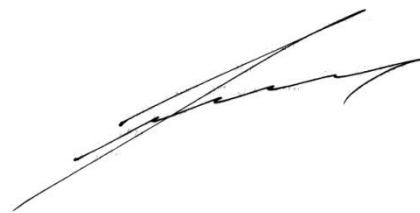


На правах рукописи



Аншин Виталий Сергеевич

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ОЛИГОМЕРНЫМИ ОРГАНОСИЛОКСАНАМИ, ДЛЯ
ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»
Марков Анатолий Викторович

Официальные оппоненты: **Попов Анатолий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией физико-химии композиций синтетических и природных полимеров ФГБУН «Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН»

Бурмистров Игорь Николаевич,
доктор технических наук,
доцент кафедры «Химия» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Ведущая организация: ОАО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва

Защита диссертации состоится «28» декабря 2016 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВО МГУДТ по адресу: г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал МГУДТ (156 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Московский государственный университет дизайна и технологии» и на сайте университета <http://www.mgudt.ru>

Автореферат разослан « » ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема повышения производительности процессов переработки является одной из наиболее важных технологических проблем. Однако повышение производительности процессов переработки композиций на основе ПВХ затруднено высокой вязкостью и недостаточной термостабильностью полимера. Реализация этих процессов при высоких напряжениях и скоростях сдвига, в условиях интенсивного саморазогрева расплава требует комплексного подхода, который включает выбор рецептур, оборудования, корректировку технологических параметров процессов, конструирование оснастки, но без значительного повышения текучести и динамической термостабильности расплавов ПВХ композиций достижение результата невозможно. Одним из основных способов решения этой проблемы является модификация ПВХ композиций различными технологическими добавками. Влияние этих добавок на свойства полимера может иметь различную природу: химическую (например, термо- и светостабилизация), физико-химическую (например, использование смазок-лубрикантов и модификаторов перерабатываемости), физическую (например, наполнение). Обычные рецептуры ПВХ композиций не пригодны для высокоскоростных способов переработки. В работе рассматриваются вопросы модификации ПВХ композиций с целью улучшения их технологических свойств - текучести и термостабильности новыми олигомерными органосилоксанами с различной химической структурой (молекулярным дизайном). Данный класс соединений начал использоваться в реальных процессах переработки пластмасс сравнительно недавно. Широкие возможности синтеза кремнийорганических олигомеров с набором различных функциональных групп позволяет создавать новые высокоэффективные многофункциональные добавки для ПВХ. Исследование способов реализации высокоскоростных технологических процессов переработки высоковязких ненаполненных и наполненных ПВХ композиций путем их модификации, такими многофункциональными модифицирующими добавками, является актуальной задачей.

Цель работы заключается в разработке модифицированных новыми олигомерными органосилоксанами, с функциональными группами различной химической структуры, поливинилхлоридных композиций, пригодных для переработки в высокоскоростных технологических процессах.

В работе решали следующие задачи:

1. Исследование влияния олигомерных органосилоксанов с различным молекулярным дизайном (с метильными, протяженными алкильными, гидридными боковыми радикалами) на реологические свойства ПВХ композиций.

2. Оценка термостабильности ПВХ композиций, модифицированных олигомерными органосилоксановыми гидридами, в том числе в присутствии других термостабилизаторов ПВХ.

3. Изучение влияния на реологические свойства ПВХ композиций совместного использования олигомерных органосилоксанов с другими модифицирующими добавками, используемыми в качестве технологических смазок с различной совместимостью с ПВХ (полиэтиленовым воском и диоктилфталатом).

4. Оценка комплекса физико-механических характеристик ПВХ композиций, модифицированных олигомерными органосилоксанами с различным молекулярным дизайном.

5. Оптимизация технологии высокоскоростной экструзии жестких ПВХ композиций, модифицированных новыми олигомерными органосилоксанами.

Работа выполнялась в ходе реализации договора № 13.G.25.31.0090 с Минобрнауки России, выполненного по Постановлению Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года.

Научная новизна.

1. Установлено, что замена в олигомерном органосилоксане метильных боковых групп на протяженные алкильные радикалы (C_{14}) делает его внешней смазкой ненаполненных и наполненных ПВХ композиций, более эффективно повышающей скорость пристенного скольжения.

2. Показано, что наличие в олигомерном органосилоксане гидридных групп, обеспечивает возможность его использования в ПВХ композициях в качестве термостабилизирующей добавки со свойствами внешней смазки, мигрирующей в пристенные зоны расплава и эффективно повышающей динамическую термостабильность ПВХ.

3. Показано, что термостабилизация ПВХ, в присутствии олигомерного органосилоксанового гидрида, сопровождается уменьшением содержания в олигомере гидридных групп, участвующих в процессе термостабилизации, и его прививкой к ПВХ.

4. Впервые проведены исследования ПВХ композиций, модифицированных смесями органосилоксановых олигомеров с различным молекулярным дизайном и смазок (полиэтиленовым воском и диоктилфталатом), имеющих различную совместимость с ПВХ. Показано, что при использовании таких комплексных смазок наблюдаются синергический эффект повышения скорости пристенного скольжения расплава и сделано предположение о механизме этого явления.

Практическая значимость:

– предложена новая технологическая смазка для высокоскоростных процессов переработки наполненных ПВХ композиций на основе олигомерного силоксана с протяженными боковыми алкильными группами (C₁₄);

– предложен новый многофункциональный олигомерный органосилоксановый гидрид - термостабилизатор ПВХ со свойствами технологических смазок, повышающий эффективность использования свинцовых термостабилизаторов при осуществлении высокоскоростных процессов переработки жестких ПВХ композиций (патенты: № RU 2495065 C1 от 22.03.2012; № RU 2497848/04 C1 от 10.11.2013);

– предложены высокоэффективные модифицирующие добавки для жестких и пластифицированных ПВХ композиций на основе смесей: органосилоксановый олигомер - полиэтиленовый воск-диоктилфталат;

– использование разработанных и запатентованных, при участии автора, олигомерных органосилоксановых модифицирующих добавок позволило предложить новые рецептуры ПВХ композиций и реализовать промышленный высокоскоростной технологический процесс экструзии сайдинга на базе ЗАО «Терна Полимер», г. Мытищи без ухудшения комплекса его эксплуатационных свойств.

