

Р. Ф. Нафикова, Л. А. Мазина, Л. Б. Степанова, Е. Б. Широких,
В. А. Сидельникова, Н. В. Улитин, Р. Я. Дебердеев, Т. Р. Дебердеев

УЛУЧШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СМАЗОК

Ключевые слова: металлсодержащая смазка, ПВХ, показатель текучести расплава, термостабильность.

Проведено исследование влияния металлсодержащих смазок на технологические свойства ПВХ материалов. Приведено влияние металлсодержащих смазок на показатель текучести расплава и термостабильность полимера. Установлено, что введение металлсодержащих смазок повышает текучесть расплава. С увеличением содержания смазок в ПВХ композициях, ПТР увеличивается. Показано, что введение металлсодержащих смазок в 1,5–2 раза увеличивает динамическую термостабильность полимера.

Key words: metal-containing resin, PVC, melt flow index(MFI), thermostability,

Research of influence of metal-containing lubricants on the technological properties of PVC materials is carried out. Influence of metal-containing lubricants on melt flow index and thermostability of polymer is given. It is set that introduction of metal-containing lubricants increases melt fluidity. With rise in the content of lubricants in PVC compositions, MFI increases. It is shown that introduction of metal-containing lubricants in 1,5–2 times increases dynamic thermostability of polymer.

При переработке ПВХ значительное влияние на деструкцию полимера оказывают как термическое воздействие, так и механические нагрузки, под действием которых в макромолекулах ПВХ одновременно протекают последовательно-параллельные реакции: разрыв связей углерод – углерод в местах наибольшей концентрации напряжения, элиминирование HCl, сшивка макромолекул с увеличением вязкости и т.д. [1,2]. В связи с этим в состав полимерной композиции, кроме термостабилизаторов, необходимо вводить также и смазки, основная роль которых заключается в регулировании технологических свойств ПВХ, определяющих поведение его в процессах переработки. Введение смазок приводит к ослаблению внутреннего трения, снижению температуры переработки, обеспечению более стабильного и быстрого протекания процесса формирования полимерных материалов, предотвращает прилипание расплава к металлическим частям оборудования и способствуют улучшению внешнего вида изделий [3–5].

Нами разработан новый одностадийный способ получения металлсодержащих смазок, в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой (МЭГО), стеариновой (МЭГС) и высших α, α' -разветвленных изомерных монокарбоновых (ВИК) кислот (МЭГВ) и карбоксилаты двухвалентных металлов [6,7].

В данной работе приведены результаты исследований влияния металлсодержащих смазок на технологические свойства ПВХ материалов. Испытания проводили на модельной композиции состава (масс. ч.): ПВХ С–6359М – 100, трехосновной сульфат свинца – 3, стеарат кальция – 1, диоксид титана – 1, моноэфиры глицерина содержащие в составе карбоксилаты цинка и магния – 0–1,2. В качестве объекта сравнения использовали импортную смазку аналогичного типа «Loxiol GH-4».

Влияние металлсодержащих смазок на показатель текучести расплава (ПТР), широко применяемый при оценке технологичности полимеров, стандартизированный по ГОСТ 11645-73, определяли ме-

тодом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-АМ. Установлено, что введение металлсодержащих смазок повышает текучесть расплава, с увеличением содержания смазок в ПВХ композиций ПТР увеличивается (рис.1).

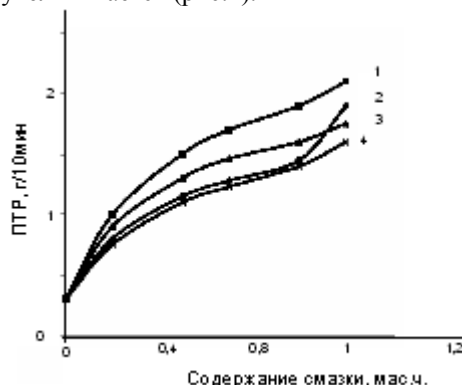


Рис. 1 – Влияние металлсодержащих смазок на показатель текучести расплава ПВХ (T= 195 °C, P=21,6 кг) 1 – Zn-Mg МЭГО; 2 – Zn-Mg МЭГС; 3 – Zn-Mg МЭГВ; 4 – импортная смазка

Установлено, что текучесть расплава полимера несколько зависит от химической природы используемой смазки. В соответствии с полученными результатами по влиянию на текучесть расплава полимера моноэфиры глицерина можно расположить в следующий ряд: моноолеат глицерина > моноэфир глицерина на основе ВИК > моностеарат глицерина. В случае введения металлсодержащих смазок в пределах совместимости с ПВХ текучесть расплава повышается равномерно, превышение предела совместимости смазки с полимером приводит к резкому увеличению ПТР, что наблюдается при введении более 1 мас.ч. моностеарата глицерина на 100 мас. ч ПВХ. Вероятно, это связано с выделением избытка смазки из полимерного расплава и образованием прослойки между стенкой капилляра и полимерной композицией. При введении моноэфира глицерина на основе ВИК и моноолеата глицерина в ПВХ композиции текучесть расплава при увеличе-

нии их содержания повышается равномерно, что указывает на их лучшую совместимость с ПВХ.

