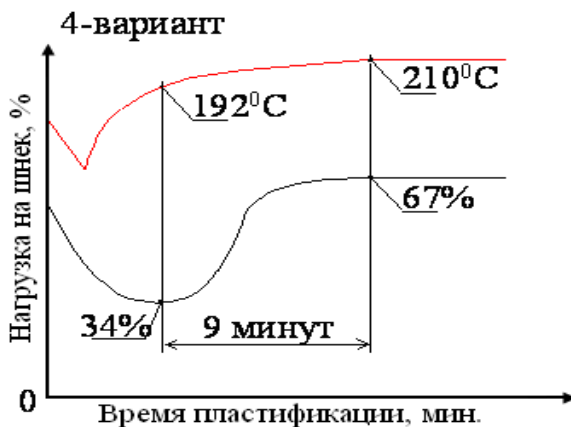


Рис. 25. Пластограмма модифицированного шорсита ПВХ-композиции. Концентрация 3,86 масс.ч.

Согласно 5-варианту (табл.7) в состав ПВХ композиции добавлена госсиполовая смола (1,0 масс.ч.) как термостабилизирующий и смазывающий компонент. В результате получены следующие показатели: время пластификации 10 минут, ПТР- 0,2 г/10 мин. и термостабильность 60 минут (рис.26).



Рис. 26. Пластограмма госсиполовой смолы в ПВХ-композиции. Концентрация 1,0 масс.ч.

Согласно 6-варианту (табл.7) в составе ПВХ композиции количества ТОСС и компаунда ВМР-9-1 сократили (0,5 масс.ч.), увеличены количества кальциевая соли продукта-Т (1,5 масс.ч.) и госсиполовой

смолы (1,5 масс.ч.). В результате получены следующие показатели: время пластификации 12 минут, ПТР- 0,25 г/10 мин. и термостабильность 63 минут (рис.27).

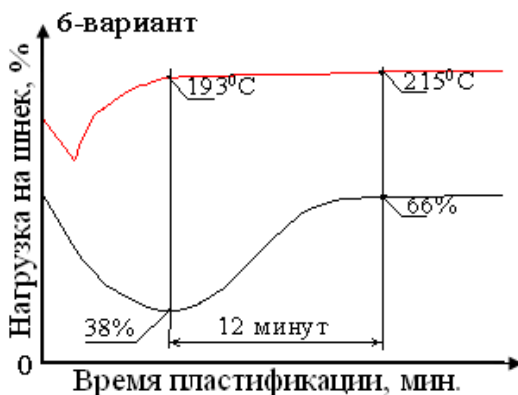


Рис. 27. Пластиграмма кальциевая соли продукта-Т и госсиполовой смолы ПВХ-композиции. Концентрация 3,0 масс.ч.

Согласно 7-варианту (табл.7) в составе ПВХ композиции полностью отсутствует компаунд ВМР-9-1, увеличено содержание кальциевая соли продукта-Т (1,7 масс.ч.) и госсиполовой смолы (2,0 масс.ч.). В результате получены следующие показатели: время пластификации 8 минут, ПТР- 0,3 г/10 мин. и термостабильность 66 минут (рис.28).



Рис. 28. Пластограмма кальциевая соли продукта-Т и госсиполовой смолы ПВХ-композиции. Концентрация 3,7 масс.ч.

3.6. Математическое моделирование процесса пластификации ПВХ композиций

В условиях дальнейшей интенсификации промышленного производства полимерных материалов требования, предъявляемые к повышению качества, количества выпускаемой продукции и её конкурентоспособности являются важнейшей задачей, которую необходимо решать постоянно для нормального функционирования химической технологии, в частности, процесса приготовления композиции ПВХ.

В связи с этим исключительно большое значение придается моделированию композиционных полимерных материалов, позволяющего получать ценную информацию о структуре и свойствах композитов.

Учитывая отсутствие до настоящего времени общеприемлемого подхода к созданию композиционных материалов на основе ПВХ с учетом специфики строения и структуры вводимых ингредиентов, представлялось весьма целесообразным составление математического описания некоторых процессов и свойств, разработанных ПВХ композиций с целью дальнейшего прогнозирования их физико-химических и физико-механических свойств.

На основе местного сырья и отходов производства примененных в качестве наполнителей, а также термостабилизирующих материалов были проведены исследования на заводе «Каршитермопласт» по влиянию времени пластикации на технологические свойства ПВХ-композиций.

По данной технологической схеме готовили композиция ПВХ содержала: модифицированный шорсит, Белгородский мел, ТОСС, BMR- 9-1, стеариновую кислоту, кальциевую соль продукта-Т.

В процессе экспериментов разработаны новые рецепты ПВХ-композиций [124].

Таблица 8
Зависимость времени пластификации от содержания добавок ПВХ-
КОМПОЗИЦИИ

Наименование компонентов Варианты рецептур	Белгор одский мел, в м.ч.	ТОСС в м.ч.	ВМ R - 9-1, в м.ч.	Стеари- новая кислота, в м.ч.	Кальц иевая соль продукт а-Т, в м.ч.	Шорсит модифици рованный, в м.ч.	Время пласти - фикац ии, т, мин.
Стандартная рецептура	3,86	1,0	2,0	0,15	-	-	17
Опытная рецептура №1	3,86	1,0	1,0	0,15	1,0	-	6
Опытная рецептура №2	1,93	0,5	2,0	0,15	0,5	1,93	15
Опытная рецептура №3	1,0	0,5	1,5	0,15	1,0	2,86	7
Опытная рецептура №4	-	0,5	1,5	-	1,0	3,86	9

Во всех опытных рецептурах технологический показатель, т.е. время пластикации материала зависит от содержания и правильного выбора добавляемых компонентов. Например, в опытной рецептуре № 4 (таблица-8) в составе ПВХ композиции полностью заменены Белгородский мел и стеариновая кислота модифицированным шорситом (3,86 масс.ч.), а также одновременно применена кальциевая соль продукта-Т (1,0 масс.ч.) являющаяся производственным отходом завода «Капролактам». В результате время пластикации сократилось в 1,9 раза и составило 9 минут.

Как видно из табл. 8, время пластификации уменьшается от 17 до 7 минут при добавлении кальциевой соли продукта-Т и шорсита модифицированного. С технологической точки зрения уменьшение времени пластификации ПВХ- композиций считается целесообразным.

С целью определения оптимальной зависимости времени пластификации от содержания компонентов ПВХ композиции требуется применить математическое моделирование процесса.

На основе выше изложенного применим метод наименьших квадратов [125,126]. Введем следующие обозначения: x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 , x_6 - содержание Белгородского мела, ТОСС, ВМR-9-1, стеариновой кислоты, кальциевой соли продукта-Т, модифицированного шорсита соответственно, y - время пластификации ПВХ композиционного материала.

Предположим, что между временем пластификации материала и содержанием его компонентов существует функциональная зависимость следующего вида:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_6 + a_0 \quad (1)$$

где, $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ – неизвестные коэффициенты

По методу наименьших квадратов из условия минимума отклонения аппроксимирующей функции (1) от экспериментальных данных получается следующая система линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов $a_1, a_2, \dots, a_6$

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_i + \sum_{j=1}^4 a_j x_j + \sum_{k=1}^4 a_k x_k + \sum_{m=1}^4 a_m x_m + \sum_{n=1}^4 a_n x_n + \sum_{l=1}^4 a_l x_l \quad (2)$$

После выполнения ряда соответствующих расчетов получим уравнение следующего вида:

$$y = 18,5x_1 - 71,9x_2 + 20,4x_3 - 177,3x_4 + 14,8x_5 + 0,114x_6 \quad (3)$$

Для адекватности модели и эксперимента были проведены расчеты по (2), которые показали хорошую сходимость экспериментальных и теоретических положений и выводов (табл.9).

