

Исследование влияния первичных пластификаторов на свойства ПВХ-пластизолов для покрытий тентовых материалов

Investigation of the influence of primary plasticizers on the properties of PVC plastisols for tarpaulin coatings

А.О. ПАЩИНКО, Н.Р. ЛОТОЦКИЙ, Г.М. КОВАЛЕНКО

A.O. PASHCHINKO, N.R. LOTOTSKIY, G.M. KOVALENKO

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

kick119311@yandex.ru

В работе исследовано влияние первичных пластификаторов диоктилтерефталата (ДОТФ) и диизононилфталата (ДИНФ) на свойства пластизолов на основе микросуспензионного ПВХ для покрытий тентовых материалов. Определены показатели совместимости пластификаторов с ПВХ, их склонность к миграции, а также реологические характеристики пластизолов в процессе «созревания». Проведены исследования вязкости готовых пластизолов с варьирующимся соотношением пластификаторов при их общем содержании 60 и 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ и физико-механических показателей пленочных образцов на их основе.

Ключевые слова: покрытия для тканей, ПВХ-пластизол, первичный пластификатор, миграция пластификатора, вязкость пластизола

The paper investigated the effect of primary plasticizers dioctyl terephthalate (DOTP) and diisononyl phthalate (DINP) on the properties of plastisols based on microsuspension PVC for coating tent materials. Indicators of compatibility of plasticizers with PVC, their tendency to migration, as well as rheological characteristics of plastisols in the process of “maturation” are determined. The viscosity of finished plastisols with varying ratios of plasticizers at their total content of 60 and 70 mass parts per 100 mass parts of PVC and the physical and mechanical properties of film samples based on them were studied.

Keywords: fabric coatings, PVC plastisol, primary plasticizer, plasticizer migration, plastisol viscosity

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-41-44

Поливинилхлоридные тентовые материалы относятся к классу многослойных полимерных композиционных материалов. Высокие физико-механические показатели, устойчивость к внешним воздействиям и доступная стоимость обеспечивают им широкое применение в транспортной сфере, в строительстве, для возведения укрывных и защитных конструкций и др. В качестве основы в таких материалах используют полиэфирную или полиамидную (капроновую) ткань, на которую наносят один или несколько полимерных слоёв с одной или двух сторон.

Полимерное покрытие определяет ключевые эксплуатационные характеристики тентовых материалов: прочность, устойчивость к изгибу, воздухонепроницаемость, сопротивление многократным нагрузкам, долговечность. Получение требуемого комплекса свойств достигается за счёт оптимизации рецептуры ПВХ-пластизола, в которой пластификаторы играют определяющую роль в формировании структуры полимерной матрицы, а также в достижении требуемой прочности, гибкости и деформационных свойств готового изделия.

Россия и ряд других стран с умеренным и холодным климатом характеризуются продолжительными периодами отрицательных температур, нередко достигающих минус 30°C и ниже. В таких условиях полимерные покрытия склонны к охрупчиванию, растрескиванию и снижению адгезии к основе, что увеличивает риск механических повреждений и сокращает срок службы тентовых конструкций.

Дополнительные требования к материалам предъявляют регионы с континентальным климатом, для которых характерны значительные суточные и сезонные колебания температуры. Многократные циклы замораживания и оттаивания в этих условиях ускоряют процессы старения полимеров, способствуют миграции низкомолекулярных компонентов из полимерной матрицы и приводят к образованию микротрещин.

Особенно высокие требования к морозостойкости тентовых материалов предъявляются в транспортной сфере, а также при возве-

дении защитных и укрывных конструкций на открытом воздухе. Для этих областей критически важно, чтобы покрытия сохраняли необходимые физико-механические свойства при длительном воздействии низких и переменных температур.