Известно, что увеличение текучести расплавов обусловлено снижением внешнего сопротивления процессам течения и ростом скорости пристенного скольжения расплава. Вместе с тем, показатель текучести расплава является интегральной характеристикой, которая не позволяет однозначно делать выводы о механизме влияния исследуемых смазок на поведение ПВХ композиции при переработке. Для более глубокого изучения влияния металлосодержащих смазок на процессы расплавления ПВХ композиций исследования проводили на пластографе «Брабендер». Определяли такие показатели, как температура начала течения, энергия, затрачиваемая на течение, максимальные и равновесные крутящие моменты. Введение металлосодержащих смазок позволяет увеличить скорость течения, сократить энергию, затрачиваемую на течение, снизить максимальный и равновесные крутящие моменты и время начала и окончания течения расплава, что свидетельствует о повышении подвижности структурных элементов в расплаве, снижении выделения диссипативного тепла при сдвиговых деформациях расплава и увеличении температурного интервала переработки ПВХ композиций (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты испытаний ПВХ - композиций на пластографе Брабендера (температура смесительной камеры 160 °С, скорость вращения мешалки 30 мин⁻¹)

Наименование показателя	Смазка - отс.	Loxiol GH-4	Металлосодержащая смазка		
			Zn-Mg МЭГО	Zn-Mg МЭ-ГО	Zn-Mg МЭГ
Время начала течения, с	71	62	56	36	62
Время окончания течения, с	130	124	120	82	126
Скорость течения, Нм/м	130	34,5	34,9	31,9	34,6
Время течения, с	131	116	112	74	120
Максимальный крутящий момент, Нм	34	29,6	28,2	27,8	29,1
Равновесный крутящий момент, Нм	21,3	21,3	19,5	18,9	19,5
Температура начала течения, °С	170	153	154	152	155
Энергия, затрачиваемая на течение, кНм	4,2	3,5	3,6	3,1	3,5
Динамическая термостабильность, мин.	12	20	29	32	27

Среди исследованных образцов смазок Zn-Mg МЭГО в большей степени понижает температуру начала течения, максимальный и равновесный крутящие моменты, увеличивает скорость течения, что удовлетворительным образом подтверждает его действие по механизму внутренней смазки. Также на пластографе «Брабендер» было изучено влияние металлосодержащих смазок на динамическую (в условиях интенсивных сдвиговых деформаций) термостабильность ПВХ композиций.

Примечание: содержание смазок 0,8 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ.

Установлено, что введение металлосодержащих смазок в 1,5–2 раза увеличивает динамическую термостабильность полимера. Данный эффект можно объяснить совокупным действием трех факторов – снижением температуры расплава, крутящего момента и наличием в составе смазок карбоксилатов цинка и магния, химически связывающих выделяющийся при деструкции ПВХ хлористый водород. Таким образом, результаты исследований указывают на бифункциональный характер действия металлосодержащих смазок.

Влияние металлосодержащих смазок на перерабатываемость ПВХ композиций оценивали также по изменению температуры расплава (T_p) на микроэкструдере (диаметром шнека 20 мм и L/D=20:1) при скорости вращения шнека 80 об/мин. Получено, что с увеличением содержания металлосодержащих смазок температура расплава понижается (рис.2).

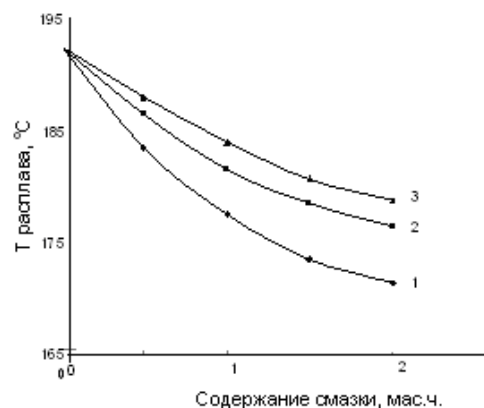


Рис. 2 – Зависимость температуры расплава ПВХ от количества металл-содержащих смазок: 1- Zn-Mg МЭГО; 2 – Zn-Mg МЭГВ; 3 – Zn-Mg МЭГС. Скорость вращения шнека 80 об/мин

Среди исследованных образцов смазок МЭ-ГО действующий по механизму внутренней смазки, в большей степени способствует снижению T_p . Более полная информация о характере взаимодействия системы полимер - смазка – машина получена при изучении влияния металлосодержащих смазок на производительность микроэкструдера (Q). Установлено, что при введении металлосодержащих смазок на 100 мас.ч. производительность экструдера увеличивается в 2-2,5 раза, в сравнении с полимерной композицией без смазки (рис 3).

