

Полимерные композиционные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) являются одним из наиболее важных и широко используемых полимерных материалов. Использование материалов на основе ПВХ обусловлено тем, что они обладают высокими эксплуатационными свойствами, негорючестью и высокой устойчивостью к действию влаги, кислот, щелочей, растворов солей, промышленных газов (NO_2 , Cl_2), бензина, керосина, жиров, спиртов. Немаловажное значение на популярность полимера оказали его инертность и физиологическая безвредность на организм человека, доказательством которого может служить применение ПВХ в пищевой промышленности и медицине более пятидесяти лет, а также его ежегодное увеличение потребления в данной сфере. Также в отличие от других термопластов ПВХ обладает высокой способностью к модификации, что позволяет получить широкую номенклатуру изделий с различными свойствами и назначением. Многообразие свойств материалов из ПВХ обусловлено параметрами самого полимера, полученного различными способами полимеризации (суспензионной, эмульсионной, в массе), а также использованием широкого круга добавок различной природы. В состав ПВХ-композиций могут входить более десяти компонентов. Введение большого количества добавок направлено не только на удовлетворение потребности в материалах с разными эксплуатационными свойствами, но и на устранение недостатков самого ПВХ. Основными недостатками ПВХ являются: - высокая вязкость расплавов. Температура текучести ПВХ совпадает или даже выше температуры деструкции [1]. - низкая термостабильность. ПВХ крайне не стабилен при энергетических воздействиях. Повышенная вязкость расплава ПВХ создает определенные трудности при переработке полимерной композиции в материал. Большая температура текучести этого полимера связана с высокой жесткостью макромолекулярных цепей и большой энергией межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к тому, что при формовании температура интенсивного термического распада ПВХ оказывается равной или ниже температуры размягчения [2,3]. Низкая стабильность проявляется в явлениях старения полимера, вследствие протекания ряда химических и (или) физических процессов, каждый из которых или в совокупности приводит к необратимому изменению во времени в худшую сторону одного или нескольких эксплуатационных свойств полимера. Обычно переработка осуществляется при температуре выше текучести ТТ, то есть порядка $150\text{--}230^\circ\text{C}$. В нем в первую очередь изменяются физико-механические свойства и цвет. В связи с этим ПВХ невозможно перерабатывать без эффективной стабилизации, направленной на сохранение исходных свойств полимерного изделия, путем ослабления или предотвращения разложения полимера [4]. Для предотвращения процесса деструкции полимера в ПВХ-композицию вводят стабилизаторы – химические соединения, ингибирующие процессы дегидрохлорирования и сшивания макромолекул, а также блокирующие ненасыщенные ($-\text{CH}=\text{CH}-$) связи [4]. В

научной литературе имеются данные [5] о серусодержащих соединениях (серусодержащих соединениях фенольного типа, серусодержащих оловоорганических соединений) используемых как антиоксиданты-стабилизаторы ПВХ. Также имеются данные о том, что элементарная сера сама по себе является ингибитором термоокислительной деструкции ПВХ. Сера представляет собой порошок желтого цвета, без запаха, который находится не в атомарной форме и не в виде молекулы S_2 , как этого можно было ожидать по ее положению в периодической системе элементов в качестве аналога кислорода, а в форме S_8 -кольца. Молекула элементарной серы S_8 очень стабильна и имеет зигзагообразную циклическую форму, что придает сере низкую реакционную способность [6, 7]. Большой интерес, в качестве недорогих и эффективных стабилизаторов, могут представлять сера и серусодержащие добавки, такие как: сульфиды и полисульфиды натрия (Na_2S и Na_2Sn). Внешняя валентная оболочка серы имеет вакантный 3d-подуровень, который может выступать в качестве акцептора при образовании донорно-акцепторной связи серы с атомами кислорода в кетохлораллильной группировке (КАГ), у которых на внешних энергетических уровнях имеются неподеленные электронные пары. В результате образования донорно-акцепторных связей атом кислорода может стать менее лабильным. В случае образования донорно-акцепторной связи между атомами серы и хлора должен происходить процесс противоположный предыдущему. В данном случае акцептором будет являться атом хлора, также имеющий вакантный 3d-подуровень, а донором – атом серы, содержащий две неподеленные электронные пары. Это связано с тем, что хлор являясь более электроотрицательным, оттягивает всю электронную плотность на себя. Исходя из вышеперечисленного, в данной работе изучалась эффективность применения низкомолекулярных серусодержащих соединений в качестве модифицирующей добавки для создания ПВХ-композиций с высокими техническими свойствами.

