

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОЛЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПВХ ПЛАСТИКАТОВ

© 2010 В. В. Калмыков¹, Г. В. Кудрина¹, А. Ю. Воротягин²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394017 Воронеж, Россия

² ЗАО ПКФ «Игрушка», ул. Пешестрелецкая 74а, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 29.03. 2010 г.

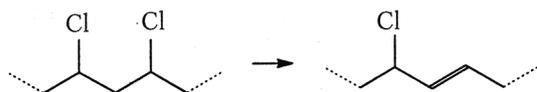
Аннотация. Изучено влияние стабилизаторов на основе кальциевых и цинковых солей жирных кислот, полученных из отхода рафинации масел, а также антиадгезионных добавок подсолнечного масла и фосфолипидной эмульсии на свойства ПВХ пластикатов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор поливинилхлорида, кальциевые и цинковые соли жирных кислот, антиадгезионная добавка.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) крайне нестабилен при энергетических воздействиях, что практически исключает его переработку без дополнительной стабилизации. Поэтому разработка эффективных и экономически выгодных стабилизирующих систем для ПВХ является актуальной научной и технологической задачей.

Деструкция ПВХ начинается с потери лабильных хлоридных группировок в виде HCl и протекает по цепной реакции, образуя все больше HCl и формируя длинные полиеновые последовательности, способствуя тем самым появлению цвета:



Значительную роль в деструкционных процессах ПВХ оказывает межфазное взаимодействие между макроцепями полимера, стабилизатором и пластификатором. Процесс ускоряется в присутствии кислорода, HCl и его солей.

Условия эксплуатации ПВХ связаны с диффузионными процессами, протекающими на границе раздела фаз полимер — стабилизатор — пластификатор. Большинство композиций на основе ПВХ, содержит стабилизатор в количестве 3—5 мас. д., %.

В настоящее время для стабилизации ПВХ широко используются соли жирных кислот, среди которых наиболее часто применяемым является стеарат кальция. Недостатком большинства стабилизаторов на основе солей жирных кислот (ЖК) является их сравнительно высокая температура

плавления. В связи с этим разработка стабилизаторов с низкими температурами плавления возможна на основе ненасыщенных жирных кислот.

В последние годы в промышленности прослеживается тенденция к использованию олеохимических или так называемых «зеленых» веществ, получаемых из растительного сырья, в основном из растительных масел и отходов их переработки. Они имеют доступную возобновляемую сырьевую базу и являются более дешевыми продуктами по сравнению с синтетическими аналогами.

Одной из перспективных сырьевых баз для производства солей жирных кислот является использование отходов рафинации растительных масел, в состав которых входит до 42 % жировых компонентов, основными из которых являются ненасыщенные жирные кислоты. Кроме того, и отходы и сами растительные масла содержат в своем составе фосфолипиды, которые могут оказать положительное влияние на процессы стабилизации ПВХ. Учитывая доступность и дешевизну соапстока, нами была изучена возможность получения из него цинковых и кальциевых солей ЖК и дальнейшее их использование в качестве стабилизаторов поливинилхлорида.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного сырья для получения жировых компонентов использовался отход рафинации масел, характеризующийся следующими показателями, определенными в соответствии с [1], мас. д., %: общий жир — 46, в том числе свободные жирные кислоты — 35, нейтральный жир — 7;

влага — 42; фосфолипиды — 2; мыла — 7; неомыляемые и воскоподобные вещества — 3. В результате химических превращений из отхода были получены кальциевые и цинковые соли ЖК, которые представляют собой непьющие белые порошки с температурой плавления — 65—75° С, зольностью — 12 %, плотностью 1100—2200 кг/м³, легко дозирующиеся [2, 3].

Оценка термостабилизирующей способности кальциевых и цинковых солей ЖК показала, что они обладают более высокой активностью в сравнении с промышленным стеаратом кальция [4].

Для комплексной оценки синтезированных солей ЖК изучено их влияние на физико-механические свойства ПВХ пластикатов.

