

Исследование влияния пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластикатов

Study of the influence of plasticizer DES M-2 on the physical, mechanical and technological properties of plasticate PVC

Р.Ф. НАФИКОВА¹, Р.Н. ФАТКУЛЛИН¹, Ф.И. АФАНАСЬЕВ¹,

Л.Б. СТЕПАНОВА¹, А.А. ИСЛАМУТДИНОВА²

R.F. NAFIKOVA¹, R.N. FATKULLIN¹, F.I. AFANASIEV¹,

L.B. STEPANOVA¹, A.A. ISLAMUTDINOVA²

¹ АО «Башкирская содовая компания»

² Уфимский государственный нефтяной технический университет

¹ JSC "Bashkir Soda Company"

² Ufa State Petroleum Technical University

Nafikova.RF@soda.ru

В работе приведены результаты исследований влияния нового пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства ПВХ пластикатов. Показана эффективность использования ДЭС М-2 для пластификации ПВХ. Сформулированы практические рекомендации, которые необходимы при составлении рецептур ПВХ материалов и изделий с использованием ДЭС М-2.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор, температура стеклования, термостабильность, морозостойкость, твердость, текучесть расплава

The paper presents the results of studies of the influence of the new plasticizer DES M-2 on the physical, mechanical, technological and operational properties of plasticate PVC. The efficiency of using M-2 DES for PVC plasticization is shown. Practical recommendations are formulated that are necessary when compiling PVC compound materials and products using DES M-2.

Keywords: polyvinyl chloride, plasticizer, glass temperature, thermal stability, frost resistance, hardness, melt fluidity

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-33-36

Пластификация полимеров является одним из распространенных способов получения материалов с заданными свойствами. Поэтому изучение физико-химических свойств систем полимер–пластификатор представляет значительный интерес. Основными задачами таких исследований являются анализ влияния свойств пластифицированных материалов на стабильность в условиях эксплуатации и некоторые другие вопросы, относящиеся к теории и практике пластификации [1].

Пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ) является самым массовым из полимерных материалов. Для его производства широкое применение в качестве пластификатора находят эфиры фталевой кислоты, в частности, ди-2-этилгексилфталат (ДОФ), диизонилфталат и диизодецилфталат [2]. Высокая совместимость данных пластификаторов с ПВХ придает повышенную сопротивляемость диффузионно-контролируемым потерям (низкая миграция пластификаторов), хорошие диэлектрические свойства. Кроме того, пластификаторы позволяют повысить перерабатываемость, ударную вязкость, эластичность, морозостойкость и другие важные эксплуатационные свойства ПВХ пластикатов [3–6]. Эффект пластификации полимеров с различными пластификаторами неодинаков и зависит от их химической природы и строения [7–10].

В настоящее время ассортимент отечественных пластификаторов нефтяного и синтетического происхождения для полярных полимеров и каучуков весьма ограничен. На рынке имеется значительный дефицит пластификаторов, а высокая их стоимость заставляет обращать внимание на поиск относительно дешевых и доступных продуктов.

В связи с этим в производстве ПВХ пластикатов широко используются в качестве вторичных пластификаторов ЭДОС, ДИС и Флотореагент оксаль Т-92, которые представляют собой смесь

формалей и олигомеров диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров [11–12]. В сравнении с традиционными фталатными пластификаторами они имеют положительные гигиенические характеристики (III и IV класс опасности) и более низкую стоимость. Однако следует отметить и их существенные недостатки, а именно повышенную летучесть, гидрофильность, невысокую пластифицирующую способность, низкие термические характеристики, а также низкую совместимость с ПВХ [13]. С недавнего времени на отечественном рынке появилась еще одна новая модификация пластификатора на основе высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида диоксановым методом, а именно особым образом стабилизированная смесь высококипящих эфиров диоксановых спиртов (4-метил-1,3-диоксан-4-этанол) – пластификатор ДЭС М-2. Данный пластификатор, в сравнении с вышеуказанными вторичными пластификаторами, обладает меньшей летучестью и более высокой температурой вспышки (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика вторичных пластификаторов.

Наименование показателя	Результаты анализов		
	ЭДОС	Флотореагент Оксаль Т-92	ДЭС М-2
Внешний вид	Прозрачная не расслаивающаяся жидкость от желтого до темно-коричневого цвета		Маслянистая жидкость желтого цвета
Плотность, г/см ³	1,08±0,03	1,02–1,12	1,102
Температура вспышки, °С	137	130	165
Массовая доля летучих веществ, %	0,6	0,9	0,2

Поиск резервов снижения себестоимости полимерной продукции делает актуальным исследование нового пластификатора ДЭС М-2 в ПВХ композициях.

