

Р. Ф. Нафикова, Л. А. Мазина, Л. Б. Степанова, Т. Р. Дебердеев,  
Д. Ш. Калинина, И. И. Насыров, Р. Я. Дебердеев

## ПОВЫШЕНИЕ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Ключевые слова: металл-содержащие смазки, моноэфиры глицерина ПВХ-пластизолы.

*Исследовано регулирование реологических характеристик ПВХ-пластизоли с использованием металлосодержащих смазок, содержащих моноэфиры глицерина на основе олеиновой (МЭГО), стеариновой (МЭГС) и высших  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных изомерных монокарбоновых (ВИК) кислот (МЭГВ), (до 6 % масс.) и карбоксилаты двухвалентных металлов. Определено влияние металлосодержащих смазок на свойства пластизолов на основе эмульсионного. Также показана экстремальная зависимость вязкости ПВХ-пластизолов от совместимости полимера с пластификаторами*

Keywords: metal-containing lubricants, monoethers of glycerin, PVC plastisol.

*Regulation of rheological characteristics of PVC plastisols with use of the metal-containing lubricants containing monoethers of glycerin on the basis of oleic, stearic and the higher  $\alpha, \alpha'$ -branched isomeric monocarboxylic acids, (to 6 % of masses is probed) and carboxylates of bivalent metals. Influence of metal-containing lubricants on properties of plastisols on the basis of the emulsion is defined. Extremal dependence of viscosity of PVC plastisols on compatibility of polymer with plasticizers is also shown.*

Производство продукции из ПВХ-пластизолов отличается многообразием методов. При этом важное значение имеют реологические характеристики и жизнеспособность пластизолов, которые определяют производительность оборудования, качество продукции и количество образующихся отходов [1]. На вязкость пластизолов оказывают влияние соэмульгаторы используемые при полимеризации, способ выделения поливинилхлорида из латекса, гранулометрический состав, структура и морфология отдельных зерен, молекулярная масса полимера, влага, вязкость пластификаторов, взаимодействие ПВХ с пластификаторами, ван-дер-ваальсовы силы между частично набухшими зёрнами ПВХ, технологические и рецептурные факторы [2-4].

Склонность ПВХ-пластизолов к загустеванию с течением времени связывают с набуханием полимера в пластификаторах, диффузией его молекул в полимер и другими факторами [5]. Снизить вязкость пластизолов и повысить стабильность их при хранении можно введением в их состав веществ, обладающих низкой совместимостью с ПВХ, в частности фенолформальдегидных и эпоксидиановых смол, изоцианатов, хлорпарафинов [6], диметакриловых эфиров олигоэтиленгликолей [7], полиэфирных пластификаторов, термостабилизаторов на основе дилаурата дибутилолова, кремнийорганических жидкостей и других полярных соединений [8-9]. При этом следует подбирать оптимальные соотношения компонентов, так как введение нерастворяющихся пластификаторов выше предела совместимости с ПВХ в дальнейшем, в процессе эксплуатации может привести к миграции жидкости из готового изделия вследствие расслоения системы на фазы.

В данной работе приведены результаты исследований по регулированию реологических характеристик и повышению жизнеспособности ПВХ-пластизоли с использованием металлосодержащих смазок - в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой (МЭГО), стеари-

новой (МЭГС) и высших  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных изомерных монокарбоновых (ВИК) кислот (МЭГВ), (до 6 % масс.) и карбоксилаты двухвалентных металлов, полученных по новой одностадийной безотходной технологии [10].

Влияние металлосодержащих смазок на свойства пластизолов на основе эмульсионного ПВХ марки ЕП 6602С исследовали на модельных композициях следующего состава: ПВХ ЕП-6602 – 120 масс. ч., диоктилфталат – 75-80 масс. ч., металлосодержащие смазки – 0 - 5. Соотношение ПВХ и пластификаторов во всех случаях было постоянным и составляло 120: 80 соответственно.