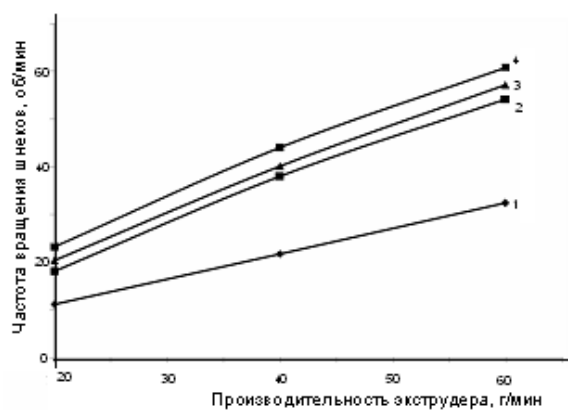


Рис. 3 – Влияние металлосодержащих смазок на производительности экструдера: 1– без смазки; 2– Zn-Mg МЭГС; 3 – Zn-Mg МЭГВ; 4 – Zn-Mg МЭГО. Содержание смазок 0,5 мас.ч/100 мас.ч. ПВХ.

На величину Q существенное влияние оказывает степень совместимости металлосодержащих смазок с ПВХ, наибольшую производительность обеспечивают введение МЭГО и МЭГВ, обладающие преимущественно действием внутренней смазки.

Таким образом, установлено, что при использовании металлосодержащих смазок технологические показатели ПВХ композиции превосходят базовую композицию, значительно повышается текучесть расплава, снижаются максимальные и равновесные крутящие моменты, время начала и окончания течения расплава, повышается ПТР, что в целом свидетельствует о повышении подвижности структурных элементов в расплаве и облегчении перерабатываемости по-

лимера и, следовательно, возможности увеличения температурного интервала переработки ПВХ композиций и производительности перерабатывающего оборудования.

Литература

1. Лисицкий В.В., Савельев А.П., Манушкин В.И., Минскер К.С. Механохимическая деструкция ПВХ // Пластические массы.- 1981.-№ 3.- С.24-26.
2. Савельев А.П., Малышев Л.Н., Брагинский В.А., Минскер К.С. Механохимические явления при переработке ПВХ методом литья под давлением // Пластические массы.- 1973.-№ 6.- С.56-59.
3. Минскер К. С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - М.: Химия.- 1979. - 272 с.
4. Милов В. И., Мозжухин В.Б., Максименко В.И. Взаимосвязь между пластифицирующим действием смазок и технологическими параметрами экструзии композиций на основе ПВХ// Пластические массы.- 1989.-№ 12.- С. 52-53.
5. Минскер К. С., Карпачева Л.И., Заварова Т.Б., Малышев Л.Н. Классификация смазок для ПВХ // Пластические массы.- 1977. - № 1.- С.29-31.
6. Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А., Дмитриев Ю.К., Загидуллин Р.Н., Дебердеев Р.Я. Одностадийный энерго- и ресурсосберегающий способ производства металлосодержащей смазки «Викол» для ПВХ // Химическая промышленность сегодня.-2005.-№ 8.- С-32-34.
7. Нафикова Р.Ф., Афанасьев Ф.И., Дмитриев Ю.К., Мазина Л.А., Загидуллин Р.Н., Рысаев В.У. Перспективные направления получения стабилизаторов поливинилхлорида // Башкирский химический журнал.- 2006. т.13.- № 3.-С.63-66.

© **Р. Ф. Нафикова** - д-р техн. наук, зав. лаб. технологии и переработки ПВХ ОАО «Каустик», г.Стерлитамак, Nafikova.RF@kaus.ru; **Л. А. Мазина** - канд. техн. наук, вед. инж. ОАО «Каустик», г.Стерлитамак; **Л. Б. Степанова** – соиск., инженер I кат. ОАО «Каустик», г. Стерлитамак; **Е. Б. Широких** – студ. КНИТУ; **Н. В. Улитин** - канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **В. А. Сидельникова** – студ. КНИТУ; **Т. Р. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композитных материалов КНИТУ; **Р. Я. Дебердеев** - д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kgtu.ru.