Целью данной работы являлось изучение влияния ДЭС М-2 на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства ПВХ пластиков.

Экспериментальная часть

Исследование влияния пластификаторов на свойства ПВХ пластификатов проводили в базовых композициях, состав которых приведен в таблице 2. Композиция I содержит пластификатор ДОФ, композиция VI – ДЭС М-2, в композициях II–V использованы смеси ДОФ и ДЭС М-2 в различных соотношениях. При этом общее количество пластификаторов в ПВХ пластикатах оставалось постоянным.

Таблица 2. Состав исследуемых ПВХ композиций.

Наименование пластификатора	Содержание пластификатора, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ					
	I	II	III	IV	V	VI
ПВХ	100	100	100	100	100	100
ТОСС	2	2	2	2	2	2
Стеарат кальция	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Дифенилолпропан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ДОФ	50	40	30	20	10	–
ДЭС М-2	–	10	20	30	40	50

ПВХ композиции готовили в лабораторном смесителе при скорости вращения мешалки 1400 об./мин. При достижении температуры 115°C включали пониженную скорость перемешивания, в рубашку смесителя подавали холодную воду. После охлаждения композицию гомогенизировали и пластицировали в течение 10 минут на вальцах ПД 320 160/160 при температурах 160–165°C.

Физико-механические свойства ПВХ пластификатов определяли в соответствии с ГОСТ 11262, твердость по Шору А – по ГОСТ 263, температуру хрупкости – по ГОСТ 16782. Термодинамическую устойчивость пластификаторов ДОФ, ДЭС М-2 и их смесей оценивали по ГОСТ 14332-69 «Метод пятна» [14], согласно которому измеряли размер пятна пластификатора на подложке из чертежной кальки, выделившегося из таблетки высотой 4 мм после воздействия в течение 14 суток нагрузки 1 кгс/см². На основании полученных данных рассчитывали константу термодинамической устойчивости ($K_{\text{тд}}$), представляющую собой отношение диаметра пятна пластификатора на кальке к диаметру исходной таблетки.

Термостабильность ПВХ пластификатов определяли методом «Конго красный» по ГОСТ 14041, устойчивость к появлению окрашивания оценивали по изменению цвета пластика до и после прогрева при 180°C в течение 30 минут, координаты цвета измеряли в цветовом пространстве CIE Lab спектрофотокориметром X-Rite.

Динамический механический анализ проводили на приборе NETZSCH DMA 242 в режиме растяжения и интервале температур от –100° до 100°C при частоте 1 Гц в атмосфере азота, подаваемого со скоростью 100 мл/мин.

Результаты и обсуждение

Физико-механические свойства и текучесть расплава ПВХ пластификатов изменяются в зависимости от химического строения и дозировки используемого пластификатора (табл. 3).

Таблица 3. Влияние пластификаторов на свойства ПВХ пластификатов.

Наименование показателя	Номер композиции по табл. 2					
	I	II	III	IV	V	VI
Прочность при разрыве, МПа	25,9	27,6	29,2	31	31,3	32
Относительное удлинение при разрыве, %	344	337	334	323	319	307
Плотность, г/см ³	1,245	1,261	1,271	1,289	1,307	1,322
Твердость по Шору А, усл.ед	82	82	83	84	85	86
ПТР, г/10 мин. $H = 10 \text{ кгс}, T = 190^\circ\text{C}$	16,3	17,1	17,8	18,5	19,3	20,1
$K_{\text{тд}}$	0,7	0,66	0,64	0,64	0,61	0,59

Повышение степени замещения ДОФ пластификатором ДЭС М-2 приводит к возрастанию прочности и снижению относительного удлинения при разрыве. Сравнение образцов I и VI, полученных с индивидуальными пластификаторами, показывает, что при полной замене ДОФ на ДЭС М-2 прочность возрастает с 25,9 МПа до 32 МПа, а относительное удлинение при разрыве снижается с 344% до 307%.

Пластификатор ДЭС М-2 хорошо совмещается с ПВХ и не имеет склонности к миграции из пленки – коэффициент его термодинамической устойчивости менее 1,2 и даже несколько ниже, чем у ДОФ.

С увеличением содержания в смеси пластификаторов ДЭС М-2, характеризующимся более высокой удельной массой в сравнении с ДОФ, происходит закономерное повышение плотности ПВХ пластика. При этом твердость по Шору А возрастает на 4 усл.ед., а показатель текучести расплава увеличивается с 16,3 до 20,1 г/10 сек.