Автор выносит на защиту:

– результаты исследования влияния на технологическое поведение ненаполненных и наполненных ПВХ композиций, добавок олигодиметилсилоксана, олигомерного органосилоксана с протяженными боковыми алкильными группами (C₁₄), олигомерного органосилоксана с гидридными группами,

– результаты исследования влияния на технологическое поведение ненаполненных и наполненных, жестких и пластифицированных ПВХ композиций, комплексных технологических смазок на основе смесей органосилоксановых олигомеров с полиэтиленовым воском и диоктилфталатом;

– результаты исследования статической и динамической термостабильности ПВХ композиций, модифицированных олигомерным органосилоксаном с гидридными группами;

– результаты физико-механических испытаний ПВХ материалов, получаемых с использованием органосилоксановых олигомеров.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых журналах, 3 патента и 4 тезиса докладов в сборниках материалов конференций.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XIV Международная научно-техническая конференция «Научно-технические технологии 2012» Тула, 21-25 мая 2012; V Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров» 16-19 сентября 2013; V Молодежная научно-техническая конференция «Научно-технические технологии – 2013» 1-2 ноября 2013; VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014» 27-31 января 2014. Результаты были использованы при выполнении работ по федеральной программе по постановлению № 218 правительства РФ.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 254 наименований. Работа изложена на 212 страницах, включая 69 рисунков и 48 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость направления работы. Сформулированы цель и задачи, решаемые в ходе проведения исследований, научная новизна исследований.

Глава 1 посвящена анализу современного состояния вопроса модификации ПВХ композиций с целью повышения скорости их переработки в изделия. Рассмотрены особенности реологического поведения расплавов ПВХ композиций в присутствии различных технологических смазок. Дана классификация технологических смазок, рассмотрены механизмы их влияния на свойства ПВХ. Отдельный раздел посвящен модификаторам переработки на основе кремнийорганических соединений. Описаны классы термостабилизаторов и механизмы термостабилизации ПВХ. Отдельный раздел посвящен кремнийорганическим соединениям, проявляющим свойства термостабилизаторов ПВХ. Сделан вывод о перспективности использования органосилоксановых олигомерных добавок для модификации ПВХ композиций, при переработке высокоскоростными методами.

В главе 2 описаны объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были выбраны:

– *полимер* - поливинилхлорид СИ-64 ($K_f=64$) ТУ 2212-012-46696320-2008, («Саянскхимпласт», РФ);

– *термостабилизаторы* - трехосновой сульфат свинца (ТОСС) Марка Б по ТУ 2492-004-10269039-05, РФ; стеарат кальция ($CaSt_2$) - AKSABCA-3 и стеарат цинка ($ZnSt_2$) - AKSABZN-53 (Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция); оловоорганический стабилизатор - Baerostab MSQ (Baerlocher GmbH, Германия).

– *пластификаторы* - диоктилфталат (ДОФ) (LG Chemical, Респ. Корея); дибутилфталат (ДБФ) ГОСТ 8728-88 («ВитаХим», РФ); диоктилсебагинат (ДОС)

ГОСТ 8728-88 («ВитаХим», РФ); триоктилтримеллитат (ТОТМ) – *DiplastTM/ST* (*Polynt*, Испания); продукт дополнительной переработки высококипящих побочных продуктов производства диметилдиоксана Оксаль, Т-92, ТУ 2452-029-05766801-94 («Гольяттикаучук», РФ);

– *наполнители*–мел марки ММС-2, ГОСТ 12085-88 (ОАО «Мелстром», РФ); мел гидрофобизированный марки МК-60Т, ТУ 5743-001-50984326-2007 (ООО «Полигон-Сервис», РФ); шунгит (ООО НПК "Карбон-Шунгит", РФ); диатомит, ТУ 5761-001-25310144-99 («*Diamix*», РФ); цеолит (ЗАО «Орловский цеолит», РФ); гидроксид алюминия *OL-104/C* (*Albemarle*, Китай); диоксид титана, TiO_2 , *SUMTITAN R-206*, ТУ У 24.1-05766356-054:2005 (ПАО «Сумыхимпром», РФ);

– *модифицирующие добавки* - полиэтиленовый воск ПВ-300 («Полимир», Беларусь); окисленный полиэтиленовый воск (ОПВ) – *AKLUB K 90* (*Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция); стеариновая кислота (*St*) – марка Т-32 по ГОСТ 6484-96 («Русхимсеть», РФ); эпоксидированное соевое масло (ЭСМ) – *Q/JAHG002* (*Zhejiang Jiaao Enprotech Stock Co.,ltd*, Китай); акриловый модификатор переработки – *PRO 40* (*Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция); акриловый модификатор ударной вязкости – *DMA 600* (*Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция); оксид сурьмы (III), Sb_2O_3 (*HUACHANG MINING Ltd*, Китай); борат цинка, $ZnBO_3$ (*Firebrake® ZB US Borax Inc*, США);

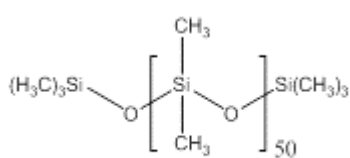
– *растворитель* - тетрагидрофуран (ТГФ) (ООО «Компонент реактив», РФ);

– *органосилоксановые олигомеры*:

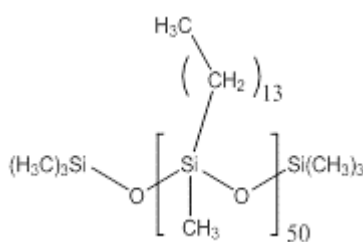
Диметилсилоксановый олигомер, ПМС-50 (1) ($M=3762$ г/моль), *AK-50* (*Wacker*, Германия).