Указанные факторы обуславливают необходимость поиска и разработки эффективных подходов к повышению морозостойкости покрытий на основе ПВХ. Установлено, что свойства пленок, изготовленных на основе пластизолов, изменяются в зависимости от содержания пластификаторов: с увеличением их содержания в пластизолах заметно увеличивается морозостойкость пленок. У образца, содержащего 40 масс.ч. пластификаторов, температура хрупкости составляет минус 40°C, а у образцов, содержащих 60 масс.ч. пластификаторов, температура хрупкости снижается до минус 60°C [1].

В работе [2] показано, что фталатные пластификаторы обеспечивают ПВХ-пластизолам более низкие температуры стеклования и лучшую устойчивость к многократному изгибу при низкой температуре по сравнению с тримеллитатами. Наилучшие характеристики были получены при использовании линейного фталата 1012Р, где при составе 100 масс.ч. пластификатора на 100 масс.ч. ПВХ количество циклов Bally Flex (испытания на циклический изгиб) достигало 141000, а температура стеклования (T_g) составляла минус 26°C.

В работе [3] установлено, что введение бутadiен-нитрильного каучука приводит к значительному увеличению ударной вязкости ПВХ-композиций при минус 30°C.

Таким образом, улучшение низкотемпературных свойств поливинилхлоридных материалов осуществляется за счет введения специальных добавок, однако эффективность этих решений во многом определяется базовой рецептурой композиции, прежде всего типом и количеством пластификатора. В этой связи подбор оптимального соотношения используемых пластификаторов является необходимым этапом для обеспечения стабильных технологических параметров и последующего введения вторичных пластификаторов и модифицирующих добавок, направленных на повышение морозостойкости изделия. Как отмечают Вихарева с

соавторами [4], пластификатор должен обеспечивать баланс между совместимостью с полимером, эффективностью, устойчивостью к миграции и долговечностью изделий, а его пригодность определяется такими свойствами, как совместимость с полимером, малая летучесть, пластифицирующее действие при пониженных температурах, отсутствие выпотевания и экстракции.

Современная тенденция развития рецептур тентовых материалов связана с переходом от традиционных фталатных пластификаторов – дибутилфталата (ДБФ) и диоктилфталата (ДОФ) – к более экологичным вариантам. В промышленности всё более широкое применение находят такие первичные пластификаторы, как диоктилтерефталат (ДОТФ) и диизононилфталат (ДИНФ). Они обладают пониженной склонностью к миграции и обеспечивают морозостойкость до минус 30°C, что особенно важно для тентовых материалов, подвергающихся атмосферному воздействию и температурным колебаниям [5].

Цель работы – исследование влияния первичных пластификаторов ДОТФ и ДИНФ на свойства ПВХ-пластизолов для создания морозостойких покрытий тентовых материалов.

При проведении исследований использовали следующие компоненты: ПВХ микросуспензионный (ПВХ-МС) марки 372NF (ТУ 20.16.30-007-83385954-2018, константа Фикентчера 72,0±1,0, «Русвинил», Россия), пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ) (ТС-СХП-06/2019, «СИБУР», Россия), пластификатор диизононилфталат (ДИНФ) (ТУ 2493-005-78136798-2009, Рошальский завод пластификаторов, Россия), термостабилизатор LF-1319 (производитель Jiangsu Uniwell Chemistry Co., Ltd, Китай).

Методы исследования. Степень совместимости ПВХ-МС с пластификаторами определяли по критической температуре растворения [6], определение миграции пластификаторов – по ГОСТ 14926–81. Динамическую вязкость пластизолов в процессе созревания измеряли на вибрационном вискозиметре марки AND SV-10 (AND, Япония) при температуре 20±1°C в течение 48 часов. Динамическую вязкость пластизолов через двое суток после приготовления измеряли на вискозиметре Брукфильда марки Brookfield DV1 (Brookfield AMETEK, США) при температуре 20±1°C и диапазоне скоростей вращения насадки от 5 до 20 об/мин (стандартная насадка типа «шпиндель» №63). Образцы плёночных материалов были получены раковым способом на стекле при толщине зазора ракля 0,4 мм, желирование проводили в термошкафу при температуре 200°C в течение 10 минут. Определение прочности и относительного удлинения при разрыве для плёночных образцов прямоугольной формы шириной 10 мм и длиной 150 мм проводили на разрывной машине РМ-30-1 (ООО «Асма-прибор», Россия) при скорости движения нижнего зажима не менее 760 мм/мин в соответствии с ГОСТ 14236–81. Величину стандартного отклонения определяли по ГОСТ 14359–69.