Таблица 9

Математическое моделирование процесса пластификации
от содержания композиции ПВХ

Обозначение компонентов Варианты рецептур	$X_{1\text{теор.}}$	$X_{1\text{оп.}}$	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	y
Стандартная рецептура	3,98	3,86	1,0	2,0	0,15	-	-	17
Опытная рецептура №1	3,97	3,86	1,0	1,0	0,15	1,0	-	6
Опытная рецептура №2	2,0	1,93	0,5	2,0	0,15	0,5	1,93	15
Опытная рецептура №3	1,21	1,0	0,5	1,5	0,15	1,0	2,86	7
Опытная рецептура №4	-	-	0,5	1,5	-	1,0	3,86	9
Σ	11,16	10,65	3,5	8,0	0,6	3,5	8,65	54

Полученная математическая модель процесса пластикации ПВХ-композиций показывает, что на их свойства оказывает влияние добавляемый термостабилизатор, т.е. кальциевая соль продукта-Т и наполнитель шорсит модифицированный. Это в свою очередь способствует

составлению довольно простых математических соотношений, правильно выбрать оптимальную рецептуру из разработанных опытных вариантов, позволяет прогнозировать и оптимизировать свойства композиций ПВХ и вносят определенный вклад в развитие представлений о механизме стабилизации и пластикации полимеров.

3.7. Исследование влияния наполнителей на свойства ПВХ-композиций

Одним из наиболее развивающихся направлений в области переработки пластмасс является производство изделий для сельскохозяйственной и строительной промышленности. Лидирующее место в этой части рынка занимает ПВХ, который перерабатывают в различные виды профильно-погонажных изделий (трубы, рейки, подоконники, плинтуса, стеновые панели, оконные профили и др.), а также в напольные покрытия.

ПВХ-композиции для этих целей представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из полимерной основы, различных видов стабилизаторов, наполнителей, пигментов, модификаторов ударной прочности и технологических добавок.

Изучено влияние наполнителей (Белгородского мела и модифицированного шорсита) на условия переработки и эксплуатационные свойства ПВХ-композиций.

Наполнители вводили в суспензионный ПВХ ($K_f=70$), стабилизированный соединениями свинца. Компоненты композиции после предварительного смешения экструдировали при $T = 190^\circ\text{C}$ с последующей грануляцией.

Известно, что при наполнении полимеров увеличивается вязкость их расплавов. При этом вязкость расплавов полимеров, содержащих дискретные частицы неактивных наполнителей, подчиняется уравнению Гута-Смолвуда:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5v_2 + 14,1 v_2^2),$$

где: η - вязкость расплава наполненной композиции, η_0 - вязкость расплава композиции без наполнителя, v_2 - объемная доля наполнителя.

Однако, при использовании в качестве наполнителей Белгородского мела и модифицированного шорсита степень повышения вязкости выше, чем это следует из закона Гута-Смолвуда, что объясняется образованием вокруг частиц наполнителя адсорбированного слоя полимера, приводящего к увеличению эффективной доли наполнителя.

В таблице 8 приведены физико-технологические показатели ПВХ композиций, наполненных Белгородским мелом, шорситом и модифицированным шорситом и госсиполовой смолой. Из таблицы 10 видно, что при использовании шорсита вместо Белгородского мела позволило разработать ПВХ-композицию, которая по своим технологическим свойствам не уступает, а при использовании модифицированного шорсита с госсиполовой смолой как наполнителя по некоторым показателям превосходит предыдущие рецепты.

Было интересно изучить влияние Белгородского мела и модифицированного шорсита на вязкость расплава ПВХ.

Таблица 10

Физико-технологические показатели наполненных ПВХ композиций при производстве канализационных труб

Наполнители, добавляемые в ПВХ композиции	Время пластификации, мин	Температура пластификации, °C	ПТР г/10мин	Термостабильность при 190°C, мин
Белгородский мел	17	188	0,3	45
Шорсит	16	192	0,2	50
Шорсит, модифицированный госсиполовой смолой	18	187	0,3	60

На рис. 29 приведены зависимости относительной вязкости расплава образцов на основе ПВХ от содержания наполнителя.

Из кривых видно, что кроме участков 3 и 4 при малых концентрациях наполнителя, увеличивается расплава.

Рассмотрим сначала участки кривых 3 и 4, соответствующих пластифицированным образцам, которые расположены ниже вязкости расплава композиции без наполнителя. Аномальное снижение вязкости расплава пластифицированного ПВХ в области концентрации напол-

нителя до 2 мас. % аналогично эффекту понижения вязкости, наблюдаемому в работе [3] при наполнении ПВХ : ДОС = 2 : 1 белой сажей (БС-30). Объяснение этому аномальному снижению вязкости такое же, как в [3], а именно: частицы наполнителя (~100 нм), соизмеримые с межструктурными областями распределяются в этих областях и выдергивают часть проходных цепей между ними. Благодаря этому при малом содержании наполнителя глобулярные образования получают большую свободу перемещения при течении, чем в их отсутствии. Это приводит к снижению вязкости системы.

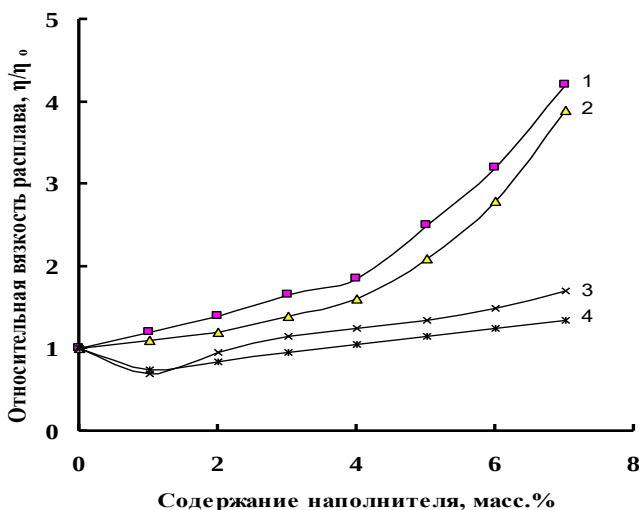


Рис. 29. Зависимость относительной вязкости расплава (η/η_0) от содержания модифицированного шорсита (1) и Белгородского мела (2) в непластифицированных композициях ПВХ и пластифицированных композициях ПВХ : ДБФ = 2 : 1 (кр. 3, 4). (Температура 190°C).

Если сравнить величины падения вязкости, то видно, что вязкость непластифицированного ПВХ выше, чем пластифицированного.

Как объяснить повышение вязкости при содержании наполнителя выше 2 масс. ч. Ведь поверхность Белгородского мела и шорсита неактивна по отношению к ПВХ и, следовательно, адсорбционные граничные полимерные слои вокруг частиц наполнителя образовываться

не могут. Очень вероятно, что частицы наполнителя, скапливаясь в межглобулярном пространстве, создают гидродинамические (механические) затруднения для перемещения при вязком течении глобул и их фрагментов. При этом наличие пластификатора или повышение температуры переработки уменьшают упомянутые затруднения (сравнить кр. 3, 4 с кр. 1, 2).

В этой связи представляло практический интерес выяснить влияние на ударную вязкость пластифицированного Белгородским мелом и модифицированным шорситом и непластифицированного ПВХ.

Известно, что методом аппретирования минеральных наполнителей органическими поверхностно-активными веществами позволяет сблизить природу поверхности наполнителя с природой полимера, в результате чего свойства наполненных композиций улучшаются [127].