В качестве исходного был взят пластизол, полученный по стандартной технологии на основе ПВХ-С-7059М, в состав которого входили: стабилизатор — стеарат кальция, термостабилизатор — эпоксицианированное соевое масло (ЭСМ), пластификатор — диоктифталат (ДОФ), антиадгезионные добавки — олеиновая кислота, фосфолипидная эмульсия, подсолнечное масло.

Экспериментальные образцы из ПВХ пластизолой изготавливали следующим образом: в химическом стакане смешивали ЭСМ, олеиновую кислоту, стабилизатор и добавляли ДОФ. Затем в смеситель с ПВХ добавляли по каплям приготовленную смесь с получением однородной массы, добавляли оставшийся объем ДОФ. Стабилизатором в стандартном пластизоле являлся промышленный стеарат кальция.

Паковку массы производили в заранее приготовленную фторопластовую форму, равномерно распределяя ее по всей поверхности модели. После паковки массы пластизол подвергали вакуумированию.

Далее форму помещали в термостат, нагретый до определенной температуры (от 100 до 180° С) и выдерживали в течение определенного времени в соответствии с конкретной рецептурой. Затем форму охлаждали на воздухе и проводили испытания полученных образцов.

Все испытания по определению свойств эластичной пластмассы проводили по методике [5] на машине типа 2038P-0,05.

Определение поверхностной твердости эластичного материала проводили при помощи твердомера ТШМ-2 способом Шора. При испытании на твердость [6] в образец в виде бруска вдавливали притупленную стандартную иглу и измеряли глубину погружения. Результаты испытаний вы-

ражали в условных единицах шкалы прибора от 0 до 100.

При испытании на растяжение образец в виде двойной лопатки закрепляли в плоских зажимах разрывной машины и растягивали при постоянной скорости (10 мм/мин.) взаимного перемещения захватов. Образец подвергали действию плавно возрастающего растягивающего усилия. При достижении предельного значения происходил разрыв образца. Разрушающее напряжение при разрыве, σ_p , МПа определяли по формуле:

$$\sigma_p = P_p / S,$$

где P_p — усилие при разрыве, Н; S — площадь поперечного сечения, см².

При испытании на разрыв одновременно определяли относительное удлинение при разрыве, ε , % по формуле:

$$\varepsilon = \Delta\ell \cdot 100/\ell,$$

где ℓ — свободная (между зажимами) длина образца до приложения нагрузки, мм; $\Delta\ell$ — абсолютное удлинение образца в момент, предшествующий разрыву, мм.

Определение эластичности по отскоку проводили на маятниковом упругомере УМР-2 на образцах в виде бруска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пластификация полимеров является одним из способов их модификации, позволяющих широко изменять их механические свойства. Такое изменение свойств сопряжено с уменьшением межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями или с повышением подвижности отдельных участков самих макромолекул и более крупных структурных элементов полимеров.

Многокомпонентный состав пластизолой дает возможность проследить влияние отдельных добавок на физико-механические свойства пластикатов. Определенную роль в надмолекулярной организации пластифицированного ПВХ играет антиадгезионная добавка на основе олеиновой кислоты, а также некоторые компоненты, входящие в состав подсолнечного масла. Структура и свойства стабилизаторов также оказывают важное воздействие на свойства пластикатов.

В ходе исследований были изучены стандартные ПВХ композиции на основе стабилизаторов цинковых и кальциевых солей ЖК, с содержанием 3 мас.д., %. Проведена термообработка при различных температурных режимах от 150—180° С, время выдержки составляло 10 мин. Наблюдались

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОЛЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПВХ ПЛАСТИКАТОВ

общие закономерности, отмеченные ранее, т. е. с увеличением температуры, времени выдержки происходит гомогенизация расплава с полной пластификацией ПВХ (табл. 1). Положительное влияние на свойства композиций оказывает комплексный стабилизатор St 2, прочностные свойства и эластичность композиции 2 выше, чем у стандартной 1,