Изучена количественная эффективность пластифицирующего действия ДЭС М-2, которую определили как фактор замещения по зависимости твердости по Шору А от его концентрации в сравнении с ДОФ (рис. 1).

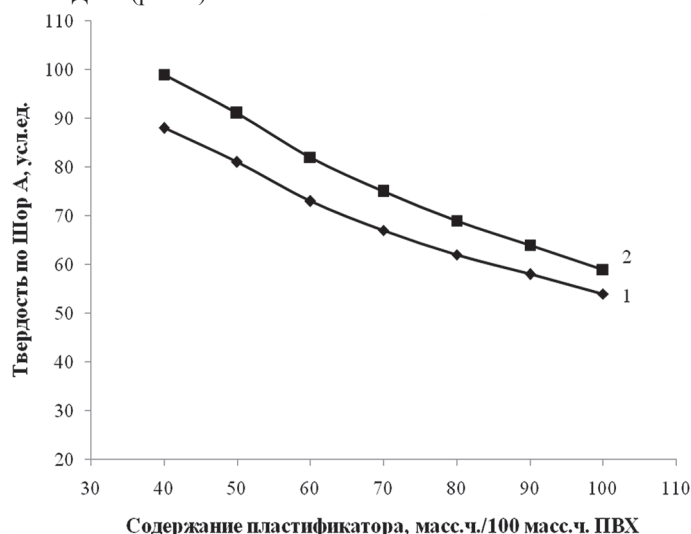


Рис. 1. Зависимость твердости ПВХ пластика от концентрации пластификаторов: 1 – ДОФ; 2 – ДЭС М-2.

Полученные данные свидетельствуют, что необходима более высокая дозировка ДЭС М-2 для достижения значений твердости, обеспечиваемой ДОФ. Так, твердость 80 усл.ед. по Шору А достигается при содержании 50,5 масс.ч. ДОФ или 61,3 ДЭС М-2. Это свидетельствует о несколько меньшей пластифицирующей способности ДЭС М-2 – коэффициент замещения для него составляет 1,2.

Замещение до 20 масс.ч. ДОФ на ДЭС М-2 на морозостойкость пластика значительного влияния не оказывает. Дальнейшее увеличение его содержания сопровождается некоторым повышением температуры хрупкости (рис. 2).

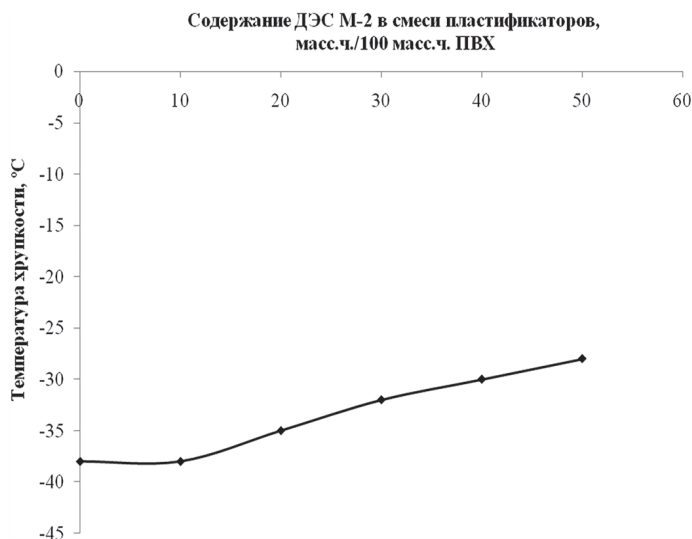


Рис. 2. Зависимость температуры хрупкости ПВХ пластика от содержания ДЭС М-2 в смеси пластификаторов.

Более высокое содержание летучих веществ в пластификаторе ДЭС М-2 в сравнении с ДОФ сказывается на показателе «Потери в массе при прогреве при 160°C в течение 6 часов» (рис. 3).

