

Р. М. Ахметханов, С. В. Колесов, Р. Ф. Нафикова,
Н. В. Улитин, К. А. Терещенко, Р. Я. Дебердеев

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Ключевые слова: вискозиметрические измерения, сдвиговое разрушение, термическое дегидрохлорирование, термическая стабильность.

Изучено изменение характеристической вязкости и термической стабильности образцов ПВХ после ВСТИ. Обозначены причины интенсификации процессов деструкции ПВХ, подвергнутых интенсивным силовым воздействиям типа давления со сдвигом при повышенных температурах.

Key words: chlorinated paraffins, stabilizer, polyvinyl chloride, thermal stability, epoxide resin, zinc stearate, trionilphenylphosphite, diphenylolpropane.

Stabilizing compositions are developed for stabilizing of chlorinated paraffins. Efficiency of use of the stabilized sample of the chlorinated paraffin is evaluated in industrial PVC linoleum formulations.

Введение

В условиях одновременного воздействия на ПВХ высокого давления и сдвиговой деформации упругая энергия, запасенная полимером под действием высокого давления, при сдвиговой деформации расходуется на образование свободной поверхности (диспергирование) и активных центров повышенной реакционной способности в результате разрыва химических и ван-дер-ваальсовских связей [1]. Для ПВХ, склонного к деструкции при самых различных видах воздействия (в том числе тепла и механических нагрузок), образование и превращение высокореакционных активных центров, а также конверсия упругой энергии в тепло и в электронное возбуждение атомных групп макромолекул и низкомолекулярных продуктов деструкции приводит к интенсификации процессов деструкции непосредственно при воздействии сдвиговых деформаций.

Одновременно с процессом множественного разрушения ПВХ, при высокотемпературном сдвиговом измельчении (ВТСИ) в условиях одновременного воздействия на ПВХ высокого давления и сдвиговой деформации, у полимера происходит изменение молекулярной массы, а также изменение химической устойчивости, что выражается в увеличении скорости деструкции при последующих термических воздействиях.

Экспериментальная часть

Некоторое уменьшение молекулярной массы по данным вискозиметрии (вискозиметрические измерения проводили по известной методике [2] в циклогексане при 25 °С) наблюдается уже при пластическом течении полимеров под высоким давлением на стадии пластикации и сжатия при сравнительно небольшой температуре – 90-120 °С. Приложение сдвиговой деформации на стадии измельчения заметно интенсифицирует процесс разрыва макроцепей.

В полимере марки ПВХ С5859ПЖ характеристическая вязкость изменяется в следующем порядке. Значение исходного полимера = 0,99, после пластикации и сжатия данный показатель равен

0,91, а после измельчения 0,84. Вязкость ПВХ С6358 М равна 1,06. После пластикации и сжатия показатель $[\eta]$ равен 0,97, а после измельчения 0,87. Марка ПВХ М7059 М дает значение вязкости = 1,18, после пластикации и сжатия = 1,09, после измельчения = 0,98.

Динамика изменения $[\eta]$ отличается от хорошо известного поведения ПВХ при менее интенсивных механических и термомеханических воздействиях, когда механохимические процессы изменения длины макромолекул носят отчетливо выраженный деструктивно-рекомбинационный характер без заметного изменения M_n [3].

Изменение скорости элиминирования низкомолекулярных продуктов из образцов полимера, подвергнутых ВТСИ, обусловлены воздействием высокого давления и сдвиговой деформации. Стабильность ПВХ при пластическом течении (образцов, прошедших пластикацию и сжатие при 110-120 °С, т.е. извлеченных перед стадией сдвигового разрушения) несколько ухудшается по сравнению с исходным значением, что составляет известный и закономерный результат термомеханического воздействия на полимер [4]. Например, для ПВХ С7059М значение V_{HCl} возрастает с $0,78 \cdot 10^{-6}$ моль HCl /моль ПВХ·с до $0,86 \cdot 10^{-6}$ моль HCl /моль ПВХ·с. Однако, приложение сдвиговой деформации в камере измельчения приводит к более значительному повышению скорости деструкции получаемых образцов, тем большему, чем выше температура на стадии множественного разрушения (табл. 1, рис. 1).

После нормализации образцов ПВХ, подвергнутых воздействию сдвиговой деформации в инертной среде, при температуре несколько больше $T_{ст}$ (азот, 90 °С) наблюдается повышение стабильности полимеров почти до значений, характерных для исходных образцов (табл. 2). Данный факт, очевидно, можно объяснить тем, что в образцах полимера, подвергнутых одновременному воздействию высокого давления и сдвиговой деформации, замораживаются внутренние напряжения, обусловленные неравновесными конформациями. При деструкции исходных образцов конверсия энергии конформационных напряжений приводит к ускоренному

элиминированию HCl. Для упруго – напряженных образцов полимеров, подвергнутых воздействию сдвиговой деформации, в процессе нормализации происходит релаксация напряжений, что отражается на стабильности полимера (табл. 2).