Органосилоксановый олигомер ($M=12934$ г/моль) с протяженными (14 атомов углерода) алкильными боковыми группами САГ-14 (2) – был синтезирован в МИТХТ, на кафедре ХТЭОС. Длина боковых групп была выбрана на основании предварительной проверки с учетом оптимизации условий синтеза и стоимости олигомера.

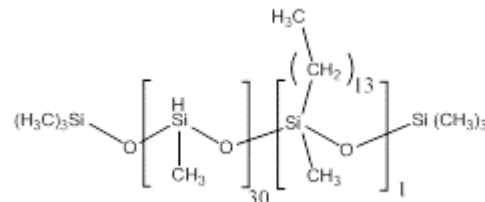
Органосилоксановый олигомер ($M=2190$ г/моль) с гидридными боковыми группами СГГ-30 (3) - был синтезирован в МИТХТ, на кафедре ХТЭОС.



(1)



(2)



(3)

Совмещение компонентов проводили на смесителе "Брабендер", при этом фиксировали крутящие моменты ($M_{кр}$) на валу смесителя.

Текучесть расплавов оценивали по величине объемного расхода расплавов (Q , см³/с), которые определяли с использованием капиллярного вискозиметра ИИРТ-2. Диаметр капилляра 2,095 мм, высота – 8,0 мм. Для определения пристенной скорости скольжения использовали метод Муни. Измерения проводили на капиллярном вискозиметре МВ-3М ТУ 2679-00-00, с двумя капиллярами с диаметрами (D) 1,0 и 2,0 мм (длина – 10,0 мм). Скорость скольжения (V_s) рассчитывали, используя зависимости скоростей сдвига от $1/R$, при постоянном напряжении сдвига.

Термостабильность ПВХ композиций определяли в динамическом и статическом режимах. При статических испытаниях порошкообразные композиции ПВХ прогревали при температурах (от 180 до 220 °С) между разогретыми плитами гидравлического пресса. При динамических испытаниях расплавы композиций подвергали, при различных температурах и временах термовоздействия, сдвиговому течению при смешении в камере пластографа «Брабендер». Изменение цвета образцов (ΔE) оценивали с помощью спектрофотометра *(ColorFlex EZ 45/0)*:

$$\Delta E = \sqrt{((X_R - x_R)/X_R)^2 + ((X_G - x_G)/X_G)^2 + ((X_B - x_B)/X_B)^2}$$
, где ΔE – общее изменение цвета, X_R, X_G, X_B – значения красной, зеленой и голубой составляющих цвета эталона, x_R, x_G, x_B – значения красной, зеленой и голубой составляющих цвета образца. Дополнительно, термостабилизирующее действие органосилоксановых гидридов оценивали по изменению вязкости растворов образцов ПВХ в ТГФ. Вязкость растворов измеряли при температуре 20 °С на вискозиметре Брукфильда (модель *RS3115LS*) при различных скоростях сдвига. ИК спектры растворенных композиций в проходящем свете при температуре 22 °С исследовали с использованием спектрофотометра *Specord 75-1R*. Содержание в образцах нерастворимой гель-фракции определяли, растворяя предварительно исследуемые образцы в ТГФ. Растворы фильтровали на воронке Бюхнера, остаток нерастворившегося полимера промывали растворителем, сушили до постоянной массы, взвешивали и рассчитывали его долю в % к исходной массе образца.

Для определения физико-механических характеристик ПВХ композиций использовали стандартные образцы, изготовленные прессованием. Испытания при растяжении (модуль упругости, прочность и деформацию при разрыве, ГОСТ 11262-80) проводили на разрывной машине *INSTRON 6022* с электронной системой снятия и обработки информации. Ударную вязкость (без надреза) определяли на приборе ДИНСТАТ (ГОСТ 14235-69).

Опытно-промышленную проверку разработанной технологии высокоскоростной экструзии модифицированных жестких ПВХ композиций

проводили на промышленном оборудовании для производства сайдинга ООО «ТЕРНА ПОЛИМЕР», г. Мытищи.

Глава 3 посвящена исследованию влияния органосилоксановых олигомеров с различной молекулярной структурой на реологические свойства и термостабильность ПВХ композиций.

В разделе 3.1. исследуется эффективность использования, в качестве смазок, нового органосилоксана с протяженными алкильными группами (САГ-14), олигодиметилсилоксана (ПМС) и проводится сравнение, с обычно используемым в качестве технологической смазки ПВХ, полиэтиленовым воском ПВ-300. На начальном этапе эффективность различных смазок оценивали по способности повышать текучесть (объемный расход, Q) ПВХ композиций. На рисунке 1 приведены результаты исследования смазок САГ-14, ПМС и ПВ-300 в жестких ПВХ композициях. Как следует из рисунка 1 а, ПМС оказывается наименее эффективной смазкой, так как обеспечивает наименьшие значения Q расплавов. Изменение химической структуры диметилсилоксанового олигомера, посредством замены метильных боковых групп на протяженные алкильные радикалы (C_{14}), приводит к созданию органосилоксанового олигомера САГ-14, который оказался более эффективной смазкой, чем ПМС и ПВ-300.