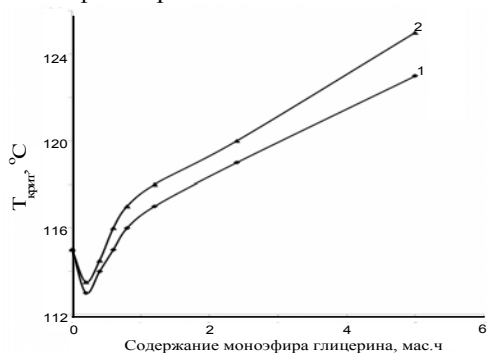
Композиции готовили в лабораторном смесителе, при скорости перемешивания 120 об/мин, в течение 30 мин. Реологические характеристики ПВХ-пластизолов определяли на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в диапазоне скоростей сдвига от 0,527 до 11,17 с<sup>-1</sup>. Коэффициент старения (К) определяли по уравнению  $K = \eta_t / \eta_0$  ( $\eta_t$  - вязкость после хранения в течение 21 суток;  $\eta_0$  - вязкость через 2 часа). Пленки получали желированием пластизола в термошкафу в течение 15 мин. при 170 °С. Белизну пленок пластизола определяли на блескомере ФБ-2.

Известно, что вязкость поливинилхлоридных паст и ее стабильность во времени предопределяет растворяющая способность и вязкость пластификатора. В этой связи изучено влияние металлосодержащих смазок на растворяющую способность ДОФ по критической температуре растворения (КТР) ПВХ в бинарной смеси пластификаторов ДОФ: металлосодержащая смазка.

Получена экстремальная зависимость данного параметра от содержания металлосодержащих смазок, с увеличением их концентрации в смеси пластификаторов КТР полимера сначала снижается, затем снова возрастает (рис.1).

Таким образом, введение ограничено совместимых с ПВХ металлосодержащих смазок в количестве до 0,2 мас.ч. улучшает растворяющую спо-

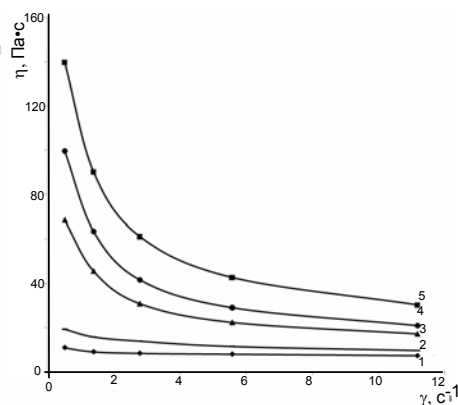
способность ДОФ, что удовлетворительным образом согласуются с известной теорией – повышение растворяющего действия при введении совместно с растворяющими пластификаторами небольших количеств ограниченно растворяющихся. Вероятно, в данном случае происходит активирование ДОФ металлсодержащими смазками, которые по отношению к ПВХ являются плохими растворителями. С увеличением содержания смазок в составе пластифицирующей смеси более 1 мас.ч. КТР повышается, что обусловлено ухудшением совместимости смеси пластификаторов с ПВХ.



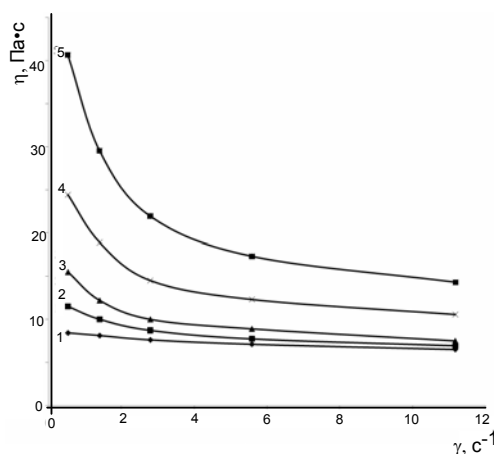
**Рис. 1 – Влияние металлсодержащих смазок в бинарной смеси пластификаторов на критическую температуру растворения ПВХ: 1- Са+Zn МЭГО; 2– Са+Zn МЭГВ**

Исследование влияния содержания моноэфиров глицерина в бинарной смеси пластификаторов на вязкость ПВХ-пластизолей также показало экстремальную зависимость вязкости от совместимости полимера с пластификаторами. После 21 суток хранения пластизоли, в состав которых введено 0,4 мас.ч. металлсодержащих смазок характеризуются вязкостью более высокой, чем пасты, изготовленные с использованием только ДОФ. С увеличением дозировки металлсодержащих смазок снижается вязкость пластизоли, вследствие снижения растворяющей способности бинарной смеси пластификаторов. Металлсодержащие смазки, растворяющие ПВХ при более высокой температуре, менее энергично с ним взаимодействуют, и значительное количество их выделяется в жидкую фазу. Это обеспечивает снижение нарастания вязкости во времени.