Таблица 1 - Изменение термической стабильности полимеров ВХ (175⁰С, азот) после ВТСИ (температура пластикации и сжатия - 110⁰С, измельчения-80⁰ С)

Марка полимера	$V_{НХ} \cdot 10^6$, моль НХ/моль полимера·с($\Delta V_{НХ}/V_{НХ}^0$)				
	Исходного полимера	Температура сдвигового разрушения, ⁰ С			
		60	80	90	100
ПВХ С585 9ПЖ	0,97	1,39 (0,49)	1,55 (0,59)	-	1,69 (0,74)
ПВХ С705 9М	0,79	1,02 (0,29)	1,23 (0,55)	-	1,38 (0,74)

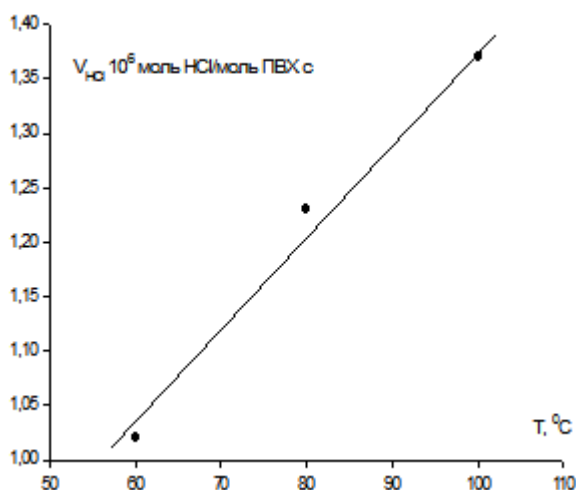


Рис. 1 - Изменение скорости термического дегидрохлорирования (азот, 175⁰С) ПВХ после ВТСИ в зависимости от температуры сдвигового разрушения (температура пластикации и сжатия 110⁰С)

Таблица 2 - Изменение термической стабильности ПВХ (175⁰С, азот) после ВТСИ (температура пластикации и сжатия - 110⁰ С, измельчения - 80⁰С)

Марка поли- мера	$V_{HCl} \cdot 10^6$, моль HCl/моль ПВХ·с						
	Исходного полимера	После ВТСИ					
		До нор- мализа-	Время нормализации, час				
			1	3	5	10	20
ПВХ С585 9ПЖ	0,97	1,55	1,40	1,23	1,22	1,13	1,12
ПВХ С705 9М	0,79	1,22	1,07	0,95	0,91	0,85	0,84

В качестве причин интенсификации процессов деструкции ПВХ, подвергнутых интенсивным силовым воздействиям типа давления со сдвигом при повышенных температурах, следует принять в расчет, по крайней мере, следующие:

1. Образование высокоактивных частиц, например, свободных радикалов при разрыве химических связей. Преимущественное протекание радикальных реакций в полимерах в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации отмечается в литературе [5,6]. В тоже время, хорошо известно ускоряющее действие радикальных агентов на процессы деструкции ПВХ [7]. В присутствии кислорода воздуха следует учитывать возможный вклад окислительных процессов макрорадикалов, ведущих к образованию в макромолекулах ПВХ лабильных кислородсодержащих группировок (гидроперекисных, карбонильных). Как известно, инициированное окисление макромолекул ПВХ с формированием лабильных α , β -еноновых группировок является главной причиной снижения стабильности промышленных образцов ПВХ [8]. Однако, если учесть результаты изменения (восстановления) стабильности после нормализации (тепловой релаксации) образцов, подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций, то вклад окислительных процессов при множественном разрушении оказывается весьма незначительным, о чем можно судить по малому остаточному превышению V_{HCl} над скоростью деструкции исходных образцов (табл. 2).

2. Снижение активационного барьера химических превращений группировок (химических связей в основной цепи и в обрамляющих группировках) в макромолекулах при воздействии механического напряжения. Кинетические закономерности химических реакций, инициированных воздействием механического поля, определяются влиянием, как температуры, так и приложенного напряжения по известному закону:

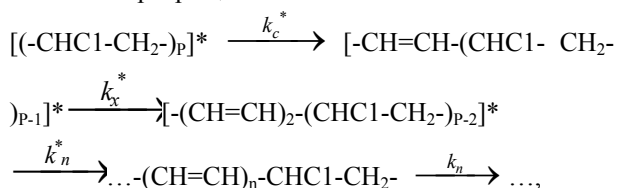
$$k = A_0 \exp \{ - (E_0 - \gamma \sigma) / RT \},$$

где $(E_0 - \gamma \sigma)$ - энергия активации реакции в полимере, находящемся в напряженном состоянии; E_0 - величина близкая к энергии активации в ненапряженном состоянии; γ - эмпирический коэффициент, зависящий от химической и надмолекулярной структуры полимера; σ - величина напряжения.