Дальнейшие исследования показали, что механизм действия смазок заключается в увеличении пристенных скоростей скольжения расплава (рисунок 1, б). Наибольшие скорости скольжения расплавов имеют композиции, содержащие 2,0 м.ч. САГ-14 (кривая 3), молекула которого объединяет в себе элементы органосилоксана и полиэтиленового воска. Эффективен САГ-14 и как технологическая смазка в наполненных различными по химической природе и дисперсности наполнителями (до 100 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ) композициях. Анализ пластограмм смешения показал, что введение в состав жестких ПВХ композиций 1,0-2,0 м.ч. САГ-14 приводит к снижению максимальных и установившихся

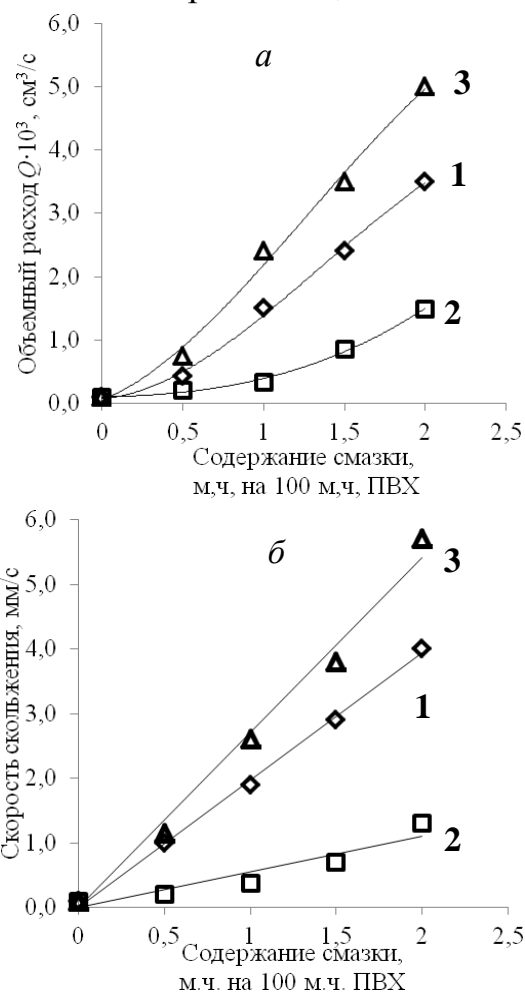


Рисунок 1 Зависимость объемного расхода Q (а) и скорости скольжения (б) ПВХ композиций от содержания смазок: 1 – ПВ-300, 2 – ПМС-50, 3– САГ-14 ($T=195$ °С, груз 21,6 кг, $\tau = 190$ кПа).

Состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ

крутящих моментов. На рисунке 2 в качестве примера представлены пластограммы смешения композиций с мелом.

Введение САГ-14 также положительно влияет на текучесть расплавов наполненных ПВХ композиций. Он способен значительно повысить объемный расход Q , как это видно из рисунка 3 для композиций с мелом. С увеличением содержания всех исследованных наполнителей эффективность САГ-14 как смазки снижается. Так, на рисунке 4 приведены зависимости объемных расходов ПВХ композиций от содержания диатомита. 1 м.ч. САГ-14 заметно увеличивает Q жестких ПВХ композиций до содержания диатомита 20 об. %, (40 м.ч.). При более высоких концентрациях наполнителя действие органосилоксана почти не проявляется.

Исследования механических характеристик, модифицированных ПВХ материалов (прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, ударной вязкости) позволяют сделать вывод об улучшении комплекса эксплуатационных свойств ПВХ композиций, модифицированных САГ-14. Прочность композиций с мелом не изменяется при введении САГ-14. Введение САГ-14 в ПВХ композиции с шунгитом (как и в композиции с другими исследованными наполнителями) приводит к незначительному уменьшению прочности материала. Заметно повышается (в некоторых случаях примерно в 2 раза) относительное удлинение при разрыве наполненных ПВХ материалов с содержаниями наполнителей до 40 м.ч. Влияние САГ-14 на ударную вязкость ПВХ материалов незначительно. Таким образом, САГ-14 является не только высокоэффективной смазкой, но и модификатором, улучшающим комплекс механических свойств наполненных ПВХ

Раздел 3.2 посвящен исследованию влияния олигомерного органосилоксанового гидрида на термостабильность ПВХ композиций.

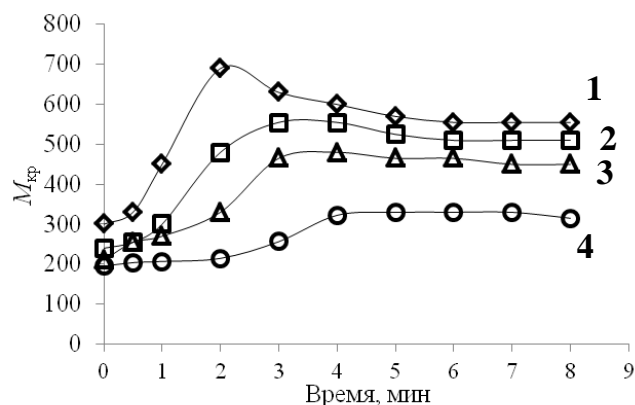


Рисунок 2 Зависимости крутящего момента на валу пластографа от времени для композиций ПВХ содержащих 100 м.ч. мела (33 об. %). Содержание САГ-14: 1– 0 м.ч., 2 – 0,25 м.ч., 3 – 0,5 м.ч., 4 – 1 м.ч. (скорость вращения роторов 50 об/мин, $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$)

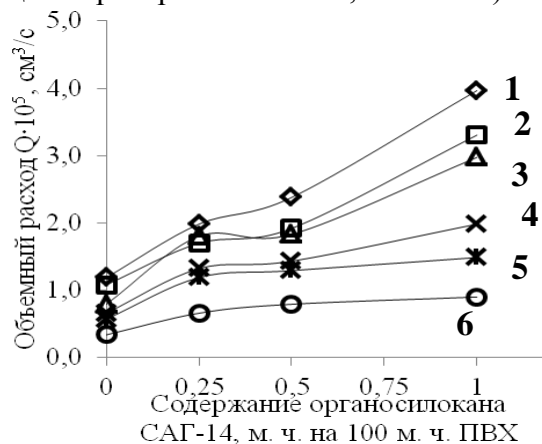


Рисунок 3 Зависимость объемного расхода расплавов композиций Q от содержания САГ-14. Содержание мела: 1– 0 м.ч., 2 – 20 м.ч., 3– 40 м.ч., 4 – 60 м.ч., 5 – 80 м.ч., 6 - 100 м.ч. ($T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$, груз 21,6 кг)