На первом этапе исследования была установлена степень совместимости пластификаторов с ПВХ-МС методом определения критической температуры растворения при соотношении 0,1 г ПВХ-МС на 10 мл пластификатора. Совместимость пластификатора с ПВХ-МС определяет однородность структуры и стабильность свойств материала. Критическая температура растворения служит косвенным показателем уровня совместимости системы.

Степень совместимости ПВХ с пластификаторами выражают в процентах по сравнению с критической температурой растворения образцов соответствующей марки в ДБФ. Расчет проводят по формуле (1) [6]:

$$Y = \frac{a}{b} \cdot 100, \quad (1)$$

где Y – совместимость ПВХ с исследуемым пластификатором, %; a – критическая температура растворения образца ПВХ в ДБФ, °C; b – критическая температура растворения образца ПВХ в испытуемом пластификаторе, °C.

Было установлено, что критическая температура растворения ПВХ-МС в ДБФ составляет 85°C. Для пластификаторов ДОТФ и ДИНФ критические температуры растворения равны 132°C и 118°C соответственно. Совместимость, рассчитанная по формуле (1), составила 64% для ДОТФ и 72% – для ДИНФ.

На следующем этапе была проведена оценка миграции пластификаторов из ПВХ-плёнок, полученных по рецептурам, приведённым в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры ПВХ пленок.

Компонент	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
	Количество компонента, масс. ч.			
ПВХ-МС	100			
ДОТФ	60	70	–	–
ДИНФ	–	–	60	70
Термостабилизатор	3,5			

Установлено, что при температуре 70 ± 2 °C миграция ДОТФ и ДИНФ при их суммарном содержании 60 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ составила 2,60% и 1,25%, а при 70 масс.ч. – 4,22% и 1,40% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что для ДИНФ абсолютное значение показателя миграции, а также его рост при увеличении количества этого пластификатора в композиции, выражены слабее, чем для ДОТФ.

Полученные данные согласуются с общими закономерностями, описанными в работе [4]: чем ниже совместимость пластификатора с ПВХ, тем выше миграция, и увеличение содержания пластификатора способствует возрастанию миграции за счёт роста числа непрочных связей в системе полимер–пластификатор.

Такой характер поведения пластификаторов согласуется с результатами, полученными при определении критической температуры растворения: меньшая совместимость ДОТФ с данной маркой ПВХ по сравнению с ДИНФ указывает на более слабое взаимодействие молекул с полимерной матрицей, что способствует более интенсивной миграции в процессе эксплуатации.

Однако в работе [7] показано, что для плёнок на основе массового ПВХ характерна меньшая миграция ДОТФ, чем ДИНФ. Известно, что совместимость, сорбция и миграция пластификатора определяются не только природой пластификатора, но и структурными особенностями самого ПВХ: способом полимеризации, степенью кристалличности, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, поэтому параметры взаимодействия с пластификаторами должны экспериментально определяться для разных марок [8, 9].

В этой связи можно сделать предположение, что в случае ПВХ-МС в большей степени на миграцию будет оказывать влияние морфология частиц полимера.

В промышленной практике пластизолы после изготовления проходят стадию созревания, в течение которой стабилизируется вязкость и происходит релаксация структуры системы. Во время выдержки пластификатор равномерно распределяется в объеме дисперсии и проникает внутрь частиц ПВХ, обеспечивая их частичное набухание, что оказывает существенное влияние на процесс желирования. Зависимости динамической вязкости пластизолов от времени представлены на рис. 1.

Видно (рис. 1), что в процессе созревания наблюдается нелинейное изменение вязкости: на начальном этапе она возрастает, достигая пикового значения, после чего постепенно снижается и асимптотически выходит на плато.

