

А. Х. Ашрапов, А. М. Исламов, В. Х. Фахрутдинова,
Л. А. Абдрахманова, Р. К. Низамов, Р. Т. Ахметова, А. А. Юсупова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Ключевые слова: поливинилхлорид, сера, полисульфид, сульфид натрия.

Приведены результаты исследования изменения физико-механических и эксплуатационно-технологических свойств поливинилхлоридных композиций при введении серосодержащих добавок. Установлено, что введение 0,5-1 масс. частей серосодержащих добавок позволяет улучшить термостабильность, показатель текучести расплава и прочность композиций. Улучшение свойств может происходить в результате протекания процессов структурирования: за счет образования сульфидных мостиков между макромолекулами поливинилхлорида или за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и атомами хлора и кислорода кетохлораллильной группировки в макромолекуле поливинилхлорида.

Keywords: polyvinylchloride, sulfur, polysulfide, sodium sulfide.

Results of research of change physic, mechanical and operational processing behavior of polyvinylchloride compositions are given at introduction of sulfur based additives. It is established that introduction of 0,5-1 masses. parts of sulfur based additives allows to improve heat stability, melt flow rate and durability of compositions. Improvement of properties can result from course of processes of structuring: at the expense of formation of sulfur bridges between macromolecules of polyvinylchloride or at the expense of formation of mixed double bonds between atoms of sulfur and atoms of chlorine and oxygen of ketochlorallils group in polyvinylchloride macromolecule.

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 формировании 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 T_T , то есть порядка 150-230°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 серосодержащих соединениях (серосодержащих соединениях фенольного типа, серосодержащих 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 серосодержащие добавки, такие как: сульфиды и полисульфиды натрия (Na_2S и Na_2S_n). 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 серосодержащих 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/м³, насыпная плотность 540-580 кг/м³)

Стабилизатор смазка ПВХ - стеарат кальция (ТУ 6-09-4104-87). Формула $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$.

В качестве серосодержащих 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 слабвязкую 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 термопластики 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.

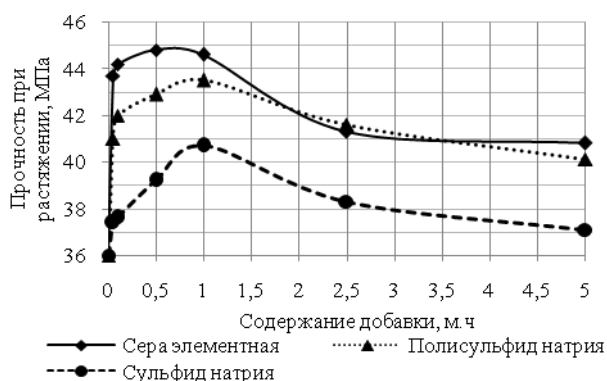
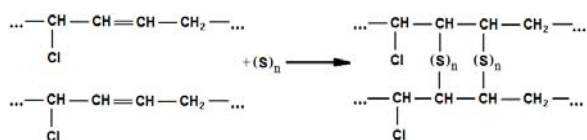
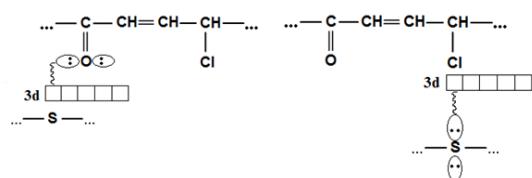


Рис. 1 - Зависимость прочности при растяжении ПВХ-образцов от содержания серосодержащих добавок

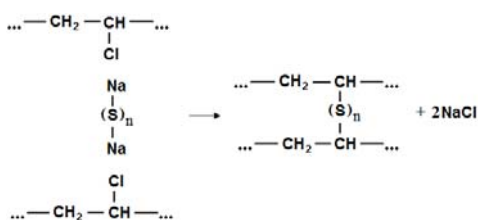
Введение элементарной серы приводит к увеличению прочности образцов при растяжении, максимальное значение (45 МПа) которой наблюдается при 0,5 мас.ч. Скорее всего, возрастание прочности происходит в результате протекания процессов структурирования за счет образования сульфидных мостиков между макромолекулами:



Также возможно протекание структурирования за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и атомами хлора и кислорода 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.

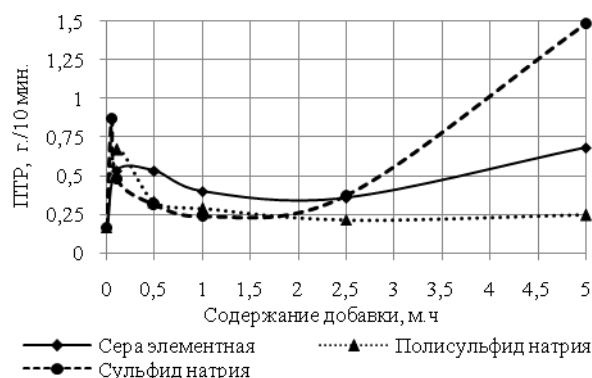


Рис. 2 - Зависимость показателя текучести расплава ПВХ-образцов от содержания серосодержащих добавок

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.