Исследования показали, что показатели пластических свойств ПВХ, содержащих шорсит модифицированный госсиполовой смолой изменяются относительно показателей композиций с исходным шорситом. В условиях повышенной температуры происходит ускорение процессов старения и деструкция ПВХ. Испытания на старение ПВХ показали, что термостабильность ПВХ с модифицированным шорситом выше, чем в образцах с исходным шорситом. Это, видимо, связано с известным термостабилизирующим влиянием госсиполовой смолы на свойства полимера.

Таким образом, в результате модификации шорсита происходит улучшение пластоэластических, усталостных свойств и термостабильности ПВХ.

На рис. 30 показана зависимость ударной вязкости образцов ПВХ от содержания наполнителя.

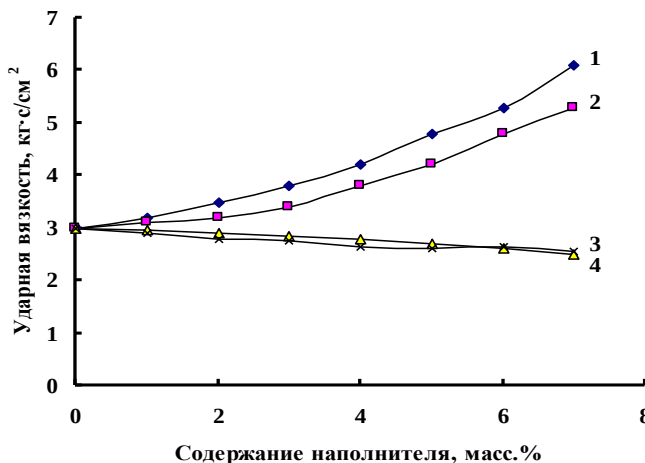


Рис.30. Зависимость ударной вязкости образцов на основе непластифицированного (1, 2) и пластифицированного (3, 4). ПВХ Белгородским мелом и модифицированным шорситом.

Изучен механизм повышения ударной вязкости композиций на основе ПВХ. Было показано, что решающую роль в ударопрочности играет гетерогенность структуры ПВХ, сохранение его гетерогенности и искусственное ее создание. Показана роль несовместимых или ограниченно совместимых добавок и, конечно, роль модификаторов ударопрочности. Отмечено, что последний группируется в межмолекулярной области, способствуя рассеиванию внешней ударной энергии, заставляя микротрещины проходить длинный путь, огибая глобулы и их фрагменты.

Видно, что ударная вязкость непластифицированных образцов повышается с ростом содержания наполнителя. При этом ударная вязкость образцов выше, чем непластифицированных. Это, очевидно, связано с лучшим сохранением глобулярной структуры матрицы ПВХ при температуре переработки, более равномерным распределением наполнителя вокруг глобул, что, в свою очередь, обуславливает лучшее гашение трещин при ударных нагрузках.

Вероятно этот эффект обусловлен распределением наполнителя в межглобулярном пространстве матрицы ПВХ, что обеспечивает при

ударных нагрузках дополнительное рассеяние энергии без разрушения материала. С повышением содержания наполнителя в пластифицированных образцах ударная вязкость понижается, что разумно объяснить, что содержание пластификатора в структуре ПВХ повышается его эластичность.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что при использовании шорсита взамен Белгородского мела позволило разработать ПВХ-композицию, которая по своим технологическим свойствам не уступает стандартной рецептуре, а свойства материалов на основе пластифицированного ПВХ определяются гетерогенной структурой последнего, сохраняющейся в процессе переработки полимера из расплава. Наибольший эффект проявляется в повышении ударной вязкости ПВХ, наполненного модифицированным шорситом. Из приведенных данных можно сделать вывод, что модифицированный шорсита можно использовать в качестве наполнителя ПВХ вместо Белгородского мела.

3.8. Описание схемы технологического процесса и производства ПВХ композиций

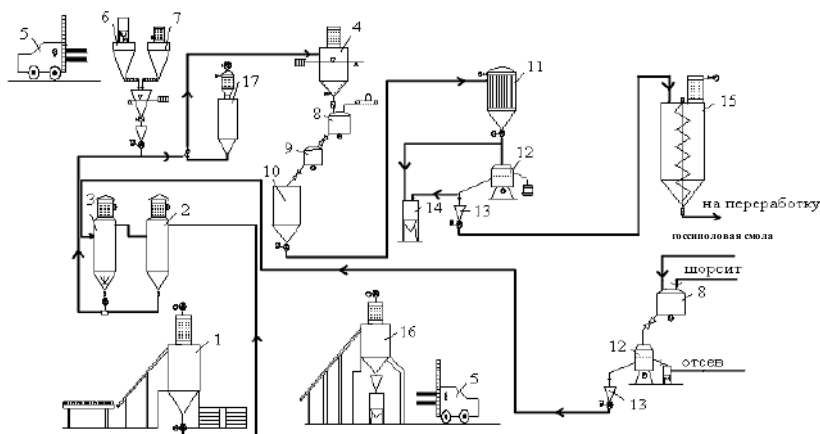


Рис. 31. Принципиальная технологическая схема производства композиций ПВХ

1—растарочная установка; 2—силос для хранения ПВХ; 3—силос для хранения модифицированного шорсита; 4—всасывающая насос; 5—

электрокара; 6-7—участок для добавления солей продукта-Т; 7'—бункерный электронно-пневматические весы; 8—горячий смеситель; 9—холодный смеситель; 10—промежуточная емкость; 11—сепаратор; 12—грохот; 13—специальная емкость; 14—контейнер; 15—суточный силос; 16—участок для растарки термостабилизаторов; 17—емкость для регенерата.

Подготовка сырья и дозирование компонентов.

Порошкообразные компоненты: ПВХ (марки ПВХ - С- 7058М и др.), шорсит модифицированный, кальциевая, магниевая, бариевая, цинковая и свинцовая соли продукта-Т, компаунд BMR-9-1.

Пастообразные компоненты: госсиполовая смола.

Принципиальная технологическая схема производства ПВХ композиции показан на рис. 31. ПВХ поступает в силос через растарочные участки (поз.1) с помощью компрессорной станции сжатым воздухом.

Шорсит модифицируется в смесителе (поз.8) госсиполовой смолой в соотношении 2 : 0,15 в массовых частях. Процесс смешивания длится около 30-35 минут. На первой стадии смешения включается пониженная скорость вращения смесительного элемента 750 об/мин. Нагрев смешиваемых веществ происходит за счет трения частиц компонентов между собой и со стенками смесителя. Когда температура смешиваемых веществ доходит до $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ процесс останавливается, смеситель рубашечного типа охлаждается водой до $30-35^{\circ}\text{C}$. После чего готовый шорсит с помощью сжатого воздуха поступает в грохот (поз.12), в котором установлены сита №014, №035. Готовый модифицированный шорсит, прошедший через сита грохота, отбирается в специальный контейнер (поз.14) либо сразу с помощью сжатого воздуха транспортируется в силос (поз.3).

Из порошкообразных компонентов кальциевая, магниевая, бариевая, цинковая и свинцовая соли продукта-Т, компаунд BMR-9-1 из растарочного участка (поз.16) поставляются в смесительное отделение (поз.6,7) электрокарой. Компоненты (поз.6,7) согласно рабочей заводской рецептуре дозируются и поступают в электронно-пневматические бункерные весы (поз.0), после взвешивания компоненты

поступают в специальную емкость (поз.13). Объем электронно-пневматических бункерных весов 120 литров. Предел взвешивания этих весов 0-5 кг и 5-20 кг. Согласно рабочей рецептуре термостабилизаторы из специальной емкости через насосы поступают во всасывающие весы (поз.4), предел взвешивания которых 10-150 кг. Добавляемый компонент в мелких дозах т.е. госсиполовая смола и стеариновая кислота взвешивается на отдельных электронных весах вручную и с помощью ленточного транспортера поступает в двухстадийный горячий смеситель (поз.8,9). Для соответствующего вида продукции согласно утвержденной рецептуре завода все компоненты, входящие в состав композиции ПВХ, поступают в двухстадийный горячий смеситель. Нагрев смешиваемой композиции происходит за счет трения частиц компонентов между собой и со стенками смесителя. Для поддержания начальной температуры предусмотрен дополнительный обогрев.