В условиях силового воздействия, включающего сдвиговую деформацию, вероятно, правильно рассматривать воздействие переменного механического поля, при котором лимитирующей стадией является перераспределение упругих напряжений в образце, тогда константа скорости химической реакции будет пропорциональна скорости перераспределения напряжений, зависящей от релаксационных свойств полимера, и вероятностью накопления на данной связи некоторой критической энергии деформации, достаточной для инициирования реакции [9]. Соответственно генезис части локально напряженных микрообластей, формирующихся при интенсивных силовых воздействиях в условиях воздействия сдвиговых деформаций, при-

водит к разрывам физических и химических связей (процессы, ответственные за разрушение физического тела), а другая часть остается в виде активированных участков цепей с повышенной реакционной способностью, что реализуется в последующих ускоренных макромолекулярных реакциях, в частности, для ПВХ – в ускорении дегидрохлорирования. Повышенная скорость элиминирования HCl при сохранении линейности кинетики процесса согласно разработанной теории деструкции ПВХ свидетельствуют об образовании в полимере новых лабильных группировок, число которых в ходе процесса остается постоянным. Характерное окрашивание полимера в ходе термодеструкции свидетельствует, что новые лабильные группировки являются активными центрами зарождения полиеновых последовательностей. Учитывая, что вклад окислительных процессов оказался незначительным, новые активные центры вряд ли являются кислородсодержащими лабильными группировками. Наиболее вероятными структурами, ответственными за иницирование роста полиеновых последовательностей, могут быть короткие (ди-, три-) полиеновые последовательности, образующиеся при цепном дегидрохлорировании механически активированных участков макроцепей. Согласно [10], локально напряженные участки цепей (микродефекты) имеют масштабы порядка сегмента Куна (А). Для ПВХ А имеет степень полимеризации $P \approx 6-11$ [11,12].

Соответственно их последовательные химические превращения по схеме:



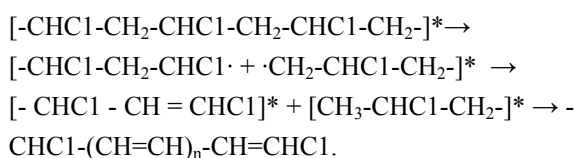
где P – степень полимеризации сегмента Куна в ПВХ; k_c^* – константа скорости статистического дегидрохлорирования ПВХ для механически активированных ВХ-последовательностей; k_x^* – константа скорости элиминирования HCl из хлораллильных группировок, активированного механическим воздействием; k_n^* – константа скорости элиминирования HCl в ПВХ из полиеновых последовательностей для механически активированных ВХ-последовательностей; * – участок макроцепи, активированный локальным конформационным напряжением приведут к образованию сопряженных группировок, которые и будут выступать активными центрами роста полиенов. Следует лишь предположить, что скорости химических превращений в активированных участках цепей при температурах деструкции выше скорости тепловой релаксации локальных напряжений, т.е. физического «залечивания» микродефектов. Это вполне обоснованное предположение, т.к. согласно [13] скорости изотермических реакций в твердом теле, подвергнутом действию давления и сдвиговой деформации, могут увеличиваться на 3-8 порядков. Если в обычных условиях термической деструкции (175°C) $k_c \approx 10^{-8} \text{ c}^{-1}$, $k_x \approx 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $k_n \approx 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ [14], то значения k_c^* , k_x^* , $k_n^* \geq 10^{-2} - 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ для механически активированных

ВХ-последовательностей являются вполне реальными.

Таким образом, при деструкции образцов, подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций быстро формируется некоторое количество сопряженных группировок (γ), определяющее скорость термической деструкции ПВХ.

При температурах нормализации релаксация внутренних напряжений за счет конформационной перестройки макромолекул происходит, очевидно, со скоростями, превышающими скорости химических превращений звеньев в этих условиях, что уменьшает вероятность образования активных центров деструкции вплоть до почти полного снятия эффекта активации.

Сброс части запасенной механической энергии за счет разрыва макроцепей приводит к формированию новых концевых групп, в том числе ненасыщенных, по известным схемам превращения макрорадикалов. По аналогии с реакцией диспропорционирования при полимеризации винилхлорида в результате механоактивационного воздействия разрыв макроцепей может сопровождаться образованием концевых ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ связей:



* – участок макроцепи, активированный локальным конформационным напряжением.