Изучение реологических свойств ПВХ-пластизолей в сравнительно широком диапазоне скоростей сдвига показало (рис. 2-3), что при хранении пластизоля происходит не только увеличение вязкости, но и его структурирование. Из приведенных данных следует, что в первый день приготовления пластизоль обладает свойствами ньютоновской жидкости – скорость сдвига не оказывает заметного влияния на вязкость пластизоля. В течение последующих дней хранения характер кривой течения меняется, наблюдаются отклонения от ньютоновской зависимости - с увеличением скорости сдвига вязкость заметно снижается, реологические свойства пластизолей характеризуются вязкостной тиксотропией.



**Рис. 2 – Изменение реологических свойств ПВХ-пластизолей, приготовленных с использованием диоктилфталата при хранении при комнатной температуре: 1- 2 часа после изготовления; 2- 1 сутки; 3 – 6 суток; 4 - 14 суток; 5 -21 сутки**

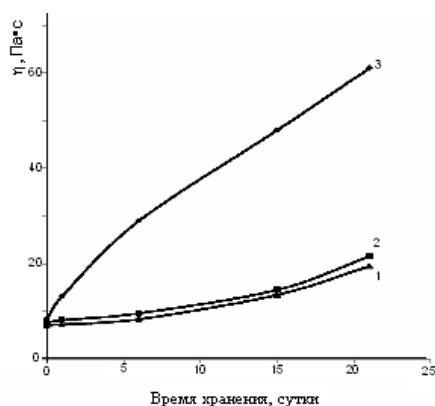


**Рис. 3 – Изменение реологических свойств ПВХ-пластизолей, приготовленных с использованием 75 мас.ч диоктилфталата и 5 мас.ч. Са+Zn МЭГО при хранении при комнатной температуре: 1- 2 часа после изготовления; 2- 1 сутки; 3 – 6 суток; 4 - 14 суток; 5 -21 сутки**

При старении ПВХ-пластизолей происходит усиление структуры по вязкостным характеристикам, вероятно вследствие медленно идущего процесса набухания частиц полимера, повышения их сцепления и уменьшения содержания в системе «свободного пластификатора».

Введение в состав пластизоля металлсодержащих смазок, в количествах, повышающих КТР полимера в смеси пластификаторов и, следовательно, ухудшающих их растворяющую способность, приводит к стабилизации вязкости паст при хранении (рис. 4).

По изменению вязкости ПВХ-пластизолей по истечении 21 суток хранения рассчитаны коэффициенты старения (табл. 1).



**Рис. 4 – Влияние пластификаторов на изменение вязкости ПВХ-пластизолов при хранении: 1 – 75 мас.ч. ДОФ + 5 мас.ч. Ca+Zn МЭГВ; 2 - 75 мас.ч. ДОФ + 5 мас.ч. Ca+Zn МЭГО; 3 – 80 мас.ч. ДОФ. Скорость сдвига  $2,79 \text{ с}^{-1}$**

**Таблица 1 – Влияние металлсодержащих смазок на свойства ПВХ пластизоли**

| Наименование показателя                       | ДОФ, 80 мас.ч | ДОФ 70 мас.ч. ХП-470 10 мас.ч. | Бинарная смесь, мас.ч ДОФ : смазка = 75 : 5. |            |
|-----------------------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------------------|------------|
|                                               |               |                                | Ca-Zn МЭГ В                                  | Ca-Zn МЭГО |
| Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>    | 33            | 34                             | 37                                           | 40         |
| Относительное удлинение при разрыве, %        | 180           | 175                            | 193                                          | 200        |
| Термостабильность, 175 °С, мин                | 25            | 17                             | 38                                           | 35         |
| Начальная степень белизны, Бн, %              | 92            | 89                             | 95                                           | 94         |
| Конечная белизна, Бк, % (ч/з 0,5 ч при 448 К) | 80            | 71                             | 87                                           | 85         |
| Относительная потеря степени белизны, %       | 13            | 20,2                           | 8,4                                          | 9,6        |
| Начальная вязкость, Па                        | 8,4           | 8,6                            | 7,1                                          | 7,6        |
| Вязкость через 21 сутки                       | 61            | 37                             | 19                                           | 22         |
| Коэффициент старения                          | 7,3           | 4,3                            | 2,7                                          | 2,8        |