В качестве термостабилизатора использовали новый олигомерный органосилоксановый гидрид СГГ-30 (3). Время термостабильности, модифицированных ПВХ композиций, определяли по изменению цвета образцов (ΔE) при динамических испытаниях (в пластографе Брабендера) Это позволяет смоделировать поведение композиции в жестких условиях шнековых машин, с учетом саморазогрева. Перегрев расплава при динамических испытаниях в камере смесителя достигал 10-15 °С. За время термостабильности τ_T принимали время в течении которого $\Delta E < 0,5$. Базовые композиции, содержащие только 1 м.ч. ТОСС (рисунок 5, кривая 1), оказались менее термостабильными, чем модифицированные СГГ-30. Введение 1,5-2 м.ч. СГГ-30 в ПВХ композиции резко замедляет изменение цвета расплавов и повышает времена динамической термостабильности при 200-210 °С до 20 мин, что достаточно для их переработки на высокоскоростном оборудовании.

Термостабильность ПВХ композиций, параллельно, изучали в статических условиях (в прессе). На рисунке 6 а и б приведены результаты позволяющие сравнить термостабилизацию композиций, с помощью СГГ-30, в динамических и статических условиях. Различие результатов обусловлено сдвиговым деформированием и саморазогревом ПВХ расплава при динамических испытаниях, которые отсутствуют при статических. Уменьшение ΔE , при введении олигомерного органосилоксанового гидрида в динамических испытаниях более заметно, чем в статических условиях. Так, уже при введении 0,5 м.ч. СГГ-30, ΔE уменьшается на 10-50% по сравнению с ПВХ композициями содержащими только ТОСС. А введение в композиции дополнительно 2,0 м.ч. СГГ-30 (к 1 м.ч. ТОСС) позволяет надежно защитить ПВХ от термодеструкции, увеличивая время термостабильности до 20 мин и более, при температурах 180-210 °С (на рис. 6 а $\Delta E < 0,5$). Такая термостабилизирующая эффективность СГГ-30

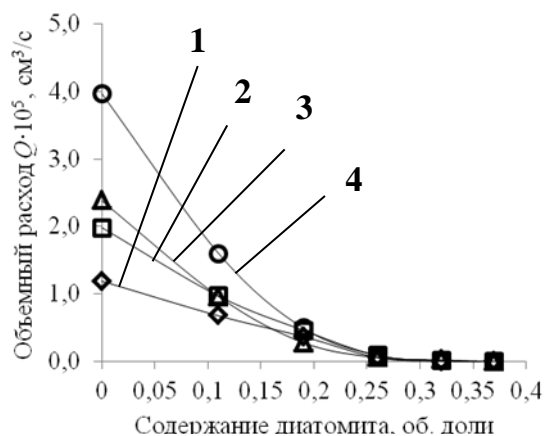


Рисунок 4 Зависимость объемного расхода расплавов композиций Q от содержания диатомита в композиции. Содержание САГ-14: 1– 0 м.ч., 2 – 0,25 м.ч., 3– 0,5 м.ч., 4 – 1 м.ч., ($T=190$ °С, груз 21,6 кг)

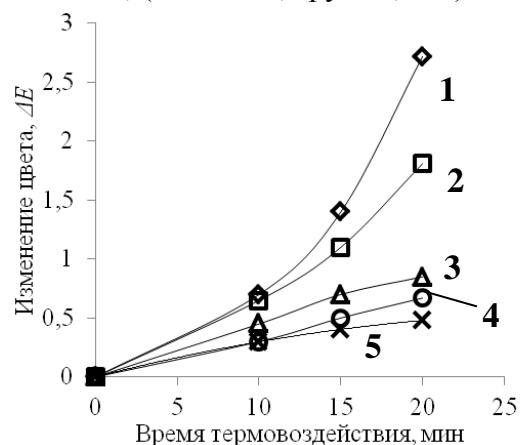
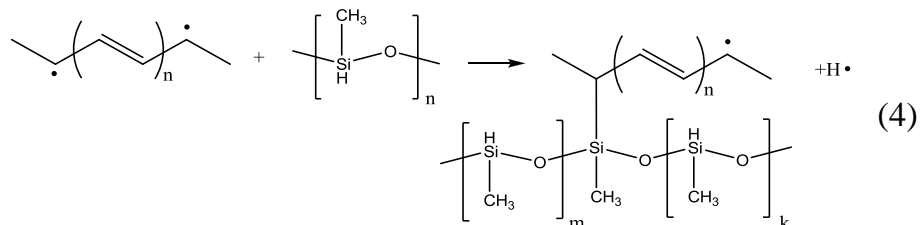


Рисунок 5 Зависимость изменения цвета ΔE , ПВХ композиций в динамических условиях, по сравнению с эталонной, от времени термовоздействия. Содержание СГГ-30: 1– 0 м.ч., 2 – 0,5 м.ч., 3– 1 м.ч., 4 – 1,5 м.ч., 5 – 2 м.ч. ($T = 200$ °С). Содержание ТОСС во всех композициях 1 м.ч.

в динамических испытаниях может быть связана с тем, что мигрируя на поверхность полимер-металл, олигомерный органосилоксановый гидрид СГГ-30 концентрируется в наиболее опасных, с точки зрения перегрева, пристенных областях.

