

А. Н. Гришин, Л. И. Казанская, И. А. Абдуллин,
Г. В. Воробьев

ПОИСК И ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: термостойкость, поливинилхлорид, стабилизатор.

Исследовано влияние органических и неорганических стабилизаторов на термическое разложение поливинилхлорида. На основе полученных результатов даны рекомендации по использованию смеси поливинилхлорида со стабилизатором в сочетании с энергонасыщенными материалами.

The Keywords: thermal stability, polyvinylchloride, stabilizer.

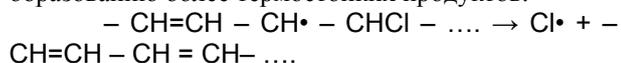
The Explored influence organic and inorganic stabilizer on thermal decomposition polyvinylchloride. On base got result are given recommendations on use mixture polyvinylchloride with stabilizer in combination with energy-rich materials.

Одним из широко применяемых полимеров в энергонасыщенных системах (ЭНС) являются поливинилхлорид (ПВХ) и сополимеры на его основе, например ВА-15. Их применение обусловлено специальными требованиями к ЭНС, а также возможностью обеспечить технологию проходного или глухого прессования образцов.

К некоторым энергонасыщенным материалам (ЭНМ), содержащих ПВХ, предъявляются требования по термостойкости. Для ЭНМ важно, чтобы они не только не плавилась и не разлагались, но чтобы их основные характеристики имели минимальную зависимость от температуры и обеспечивали безотказную работу изделия в условиях эксплуатации.

Стабильность макромолекул, определяющая комплекс эксплуатационных свойств с требуемым сроком службы, определяются химическим строением полимерной цепи. Однако, главные химические превращения макроцепей при распаде преимущественно связаны с реакциями превращения заместителей и процессом структурирования.

При нагревании ПВХ происходит отщепление боковых заместителей, приводящее к образованию более термостойких продуктов.



Термический распад ПВХ протекает по свободнорадикальному механизму. Реакция распада может вызываться следами инициатора, использовавшегося при полимеризации, или радикалами, возникающими в процессе нагрева. При отрыве этими радикалами атома водорода от метиленовой группы молекулы ПВХ образуется свободный макрорадикал. Лабильный атом хлора, находящийся в β -положении по отношению к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, отщепляется в виде легкоподвижного радикала $\text{Cl}\cdot$, способного передавать свой неспаренный электрон углеродному атому метиленовой группы другой макромолекулы, и т.д. Это может, в свою очередь, привести не только к деструкции, но и к сшиванию полимера. Реакции сшивания, которые могут быть также следствием

рекомбинации двух образовавшихся полимерных радикалов или взаимодействия полимерного радикала одной цепи с ненасыщенной связью другой цепи [2]. Сшитые структуры являются основными причинами дефектов внешнего вида полимерных изделий и снижения физико-механической прочности [3].

Реакцию сшивания ингибируют кислород, сильные диеновые агенты (например, производные масляной кислоты), диены, органические фосфиты. Интерпретация многочисленных экспериментальных исследований показывает, что с допустимым приближением, можно считать: стабильность ПВХ определяется начальным содержанием кислород ненасыщенных группировок КНГ ($\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$) практически единственных значимых лабильных группировок в составе макромолекул ПВХ. Экспериментально установлено, что на 8-10 макромолекул ПВХ приходится одна группировка типа КНГ, которая и определяет нестабильность полимера при нагревании ПВХ выше 130 °С. Однако, большинство ЭНС построены с отрицательным окислительным балансом, что исключает образование в системе КНГ.

Возможно также разложение ПВХ с разрывом связей $\text{C}=\text{C}$ в основной цепи (деградация). Для процесса дегидрохлорирования ПВХ характерна простая линейная зависимость между количеством HCl , выделяющимся из ПВХ и временем вплоть до достаточно высоких конверсий. В некоторых случаях наблюдается нелинейная зависимость, вызываемая катализом термораспада ПВХ выделяющимся HCl . Удельный вес реакций деградации существенно увеличивается при деструкции ПВХ в присутствии кислорода. Реакции деградации ингибируются на начальных стадиях деструкции ПВХ добавками NO или α -нафтола.

Для замедления термораспада ПВХ могут быть использованы два метода: 1) подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термораспада; 2) создание условий, при которых образующиеся в процессе распада вещества препятствуют более глубокому разложению полимера. Практически при стабилизации

галогенсодержащих высокомолекулярных соединений в подавляющем большинстве случаев используется первый метод, а вещества, применяемые в качестве стабилизаторов, являются, как правило, замедлителями цепных реакций распада. Принято считать, что типичными замедлителями ионных реакций являются акцепторы хлористого водорода – соли металлов органических и неорганических кислот, а замедлителями свободно-радикальных цепных реакций – антиоксиданты и элементоорганические соединения [1].

В работе исследовалось поведение ПВХ при нагревании и влияние стабилизаторов на термический распад ПВХ. Исследования проводились на дериватографе, скорость нагревания 5 °С/мин, навеска 0,05 г в кварцевых тиглях. Процесс разложения ПВХ сопровождается двумя эндоэффектами и одним экзоэффектом. Оба эндоэффекта обусловлены, вероятно, разложением ПВХ и крекингом образующихся продуктов. Экзоэффект обусловлен взаимодействием горючих элементов (углеводородных остатков полимера) с окислительными элементами: хлор, который является продуктом разложения ПВХ или кислород, присутствующий в окружающей среде. Температура разложения 225 °С, максимальная убыль массы 59%.