Характеристика исходных объектов исследования

В качестве исходных компонентов для приготовления ПВХ-композиций были применены суспензионный ПВХ марки С-7058 (плотность зерна 1420 кг/м^3 , насыпная плотность $540\text{--}580 \text{ кг/м}^3$) Стабилизатор смазка ПВХ - стеарат кальция (ТУ 6-09-4104-87). Формула $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$. В качестве серусодержащих добавок были выбраны элементарная сера, полисульфид натрия и сульфид натрия. Элементарная сера (ОСЧ) производства ЗАО "ЛенРеактив" представляет собой порошок желтого цвета с массовой долей основного вещества не менее 99,9%. Сульфид натрия (натрий сернистый 9-водный) изготовленный по ГОСТ 2053-77 "Натрий сернистый 9-водный. Технические условия" представляет собой гигроскопичные бесцветные кристаллы сероватой или слабо-желтой окраски. Формула $Na_2S \cdot 9H_2O$. Полисульфид натрия представляет собой слабовязкую жидкость оранжевого цвета со специфичным запахом, приготовление которого осуществлялось следующим образом. В начале готовится насыщенный раствор

сульфида натрия, который в последующем нагревается до 100-110°C, затем в него вносят рассчитанное количество элементарной серы. В результате растворения серы образуется оранжево-красный раствор. Далее полученный раствор фильтруют от остатков нерастворившейся серы, охлаждают до комнатной температуры. Приготовление пленок из непластифицированных композиций Составы композиций включали ПВХ марки С-7058-М (100 масс. ч.), термостабилизатор стеарат кальция (3 масс. ч.), серосодержащие добавки (0,01-5 масс. ч.). Элементарная сера смешивалась с ПВХ и стеаратом кальция в лабораторном смесителе в течение 5-7 мин при 500-700 об./мин. Водные суспензии полисульфида и сульфида натрия смешивались с ПВХ, после чего полученные смеси высушивались до постоянной массы при температуре 80°C. После этого высушенные смеси смешивались со стеаратом кальция в лабораторном смесителе в течение 5-7 мин при 500-700 об./мин. Для исследований ПВХ-композиций были получены образцы в виде пленок и пластин. Пленочные образцы готовились методом термопластикации на лабораторных вальцах при температуре валков 160-180°C для жестких образцов в течение 5-6 мин в зависимости от состава композиции. Каждая серия образцов готовилась одновременно при одинаковом температурном режиме при одной и той же толщине зазора между валками ~0,015-0,020 см. Для приготовления прессованных образцов (таблеток) использовались отвальцованные пленки: прессовались образцы на гидравлическом прессе при температуре 160-180°C и давлении 20-30 МПа (в зависимости от состава композиции) в течение 2-4 мин. Каждая серия образцов готовилась одновременно. Определение полифункционального влияния серосодержащих добавок на ПВХ Первоначально было определено влияние вводимых серосодержащих добавок определенной концентрации в ПВХ. Испытания проводились на пленочных образцах по следующим эксплуатационно-техническим и технологическим показателям: прочность при растяжении, показатель текучести расплавов (ПТР) и термостабильность. На рисунке 1 представлены кривые влияния серосодержащих добавок на прочностные показатели образцов в зависимости от концентрации. Все они носят экстремальный характер. Рис. 1 - Зависимость прочности при растяжении ПВХ-образцов от содержания серосодержащих добавок Введение элементарной серы приводит к увеличению прочности образцов при растяжении, максимальное значение (45 МПа) которой наблюдается при 0,5 мас.ч. Скорее всего, возрастание прочности происходит в результате протекания процессов структурирования за счет образования сульфидных мостиков между макромолекулами: Также возможно протекание структурирования за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и атомами хлора КАГ, которые можно представить следующими реакциями: При добавлении полисульфида натрия и сульфида натрия также наблюдается увеличение прочности образцов, соответствующего 1 мас.ч. добавки.