Влияние СГГ-30 на изменение цвета композиций в статических условиях позволяет говорить о прохождении специфических химических реакций, ответственных за термостабилизацию полимера. Установлено, что в ИК-спектрах растворов ПВХ композиций, подвергнутых термовоздействию, отсутствуют полосы поглощения гидридных групп молекул СГГ-30 в области 1900-2650 см⁻¹. Это свидетельствует о расходовании их на химические реакции термостабилизации ПВХ. Механизм этих реакций заключается во взаимодействии гидридных групп с радикальными продуктами термодеструкции и с HCl. Были проведены измерения вязкости растворов в ТГФ, отпрессованных образцов ПВХ композиций. Показано, что введение СГГ-30 в ПВХ композиции приводит к некоторому уменьшению вязкости полученных растворов и увеличению содержания нерастворимой фракции. Это может свидетельствовать о прививке в процессе термостабилизации органосилоксанового гидрида к молекулам ПВХ. Был предложен возможный механизм, который иллюстрируется уравнением (4).



В процессе приготовления композиций, снимали пластограммы изменения крутящего момента. Результаты для температуры 210 °С представлены на рисунке 7. Введение СГГ-30 способствует значительному уменьшению пиков крутящих моментов при смешивании. Введение 2 м.ч. СГГ-30 делает их минимальными. Параллельно, наблюдается снижение значений $M_{кр}$ при установившемся режиме.

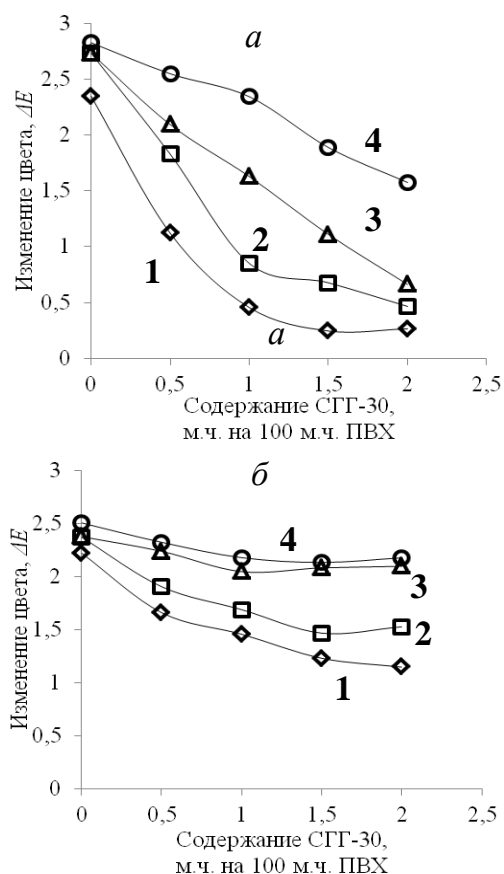


Рисунок 6 Зависимости изменения цвета ΔE ПВХ композиций, по сравнению с эталонной, в динамических (а) и статических (б) условиях от содержания органосилоксана СГГ-30: 1– 180 °С, 2 – 190°С, 3– 200 °С, 4 – 210 °С (время термовоздействия 20 мин)

Это означает, что СГГ-30, являясь термостабилизирующей ПВХ добавкой, проявляет свойства внешней смазки, аналогично рассмотренным выше органосилоксановым олигомерам. Механизм внешнего смазывания подтверждается результатами

исследований влияния введения СГГ-30 в состав композиций на скорость пристенного скольжения. Таким образом, СГГ-30 является многофункциональной модифицирующей добавкой ПВХ композиций.

Глава 4 посвящена исследованию модификации ПВХ композиций смесями органосилоксановых олигомеров различной молекулярной структуры с традиционными добавками: полиэтиленовым воском и диоктилфталатом. На первом этапе исследовали смеси ПВ-300 и ДОФ с олигодиметилсилоксаном ПМС. На рисунке 8 *а* представлены данные, позволяющие сравнить эффективности смазок ПМС, ПВ-300 и их смеси в жестких ПВХ композициях. Олигомерный ПМС (кривая 1) оказался менее эффективной внешней смазкой, чем полиэтиленовый воск (кривая 2). Смесь ПМС с полиэтиленовым воском заняла промежуточное положение. Однако, при добавлении к смеси указанных добавок ДОФ (рис. 8 *б*) эффективность системы смазок становится выше, чем у каждого индивидуального компонента. Это можно рассматривать как проявление синергизма в указанной тройной системе. Установлено, что оптимальным является массовое соотношение ПМС-50/ПВ-300=1:1.

Были изучены зависимости объемного расхода Q расплава композиций, содержащих систему смазок, от температуры расплава и

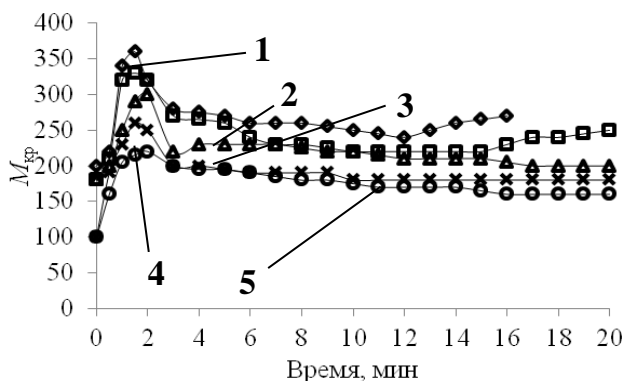


Рисунок 7 Пластограммы изменения крутящих моментов $M_{кр}$ на валу смесителя во времени для ПВХ композиций с различным содержанием СГГ-30: 1– 0 м.ч., 2 – 0,5 м.ч., 3– 1 м.ч., 4 – 1,5 м.ч., 5 – 2 м.ч. (скорость вращения роторов 50 об/мин $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$)