На первой стадии смешения включается пониженная скорость вращения смесительного элемента, через 2-3 минуты переходят на повышенную скорость вращения. Скорость вращения рабочего элемента составляет 750-1500 об/мин. Не останавливая процесс смешения при температуре $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ вводят стеариновую кислоту и краситель (по потребности).

Одна загрузка горячего смесителя составляет 150 кг. В горячем смесителе в течении одного часа можно произвести 7 загрузок, т.е. производительность горячего смесителя 1050 кг/час, объем смесителя 350 литров. При достижении температуре нагрева в верхней камере $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ смесь из верней камере смесителя пересыпают в нижнюю камеру холодного смесителя (поз.9), где она охлаждается до $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Здесь охладительным агентом является вода. Процесс можно осуществлять в автоматическом режиме. Объем холодного смесителя составляет 1500 литров, скорость вращения рабочего органа 130 об/мин.

Охлажденная композиция в свою очередь поступает в послесмесительную емкость (поз.10), откуда с помощью всасывающего насоса транспортируется в сепаратор (поз.11). После сепарации композиция поступает в грохот (поз.12), откуда она поступает в специальную емкость (поз.13). Из неё с помощью насоса она транспортируется в

суточный силос (поз.15) для дальнейшего использования. Для сохранения однородности состава композиции в суточных силосах в них установлены специальные мешалки. Объем суточного силоса составляет 15 м³. Оставшаяся часть композиции в сетах грохота (отсев) поступает в отдельный контейнер (поз.1). Отсев поступает в дробилку мелкого помола. Дробленый мелкий помол транспортируется насосом в емкость для регенерата (поз.17), где постепенно добавляется в первичный состав композиции до 10-20 % от ее общей массы.

Все вышеперечисленные технологические процессы автоматизированы и управляются дистанционным пультом.

3.9. Технологическая схема получения термостабилизаторов на основе продукта-Т

На основе выше изученных исследований нами была разработана технологическая схема получения термостабилизаторов на основе продукта-Т с гидроокисями металлов. Технологическая схема получения термостабилизаторов взаимодействием продукта-Т с гидроокисями металлов представлена на рис. 32.

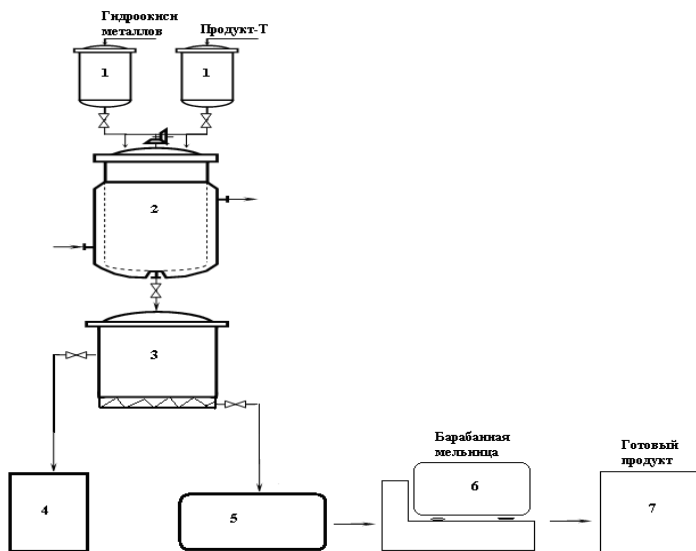


Рис. 32. Принципиальная технологическая схема синтеза солей продукта-Т

1 – мерники для исходных реагентов; 2 – реактор; 3 – промежуточные емкость для отделения воды и синтезированного продукта; 4 – емкость для отделения воды; 5 – аппарат для сушки синтезированного продукта; 6 – барабанная мельница для измельчения синтезированного продукта; 7 – емкость для готовой продукции.

Синтез солей продукта-Т осуществляется следующим образом: приготовленные растворы гидроокисей металлов и продукта-Т в рассчитанном количестве из мерника 1 поступают в реактор 2. Смесь перемешивают и нагревают реактор горячим водяным паром до 85°C и при этом выдерживается температура в течение 1,5 часов. После истечения времени реакцию смесь переливается в промежуточную перемешиваемую емкость 3, в которой охлаждаются реакционная смесь и постепенно отстаиваются соли продукта-Т и отделяется вода в емкость 4. Выпавший осадок кристаллического продукта отфильтровывают и передают на сушку в сушильные аппарат 5, после сушки продукт отправляется для измельчения в барабанную мельницу 6 до порошкообразного состояния. Измельченный порошок собирается в емкости 7 в качестве готового продукта.

ГЛАВА IV. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫПУСКА РАЗРАБОТАННЫХ ПВХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Техничко-экономические расчеты по внедрению минерального наполнителя шорсита и термостабилизатора кальциевой соли гоосиполовой смолы при серийном выпуске ПВХ композиционных материалов.

Фактическая экономическая эффективность от внедрения минерального наполнителя шорсита и термостабилизатора кальциевой соли гоосиполовой смолы при серийном выпуске ПВХ-композиционных материалов.

Минеральный наполнитель шорсит был использован взамен серийного Белгородского наполнителя мела, а также частично взамен Германского термостабилизатора ВМР-9 кальциевой соли гоосиполовой смолы с целью получения ПВХ-композиционных материалов для изготовлении труб разного диаметра.

Расчет экономической эффективности от использования шорсита кальциевой соли гоосиполовой смолы проводили согласно методики определения экономической эффективности, используемой в народном хозяйстве, новой техники изобретений и рационализаторских предложений УзНИИНТИ по формуле (стр.17):

$$C = (C_1 - C_2) A_T$$

где: С-фактическое снижение себестоимости, сум;

С₁-стоимость сырья, применяемого на предприятии, сум;

С₂-стоимость предложенного сырья, сум;

А_т-годовой объем потребления, т.

1. Расчет фактического экономического эффекта при замене
Белгородского мела на шорсит:

$$C_{ш} = (1500 \text{ тыс. сум} - 700 \text{ тыс. сум}) 100 \text{ т} = 80 \text{ млн. сум}$$

где: 1500 тыс. сум - стоимость 1 т Белгородского мела;

700 тыс. сум - стоимость 1 т шорсита;

100 т - объем производимой замены, т

1.1. Расчет экономического эффекта при частичной замене импортного Российского термостабилизатора ТОСС, ДОСС на кальциевую соль госсиполовой смолы: $C = (1600 \text{ тыс. сум} - 1100 \text{ тыс. сум}) 10 \text{ т} = 5 \text{ млн. сум}$
 где: 1600 тыс. сум - стоимость 1т Российского термостабилизатора ТОСС и ДОСС;

1100 тыс. сум - стоимость 1т кальциевой соли госсиполовой смолы;

10 т - объем производимой замены, т.

1.1.1. Суммарный расчет

$$C_c = (C_{\text{ш}} + C_{\text{т}}) = 80 \text{ млн. сум} + 5 \text{ млн. сум} = 85 \text{ млн. сум}$$

Итого, фактический экономический эффект замены всех перечисленных ингредиентов ПВХ-композиции на шорсит и кальциевую соль госсиполовой смолы составляет - 85 млн. сум.

4.2. Техничко-экономические расчеты по выпуску и внедрению модифицированных вторичных продуктов производства капролактама "продукта-Т" в качестве термостабилизатора ПВХ-композиций при серийном выпуске пластмассовых канализационных труб.