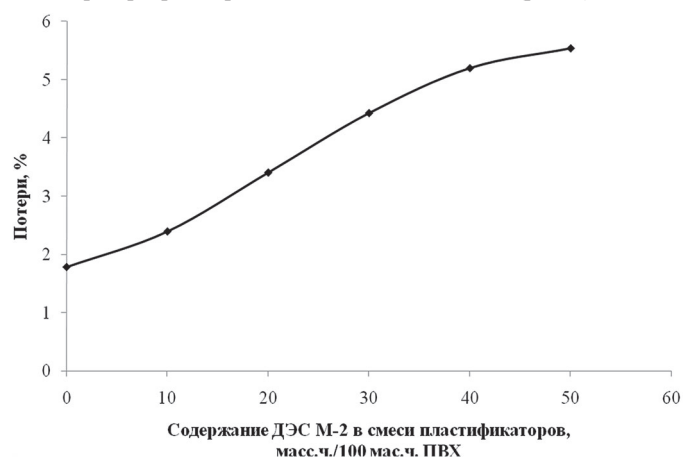


Рис. 3. Зависимость потерь в массе при прогреве ПВХ пластика при 160°C в течение 6 часов от содержания ДЭС М-2 в смеси пластификаторов.

Анализ цвета полимерных пленок, полученных из базовых ПВХ композиций, показывает, что с повышением дозировки обладающего более темным цветом ДЭС М-2 снижается их степень белизны – по градации системы CIELAB координата цветового оттенка L снижается с 75 для композиции I до 66 для композиции VI, при этом координата b , характеризующая при положительных значениях отклонения от белого цвета в сторону желтого, увеличивается (табл. 4).

Рассчитанное значение ΔE показывает степень изменения цвета пленок из композиций II–VI в сравнении с I. Из этих данных видно, что изменение состава пластифицирующей смеси сопровождается монотонным изменением цвета ПВХ пластика.

Таблица 4. Влияние соотношения ДОФ и ДЭС М-2 на цвет ПВХ пластика.

Наименование показателя	Номер композиции					
	I	II	III	IV	V	VI
L	75	72,3	71,5	70	68	66
a	-1,09	-0,88	-0,48	0,27	0,54	0,62
b	7,9	8,25	10,2	13,3	16	18,2
Изменение цвета, ΔE	–	2,78	4,45	7,7	11	14

Сложноэфирные пластификаторы при определенных условиях могут значительно воздействовать на процесс дегидрохлорирования ПВХ [15, 16].

Приведенные в таблице 5 данные показывают, что ДЭС М-2 не оказывает заметного влияния на деструкцию ПВХ. При замещении 10 масс.ч. ДОФ на ДЭС М-2 термостабильность снижается с 240 до 227 минут, с увеличением его содержания в смеси пластификаторов постепенно снижается. Аналогичное влияние состав пластифицирующей смеси оказывает и на цветостабильность ПВХ пленок – изменение их цвета после прогрева с увеличением содержания ДЭС М-2 несколько возрастает.

Таблица 5. Влияние соотношения ДОФ и ДЭС М-2 на термо- и цветостабильность ПВХ пластика.

Наименование показателя	Номер композиции					
	I	II	III	IV	V	VI
Термостабильность при (185±1)°C, мин.	240	227	221	213	206	198
Изменение цвета пленки после прогрева при 180°C в течение 50 мин., ΔE	15,2	15,1	15,8	16,2	16,4	16,9

Динамический механический анализ (ДМА) является удобным и чувствительным методом исследования совместимости пластификаторов с ПВХ, а также определения таких важных параметров как температура стеклования, модуль упругости, тангенс угла механических потерь [19, 20].

Измерения, проводимые при фиксированной частоте в широком интервале температур, позволяют определять свойственные каждому исследуемому образцу релаксационные процессы, обусловленные молекулярной подвижностью. Проявление каждого вида молекулярного движения, приводящего к значительным изменениям температурной зависимости высокоэластических свойств, является температурным переходом [21]. Основным релаксационным процессом, проявляющимся в главной релаксационной области (α -релаксация), является переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или наоборот). Условной границей между этими состояниями является температура стеклования T_g – важнейшая характеристика аморфных полимеров, введенная Юберрайтером. Это температура, ниже которой «заморожено» движение сегментов полимерных молекул [22].

