

Производство продукции из ПВХ пластизолей отличается многообразием методов. При этом важное значение имеют реологические характеристики и жизнеспособность пластизолей, которые определяют производительность оборудования, качество продукции и количество образующихся отходов [1]. На вязкость пластизолей 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 пластизолей к загустеванию с течением времени связывают с набуханием полимера в пластификаторах, диффузией его молекул в полимер и другими факторами [5]. Снизить вязкость пластизолей 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 металлсодержащих смазок - в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой (МЭГО), стеариновой (МЭГС) и высших α, α' -разветвленных изомерных монокарбоновых (ВИК) кислот (МЭГВ), (до 6 % масс.) и карбоксилаты двухвалентных металлов, полученных по новой одностадийной безотходной технологии [10]. Влияние металлсодержащих смазок на свойства пластизолей на основе эмульсионного ПВХ марки ЕП 6602С исследовали на модельных композициях следующего состава: ПВХ ЕП-6602 - 120 масс. ч., диоктилфталат - 75-80 масс. ч., металлсодержащие 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-пластизолей определяли на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в диапазоне скоростей сдвига от 0,527 до 11,17 с-1. Коэффициент старения (К) определяли по уравнению $K = \eta_i / \eta_0$ (η_i - вязкость после хранения в течение 21 суток; η_0 - вязкость через 2 часа). Пленки получали желированием пластизоля в термошкафу в течение 15 мин. при 170 0С. Белизну

пленок пластизоля 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 металлсодержащих смазок на растворяющую способность ДОФ по критической температуре растворения (КТР) ПВХ в бинарной смеси пластификаторов ДОФ: металлсодержащая смазка. Получена экстремальная зависимость данного параметра от содержания металлсодержащих смазок, с увеличением их концентрации в смеси пластификаторов КТР полимера сначала снижается, затем снова возрастает (рис.1). Таким образом, введение ограничено совместимых с ПВХ металлсодержащих смазок в количестве до 0,2 мас.ч. улучшает растворяющую способность ДОФ, что удовлетворительным образом согласуется с известной теорией – повышение растворяющего действия при введении совместно с растворяющими пластификаторами небольших количеств ограниченно растворяющих. 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- Ca+Zn МЭГО; 2- Ca+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-пластизолой, 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-пластизолой, 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-пластизолой происходит усугубление 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-пластизолой по истечении 21 суток хранения рассчитаны коэффициенты старения (табл. 1).

Рис. 4 - Влияние пластификаторов на изменение вязкости ПВХ-пластизолой при хранении: 1 - 75 мас.ч. ДОФ +5 мас.ч. Са+Zn МЭГВ; 2 - 75 мас.ч. ДОФ + 5 мас.ч. Са+Zn МЭГО; 3 - 80 мас.ч. ДОФ. Скорость сдвига 2,79 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. Са-Zn МЭГВ	Са-Zn МЭГО
Прочность при разрыве, кгс/см ²	33	34	37	40
Относительное удлинение при разрыве, %	180	175	193	200
Термостабильность, 175 °С, мин	25	17	38	35
Начальная степень белизны, Бн, % (ч/з 0,5 ч при 448 К)	92	89	95	94
Конечная белизна, Бк, %	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-пластизолой - коэффициент старения паст, полученных с их использованием практически в 2,5 раза ниже. В сравнении с ХП-470, металл-содержащие смазки проявляют большую эффективность как регуляторы вязкости пластизолой.

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.