Фактическая экономическая эффективность от внедрения модифицированных вторичных продуктов производства капролактама продукта-Т в качестве термостабилизатора ПВХ-композиции при серийном выпуске пластмассовых канализационных труб.

Термостабилизатор на основе продукта реакции кубового остатка на стадии получения бензойной кислоты (продукта-Т) - кальциевая и бариевая смешанные соли продукта-Т были использованы частично взамен Германского стабилизатора BMR-9-1 с целью получения ПВХ-композиционных материалов для производства канализационных труб.

Расчет экономической эффективности от использования кальциевая и бариевая смешанные соли продукта-Т проводили согласно методики определения экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений УЗНИИНТИ, по формуле (стр.17): $C = (C_1 - C_2) A_{\text{т}}$,

где: С- фактической снижение себестоимости, сум;

C_1 - стоимость сырья, применяемого на предприятии, сум;

C_2 - стоимость предложенного сырья, сум;

A_t - годовой объем потребления, т.

Расчет фактического экономического эффекта при замене термостабилизатора ВМР-9 на кальциевая и бариевая смешанные соли продукта-Т

$$C = (1800 \text{ тыс.сум} - 1100 \text{ тыс.сум}) \cdot 6 \text{ т} = 4,2$$

млн. сум

где, 1800 тыс.сум -стоимость 1т Германского термостабилизатора ВМР-9;

1100 тыс.сум - стоимость 1т кальциевая и бариевая смешанные соли продукта-Т;

6 т - объем производимой замены, т.

Таким образом, фактический экономический эффект от замены импортного термостабилизатора ПВХ-композиции на кальциевая и бариевая смешанные соли продукта-Т составляет 4,2 млн. сум.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированные стабилизаторы натрия, кальция, бария, свинец, кальций-свинец, барий-свинец солей содержащих продуктов-Т являются высокоэффективными стабилизирующими добавками комплексного действия для ПВХ- композиций.

2. Установлено, что соли на основе продуктов-Т существенно уменьшают скорость термической и термоокислительной деструкции ПВХ и в первую очередь за счет ингибирования процесса формирования полисопряженных связей в макромолекулах и уменьшения каталитического влияния на деструкцию полимера хлористого водорода.

3. Обнаружен эффект синергического усиления стабилизирующего действия известных стабилизаторов сантанокса и дифенилолпропана в присутствии солей продукта-Т для ПВХ- композиций.

4. Впервые предложен минеральный наполнитель для ПВХ на основе природных сырьевых ресурсов – шорсит. Установлена связь между структурным составом и его поверхностной активностью.

5. Исследованиями комплекса физико-технологических свойств природного наполнителя – шорсита и шорсита модифицированного госсиполовой смолой установлена возможность их использования в качестве наполнителей взамен Белгородского мела при производстве композита на основе ПВХ и созданы математические модели процесса пластификации ПВХ-композиции.

6. Показано, что минеральные наполнители из природного местного сырья и синтезированные стабилизаторы на основе промышленного отхода продукта-Т поглощают хлористый водород, выделяющийся из композиционных материалов на основе ПВХ.

7. По результатам промышленных испытаний предложены оптимальные рецептуры, определены режимы термообработки и отработана технология подготовки наполнителей и стабилизаторов из вторичного сырья на заводе «Каршитермопласт». Разработаны технические условия на изготовление канализационных труб из композиций ПВХ

(TSh 46-14926741-01:2005), технологический регламент для производства декоративных реек и гофрированных дренажных труб.

8. Разработанные стабилизированные и наполненные ПВХ-композиции внедрены на заводе "Каршитермопласт". Фактический экономический эффект от внедрения минерального наполнителя шорсита, а также термостабилизаторов кальциевой соли продукта-Т и госсиполовой смолы при серийном выпуске ПВХ- композиционных материалов – составил 89,2 млн.сум.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Ильин С.И. Новые способы производство ПВХ ных пленок. – М.: Легкая индустрия, 1980, - 176 с.
2. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация ПВХ. – М.: Химия, 1979, - 271 с.
3. Минскер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. – М.: Наука, 1982. – 272 с.
4. Комплексное использование вторичных продуктов переработки хлопчатника при получение полимерных материалов. Э.Фатхуллаев, А.Т.Джалилов, К.С. Минскер, А.П.Марьин. Ташкент: Фан, 1988. – 143 с.
5. Влияние конверсии на образование дефектов цепи и термостабильность ПВХ. В.И.Зегельман, В.М.Титова, Д.Н.Борт и др. Пластические массы. – 1980. - №8. – С.8-10.
6. Определение содержания двойных связей в ПВХе. В.В.Лисицкий, С.В.Колесов, Р.Ф.Гатауллин, К.С.Минскер. Журн. Аналит. Химия.- 1976.- Т.33, вып.II. – С.2202-2207.
7. О связи термической стабильности окисленного ПВХ с химическим строением его макромолекул. К.С.Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, С.В.Колесов, Р.С.Корнева. ДАН СССР.- 1977.- № 1. – С.92-96.
8. Механизм и кинетика процесса дегидрохлорирования ПВХ. К.С.Минскер, Ал. Ал. Берлин, С.В.Колесов, В.В. Лисицкий. Высокомолек. соединения. – 1977.- Т.19А. - № 1. – С.32-36.
9. Gupta V.P., Pieze L.E. Thermal Degradation of Polyvinylchloride 11/ Degradation mechanism based on decomposition energetics. J. Polymer Sci, Polymer Chem. Ed. – 1973. – Vol. 7. – No.8.- P.1841-1850.
10. Minsker K.S., Lisitsky V.V., Kolesov S.B. New development in degradation and stabilisation of the polymers Based on Vinylchloride// J.Macromol.Sci.-1981.- Vol.20.-No.2.- P.243.
11. Минскер К.С., Лисицкий В.В., Заиков Г.Е. Связь химического строения с термической стабильности ПВХ. Высокомолек. соединения. – 1981. – Т.23 А. - №3. – С483-497.

12. Минскер К.С., Берлин Ал. Ал., Абдуллин М.И. Влияние кислорода на термическую деструкцию ПВХ // Высокомолек. соединения. – 1974. – Т. 16 Б. - №6. – С.439-443.
13. Минскер К.С., Берлин Ал. Ал., Абдуллин М.И. Влияние кислорода на термическую деструкцию ПВХ // Высокомолек. соединения. – 1974. – Т. 16 Б. - №5. – С. 439-443.
14. Ungesafte und Gruppen in PVC-V. Reductuion Reaction der Modelle von ungesafteigten Endgruppen des PVC / Buriana E.C., Istrate-Robila G., Bezdadea E.S., Caraculacu A.A. // Europ. Polymer J. – 1974.- Vol.10.- No.10.- P.885-890.
15. Аскарлов М.А., Банк А.С. Химическая стабилизация полимеров. – Ташкент: Фан, 1974. – 142 с.
16. Petiand P., Pham Q.T. Branching and unsaturated structures in radically polymerized polyvinylchloride studies by high-resolution proton magnetic resonance // Makromol. Chem.- 1983.- Bd.22.- P.83.88.
17. De Jondec. The Stabilization of PVC // Intern. XV Colloquim of the Danubcan Countries an Aging of Polymers: Pre-print Moscow, September 27-30, 1980.- P.37.
18. Пудов В.С. Деструкция и стабилизация ПВХ // Пластические массы. – 1976.- №2. – С. 18-22.
19. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С. Термическое старение и стабилизация ПВХ // Высокомолек. соединения. – 1978. –Т.20 А. -№7. – С.1443-1457.
20. Зильберман Е.И., Перелетчикова Е.Н., Гетманенко Е.Н. и др. Влияние условий полимеризации на образование дефектов в старении макромолекул ПВХ.// Пластические массы. -1975. – Вып.3. – С.9-10.
21. Иванова С.Р. Стабилизация ПВХ эпоксидными соединениями: Авторефер. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1979. –22 с.
22. Малинская В.П., Минскер К.С. Влияние природы металл-содержащих соединений на термическую стабильность композиций на основе ПВХ // Пластические массы. – 1975. - № 4. – С.51-53.
23. Колесов С.В., Берлин Ал. Ал., Минскер К.С. О стабилизации ПВХ средними карбоксилатами координационно-ненасыщенных металлов // Высокомолек. соединения. - 1977. – Т.19 А. - № 2. – С.381-384.