На начальной стадии созревания происходит интенсивная диффузия пластификатора в частицы ПВХ, сопровождающаяся их набуханием и увеличением объемной доли дисперсной фазы, что приводит к росту вязкости системы. При комнатной температуре диффузионные процессы ограничены, и со временем достигается состояние насыщения частиц ПВХ пластификатором, соответствующее максимальному значению вязкости.

Дальнейшее снижение вязкости может быть связано с проявлением эффекта Фарриса, характерного для дисперсных систем с мультимодальным распределением частиц по размерам [10]. В данном случае более высокодисперсная фракция в процессе релаксации перераспределяется в межчастичных промежутках, заполняя свободный объем между более крупными частицами, что приводит к формированию более эффективной упаковки и, как следствие, к снижению вязкости.

Выход вязкости на плато свидетельствует о завершении основных процессов релаксации и структурообразования, что соответствует окончанию стадии созревания пластизола. Для обоих систем стабилизация вязкости достигается примерно через 40 ч. Это указывает на единый механизм снижения вязкости, связанный

прежде всего с перераспределением в объеме частиц дисперсной фазы, а не с типом пластификатора.

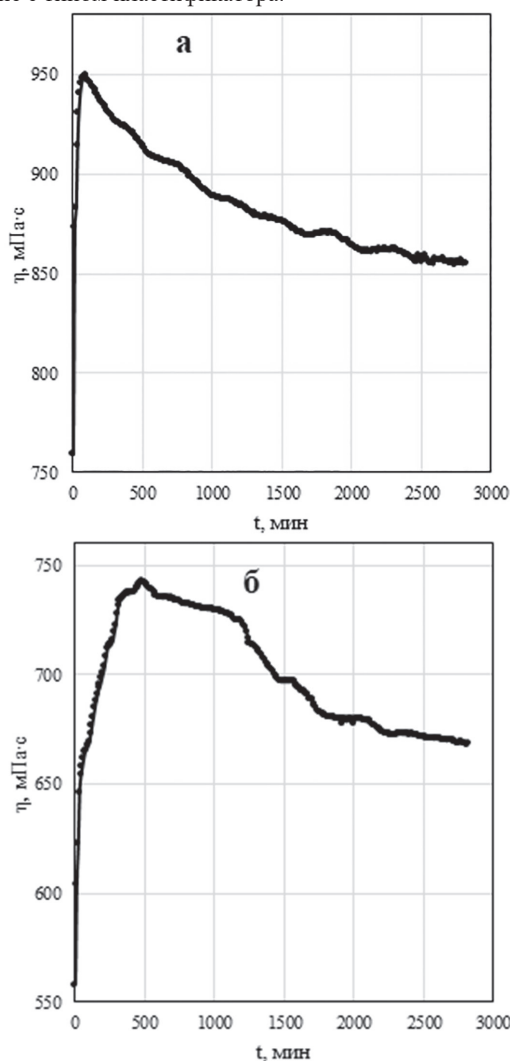


Рис. 1. Зависимость вязкости пластизоль от времени. Содержание пластификатора 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ (41,18 об.%): (а) – ДИНФ; (б) – ДОТФ.

Пиковые значения вязкости для ДИНФ и ДОТФ наблюдаются спустя 1,5 и 8 ч соответственно. Аналогичное поведение вязкости пластизола на основе микросуспензионного ПВХ и ДИНФ в процессе созревания описано в работе [11]. Авторами показано, что максимум вязкости достигался примерно через 2 часа при содержании пластификатора 50 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ, тогда как в настоящем исследовании для системы с 70 масс.ч. ДИНФ на 100 масс.ч. ПВХ пик фиксируется раньше, что объясняется концентрационной зависимостью коэффициента диффузии.

Более продолжительное время, необходимое для достижения равновесной степени набухания частиц ПВХ и, соответственно, максимальной вязкости, в системе с ДОТФ обусловлено его пониженной по сравнению с ДИНФ совместимостью с ПВХ, что подтверждается результатами определения критической температуры растворения.