полученной в одинаковых условиях (температура 150—160° С): $H_{ш} = 38—40$; $H_0 = 10$ %; $\varepsilon = 181,8$ %; $\sigma_p = 5,03$ МПа. Высокие показатели были улучшены при термообработке при 180° С, при этом прочность при разрыве возросла до 6,44 МПа по сравнению с промышленной композицией, которая соответствовала 4,34 МПа (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства пластика на основе кальциевых и цинковых солей ЖК и их композиций с различными антиадгезионными добавками

| Номер композиции | Содержание антиадгезионной добавки, мас.д., % | Стабилизатор | Твердость по Шору, $H_{ш}$, у.е. | Эластичность по отскоку, H_0 , % | Относительное удлинение, ε , % | Разрушающее напряжение, σ_p , МПа |
|--|---|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Антиадгезионная добавка — олеиновая кислота | | | | | | |
| 1 | 0,5 | St 1 | 40 | 8 | 112,7 | 4,34 |
| 2 | 0,5 | St 2 | 40—42 | 10 | 181,8 | 5,03 |
| 3 | 1 | St 2 | 52—54 | 10 | 41,8 | 1,49 |
| 4 | 1 | St 1 | 48—50 | 10 | 38,2 | 1,53 |
| 5 | 5 | St 2 | 68—70 | 6 | 160 | 6,44 |
| 6 | 5 | St 2 | 52—54 | 6 | 154,5 | 4,38 |
| 7 | 10 | St 4 | 48—50 | 4 | 58,2 | 1,71 |
| 8 | 10 | St 5 | 70—72 | 6 | 74,5 | 2,26 |
| Антиадгезионная добавка — фосфолипидная эмульсия | | | | | | |
| 1 | 0,5 | St 1 | 50—52 | 8 | 76,4 | 0,35 |
| 2 | 0,5 | St 2 | 50—52 | 8 | 87,3 | 0,39 |
| 3 | 1 | St 1 | 52—54 | 9 | 61,8 | 0,26 |
| 4 | 1 | St 2 | 52—54 | 9—10 | 87,3 | 0,24 |
| 5 | 5 | St 1 | 56—58 | 8—9 | 90,1 | 0,38 |
| 6 | 5 | St 2 | 58—60 | 8—9 | 124,4 | 0,46 |
| 7 | 10 | St 1 | 40—42 | 8 | 125,5 | 0,53 |
| 8 | 10 | St 2 | 48—50 | 9 | 170,9 | 0,74 |
| Антиадгезионная добавка — подсолнечное масло | | | | | | |
| 1 | 0,5 | St 1 | 52—54 | 7 | 70,9 | 0,33 |
| 2 | 0,5 | St 2 | 52—54 | 8 | 76,4 | 0,36 |
| 3 | 1 | St 1 | 52—54 | 8 | 65,4 | 0,39 |
| 4 | 1 | St 2 | 54 | 9 | 80,0 | 0,34 |
| 5 | 5 | St 1 | 50—52 | 8 | 87,3 | 0,42 |
| 6 | 5 | St 2 | 46—48 | 8 | 123,6 | 0,50 |
| 7 | 10 | St 1 | 52—54 | 8 | 110,9 | 0,44 |
| 8 | 10 | St 2 | 48—50 | 8 | 165,5 | 0,69 |

Условные обозначения стабилизаторов: St 1 — стеарат кальция промышленный (стандартный стабилизатор); St 2 — кальциевые и цинковые соли жирных кислот соапстока в мольном соотношении 1 : 1; St 3 — кальциевая соль жирных кислот соапстока; St 4 — цинковая соль жирных кислот соапстока; St 5 — цинковая соль жирных кислот соапстока и стеарат кальция промышленный в мольном соотношении 1:1.

Анализ деформационных зависимостей от состава композиций (рис. 1) показал, что увеличение содержания олеиновой кислоты способствует снижению эластичности пластика с одновременным возрастанием прочности. Таким образом, особенности свойств пластифицированного ПВХ указывают на то, что зависимости «свойство-состав» обнаруживают характерные изменения, связанные с определенной областью концентраций. Предположительно, введение значительного количества олеиновой кислоты приводит к образованию коагуляционной структуры, которая возникает из гомогенной системы областей с повышенной концентрацией полимера и срастания последнего в единую пространственную сетку. Неоднородность структур, приводит к разделению фаз и снижению прочностных показателей пластиков рис. 1 (кривые 7, 8). Стабильными и прочностными деформационными свойствами характеризуется композиция 5 (табл. 1).