24. Денисов Е.Т. Радикальные реакции в твердой фазе и механизм окисления карбоцепных полимеров // Успехи химии. – 1978. – Т. 157. - №6. – С.1090-1118.
25. Damm V. Naturliche und kunstliche Alterung Kunststoffe // Wun.-1975.-P. 216-225.
26. Caraculacu A., Bezdadea E. Determination of unsaturated structures in polyvinylchloride by means of Fourier Transform “H- NMR Spectroscopy” // J.Polymer Sci, Chem.Ed.-1977.-Vol.15.-No.3.-P.611-620.
27. Зильберман Е.И., Перелетчикова Е.Н., Гетманенко Е.Н. Содержание двойных связей в ПВХ // Пластические массы. – 1972. - №4. – С. 67-69.
28. Калашников В.Г., Лисицкий В.В., Валиев А.Ф. Влияние химического строения на термическую стабильность эмульсионного ПВХ // Кож. обувная пром-сть. – 1980. - № 10. – С. 41-43.
29. Lindenschmidt G. Versuche der Bestimmung der mittelstandigen Doppelbindungen in Polyvinylchlorid nach verschlodenen Methoden // Angew. Makromol. Chem.-1975.-Bd.-47.-S.79-95.
30. Минскер К.С., Лисицкий В.В., Гатауллин Р.Ф., Колесов С.В. Формирование двойных связей в ПВХ / Пластические массы.- 1976. – Вып.2. – С. 6-7.
31. Warma D.K., Craver S.S. Thermal degradation of some model compounds of PVC // Makromolekulare Chemie.-1974.-No.4.-P. 2515-2524.
32. Petiand R., Pham Q.T. Branching and unsaturated structures in radically polymerized polyvinylchloride studies by High resolution proton magnetic resonance // Makromol.Chem.-1977.-Bd.178.-Nr.3.-P. 741-749.
33. Abbas K.B., Laurence R.Z. Polyene Sequance Distribution in thermally Degradsded Polyvinilchloride // Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition.-1975.-Vol.13.-No.18.-P.1889-1899.
34. Минскер К.С., Берлин Ал. Ал., Лисицкий В.В. Кинетические константы скорости процесса дегидрохлорирования ПВХ // Высокомолек. соединения. – 1976. – Т. 18 Б. - №1. – С. 54-58.
35. Минскер К.С., Лисицкий В.В., Вымазал З. и др. Формирование внутренних ненасыщенных β – хлораллильных группировок в макромолекулах ПВХ / Пластические массы. – 1976. - №1. – С.19-21.

36. Minsker K.S. Mechanismus der Stabilisierung von PVC in Abhängigkeit von der chemischen Structur // Plaste und Kautschuk.-1977.-Bd.24.-Nr.6.-P. 375-379.

37. Абдрахманова Л.А., Шакуров Ф. Г., Сулейманов А.М., Хозин В.Г. Поведение жестких ПВХ ных профилей при естественном и ускоренном старении // Деструкция и стабилизация полимеров, 2001, –С.3-4.

38. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Володина В.П., Минскер К.С. О термодеструкции ПВХ в метастабильных однофазных полимерных смесях // Докл. РАН 1, 1999, т.368, –С.71-73.

39. German Krzystob, Kulesza Kamil. Влияние полиэтилентерефталата, полиэтилена или их смесей на дегидрохлорирование ПВХ // Polimery N 7-8, 1999, т.44, –Р.548-551, 569-570.

40. Yoshioka Toshiaki, Akama Tetsuhiro, Uchida Miho, Okuwaki Akitsugu. Анализ двухстадийного дегидрохлорирования ПВХ, используя термогравиметрию-масс-спектрометрию // Chem. Lett. 4, 2000, –Р. 322-323.

41. German Krzystob, Kulesza Kamil. Влияние полиэтилентерефталата, полиэтилена или их смесей на дегидрохлорирование ПВХ // Polimery N 7-8, 1999, т.44, –Р. 548-551, 569-570.

42. Trotskii B.B., Dozorov V.A., Trotskaja Z.C. The simplex mathematical model of polyvinylchloride // Europ. Polimer J. 1975. -Vol.11. - No.9. -P. 277-281.

43. Минскер К.С., Берлин Ал. Ал., Казаченко Д.В., Абдуллин М.И. О двух направлениях реакции элиминирования хлористого водорода в процессе термодеструкции ПВХ / ДАН СССР. -1972. – Т.20. – Вып.3. – С.881-884.

44. Лисицкий В.В. Кинетические особенности реакции дегидрохлорирования ПВХ: Дисс. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1976.

45. Mayer Z. Thermal decomposition of polyvinylchloride and of its low molecular weight model compounds // Makromol.Chem.-1984.-Bd.45.-P. 177-179.

46. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация ПВХ. – М.: Химия, 1972. – 424 с.

47. Mayer Z., Obereigher B., Zim D. Thermal dehydrochlorination of polyvinylchloride models in the liquid phase // Journal of Polymer Science.-1971.-No.-33 -P.289-305.

48. Zhu H. M., Jiang X. G., Yan J. H., Chi Y., Cen K. F. Анализ термодеструкции ПВХ и выделения HCl методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием // J. Anal. and Appl. Pyrol. N 1, 2008, T.82, –P.1-9.

49. Pielichowski Krzysztof. Термические исследования бинарных смесей ПВХ, стабилизированных ацетатом лития // J. Appl. Polym. Sci. 11, 1999, т.74, –Р. 2576-2587.

50. Колесов С. В., Кулиш Е. И., Заиков Г. Е., Минскер К. С. Молекулярная динамика и термоустойчивость ПВХ в смесях // Пласт. массы 1, 2000, –С. 17-20.

51. Колесов С. В., Кулиш Е. И., Минскер К. С. О влиянии предистории образцов на термическую деструкцию ПВХ // Высокомолек. соединения. А-Б 2, 2000, т.42, –С.306-311.

52. Ткачев Б. И., Попова Н. Г. Исследование кинетики потери пластификатора при термостарении ПВХ-пластиката // Деструкция и стабилизация полимеров, 2001,– С. 199-200.

53. Варбанская Р.А., Пудов В.С. Особенности термоокислительной деструкции ПВХ // Высокомолек. соединения. – 1981. – Т.23 Б. - №3. – С. 211-215.

54. Tudoas P., Kelen T., Nagy T.T A PVC termoxidature degradacioja // Kemkoze.-1981.-Vol.55.-No.1-2.-P.223-242.

55. Варбанская Р.А., Пудов В.С. Особенности термоокислительной деструкции ПВХ // Высокомолек. соединения.- 1981. –Т.23 Б.- №3. – С. 211-215.

56. Caraculacu A.A. Chemical and molecular structure of polyvinylchloride // Journal Pure Applied Chemistry.-1981.-Vol.53.-P.385-400.

57. Klaric I., Roje U., Stipanelov N. Исследование кинетики термоокислительной деструкции смесей ПВХ/акрилонитрила-бутадиена-стирола изотермическим термогравиметрическим анализом // J. Appl. Polym. Sci. 5, 1999, т.71, –С. 833-839.