Зависимости динамической вязкости пластизоль от соотношения ДОТФ и ДИНФ при их общем содержании 60 и 70 масс.ч. (на 100 м.ч. ПВХ) представлены на рис. 2.

При суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. наблюдается (рис. 2 а) монотонное снижение вязкости с увеличением доли ДОТФ в смеси. Предполагается, что при суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. значительная их часть адсорбируется на активных центрах поверхности частиц ПВХ, а проникновение внутрь частиц ограничено, поэтому вязкость определяется в первую очередь свойствами дисперсионной среды, вклад набухания частиц минимален.

Диизононилфталат является более крупной и стерически затруднённой молекулой за счёт полярных групп в орто-положении, способных к экранированию друг друга. Поэтому он менее эффек-

тивно заполняет свободный объём композиции, что повышает трение между частицами и приводит к более высокой вязкости при нулевом содержании ДОТФ.

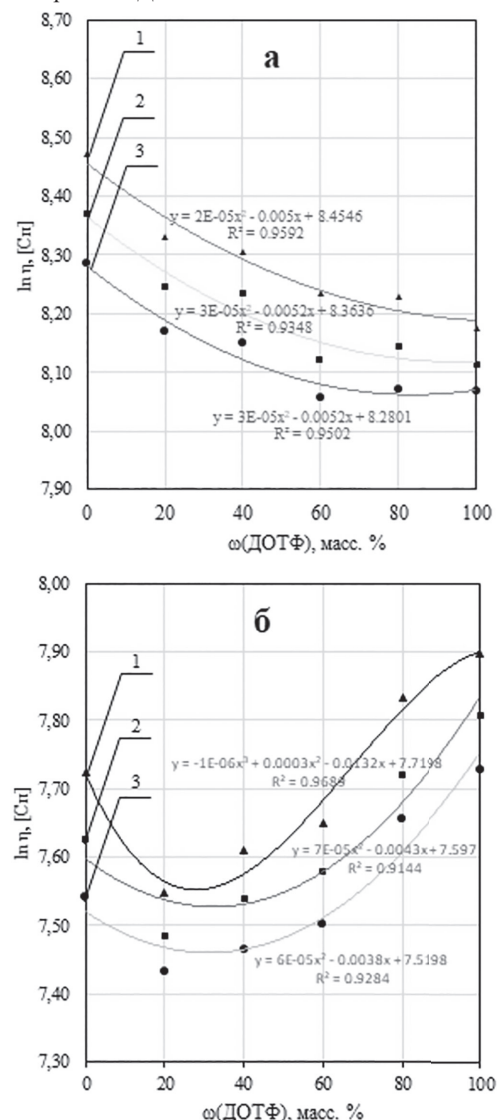


Рис. 2. Зависимость вязкости пластизоль от количества ДОТФ в смеси ДИНФ + ДОТФ и скорости вращения шпинделя. Скорость вращения шпинделя, об/мин: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20. Общее содержание пластификаторов на 100 масс.ч. ПВХ: (а) – 60 масс.ч. смеси ДИНФ + ДОТФ; (б) – 70 масс.ч. смеси ДИНФ + ДОТФ.

Диоктилтерефталат обладает меньшей молекулярной массой, чем ДИНФ, и стерически открытыми полярными группами в пара-положении, что облегчает его взаимодействие с полярными связями углерод–хлор поливинилхлорида. Это приводит к снижению трения между частицами и способствует частичному разрушению агрегатов, в результате чего уменьшается вязкость.

При суммарном содержании пластификаторов 70 масс.ч. (рис. 2 б) изменение вязкости пластизоль носит сложный нелинейный характер: при увеличении содержания ДОТФ до 20 масс.% вязкость снижается до абсолютного минимума, а при дальнейшем увеличении доли ДОТФ вязкость возрастает, причём система с 100 масс.% ДОТФ обладает более высокой вязкостью, чем система с 100 масс.% ДИНФ.