Влияние фосфолипидной эмульсии на свойства пластиков практически не зависит от ее количества, это в большей степени относится к пластоэластическим свойствам. Очевидно, что полимерная фаза в системе полимер — пластификатор — фосфолипидная эмульсия представляет собой фибриллярную сетку, в которой компоненты связаны друг с другом молекулярными мостиками и не оказывают большого влияния на механические свойства (рис. 2).

Значительная стабильность свойств пластиков отмечается для композиций, модифицированных подсолнечным маслом. Пластоэластические свойства сравнимы с композициями на основе фосфолипидной эмульсии.

В результате длительной эксплуатации ПВХ пластиков наблюдаются диффузионные процессы, связанные с частичным выпотеванием пластификатора. С целью снижения скорости этих процессов было предложено введение компонентов олеохимического происхождения в исследуемые композиции, в связи с этим положительный эффект разработанных пластиков связан и с улучшением их санитарно-гигиенических показателей [7].

ВЫВОДЫ

В ходе исследований были изучены стандартные ПВХ композиции на основе стабилизаторов цинковых и кальциевых солей ЖК. Установлено, что добавка комплексного стабилизатора St 2 значительно улучшает прочностные свойства и эластичность композиции в сравнении со стандартной.

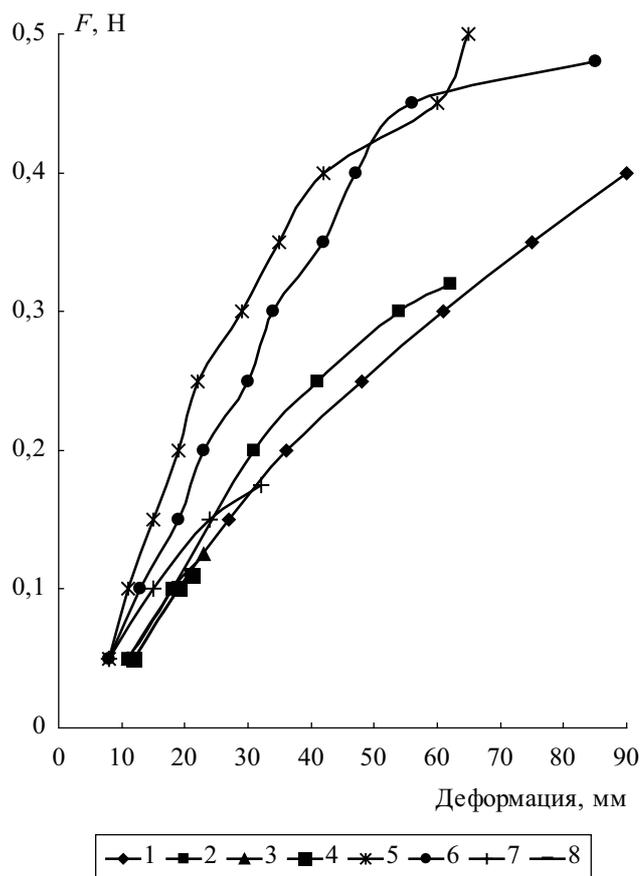


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для пластика модифицированного олеиновой кислотой

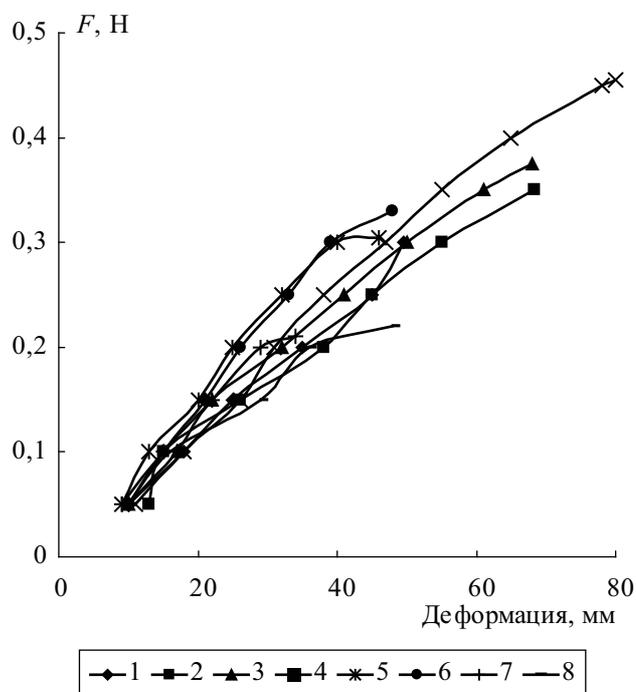


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации для пластика модифицированного фосфолипидной эмульсией