58. Minsker K. S. Принципы стабилизации ПВХ // Polym.-Plast. Technol. and Eng. 4, 1997, т.36, –С. 513-525.
59. Минскер К. С. Характеристические особенности деструкции и стабилизации ПВХ и ПВХ в растворах // Деструкция и стабилизация полимеров, 2001, –С. 124.
60. Асамов М. К., Янгibaев А. Э., Мусаханова С. М. Изучение термической деструкции и стабилизации полимерных композиций ПВХ // Деструкция и стабилизация полимеров, 2001, –С. 19-20.
61. GokEcel H. Ismet, Balkose Devrim, Kokturk Ugur. Влияние смешанных стеаратов металлов на термостабильность жесткого ПВХ // Eur. Polym. J. 8, 1999, т.35, –С. 1501-1508.
62. Liu You-nian, Wang Chun-jiang, Shu Wan-gen, Zeng Dong-ming. Синтез трис(2-гидроксиэтилтиолята) сурьмы и термическая стабильность ПВХ // Zhongnan gongye daxue xuebao 1, 2000, т.31, –С. 37-40.
63. Kaida Yuriko, Takenaka Atsuyoshi, Yamamoto Hirotsugu. Разработка стабилизатора для ПВХ // Asahi garasu kenkyu hokoku, 1999, т.49, –Р. 39-51.
64. Аверко-Антонович Ю. О. Термоокислительное старение термоэластопластов на основе ПВХ // Пр-во и использ. эластомеров N 4, 2000, –С. 31-34.
65. Pielichowski K., Hamerton I. Исследование методами ТГА и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием термической стабильности смесей ПВХ с новым красителем и стабилизатором, 3-(2,4-дихлорфенилазо)-9-(2,3-эпоксипропан)карбазол // Polymer N 1, 1998, т.39, –Р. 241-244.
66. Ishiaku U. S., Lim F. S., Mohd Ishak Z. A., Senake Perera M. C. Механические свойства и термоокислительное старение тройной смеси, ПВХ/эпоксидированный НК(ЭНК)/нитрильный каучук(СН), в сравнении с бинарными смесями на основе ПВХ // Polym.-Plast. Technol. and Eng. N 5, 1999, т.38, –С. 939-954.
67. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л.: Химия. 1972. – 573 с.
68. Mona Mohamed Fahmi, Nadia Ahmed Mohamed. Применение итаконимидов с N-фенильными заместителями в качестве органических

светостабилизаторов пластифицированного ПВХ // Polym. Degrad. and Stab. N 4, 2007, т.92, –Р. 733-740.

69. Мукменева Н.А., Кирпичникова Н.А., Минскер К.С. Взаимодействие карбонилаллильных группировок в ПВХе с эфирами фосфористой кислоты // ДАН СССР. – 1977. – Т.233. – С. 375-377.

70. Кинетика фосфорилирования ПВХ / Минскер К.С., Мукменева Н.А., Колесов С.В., Агаджянян С.И., Петров В.В., Кирпичников П.А. // ДАН СССР. – 1979. – Т.244. - №5. – С. 1134-1137.

71. Минскер К.С., Берлин Ал. Ал., Малинская В.П., Арцис М., Заиков Г.Е. // ДАН СССР. –1975. – Т.223. – С.138-141.

72. Варбанская Р.А., Пудов В.С. Особенности термоокислительной деструкции ПВХ // Высокомолек. соединения.- 1981. – Т.23 Б. - №3. – С.211-215.

73. Шляпников Ю.А. Автоокислительная стабилизация полимеров. // Успехи химии. – 1981. – Т.50. – Вып. 6. – С. 1105-1140.

74. Мукменева Н.А., Ахмадуллина А.Т., Победимский Д.Г., Кирпичников П.А. // Высокомолек. соединения.- 1974. – Т.16 Б. - №8. – С. 635-637.

75. Победимский Д.Г., Курбатов В.А., Кирпичников П.А., Насыбуллин Ш.А., Денисов Е.Т. // Высокомолек. соединения.- 1976. – Т.18 А. - №12. – С.2650-2655.

76. Верижникова Л.В., Кирпичников П.А., Колюбакина Н.С., Мукменева Н.А., Карпова С.И. // К вопросу о механизме стабилизации ПВХ фосфорсодержащими соединениями / Высокомолек. соединения.- 1971. – Т.13 А. - №3. – С.714-718.

77. Polymer degradation by elimination V' dength-distribution of sequences formed during elimination / T.Kelen, V.Galambos et all // Europ.Polymer J.-1970.-V.6.-No.2.-P.127-142.

78. Эмануэль Н.М. Стабилизация полимеров. – М.: Сов. Энциклопедия, 1977. – Т.3. – 479 с.

79. Кашкай А.М., Фазалиев В.М, Кулиев Ф.А., Касаткина А.Г., Гагарина А.Г. Влияние антиокислительных полисульфидов на процесс окисления углеводородов // Нефтехимия. – 1982. – Т.22. - №1. – С.86-92.

80. Фатхуллаев Э., Иноятв Ш.Х., Махмудов А.М. Стабилизация ПВХ производными госсипола // Конф. по проблеме: «Старение и стабилизация полимеров». – Ташкент, 1976. – С.12-18.

81. Тольберг А.О. Исследование и разработка технологии получения антронилата госсипола из хлопкового масла: Автореф. дис. ... канд.техн.наук. – Л., 1975.

82. Аскарв М.А., Джалилов А.Т., Фатхуллаев Э., Иноятв Ш.Х., Махмудов А.М. / А.С. № 512218 (СССР). Стабилизирующая смесь / Заявл. 04.03.74, Опубли. в Б.И., 1976, № 16.

83. Аскарв М.А., Джалилов А.Т., Фатхуллаев Э., Дончева Е.Ф. / А.С. № 540885 (СССР). Стабилизирующая смесь для ПВХ. – Заявл. 27.05.75, Опубли. в Б.И., 1976, № 48.

84. Мирвалиев З. З. Изучение влияния функциональных групп госсипола на антиокислительную активность полипропилена // Деструкция и стабилизация полимеров, 2001, –С. 125.

85. Рахимов А. И., Бакланов А. В., Дегтярев В. В., Богданова О. С. Получение модифицированного ПВХ с использованием олово- и азотсодержащих термостабилизаторов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов, 1998, –С. 61-67.

86. Бондаренко С. Н., Хохлова Т. В., Крячко О. Ю., Тужиков О. И. Влияние фосфор-никельсодержащих модификаторов на свойства пластифицированного ПВХ // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов, 1998, –С. 67-71.

87. Călean Adrian, Rusu Iulian, EEsanu Martha, RoEsa I., Craus Mihail-Liviu. Оценка стабилизирующего влияния на ПВХ некоторых неорганических соединений с помощью ДТА и динамических тепловых тестов // Bul. Inst. politehn. IaEsi. Sec. 2 N 3-4, 1998, т.44, –Р. 15-19.

88. Маслова И.П. Химические добавки к полимерам. – М: Химия, 1981. – 263 с.

89. Минскер К.С., Колесов С.В., Цако Э., Савельев А.П., Вымазал З., Киселев Е.М. // Высокомолек. соединения.- 1979. – Т.21 Б. - № 3. – С.191-194.

90. Деревянко В.В., Мальцев В.В. Исследование влияния типа металлсодержащих стабилизаторов и некоторых технологических

добавок на физико-химические свойства ПВХ-пленок при тепловом и световом старении // Сб.научн.работ ин-та полимерных строительных материалов (ВНИПКИПСМ). – М., 1980. – Вып.53. – С.39-46.

91. Иванова С.Р., Зарипова А.Г., Минскер К.С. Стабилизация ПВХ эпоксидными соединениями // Высокомолек. соединения.- 1978. – Т.20 А. - № 4. – С.936-941.