При данном содержании количество пластификаторов становится достаточным как для адсорбции на активных центрах поверхности частиц ПВХ, так и для проникновения внутрь них. В этих условиях, помимо межчастичного трения, определённую роль начинает играть и набухание частиц ПВХ.

В системе с 0 масс.% ДОТФ диизононилфталат распределяется как в межчастичном пространстве, так и внутри частиц ПВХ. Добавление небольшого количества ДОТФ (20 масс.%) снижает вязкость за счёт уменьшения трения между набухшими частицами и частичного разрушения агрегатов (возникает мультимодальное распределение частиц по размерам), что приводит к выраженному

минимуму. При дальнейшем увеличении доли ДОТФ меньшие размеры молекулы обеспечивают его приоритетное проникновение внутрь частиц и более интенсивное набухание. Это приводит к росту вязкости, и в результате система с 100 масс.% ДОТФ проявляет более высокую вязкость, чем система с 100 масс.% ДИНФ.

Для пленочных образцов, изготовленных на основе данных пластизолов, были исследованы прочность и относительное удлинение при разрыве, представленные на рис. 3.

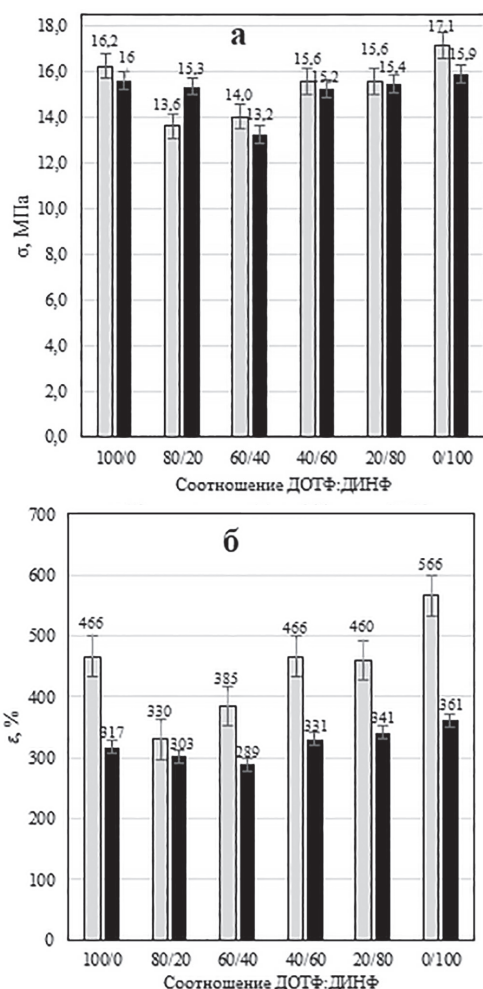


Рис. 3. Зависимость показателей прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от соотношения ДОТФ / ДИНФ в пластизолах.

Видно, что показатели прочности и относительного удлинения при разрыве (рис. 3, а и б) проходят через минимумы для обоих суммарных содержаний смеси пластификаторов.

При суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. минимальные значения прочности и относительного удлинения при разрыве наблюдаются при соотношении ДОТФ/ДИНФ = 60/40, тогда как при 70 масс.ч. минимумы соответствуют соотношению пластификаторов 80/20. Такое смещение указывает на изменение зоны пониженной совместимости пластификаторов при увеличении их общего содержания. В обоих случаях увеличение доли ДИНФ после прохождения экстремума приводит к росту прочности и относительного удлинения при разрыве, что подтверждает большую совместимость и эффективность этого пластификатора для поливинилхлоридных рецептур полимерных покрытий тентовых материалов.

Заключение

Таким образом, в работе исследована совместимость первичных пластификаторов – диоктилтерефталата (ДОТФ) и диизонилфталата (ДИНФ) – с микросуспензионным ПВХ и их влияние на реологические характеристики, миграцию и физико-механические свойства ПВХ-пластизолов для покрытий тентовых материалов.

