

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 539.199

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ И СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И РАЗОГРЕВ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ СМЕШЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ

*И. Д. Симонов-Емельянов, профессор, **В.Ю. Рабинович, технический директор,
**Э.Ш. Ганиев, главный технолог, А.В. Марков, профессор, В.А. Марков,
студент, *Н.И. Прокопов, профессор, *А.Ю. Гервальд, старший преподаватель
кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
*кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
**ЗАО «Терна полимер»
e-mail: gervald@bk.ru*

В работе приведены данные о влиянии термодинамической совместимости пластификаторов и смазок, их содержания на вязкостные свойства и разогрев жестких ПВХ композиций при деформировании.

It was considered the influence of the content of low concentrations of carbon nanotubes on physical and mechanical properties of epoxy composite. It was showed the extreme changes in the properties in a narrow range of concentrations of modifier.

Ключевые слова: поливинилхлорид, термодеструкция, термостабильность, ПВХ композиции, изделия из ПВХ.

Key words: carbon nanotubes, nanocomposite, oligomer, composite, low concentrations, epoxy, binder, resin.

Высоковязкие трудно перерабатываемые полимеры и материалы на их основе в процессе деформирования и течения могут дополнительно разогреваться, в результате диссипации энергии вязкого течения и переходе ее в тепло, что приводит к повышению температуры расплава, их термодеструкции и нарушению технологического процесса.

К таким полимерным материалам относятся жесткие литевые и экструзионные поливинилхлоридные (ПВХ) композиции, широко используемые при получении профильных изделий (трубы, сайдинги, панели и др.) и литевых изделий, например соединительных деталей трубопроводов – фитинги разных типоразмеров.

Термостабильность ПВХ композиций является одной из важнейших технологических характеристик, позволяющая оценить их технологичность, качество смешения, а также рассчитать оптимальные параметры процесса переработки и гарантировать получение качественных изделий. Термостабильность принято определять по ГОСТ 14041 -68 (при 190°C с помощью индикатора «Конго красный» – статический метод) или при испытании в камере пластографа Брабендер (динамический метод).

Время динамической термостабильности [1], обеспечивающее условия безопасной переработки, зависит от состава ПВХ композиций, вязкости и ее зависимости от температуры, условий деформирования расплавов и существенно снижается с повышением температуры расплава. Дополнительный разогрев материала при смешении и течении приводит к снижению времени термостабильности и нарушению условий переработки ПВХ композиций без термодеструкции.

Вязкость расплавов ПВХ композиций

содержащих только термостабилизаторы, достигает $4 \cdot 10^3$ Па·с и они, практически, не могут быть переработаны методами литья под давлением и экструзией вследствие большого разогрева и термодеструкции. Для регулирования реологических свойств расплавов ПВХ композиций и снижения вязкости в их состав вводят сбалансированные системы (смеси) смазок и пластификаторов с различной термодинамической совместимостью. В зависимости от природы и термодинамической совместимости веществ с поливинилхлоридом (ПВХ) их условно подразделяют на: «хорошие» (совместимые – неограниченно), «плохие» (совместимые – ограниченно, с разной степенью растворимости) пластификаторы и смазки (практически несовместимые) [2]. В технической литературе приводится также весьма условное деление модифицирующих добавок для ПВХ на внешние и внутренние смазки и лубриканты. В основе этих классификаций заложена термодинамика совмещения ПВХ с модификаторами разной природы. О термодинамической совместимости различных индивидуальных модификаторов с ПВХ можно судить по расчетным данным, выполненным на основе моделей, предложенных А.А. Аскадским [3], и фазовым диаграммам, приведенным в работах А.Е. Чалых [4]. Это позволяет на первом этапе проектирования составов композиций целенаправленно выбрать модификаторы с разной совместимостью с ПВХ. При использовании систем (смесей) пластификаторов и смазок рассчитать их совместное влияние на совместимость с ПВХ практически не удастся, и необходимо проведение экспериментальных исследований. Равновесная термодинамика не учитывает также ки-

нетических особенностей смешения и совмещения компонентов с ПВХ с учетом силоскоростных и температурно-временных параметров технологических процессов.

Выполнено большое количество исследований по регулированию вязкости ПВХ композиций при введении пластификаторов и смазок [5]. Согласно молекулярному механизму пластификации вязкость полимера снижается при введении совместимых пластификаторов и увеличении их содержания [2, 6]. При этом одновременно изменяется комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик. Смазки (совместимость не более 1.5%) и пластификаторы с небольшой степенью совместимости (не более 5-10%) способствуют изменению механизма течения ПВХ композиций и его переводу от объемного течения к пробковому с элементами проскальзывания [7]. Поэтому содержание смазок и ограниченно совместимых пластификаторов не должно превышать установленных критических значений, так как может наблюдаться эффект вращения ПВХ композиций по виткам шнека экструдера или литьевой машины без поступательного движения массы материала вперед. Следует отметить, что введение смазок и таких пластификаторов практически не снижают уровень физико-механических и эксплуатационных характеристик ПВХ композиций.