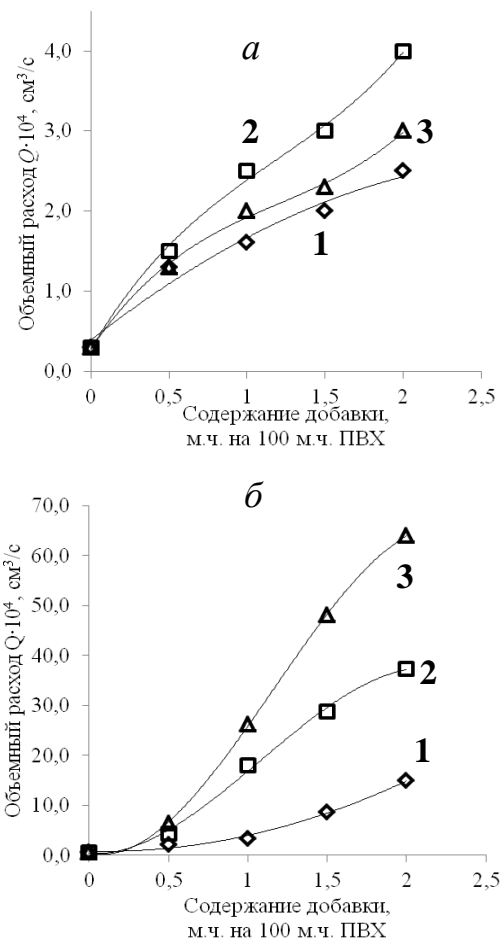


Рисунок 8 Зависимости объемного расхода Q ПВХ композиций с 0 м.ч. ДОФ (*а*) и 5 м.ч. ДОФ (*б*) от содержания смазывающих добавок: 1– ПМС-50, 2 – ПВ-300, 3–ПМС-50/ПВ-300 (50мас.%/50%мас.). Состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС ($T=195\text{ }^{\circ}\text{C}$, груз 21,6 кг)

напряжения сдвига. Показано, что эффективность исследованной системы смазок будет изменяться таким образом, что уменьшается воздействие неблагоприятных факторов на материал в условиях высокоскоростных процессов переработки.

Дальнейшие исследования показали, что механизм действия системы смазок заключается в увеличении пристенных скоростей скольжения расплавов ПВХ композиций (рисунок 9). Самые высокие скорости проскальзывания расплавов обеспечивает модификация смесью ПМС/ПВ-300 (кривая 3). Опытная проверка подтвердила высокую эффективность предлагаемой системы смазок с ПМС в различных жестких ПВХ композициях, в том числе для высокоскоростных промышленных экструзионных процессов.

Как показали дальнейшие исследования, обнаруженный эффект синергизма характерен не только для системы смазок, содержащей ПМС, но и для аналогичных смесей с другими органосилоксанами – САГ-14 и СГГ-30.

В пластифицированных композициях ПВХ, использование смеси исследованных олигомерных органосилоксанов с ПВ-300 также оказалось эффективнее, чем индивидуальных компонентов. Зависимости Q пластифицированных ПВХ композиций, от содержания смазок различного состава представлены на рисунке 10.

Использование системы смазок позволяет в несколько раз повысить Q расплавов.

Разработанные и запатентованные при участии автора ПВХ композиции, модифицированные олигомерными органосилоксанами, позволили повысить скорость экструзии сайдинга с 20 до 45 м/мин. Был реализован промышленный высокоскоростной технологический процесс экструзии сайдинга, на базе ЗАО «Терна Полимер», г. Мытищи, в рамках договора № 13.G.25.31.0090 с

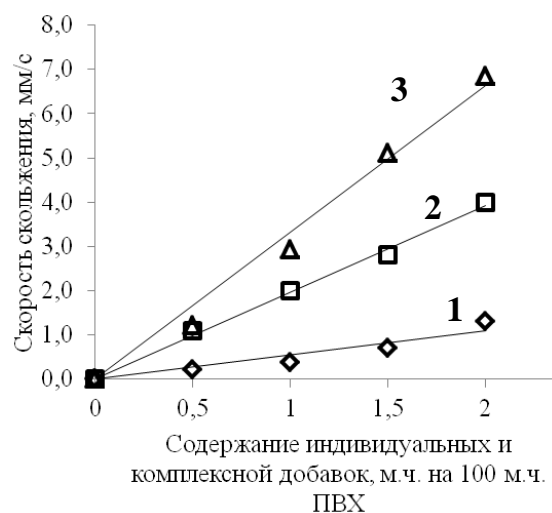


Рисунок 9 Зависимость скорости пристенного скольжения ПВХ композиций от содержания смазывающих добавок: 1 – ПМС-50, 2 – ПВ-300, 3 – ПМС-50/ПВ-300 (50мас.%/50%мас.). ($T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 190\text{ кПа}$)

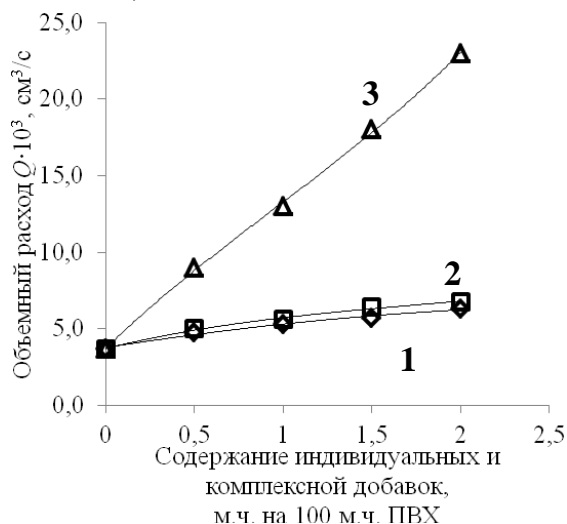


Рисунок 10. Зависимость объемного расхода Q пластифицированных ПВХ композиций от содержания добавок: 1 – ПМС-50, 2 – ПВ-300, 3 – ПМС-50/ПВ-300 (50мас.%/50%мас.).

Минобрнауки России, выполненного по Постановлению Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование в качестве смазки олигомерного органосилоксана САГ-14 с протяженными алкильными (C_{14}) боковыми группами, более эффективно повышает скорость пристенного скольжения расплава ПВХ композиций, чем использование олигодиметилсилоксана.

