

Р. В. Кожевников, Е. М. Готлиб, Д. Г. Милославский,
А. Г. Соколова, Р. Ф. Шайхутдинов

МОДИФИКАЦИЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИНОЛЕУМА ЦИКЛОКАРБОНАТАМИ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Ключевые слова: эпоксидированные растительные масла, циклокарбонаты, поливинилхлоридный линолеум, миграция, термостабильность.

Изучено влияние циклокарбонатов на базе эпоксидированного соевого масла на свойства ПВХ композиций для изготовления линолеума. Показано, что включение в рецептуру ПВХ материалов карбонизированного соевого масла приводит к существенному увеличению термостабильности композиции при значительном снижении миграции из них пластификатора ЭДОС.

Key words: epoxidized vegetable oils, cyclic carbonates, polyvinylchloride linoleum, migration, thermostability.

The effect of carbonated soybean oil on the properties of PVC compounds for the manufacture of linoleum were studied. It is shown that the inclusion in the formulation of PVC materials carbonated soybean oil leads to a significant increase in thermal stability of the composition at a significant reduction of plasticizer EDOS migration.

Введение

Растительные масла являются доступным, дешевым, возобновляемым и нетоксичным сырьем для получения широкой гаммы продуктов [1]. Особое внимание привлекают к себе ненасыщенные растительные масла, поскольку двойные связи позволяет вводить в их структуру различные функциональные группы, в том числе и эпоксидные [2, 3]. Эпоксидированные растительные масла (ЭРМ) – крупнотоннажные продукты, основная область применения которых – стабилизация-пластификация галогенсодержащих полимеров [3, 4], в последние же годы большой интерес к ЭРМ проявляется с точки зрения сырья для получения неизоцианатных полиуретанов через реакцию их карбонизации диоксидом углерода [5-7].

Поскольку эпоксидированные растительные масла эффективно используются в рецептуре поливинилхлоридных композиций [2, 3], представляло интерес изучение возможности модификации ПВХ циклокарбонатами эпоксидированных растительных масел.

Экспериментальная часть

Для приготовления ПВХ пластизола использовали: поливинилхлоридная смола марки ПВХ-Е-6250-Ж (ГОСТ 14039-78), выпускаемая Волгоградским ОАО «Химпром» (К = 66-69); в качестве основного наполнителя применялся мрамор молотый марки РМ-130 (ТУ 5716-001-99242323-2007), средний размер частиц – 46 мкм, производства ООО «РИФ-Микромрамор»; в качестве пластификатора использовался ЭДОС (ТУ 2493-003-13004749-93) – смесь производных 1,3-диоксана. В роли модификатора рассматривался продукт карбонизации эпоксидированного соевого масла, полученный по методике, описанной в работе [7]. Характеристика используемого в работе циклокарбоната эпоксидированного соевого масла (ЦКЭСМ) приведена ниже в табл. 1.

Полученные образцы линолеума были исследованы, согласно методам контроля поливинилхлоридных материалов для полов (ГОСТ 11529-86). ДТА и ТГА кривые снимались на дериватографе

Netzsch STA 449 С в температурном интервале от 25 до 600°C при скорости нагрева 10 град/мин.

Таблица 1 – Характеристика используемого в работе ЦКЭСМ

Содержание ЦК групп, % мас.	26,3
Доля эпоксидного кислорода, % мас.	1,6
Вязкость при 20 °С, Па·с	71,6
Йодное число, г I ₂ /100 г	1,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,5
Массовая доля летучих веществ, %	0,1

Основная часть

Наличие циклокарбонатных групп в молекулах масла (табл.1), позволяет предположить возможность образования водородных связей как с ПВХ, так и пластификатором ЭДОС [8]. Это позволяет рассматривать продукты с циклокарбонатами группами в роли потенциальных модификаторов для пластифицированных ЭДОСом ПВХ композиций.

Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что ЦКЭСМ практически не влияет на прочность связи между слоями линолеума и остаточную деформацию (табл. 2).

Таблица 2 – Состав ПВХ пасты, модифицированной ЦКЭСМ, и эксплуатационные свойства линолеума на ее основе

Рецептура			
Компонент	мас.ч.		
ПВХ	100	100	100
ЭДОС	92	92	92
ЦКЭСМ	0	5	10
Микромрамор	196	196	196
Эксплуатационные показатели			
Прочность связи, кгс/см	1,2	1,1	1,2
Абсолютная остаточная деформация, мм	0,6	0,6	0,6
Миграция, %	0,32	0,19	0,06
Прочность связи после вылежки 8 часов, кгс/см	1,0	1,0	1,0

Вязкость ПВХ пасты при модификации циклокарбонатами значительно возрастает, что связано с высокой вязкостью самого ЦКЭСМ (табл. 1). При этом миграция пластификатора ЭДОС из линолеума, при добавлении в состав ПВХ пасты ЦКЭСМ, значительно снижается. Особенно, этот эффект существенен (миграция снижается почти в 4 раза) при дозировке модификатора 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ (табл. 2). Это важный, с практической точки зрения, результат, поскольку миграция пластификатора из линолеума, отрицательно сказывается на его эксплуатационных показателях.