Возрастание прочности в случае введения полисульфида натрия может происходить за счет протекания реакции замещения атома хлора: . На рис 2. показаны зависимости значений ПТР ПВХ-образцов от концентрации серосодержащих добавок. При введении элементарной серы и полисульфида натрия наблюдается экстремальное увеличение текучести составов, в интервале концентраций 0,2 мас.ч. Рис. 2 - Зависимость показателя текучести расплава ПВХ-образцов от содержания серосодержащих добавок При введении сульфида натрия наблюдается пик роста ПТР, соответствующий значению концентрации 0,05 мас.ч. При увеличении концентрации сульфида выше значения 1 мас.ч. происходит резкое увеличение ПТР. На рисунке 3. представлены зависимости термостабильности образцов от концентрации серосодержащих добавок. Из них видно, что введение элементарной серы и полисульфида натрия приводит лишь к незначительному повышению термостабильности. Рис. 3 - Зависимость термостабильности ПВХ-образцов от содержания серосодержащих добавок При введении сульфида натрия наблюдается тенденция к увеличению термостабильности с увеличением концентрации добавки. Это может быть связано с тем, что сульфид натрия акцептирует выделяющийся при деструкции ПВХ хлористый водород: $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{NaCl}$ Процесс стабилизация ПВХ серосодержащими добавками может сопровождаться образованием сульфидных мостиков по местам дефектов, содержащих ненасыщенные двойные связи. В качестве соединения, моделирующей дефект структуры ПВХ, был выбран изопрен (2-метилбутадиен-1,3) – модель концевой ненасыщенной связи. Определение протекания реакций изопрена с серосодержащими добавками проводилось с использованием инфракрасной Фурье-спектроскопии. ИК-спектры снимались на IR-FT Spectrometer Spectrum One (Perkin Elmer) в области 4000-650 см⁻¹. Расшифровка спектров проводилась по справочнику [8]. ИК-спектры представлены на рисунке 4. ИК-спектр чистого изопрена имеет три характерных пика при частотах 880, 980 и 1600 см⁻¹, характеризующих колебания двойной углеродной связи. На ИК-спектре продукта взаимодействия элементарной серы с изопреном наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос при частотах, характеризующих колебания двойной связи, которое может быть связано с их раскрытием. На ИК-спектре продукта взаимодействия изопрена с полисульфидом натрия изменение интенсивности полос, характеризующих колебания двойной углеродной связи, практически не происходит. Наблюдается появление интенсивности полос с пиками при частотах 1120 см⁻¹, 1380 см⁻¹ и 1440 см⁻¹. соответствующие колебаниям S–O и S=O групп. Рис. 4- ИК-спектры: а) изопрен; б) изопрен + элементарная сера; в) изопрен + полисульфид натрия; г) изопрен + сульфид натрия Таким образом, стабилизирующее действие сульфида натрия обусловлено акцептированием хлористого водорода, элементарной серы – блокированием двойных дефектных связей в ПВХ, а полисульфида натрия – блокированием кетохлоралильных группировок, т.е. сульфид натрия играет роль

термостабилизатора, а элементарная сера и полисульфид натрия снижают термоокислительную деструкцию. В результате проведенных испытаний были определены оптимальные концентрации серосодержащих добавок: для элементарной серы – 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ, для полисульфида натрия и сульфида натрия – 1 мас.ч. Сравнительные характеристики представлены в таблице 1. Таблица 1 – Сравнительная характеристика показателей

Наименование показателя	Значения показателей для образцов ПВХ в случае введения:			
	Чистый ПВХ	Sn (0,5м.ч.)	Na ₂ Sn (1м.ч.)	Na ₂ S (1м.ч.)
1. Прочность при растяжении, МПа	36	44,8	43,5	40,7
2. Водопоглощение за 24 часа, %	0,27	0,16	0,41	1,12
3. Термостабильность при 200°С, мин	7	11	15	13
4. ПТР, г/10 мин.	0,16	0,53	0,28	0,23
5. Истираемость, мкм	86,6	89,8	97,9	71,6

Выводы Таким образом, установлено, что введение серы и серосодержащих добавок способно существенно влиять на технические показатели ПВХ-композиций за счет протекания процесса внутреннего и межмолекулярного структурирования. Определено, что использование в качестве модифицирующего компонента серы приводит к увеличению прочностных показателей на 23%, термостабильности - на 30% и ПТР - в 2,3раза.