2. Введение в наполненные ПВХ композиции 1,0-2,0 м.ч. САГ-14 на 100 м.ч. ПВХ способствует увеличению 1,5-2,5 раза относительного удлинения при разрыве.

3. Установлено, что в смесях с ТОСС олигомерный органосилоксановый гидрид СГГ-30 в количествах 0,5-1,5 м. ч. является эффективным термостабилизатором, со свойствами внешней смазки. СГГ-30, мигрируя в пристенные зоны расплава, в несколько раз повышает термостабильность и текучесть расплавов, а также способствует снижению крутящих моментов и давлений при переработке методом экструзии.

4. Установлено, что олигомерный органосилоксановый гидрид СГГ-30 участвует в химических реакциях термостабилизации ПВХ, что приводит к уменьшению содержания гидридных групп. Предложен механизм этого процесса. Он взаимодействует с макромолекулярными радикалами, которые образуются при автокаталитическом дегидрохлорировании ПВХ и одновременно прививается к макромолекулам полимера.

5. Показано значительное повышение текучести ПВХ композиций и наличие эффекта синергизма при использовании комплексных технологических смазок на основе тройных смесей различных олигомерных органосилоксанов (ПМС, САГ-14, СГГ-30) с полиэтиленовым воском ПВ-300 и диоктилфталатом. Механизм работы этой системы связан с повышением скоростей пристенного скольжения расплава. Высказана гипотеза о том, что несовместимые между собой смазки, мигрируя на поверхность расплава, образуют микрогетерогенный смазывающий слой.

6. Установлено, что при использовании смесевой смазки на основе олигомерного диметилсилоксана и полиэтиленового воска оптимальное соотношение ПМС-50/ПВ-300 составляет 1:1 при ее содержании в композиции 2-2,5 м.ч. и содержании ДОФ более 5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ.

7. Показано, что эффективность системы смазок с олигомерными органосилоксанами возрастает при увеличении скоростей, напряжений сдвига и температуры расплава вследствие быстрого роста скоростей пристенного скольжения.

8. В соответствии с договором № 13.G.25.31.0090 с Минобрнауки России, выполненного по Постановлению Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года разработаны промышленные жесткие ПВХ композиции, модифицированные новыми олигомерными органосилоксанами, применение которых позволило повысить скорость экструзии сайдинга в 1,5-2,5 раза – до 45 м/мин.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А.В. Марков, В.Г. Персиц, В.А. Марков, В.С. Аншин, А.С. Романов / Модифицирование наполненных жестких ПВХ-композиций полиорганосилоксаном / Пластические массы, 2010, №9, с 46.
2. А.В. Марков, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.И. Прокопов, Э.Ш. Ганиев, В.С. Аншин, А.В. Марков / Исследование технологических свойств жестких ПВХ композиций с различными наполнителями / Вестник МИТХТ, 2012, №4, с. 101.
3. А.В. Марков, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.И. Прокопов, Э.Ш. Ганиев, В.С. Аншин, А.В. Марков / Исследование свойств жестких ПВХ композиций с различными наполнителями / Пластические массы, 2012, №8, с. 46.
4. И.Д. Симонов-Емельянов, Н.И. Прокопов, В.П. Володин, П.В. Суриков, А.И. Ильин, М.С. Олиференко, В.С. Аншин, А.А. Юркин / Сило-скоростные и температурно-временные процессы течения расплава жестких поливинилхлоридных композиций в экструзионной головке при высокоскоростном производстве профилей / Пластические массы, 2011, №12, с. 59.
5. А.В. Марков, В.Г. Персиц, В.С. Аншин / Модифицированный полиорганосилоксан как технологическая смазка для жестких ПВХ композиций / статья в книге «Руководство по разработке композиций на основе ПВХ (2 изд.)» Под. ред. Ф. Гроссмана, СПб.: НОТ, 2009, - с. 608-612.
6. Н.И. Прокопов, И.Ю. Маркузе, И.Д. Симонов-Емельянов, В.Г. Персиц, А.В. Марков, В.В. Иванов, В.С. Аншин, В.А. Марков. и др. / Способ получения экструзионной поливинилхлоридной композиции строительного назначения и композиция, полученная этим способом / Патент № RU 2495065 С1 от 22.03.2012.
7. И.Д. Симонов-Емельянов, В.Г. Персиц, А.В. Марков, В.В. Иванов, В.С. Аншин, А.В. Марков и др. / Способ получения экструзионной окрашенной поливинилхлоридной композиции и экструзионная окрашенная поливинилхлоридная композиция строительного назначения / Патент № RU 2497848 С1 от 10.11.2013.
8. И.Д. Симонов-Емельянов, В.Г. Персиц, А.В. Марков, В.В. Иванов, В.С. Аншин, А.В. Марков и др. / Способ получения экструзионной окрашенной поливинилхлоридной композиции и экструзионная окрашенная поливинилхлоридная композиция строительного назначения / Патент № RU 2524386С1 от 27.07.2014.
9. В.С. Аншин, А.В. Марков, Е.А. Сорокина / Новая кремнийорганическая смазка с защитными свойствами для жестких ПВХ-композиций / В кн. Тез. Докл. XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2012», Тула, 21-25 мая, 2012 – с. 124.
10. В.С. Аншин, А.В. Марков / Новый стабилизатор ПВХ на основе олигомерного кремнийорганического гидрида / В кн. Тез. Докл. V Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 1-9 сентября, 2013 – с. 78
11. В.С. Аншин, А.В. Марков / Стабилизатор и модификатор ПВХ на основе олигомерного кремнийорганического гидрида / В кн. Тез. Докл. V Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2013» / Москва, 1-2 ноября, 2013 – с. 129
12. В.С. Аншин, А.В. Марков / Гидридсилоксан как стабилизатор и модификатор ПВХ-композиций при переработке и эксплуатации / В кн. Тез. Докл. VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» 27-31 января, 2014 – 714 с.