Данные показывают, что введение металлсодержащих смазок позволяет стабилизировать вязкость ПВХ-пластизолов - коэффициент старения

паст, полученных с их использованием практически в 2,5 раза ниже. В сравнении с ХП-470, металлсодержащие смазки проявляют большую эффективность как регуляторы вязкости пластизолов.

Исследование пленок пластизоли, полученных желированием в термошкафу показало, что металлсодержащие смазки несколько улучшают их цветостабильность (табл. 1). Введение металлсодержащих смазок во всех случаях обнаруживало сохранение белизны термообработанных пленок. Пленки, полученные из пластизоли в отсутствии металлсодержащих смазок, после термообработки характеризовались ухудшением цветности - приобретали выраженный бежевый цвет.

Таким образом, установлено, что введение в пластизольные ПВХ композиции металлсодержащих смазок в смеси с ДОФ в пределах 3-5 мас.ч снижает начальную вязкость полимерных паст и стабилизирует ее во времени, улучшает физико-механические характеристики, а также термо- и цветостабильность полимерных пленок.

### Литература

1. Корнев А.Е., Буканов О.Н., Шевердяев А.М. Технология эластомерных материалов. - М.: 2000 г. - 288 с.
2. Меринов Ю.А., Лешин В.В. О механизме влияния соэмульгаторов эмульсионной и микросуспензионной полимеризации винилхлорида на реологические свойства поливинилхлоридных пластизолов // Коллоидный журнал.- 1994.- т.56.- № 2.- с. 210-213.
3. Богданова Ю.Н., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А. Влияние способа выделения поливинилхлорида из латекса на свойства дисперсий полимер-пластификатор // Пластические массы.- 2008.- № 2.-с.10-12.
4. Горшков В.С., Шапиро Т.М., Шашкова Л.К., Комлев В.К. Реологические свойства ПВХ-пластизолов // Пластические массы.- 1975.-№ 8.-с.56-58.
5. Меринов Ю.А., Трапезников А.А., Мозжухин В.Б., Смирнова Н.И. Начальная вязкость ПВХ-пластизолов и их склонность к загустеванию // Пластические массы. – 1986.- № 2.- с.36-38.
6. Иванов В.И., Красный М.Л. Снижение вязкости и повышение стабильности ПВХ-пластизолов // Пластические массы.- 1991.- № 6.- с.19.
7. Горшков В.С., Шапиро Т.М., Горшков С.В., Мойкин Г.В., Фомин В.А. Модифицирование ПВХ-пластизолов диметакриловыми эфирами олигоэтиленгликолей // Пластические массы. - 1981.- № 1. – С. 25-27.
8. Заявка 96109129 РФ, МКИ С 08 L 27/06. Композиция ПВХ-пластизоля для получения пленочных изделий / А.И. Христофоров, И.А. Канаева, В.Ф. Северюк, В.И. Трусова, О.М. Борисова, В.А. Крылов. - № 96109129/04; заявл. 30.4.96; опубл. 20.7.98.
9. Сироткина Н.Л., Ключарева Г.Ю., Горшков В.С. Влияние бинарных смесей пластификаторов на свойства ПВХ пластизолов // Пластические массы.- 1985.-№ 4.- с.18-20.
10. Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А., Дмитриев Ю.К., Загидуллин Р.Н., Дебердеев Р.Я. Одностадийный энерго- и ресурсосберегающий способ производства металлсодержащей смазки «Викол» для ПВХ // Химическая промышленность сегодня.-2005.-№ 8.- С-32-34.

© 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; Т. Р. Дебердев – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композитных материалов КНИТУ; Д. Ш. Калинина – магистрант КНИТУ; И. И. Насыров – студ. КНИТУ; Р. Я. Дебердеев - д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kgtu.ru.