Хотя концы цепей относительно более подвижны, чем сегменты внутри макромолекул, для них сброс избыточной энергии перенапряжения также видимо осуществляется за счет химических превращений с образованием сопряженных последовательностей $\text{C}=\text{C}$ – связей – активных центров дальнейшего дегидрохлорирования с образованием полиенов. На это, в частности, указывает линейная зависимость между скоростью деструкции ПВХ и числом концов цепей $1/\bar{P}$, пропорциональным величине $1/[\eta]$ (рис. 2) для образцов, подвергнутых

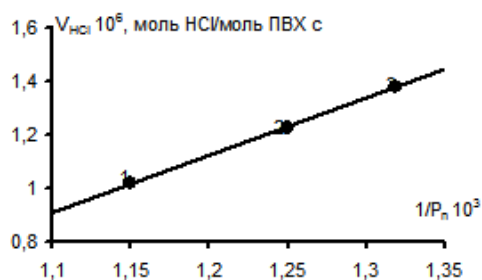


Рис. 2 – Изменение скорости термического дегидрохлорирования (175°C , азот) и величины обратной степени полимеризации ПВХ, подвергнутого ВТСИ (температура пластикации и сжатия – 120°C , измельчения 1 – 60°C , 2 – 80°C , 3 – 100°C). (Расчет P_n произведен исходя из известных соотношений: $[\eta]=2,45 \cdot 10^{-4} M_n^{0,725}$; в свою очередь $M_w/M_n=1,86$, т.е. $M_w=M_n/1,86$ и соответственно $P_n=M_w/62,5$)

воздействию сдвиговых деформаций. Отметим, что такая зависимость отсутствует в случае термической деструкции обычных образцов ПВХ, на основании чего многими исследователями [15,16] в свое время был сделан вывод о том, что ненасыщенные концевые группировки в промышленных образцах ПВХ не вносят вклад в собственную стабильность полимера.

Литература

1. Прут Э.В. Высокомолекулярные соединения.- 1994.- Б. Т. 36.- №4.- С. 601-607.
2. Лисицкий В.В., Колесов С.В., Гатауллин Р.Ф., Минскер К.С. Журнал аналитической химии.- 1978.- Т. 33. - №11.- С. 2202-2207.
3. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - Москва.: Химия, 1979.- 272 с.
4. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - Москва.: Химия, 1972.- 420 с.
5. Даниелян В.Г., Чепель Л.М., Владимиров Л.В., Кармилов А.Ю., Зеленецкий А.Н., Тополкораяев В.А., Ениколопан Н.С. Доклады АН СССР.- 1987.- Т. 293.- №2.- С. 386-389.
6. Чепель Л.М., Кнуляниц М.И., Крючков А.Н., Крашенников В.Г., Зеленецкий С.Н., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Ениколопан Н.С. Высокомолекулярные соединения.- 1988.- Б. Т. 30.- №3.- С. 210-212.
7. Минскер К.С., Берлин Ал. Ал., Абдуллин М.И. Высокомолекулярные соединения.- 1974.- Б. Т. 16. - №6.- С. 439-443.
8. Минскер К.С., Колесов С.В., Берлин Ал.Ал., Абдразакова А.С., Расулев З.Г., Олифиренко Р.П., Заиков Г.Е. Пластические массы.- 1990.- № -4.- С. 8-9.
9. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. - Москва.: Химия, 1978.- 384 с.
10. Аринштейн А.Э. Доклады АН СССР.- 1999.- Т. 364.- №6.- С. 778-781.
11. Ahazoni S.M. Macromolecules. 1983. - V. 16. - N 3. - P. 1722-1728.
12. Френкель Я.И. Энциклопедия полимеров. - Москва.: Советская энциклопедия, 1973.- Т. 1- С. 617.
13. Ениколопан Н.С. Успехи химии.- 1991.- Т. 60.- №3.- С. 586-594.
14. Янборисов В.М. Связь строения и термической устойчивости некоторых хлорсодержащих полимеров. Докт. диссертация. - Уфа.: 2003.- 271 с.
15. Bacaloglu R., Fisch MPolymer Degradation and Stabilization - 1994. -V. 45. - P. 301-313.
16. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Лисицкий В.В., Колесов С.В. Высокомолекулярные соединения. – 1977.- А. Т. 19. - № 1. – С. 32-34.

© Р. М. Ахметханов – д-р хим. наук, декан химического факультета БГУ, г. Уфа; С. В. Колесов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. ВМС БГУ, г. Уфа; Р. Ф. Нафикова - д-р техн. наук, зав. лаб. технологии и переработки ПВХ ОАО «Каустик» г. Стерлитамак, Nafikova.RF@kaus.ru; Н. В. Улитин - канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; К. А. Терещенко – асп. той же кафедры, nucleurmind@yandex.ru; Р. Я. Дебердеев - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ,deberdeev@kgtu.ru.