Проведенные исследования термомеханических характеристик ПВХ пластификатов показывают, что для образца, полученного с ДОФ, область температур, соответствующих стеклообразному состоянию, лежит в диапазоне от минус 100°C до минус 43,9°C, а переход в область высокоэластического состояния наблюдается выше температуры стеклования, равной минус 18,9°C, определенной как первое производное $E' = f(t)$ (рис. 4). Область от минус 70°C до 9°C характеризуется резким уменьшением модуля упругости E . Такие существенные изменения в температурной зависимости

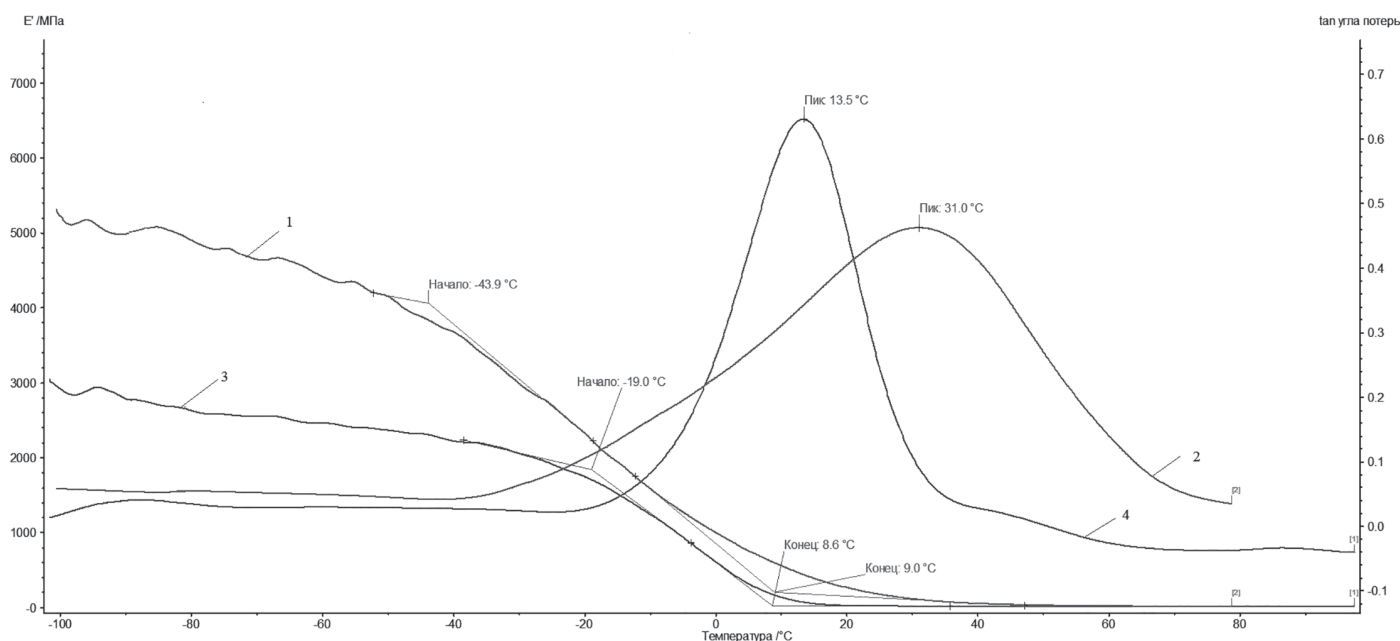


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (1, 3) и тангенса угла механических потерь (2, 4) от типа используемого пластификатора: 1, 2 – ДОФ; 3, 4 – ДЭС М-2.

механических свойств связаны с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Пик $\text{tg}\alpha$ появляется при температуре 31°C.

При пластификации ПВХ ДЭС М-2 начало перехода из стеклообразного состояния наблюдается при температуре минус 19°C, а начало перехода в область высокоэластического начинается от минус 3,5°C. Пик $\text{tg}\alpha$ появляется при температуре 13,5°C. Ширина максимума тангенса угла механических потерь при пластификации ДЭС М-2 уменьшается, что следует связывать с уменьшением набора кинетических единиц [23], участвующих в «размораживании» сегментальной подвижности, т.е. с повышением гомогенности структуры. Кривые $\text{tg}\alpha$ в обоих случаях показывают наличие одного пика, что свидетельствует о высокой совместимости исследуемых пластификаторов с ПВХ [24].

В стеклообразном состоянии у образца, пластифицированного ДЭС М-2, модуль упругости в 1,8 раз ниже, чем у пластика, полученного с ДОФ.

Таблица 6. Значения величин, полученных при исследовании ПВХ пластификаторов методом ДМА.

Образец	T_H , °C	T_{CT} , °C	T_K , °C	$T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$, °C	$T_K - T_H$	E , МПа
I	-43,9	-18,9	9	31	52,9	5250
II	-41,2	-17,8	8,9	27,2	51	5650
III	-32,1	-15,3	8,7	22,7	40,8	6070
IV	-24,6	-13,1	8,6	17,3	33,2	5400
V	-21,2	-7,8	8,5	15,6	29,7	4200
VI	-19	-3,5	8,6	13,5	27,6	3040

T_H – температура начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое;

T_{CT} – температура стеклования;

T_K – температура конца перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое;

$T_K - T_H$ – интервал температур, в котором наблюдается область α -релаксации;

E – модуль упругости.