В качестве стабилизаторов использовались стеараты металлов Sr, Ba, Ca, Pb, органические вещества – агидол-5, ДФП, стофор-2, 11 (фосфорсодержащие соединения), содержание которых в смеси с ПВХ составляло 5% [4]. Термограммы нагревания смесей показаны на рисунках 1,2.

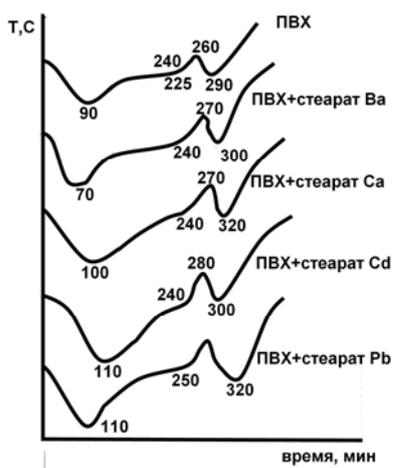


Рис. 1 - Дифференциальные кривые нагревания смесей ПВХ с неорганическими стабилизаторами

Из рисунков видно, что при введении добавок стеаратов металлов и органических веществ происходит повышение температуры начала разложения с 225°С до 240 °С. Все исследуемые стабилизаторы приводят к увеличению температуры деструкции ПВХ.

С целью повышения эффективности стабилизаторов в ПВХ смеси вводились металл- и фосфорсодержащие стабилизаторы в соотношении

1:1. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.

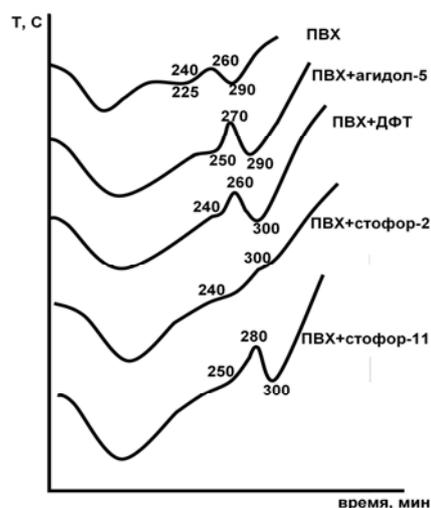


Рис. 2 - Дифференциальные кривые нагревания смесей ПВХ с органическими стабилизаторами

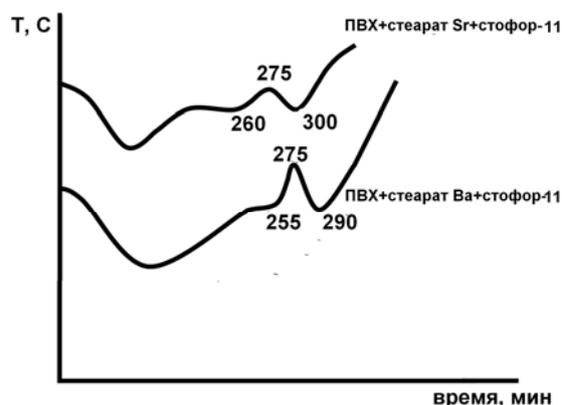


Рис. 3

Из рисунка 3 видно, что температура начала разложения увеличилась в большей степени. Вероятно, данный эффект обусловлен комплексным воздействием добавок на реакции протекающие при деструкции ПВХ. Стеараты металлов связывают образующийся HCl, а фосфорорганические соединения подавляют цепные реакции ПВХ.

Смеси стабилизаторов с ПВХ были испытаны в пиротехнических составах. Результаты испытаний показали:

- 1) Смесь стабилизаторов на скорость горения и специальный эффект не влияет;
- 2) Самыми эффективными стабилизаторами деструкции ПВХ являются смеси стеаратов и стофоров в соотношении 1:1.
- 3) Для ЭНС, сгорающих с образованием цветного пламени, рекомендуется вводить стеарат бария для зеленого огня и стеарат стронция для красного огня.

Литература

1. Степанова Л.Б. Смешанные соли карбоксилатов кальция – акцепторы HCl при старении ПВХ / Л.Б.

- Степанова, Р.Ф.Нафикова, Т.Р.Дебердеев // Вестник Казан .технол.ун-та. – 2012. – Т.15 - №23. – С.84-86.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.:Госхимиздат, 1963. – 529 с.
3. Глухов В.В. Термомеханодеструкция и стабилизация полиэтилена марки ПЭНТ11 / В.В. Глухов, И.В.Волков,

- М.М.Дорогиницкий, В.И.Кимельблат // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15 - №5. – С.77-79.
4. Минскер К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Л. Федосеева. – М.:Химия, 1959. – 252 с.

© **А. Н. Гришин** – асс. каф. технологии изготовления пиротехнических и композиционных материалов КНИТУ, dimar84@mail.ru; **Л. И. Казанская** – доц. каф. технологии изготовления пиротехнических и композиционных материалов КНИТУ; **И. А. Абдуллин** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии изготовления пиротехнических и композиционных материалов КНИТУ, ilnur@kstu.ru; **Г. В. Воробьев** – асп. каф. технологии изготовления пиротехнических и композиционных материалов КНИТУ.