Определено, что степени совместимости с микросуспензионным ПВХ равны 64% для ДОТФ и 72% для ДИНФ (по сравнению с диоктилфталатом).

Установлено, что миграция ДОТФ и ДИНФ при их суммарном содержании 60 масс.ч. составляет 2,60% и 1,25%, а при 70 масс.ч. – 4,22% и 1,40% соответственно.

Показано, что пик вязкости в процессе «созревания» достигается через 1,5 часа для пластизола с ДИНФ и через 8 часов для системы с ДОТФ, что отражает различия в скорости диффузии пластификаторов. Вязкость обеих систем стабилизируется через 40 часов.

Выявлено, что при суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. наблюдается немонокотонное снижение вязкости с увеличением в смеси доли ДОТФ с локальными минимумами при 20 масс.% и 60 масс.% ДОТФ. При суммарном содержании пластификаторов 70 масс.ч. изменение вязкости пластизолов носит сложный нелинейный характер.

Установлено, что показатели прочности и относительного удлинения при разрыве проходят через минимумы при соотношении ДОТФ/ДИНФ = 60/40 для 60 масс.ч. и 80/20 – для 70 масс.ч. смеси пластификаторов. После прохождения этих минимумов увеличение доли ДИНФ приводит к росту физико-механических показателей, что подтверждает его более высокую эффективность для рецептур покрытий тентовых материалов.

Литература

1. Поливинилхлоридные пластизолы для гетерогенного наполного покрытия / Г.В. Рыбачук, М.К. Тимин, В.С. Смирнов [и др.] // Пластические массы. 2019. №7–8. С. 42–44. DOI 10.35164/0554-2901-2019-7-8-42-44.
2. Liu H., Chen Y., Zhu H., Ma Y., Lian C., Shi X. Influences of plasticizer molecular structure and content on flexural fatigue of soft poly(vinylchloride) // J. Vinyl Addit. Technol. 2022. T. 28, N4. P. 706–718. DOI: 10.1002/vnl.21872.
3. Zhang X., Mao Z., Zhang J. Significant improvement of the low-temperature toughness of PVC/ASA/NBR ternary blends through the concept of mismatched thermal expansion coefficient // Journal of Polymer Engineering. 2019. T. 39, N10. P. 902–908. DOI:10.1515/polyeng-2019-0192.
4. Вихарева И.Н., Кручинина П.А., Шарапова И.Т. [и др.]. Влияние физико-химических характеристик эфиров дикарбоновых кислот на их пластифицирующую способность // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2025. Т. 17, №4. С. 149–159. DOI 10.14529/chem250416.
5. Krauskopf L.G. Plasticizer structure/performance relationships // Journal of Vinyl Technology. 1993. T. 15, N3. С. 140–147. DOI: 10.1002/vnl.730150306.
6. Хорошая Е.С., Ильин С.Н. Ускоренные методы химических исследований в производстве искусственных кож и пленок. М.: Лёгкая индустрия, 1975. 285 с.
7. Tüzüm Demir A.P., Ulutan S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air // Journal of Applied Polymer Science. 2012. T. 128, N3. С. 1948–1961. DOI: 10.1002/APP.38291.
8. Pepperl G. Molecular weight distribution of commercial PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2000. T. 6, N2. С. 88–92. DOI:10.1002/vnl.102299.
9. Vergnaud J.-M. Scientific Aspects of Plasticizer Migration from Plasticized PVC Into Liquids // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1983. T. 20, N1. С. 1–22. DOI: 10.1080/03602558308067734.
10. Farris R.J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data // Transactions of the Society of Rheology. 1968. T. 12, N2. С. 281–301. DOI: 10.1122/1.549109.
11. Fajardie P., Carrot C., Cassagnau P. Modeling of aging behavior for PVC plastisols containing a recycled fraction // Rheologica Acta. 2025. T. 64. С. 37–53. DOI: 10.1007/s00397-024-01480-w.