В данной работе приведены данные о влиянии термодинамической совместимости пластификаторов и смазок, их содержания на вязкостные свойства и разогрев жестких ПВХ композиций при деформировании.

Влияние параметров смешения и пластикации на разогрев порошкообразных ПВХ композиций изучали на пластографе Брабендер со специально сконструированной приставкой для определения количества выделяющегося хлористого водорода при деструкции в процессе деформирования. Эксперименты проводили при температурах от 150 до 220°C и скорости вращения роторов от 10 до 120 об/мин. Из полученных пластограмм определяли времена динамической термостабильности, пластикации, индукционного периода, а также критическую концентрацию выделяющегося $\text{HCl}_{\text{кр}}$, вязкостные характеристики и фиксировали температуры разогрева материала при деформировании.

Объектами исследования были выбраны термостабилизированные жесткие ПВХ композиции на основе поливинилхлорида марки С 5868ПЖ, содержащие пластификаторы разной совместимости и смазки.

В качестве неограниченно совместимого с ПВХ пластификатора был выбран жидкий диоктилфталат (ДОФ) ГОСТ 8728-77, пластификатора с ограниченной совместимостью (совместимость не более 15%) – пастообразный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных

кислот фракции $\text{C}_{17} - \text{C}_{20}$ (К-11) и смазки (совместимость не более 1.0%) – полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5 (ГОСТ 13004-67).

За время динамической термостабильности (τ_t) ПВХ композиций принимали время индукционного периода, определяемого по выделению хлористого водорода. Найдена корреляционная зависимость между τ_t и индукционным периодом ($\tau_{\text{инд}}$) выделения HCl : $\tau_t = 4 + 1.5 \tau_{\text{инд}}$. Значение τ_t всегда должно быть больше времени нахождения ПВХ материала в нагревательном цилиндре экструдера или литьевой машины.

На рис. 1 приведены зависимости динамической термостабильности жестких ПВХ композиций от температуры камеры для разных чисел оборотов роторов. Как видно из приведенных кривых τ_t существенно снижается (в ~10 раз) при увеличении числа оборотов и повышении температуры смешения. Однако отметим, что при числе оборотов более 30 мин^{-1} время термостабильности практически не зависит от температуры камеры смешения в пределах от 170 до 210°C, что позволяет утверждать о наличии дополнительного разогрева ПВХ композиций.

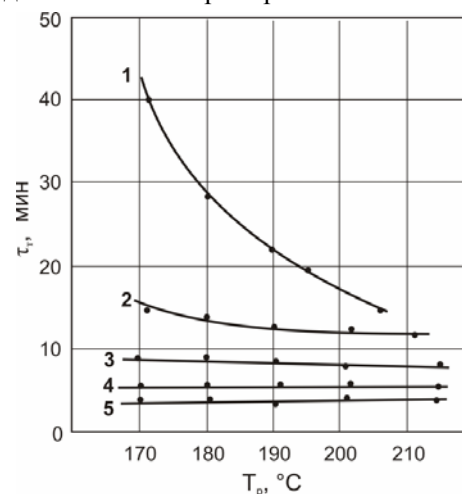


Рис. 1. Зависимость динамической термостабильности ПВХ композиций от температуры расплава при разных скоростях вращения ротора: 1 – 10 мин^{-1} ; 2 – 30 мин^{-1} ; 3 – 50 мин^{-1} ; 4 – 70 мин^{-1} ; 5 – 90 мин^{-1} .

На рис. 2 показаны зависимости разогрева (ΔT) жесткой ПВХ композиции при смешении от числа оборотов роторов при разных начальных температурах камеры. Дополнительный разогрев может достигать 30°C и более в зависимости от вязкости и условий смешения, что существенно снижает τ_t и приводит к нарушению технологического процесса. Снижение вязкости ПВХ композиции при повышении температуры приводит также к уменьшению дополнительного разогрева, и при 200–210°C он составляет всего 10–15°C. Однако и это опасно с точки зрения организации технологического процесса переработки, так как τ_t при температуре (210 + 15°C) будет менее 2-х минут. Относительно безопасные

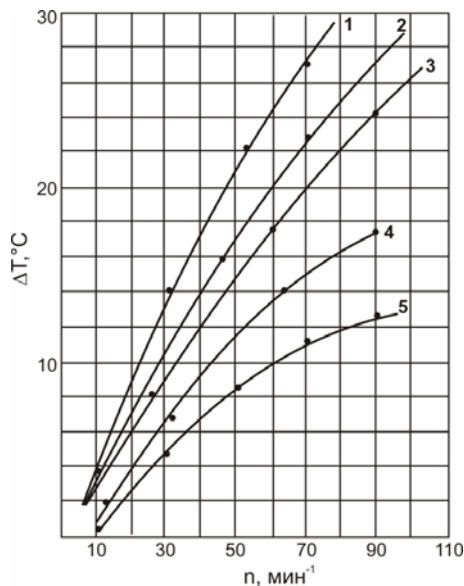


Рис. 2. Зависимость разогрева ΔT ПВХ композиций от числа оборотов n при температуре камеры смешения: 1 – 170°C; 2 – 180°C; 3 – 190°C; 4 – 200°C; 5 – 210°C.