Из данных таблицы 6 видно, что с увеличением содержания ДЭС М-2 в смеси пластификаторов наблюдается монотонное повышение температуры стеклования, снижение модуля упругости и уменьшение разницы температур ($T_K - T_H$). Снижение разницы между началом и окончанием стеклования полимера свидетельствует о том, что «размораживание» молекулярной подвижности основных сегментов макромолекулы происходит в более узком температурном интервале.

Таким образом, полученные результаты исследований показывают, что в рецептурах ответственных ПВХ материалов можно заменить до 30% ДОФ на пластификатор ДЭС М-2 без ухудшения их физико-механических и эксплуатационных характеристик. В ПВХ пластиках, к которым не предъявляются высокие требования по морозостойкости и потерям веса при прогреве, с учетом хорошей термодинамической совместимости и при отсутствии отрицательного влияния на технологические свойства степень замещения ДОФ на ДЭС М-2 может быть увеличена.

Литература

- Берштейн В.А., Егорова Л.М., Егоров В.М., Песчанская Н.Н. и др. Прогнозирование эффектов пластификации в поливинилхлоридных системах с одним и двумя пластификаторами // Высокомолекулярные соединения, 1991, Т. 33, №6, С. 1265–1271.
- Мазина Л.А., Ахметханов Р.М., Захаров В.П., Нафикова Р.Ф., Степанова Л.Б. Термическая и термоокислительная устойчивость поливинилхлорида, пластифицированного диоктилтерефталатом // Вестник Башкирского университета, 2017, Т. 22, №4, С. 991–994.
- Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов, Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004, 328 с.
- Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида, М.: Химия, 1975, 248 с.
- Козлов В.П., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров, М.: Химия, 1982, 283 с.
- Тиниус К. Пластификаторы, М.: Химия, 1964, 916 с.
- Козлов В.П., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров, М.: Химия, 1982, 224 с.
- Terry B.W. Low-Temperature Tensile Evaluation of Plasticized PVC // B.W. Terry // Mod. Plast., 1967, Vol. 44, № 5, P. 160–164.
- Барштейн Р.С., Ермолаев Г.С. Совместимость полиэфирных пластификаторов с поливинилхлоридом // Пластические массы, 1970, № 10, С. 47–51.
- Armstrong R.W. U.P. Polyelectrolytes // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York, 1969, Vol. 10, 861 p.
- Пат. РФ № 2100356, МПК C07D 319/04. Состав пластификатора для поливинилхлоридных композиций и способ его получения. 1997.
- Готлиб Е.М., Верижников Л.В., Лиакумович А.Г., Соколова А.Г. Новый пластификатор полимерных строительных материалов. Учебное пособие, М.: ЦМИПКС, 1997, 33 с.
- Пат. РФ № 2177966, МПК C 08 L 27/06, C 08 K 5/15 Антимиграционная добавка к пластификаторам на основе смеси диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров и на основе высококипящих эфиров диоксановых спиртов для поливинилхлоридных композиций. Бюл. №1, 2002.
- Скрозников С.В., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В. Влияние содержания пластификатора на структурно-механические свойства сополимеров этилена // Успехи в химии и химической технологии, Том XXII, 2008, № 4 (84), С. 61–64.
- Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В. В. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009, 608 с.
- Минский К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида, М.: Наука, 1982, 272 с.
- Bernhard Wunderlich Thermal Analysis of Polymeric. Materials Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 894 p.
- Boughalmi R., Jarray J., Ben Cheikh Larbi F., Dubault A., Halary J.L. Molecular Analysis of the Mechanical Behavior of Plasticized Amorphous Polymers // Oil & Gas Science and Technology, 2006, Vol. 61, №6, P. 725–733.
- Баргенов Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров, М.: Высшая школа, 1984, 391 с.
- Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир, 2001, 345 с.
- Колупаев Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Куницкий Ю.А. Механическая релаксация наполненного ПВХ в звуковом диапазоне частот // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2012, Т.10, №2, С. 385–393.
- Ramlee N.A., Ratnam C.T., Alias N.H., Rahman M.F. Dynamic Mechanical and Gel Content Properties of Irradiated ENR/PVC blends with TiO₂ Nanofillers // International Journal of Science and Engineering, 2014, Vol. 6, P. 16–23.