Кроме того, как показывают данные термogravиметрического анализа (рис. 1), температура 50% потери массы ПВХ пасты, при модификации ЦКЭСМ, увеличивается практически вдвое (табл. 3).

Таблица 3 – Температуры основных пиков на ДТА кривых модифицированной ЦКЭСМ ПВХ пасты для линолеума

Пики на ДТА	Температура, °C		
	1	2	3
Стеклование	292	290	282
Кристаллизация	337	337	335
Плавнение	415	415	422
Окисление	462	463	467
Окисление 2	-	-	535
50% потеря массы	326	577	577

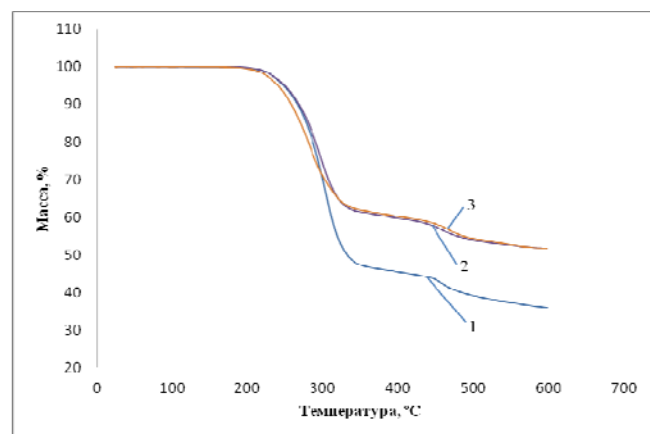


Рис. 1 – Кривые потери массы ПВХ пасты, содержащей ЦКЭСМ: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10 мас.ч.

Температура пиков, связанных со стеклованием, при введении ЦКЭСМ снижается (рис. 2). Причем, этот эффект более существенно проявляется при большем содержании модификатора (табл. 3). Таким образом, ЦКЭСМ оказывает как пластифицирующее, так и стабилизирующее действие на ПВХ композиции для изготовления линолеума.

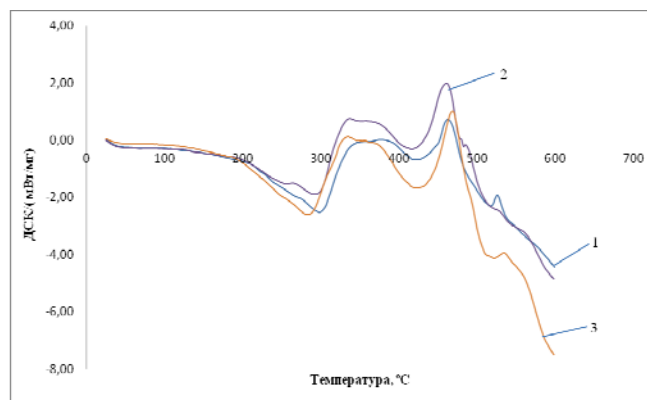


Рис. 2 – ДТА кривые ПВХ пасты для линолеума, содержащей ЦКЭСМ: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10 мас.ч.

В тоже время, модификация циклокарбонатом на базе эпоксидированного соевого масла несколько увеличивает температуры экзотермических пиков плавления и окисления (рис. 2, табл. 3).

Таким образом, можно заключить, что циклические карбонаты на базе эпоксидированных растительных масел представляют интерес в качестве модификаторов ПВХ композиций для изготовления линолеума.

Выводы

Изучено влияние циклокарбонатов эпоксидированного соевого масла на деформационно-прочностные свойства и термостабильность ПВХ композиций для изготовления линолеума. Показано, что циклокарбонаты существенно увеличивают устойчивость ПВХ материалов к действию высоких температур и, одновременно, значительно уменьшают миграцию из них пластификатора, кроме того оказывают пластифицирующее действие.

Литература

1. K. Hill, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 7, 1255-1264 (2000).
2. J. La Scala, R. P. Wool. *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 774-783 (2005).
3. B.M. Abdullah, J. Salimon, *Journal of Applied Sciences.*, **10**, 1545-1553 (2010).
4. Д.Г. Милославский, А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Р.М. Халяпов, А.Г. Лиакумович, *Вестник Казан. технол. ун-та.*, **14**, 5, 138-142 (2011).
5. B. Tamami, S. Sohn, G.L. Wilkes, *Journal of Applied Polymer Science.*, **92**, 2, 883-891 (2004).
6. A.R. Mahendran, N. Aust, G. Wuzella, U. Müller, A. Kandelbauer, *Journal of Polymers and the Environment.*, **20**, 4, 926-931 (2012).
7. Д.Г. Милославский, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, К.Е. Буркин, Е.М. Готлиб, *Вестник Казан. технол. ун-та.*, **16**, 9, 138-141 (2013).
8. Т.Л. Малышева, С.В. Головань, Д.А. Климчук. *Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии».*, **10**, 4, 687-700 (2012).