92. Минскер К.С., Колесов С.В., Янборисов В.М., Берлин Ал. Ал., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соединения.- 1984. – Т.26 А. - № 5. – С.883-899.

93. Gugot A., Michel A. Stabilisation of polyvinylchloride with metal soaps and organic compounds. Developments in Polymer Stabilisation-2 Development Series // Appl.Sci.Publ.-1980.-P.89.124.

94. Okieimen Felix E., Eromonsele Oluyemisi C. Термостабилизация ПВХ мылами [на основе солей жирных кислот] из растительного масла семян Khaya // Angew. makromol. Chem. 269, 1999, –P. 8-15.

95. Таджиходжаева У.Б. Получение эффективных антикоррозионных полимерных материалов с использованием модифицированных вторичных продуктов производств // Автореф. дисс....канд. техн. наук., – Ташкент. 2008. – 24 с.

96. Мирвалиев З.З. Изучение термодеструкции и стабилизация фторсодержащего каучука СКФ-32: Автореф. дисс... канд. хим. наук. – Ташкент. 1992. -26 с.

97. Фатаев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З. ПВХни физикавий модификациялаш усули // Химия и химическая технология, – Ташкент, 2007, №1. –С. 40-42.

98. Разработка новых термостабилизаторов для композиции ПВХ // Тезисы докладов IX конференции. Москва, 2001 г. –С. 56.

99. Галибеев С.С., Кочнев А.М., Архиреев В.П., Спиридонова Р.Р. Синергизм в процессах модификации полиолефинов // Известия ВУЗ раздел «Химия и химическая технология» 2004. Т.47. №3. –С. 3-13.

100. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука. 1982. –356 с.

101. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Наука. 1986. –232 с.

102. Набиев А.А. Стабилизация ПВХ модифицированными производными хлопковых соапстоков // Дисс... канд. хим.наук. –Ташкент. 1989. –109 с.

103. Мухиддинов Б.Ф. Термостабилизация и пластификация поливинилфторида некоторыми низко- и высокомолекулярными соединениями // Дисс... канд. хим. наук. –Ташкент. 1987. –150 с.

104. Штаркман Б.П. Пластификация ПВХ. М.; Химия, 1975, 248 с.

105. Бартенев Г.М., Валишин А.А. и др. Механика полимеров. 1972, №6. –С. 1021-1029.

106. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980, 248 с.

107. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Наука, 1984, 224 с.

108. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.; Химия, 1982, 283 с.

109. Под ред. Б.И.Сажина Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970, 376 с.

110. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.; Химия, 1988.

111. Мирвалиев З.З., Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Жалилов А.Т. Модификацияланган ПВХнинг электрик хоссалари. // «Замонавий техника ва технологияларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси илмий мақолалари тўплами, 1-қисм (18-19 май), Жиззах, 2007 й.

112. Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З., Жалилов А.Т. // Структура и свойства пластифицированного ПВХ. // Химия и химическая технология, 2005, №3, –С. 65-67.

113. Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З., Жалилов А.Т. Влияние пластикации и степени двухосной ориентации на электрические свойства ПВХ. // Химия и химическая технология, 2005, №4, –С. 47-49.

114. Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З., Жалилов А.Т. Поливинилхлоридни физикавий модификациялаш усули. // Химия и химическая технология, 2007, №1, –С. 40-42.

115. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение методом ДТА и ТГА стабилизированных полимеров олигомерными антиоксидантами // Материалы I-ой Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых 25-26 мая 2007 года, «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них. Полимер-2007», Бийск. 2007, –С. 16-19.
116. Райх, Д. Леви. Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. В кн: Новое в методах исследования полимеров. «МИР» М.: 1968. –153 с.
117. Черезова Е.Н., Татаринцева Т.Б., Аверко-Антонович И.Ю., Мукменова Н.А. Методы исследования эффективности стабилизаторов полимерных материалов. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2000, №3, –С. 1-37.
118. С.С. Галибеев, А.М. Кочнев, В.П. Архиреев, Р.Р. Спиридинова. Синергизм в процессах модификации полимеров. Химия и химическая технология. Сер. хим., т.47, №3, 2004, – С. 3-13.
119. Шанина Е.Л., Заиков Г.Е., Мукменова Н.А. 9-я конф. «Деструкция и стабилизация полимеров»: Тез. докл. Москва, 2001, – С. 216.
120. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Мирвалиев З.З. Изучение кинетики термодеструкции стабилизированного полиэтилена производными госсипола // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2008, –№ 1, –С. 62-64.
121. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение антиокислительных свойств производных госсипола при термоокислительной деструкции ПЭ // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Экология-2006), Уфа-2006. Том 2, –С. 21-23.
122. Madorsky S.L. J. Polymer Sci., 9, 133 (1972).
123. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Султанов А.С. Стойкость к термоокислительной деструкции полиэтилена, стабилизированного производными госсипола // Пластические массы. 2007. –№4. –С. 39-40.

124. Технологический регламент завода «Каршитермопласт», Елгава, Латвия, 1986.- 86 с.
125. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии, М:Химия, 1976.- 464 с.
126. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. М.: Химия, 1974.- 343 с.
127. Арипов Э.А., Пяк Л.Х., Хамидов Б.Н., Мергенбаева Х.У., Абдувалиев Н.А. Пластификаторы, стабилизаторы и наполнители ПВХ композиций // Ташкент, изд. Фан, 1994.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные сокращения и обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПВХ	
1.1. Современное состояние теории деструкции поливинилхлорида	9
1.2. Термическая деструкция ПВХ	15
1.3. Термоокислительная деструкция ПВХ	18
1.4. Общие принципы стабилизации ПВХ	21
1.5. Стабилизация ПВХ химическими добавками	28
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Характеристика исходных веществ	36
2.2. Синтез термостабилизаторов на основе продукта-Т	38
2.3. Методы исследований	42
2.3.1. Определение скорости термического и термоокислительного дегидрохлорирования поливинилхлорида	42
2.3.2. Исследование термоокислительной деструкции поливинилхлорида...	
44	
2.3.3. Методы испытаний композиционных материалов на основе поливинилхлорида	46
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Термическая и термоокислительная стабилизация поливинилхлорида солями продукта-Т	48
3.2. Исследование кинетики термоокислительной деструкции исходного и стабилизированных образцов поливинилхлорида методами ДТА и ТГА	52
3.3. Синергические смеси термостабилизаторов-антиоксидантов для поливинилхлорида	65
3.4. Электрические свойства наполненных полимерных материалов	73
3.4.1. Структура и свойства пластифицированного поливинилхлорида	74
3.5. Анализ и расшифровка полученных пластограмм композиций поливинилхлорида	86
3.6. Математическое моделирование процесса пластификации поливинилхлоридных композиций	92
3.7. Исследование влияния наполнителей на свойства	

поливинилхлоридных композиций	96
3.8. Описание технологического процесса и схемы производства поливинилхлоридных композиций.....	103
3.9. Технологическая схема получения термостабилизаторов взаимодействием продукта-Т с гидроокисями металлов.....	106

ГЛАВА IV. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫПУСКА РАЗРАБОТАННЫХ ПВХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

108	4.1. Техничко-экономические расчеты по внедрению минерального наполнителя шорсита и термостабилизатора кальциевой соли гоосиполовой смолы при серийном выпуске поливинилхлоридных композиционных материалов.....	
	4.2. Техничко-экономические расчеты по выпуску и внедрению модифицированных вторичных продуктов производства капролактама продукта-Т в качестве термостабилизатора поливинилхлоридных композиций при серийном выпуске пластмасс новых канализационных труб.....	109
	ВЫВОДЫ	111
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР	113