условия переработки жестких ПВХ композиций обеспечиваются при их смешении с числом оборотов роторов не более 30 мин⁻¹, когда разогрев не превышает 5-15°C.

Введение пластификаторов и смазок разной совместимости в ПВХ оказывает влияние как на разогрев, так и пластикацию ПВХ композиций. Малые количества смазки ПЭС-5 от 0.1 до 0.5 масс. ч. и ограниченно совместимого пластификатора К-11 от 1 до 5 масс. ч. приводят к небольшому разогреву – всего на 5-8°C, ПВХ композиций в области оборотов роторов от 3 до 30 мин⁻¹. В этом случае вязкость практически не снижается, а течение и деформирование протекает в пробковом режиме, что и ведет к небольшому разогреву. С повышением совместимости пластификаторов с ПВХ улучшаются условия для пластикации и гомогенизации расплавов ПВХ композиций.

В табл. 1 приведены данные о влиянии ДОФ на вязкость и разогрев ПВХ композиций при смешении (при 190°C и скорости сдвига 10 с⁻¹):

Таблица 1. Влияние ДОФ на вязкость и разогрев ПВХ композиций.

Содержание ДОФ, масс. %	0	5	10	15	20	30
Вязкость, Па·с	3800	2800	2050	1550	1050	380
Разогрев ΔT , °C	22	15	11	7	3	0

Так как введение термодинамически совместимого пластификатора снижает именно вязкость, возможно для расчета разогрева ПВХ композиций использовать формулу, связывающую вязкость с выделением тепла (g , Дж/м³) при деформировании (смешении): $g = \eta \dot{\gamma}^2$. Отвод тепла пропорционален разности температур между стенкой и материалом, и поэтому разогрев будет пропорционален вязкости ПВХ композиции, которую можно описать как:

$$\Delta T = 0.007\eta - 3.0$$

Таким образом, введение термодинамически совместимых пластификаторов наиболее эффективно с той точки зрения, что приводит к снижению вязкости и, соответственно, разогрева ПВХ композиций. При введении 30 масс. % ДОФ разогрева ПВХ композиции практически не наблюдается.

К сожалению жесткие ПВХ композиции имеют ограничения по составу и суммарному содержанию пластификаторов (не более 10 масс. %) и смазок, что определяется комплексом

эксплуатационных свойств и техническими требованиями к изделиям. В связи с этим жесткие ПВХ композиции при смешении, пластикации и переработке (течении) всегда будут разогреваться. Это необходимо учитывать при выборе исходных марок ПВХ и фирм изготовителей (исходные порошки ПВХ с повышенной термостабильностью – более 20-30 мин.), оптимизации системы термостабилизаторов и системы пластификаторов и смазок, а также оптимизации технологических параметров смешения, пластикации и переработки.

Одним из основных критериев показателя качества жестких ПВХ композиций может служить динамическая термостабильность, и чем выше ее значение при высоких температурах (180-200°C), тем более технологична композиция.

В связи с этим следует проектировать составы жестких ПВХ композиций с высокой динамической термостабильностью (более 30 мин при 190°C) с учетом их возможного разогрева и добиваться оптимизации: состав – качество – цена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Оценка термостабильности литьевых материалов на основе жесткого ПВХ / И. Д. Симонов-Емельянов, Е. В. Густова, В. Л. Макаров, В. Н. Кулезнев // Пласт. массы. – 1984. – № 2. – С. 26–28.
2. Технология переработки полимеров. Ч. 1. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
3. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1: Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
4. Чалых, А. Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов. – М.: Химия, 1998. – 216 с.
5. Князева, В. А. Описание течения расплава непластифицированных ПВХ композиций с помощью реологических данных / В. А. Князева // Пласт. массы. – 1974. – № 3. – С. 44–46
6. Штаркман, Б. П. Пластикация поливинилхлорида / Б. П. Штаркман. – М.: Химия, 1975. – 248 с.
7. Константинов, В. Н. Пристенный эффект при течении систем поливинилхлорид – пластификатор / В. Н. Константинов // Пласт. массы. – 1975. – № 12. – С. 34–36