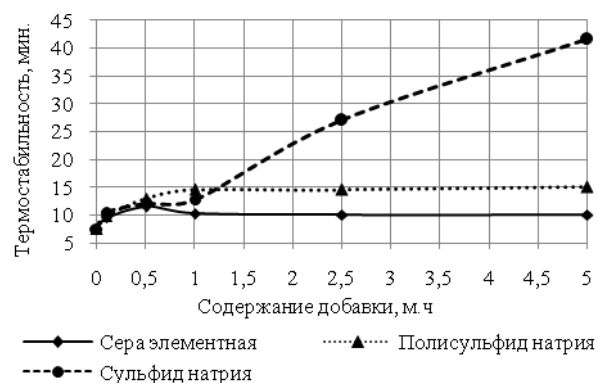
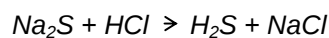


Рис. 3 - Зависимость термостабильности ПВХ-образцов от содержания серосодержащих добавок

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:



Процесс стабилизации ПВХ серосодержащими добавками может сопровождаться образованием сульфидных мостиков по местам дефектов, содержащих ненасыщенные двойные связи. В качестве соединения, моделирующего дефект структуры

ПВХ, был выбран изопрен (2-метилбутадиен-1,3) – модель концевой ненасыщенной связи. Определение протекания реакций изопрена с серусодержащими добавками проводилось с использованием инфракрасной Фурье-спектроскопии.

ИК-спектры снимались на IR-FT Spectrometer Spectrum One (Perkin Elmer) в области $4000-650\text{ см}^{-1}$. 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.

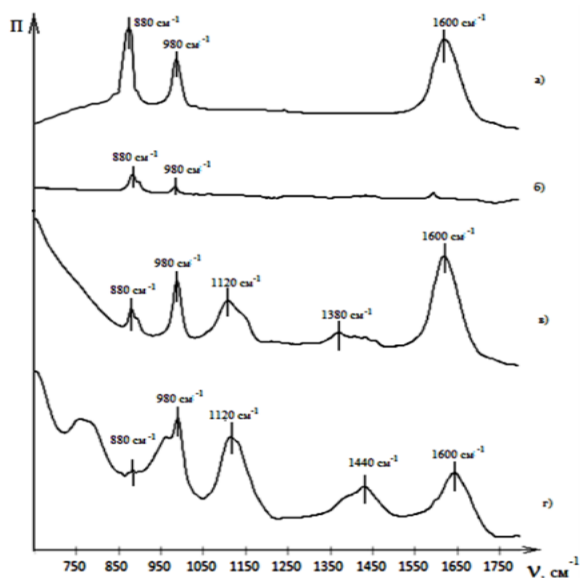


Рис. 4- ИК-спектры: а) изопрен; б) изопрен + элементарная сера; в) изопрен + полисульфид натрия; г) изопрен + сульфид натрия

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:			
	Чис- тый ПВХ	S _n (0,5м.ч.)	Na ₂ S _n (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 серусодержащих 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.

Литература

1. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниелс. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия. – 2007. – 728 с.
2. Пахомов С.И. Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособие / С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров.– Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010. – 104 с.
3. Козлов П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П.В. Козлов, С.П. Папков – М.: Химия. 1982. – 224 с.
4. Минскер К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева – М.: Химия, 1979. – 272 с.
5. Ахметханов Р.Р. дис. канд. техн. наук: 02.00.06: защищена 16.04.07/ Ахметханов Руслан Ринатович. – Уфа, 2007 – 130 с.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер – Издательство “Химия”. М., 1968. – 536 с.
7. Бараева Л.Р., Туктарова Г.И., Юсупова А.А., Юсупов Р.А., Ахметова Р.Т., Ахметов Т.Г. Вестник Казанского Технологического Университета, 2011, №17, 61-63 с.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото пер. с англ. к.х.н. Христенко Л.В., под ред. д.х.н. проф. Пентина Ю.А. – М.: Мир. 1991 – 536 с.

© А. Х. Ашрапов – асп. КГАСУ, azat642@yandex.ru; А. М. Исламов – инж. КГАСУ; В. Х. Фахрутдинова – канд. хим. наук, доц. КГАСУ; Л. А. Абдрахманова – д-р техн. наук, проф. КГАСУ; Р. К. Низамов - д-р техн. наук, проф., Ректор КГАСУ; Р. Т. Ахметова - д-р техн. наук, проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; А. А. Юсупова – канд. техн. наук, доц., зав. каф. Набережночелнинского госуд. торгово-технологического института.