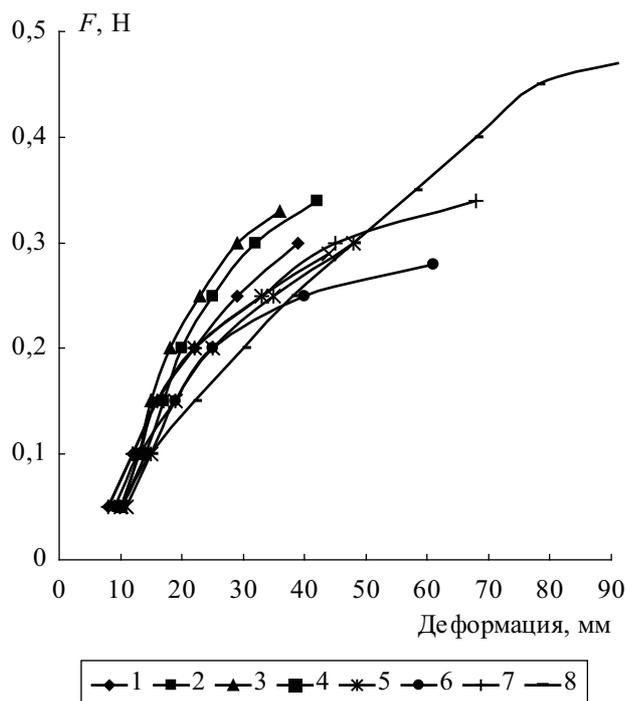


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для пластика модифицированного подсолнечным маслом

Предложена замена антиадгезионной добавки — олеиновой кислоты на подсолнечное масло и фосфолипидную эмульсию. При этом показано, что лучшими физико-механическими свойствами обладает композиция с содержанием фосфолипидной эмульсии 10 мас.д., %. Для этого образца максимальные показатели напряжения при разрыве со-

ставляют $\sigma_p = 0,53—0,74$ МПа и относительное удлинение $\varepsilon = 125,5—170,9$ %. Кроме того, предложенные антиадгезионные добавки значительно снижают межмолекулярное взаимодействие, что сказывается на свойствах ПВХ пластикатов.

Изучено влияние стабилизаторов цинковых и кальциевых солей ЖК, полученных из отхода рафинации масла на физико-механические и физико-химические свойства пластикатов. Показано, что данные стабилизаторы не уступают по активности стандартному стабилизатору стеарату кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнян Н. С. Лабораторный практикум по химии жиров. С.-Пб.: ГИОРД, 2004. 264 с.
2. Енютина М. В., Кудрина Г.В., Корыстин С.И. и др. // Успехи современного естествознания. Материалы международной конференции «Природопользование и охрана окружающей среды». 2007. № 12. С. 40—41.
3. Кудрина Г. В., Енютина М. В., Филатова Ю. С. // Фундаментальные исследования. Материалы международной конференции «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники». 2008. № 6. С. 104—105.
4. Кудрина Г. В. Калмыков В. В., Воротягин А. Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 327—331.
5. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
6. ГОСТ 24621-81. Пластмассы. Метод определения твердости по Шору.
7. ГОСТ 22648-77. Пластмассы. Метод определения гигиенических показателей.

Калмыков Виктор Васильевич — доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел. (4732) 499226

Кудрина Галина Викторовна — старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Воротягин Андрей Юрьевич — главный инженер ОАО «Игрушка» г. Воронеж; тел.: (4732) 637101

Kalmykov Viktor V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499226

Kudrina Galina V. — senior teacher of department of industrial ecology of the Voronezh state technological academy; tel.: (4732) 499226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Vorotygin Andrey G. — main engineer of JSO PKF «Toy»; tel.: (4732) 637101