

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский технологический университет»
МИТХТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Марков А.В.

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СМАЗОК (ЛУБРИКАНТОВ) ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	8
1.1.1 Особенности реологического поведения ПВХ.	9
1.1.2 Классификация смазок (лубрикантов) для ПВХ.....	12
1.1.3 Механизм действия смазок.	14
1.1.4 Основные промышленно используемые смазки для ПВХ.....	24
1.1.5 Кремнийорганические соединения, используемые как смазки и модификаторы переработки ПВХ.....	26
1.2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	34
1.2.1 Влияние синтеза на структуру и термостабильность ПВХ.....	34
1.2.2 Теория термического разрушения ПВХ.....	43
1.2.3 Классификация и механизмы действия стабилизаторов ПВХ....	65
1.2.4 Кремнийорганические соединения, используемые как термостабилизаторы ПВХ.....	90
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.	92
2.1 Характеристики исходных веществ.	92
2.2 Применяемые методики исследования.	109
3 ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ, ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ.....	116
3.1 Поливинилхлоридные композиции, модифицированные олигомерным органосилоксаном с протяженными алкильными радикалами.....	116
3.2 Поливинилхлоридные композиции, модифицированные олигомерным органосилоксановым гидридом.....	139
4 ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СМЕСЯМИ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ С ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМ ВОСКОМ И ДИОКТИЛФТАЛАТОМ	155
4.1 Жесткие ПВХ композиции, модифицированные смесями олигомерного диметилсилоксана с полиэтиленовым воском и диоктилфталатом	155
4.2 Жесткие ПВХ композиции, модифицированные олигомерными органосилоксанами САГ-14 и СГГ-30 совместно с полиэтиленовым воском и диоктилфталатом	167

4.3	Пластифицированные ПВХ композиции, модифицированные смесями ПМС с полиэтиленовым воском.....	169
5.	ВЫВОДЫ.....	180
	СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	182
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	183
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Состав опытно-промышленной композиции для высокоскоростной экструзии сайдинга.....	210
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Технические акты о внедрении результатов работы.....	211

ВВЕДЕНИЕ.

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, конструирование оснастки, но без значительного повышения текучести и динамической термостабильности расплавов ПВХ композиций достижение результата невозможно. Основным способом 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). 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.

– 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.

– 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.

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

– 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.

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.

Автор выносит на защиту:

– результаты исследования влияния на технологическое поведение ненаполненных и наполненных ПВХ композиций, добавок олигодиметилсилоксана, олигомерного органосилоксана с протяженными

боковыми алкильными группами (C_{14}), 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 «Научные химические технологии 2012» Тула, 21-25 мая 2012; V Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров» 16-19 сентября 2013; V Молодежная научно-техническая конференция «Научные химические 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.

1 Литературный обзор

1.1 Использование и механизмы действия технологических смазок (лубрикантов) при переработке поливинилхлоридных композиций

Чистая ПВХ смола является трудно-перерабатываемым материалом. Это обусловлено высокой вязкостью расплава полимера, термической нестабильностью, сложной надмолекулярной структурой полимера. Стремление повысить количество наполнителя в композиции, также ухудшает перерабатываемость композиций.

В данный момент видится несколько принципиальных путей по модификации переработки ПВХ композиций:

- *повышение прочности расплава* – недостаточная прочность расплава приводит либо к разрушению материала при выходе из формующего инструмента, либо появлению мелких разрывов вдоль поверхности, что портит качество изделия;
- *повышение эластичности расплава* – высокая эластичность расплава позволяет облегчить процессы производства изделий, где реализуются большие деформации расплава полимера (например вспенивание, экструзионное формование);
- *увеличение гомогенности расплава полимера, уменьшение времени пластикации* – чем меньше неоднородностей в расплаве ПВХ, тем выше физико-механические свойства и лучше внешний вид изделия;
- *повышение текучести расплава ПВХ композиций в процессе переработки* – это уменьшает нагрузки на оборудование, позволяет повысить производительность процесса;
- *улучшение распределения дисперсных наполнителей* – особенно важно в высоконаполненных композициях, а также при использовании наполнителя с малым размером частиц (меньше 1 мкм).

Добавки, действующие по первым трем пунктам, принято называть модификаторами переработки. Добавки, действующие по четвертому пути,

называют смазками (лубрикантами). О них подробнее будет рассказано ниже. По последнему пути работают диспергаторы. Они стали применять довольно недавно, что вызвано уменьшением размеров частиц наполнителя. Данные добавки позволяют более равномерно распределить наполнитель в объеме материала, тем самым уменьшить негативное действие на физико-механические характеристики готового изделия. Особое внимание в данной работе будет уделено повышению текучести расплава с помощью смазок. На них и остановимся поподробнее.

1.1.1 Особенности реологического поведения ПВХ

Изучение реологического поведения ПВХ крайне затруднено. На него влияет как непосредственно сам синтез полимера – различные молекулярные массы, температура полимеризации, так и побочные явления – терморазрушение полимера, течение частицами, саморазогрев в процессе течения и скольжение композиции по стенкам вискозиметров.

Особенности реологического поведения ПВХ связаны с формированием в ходе синтеза особой надмолекулярной структуры. Эту структуру, получаемую после синтеза можно представить схемой, как на рисунке 1 [1, 2]:

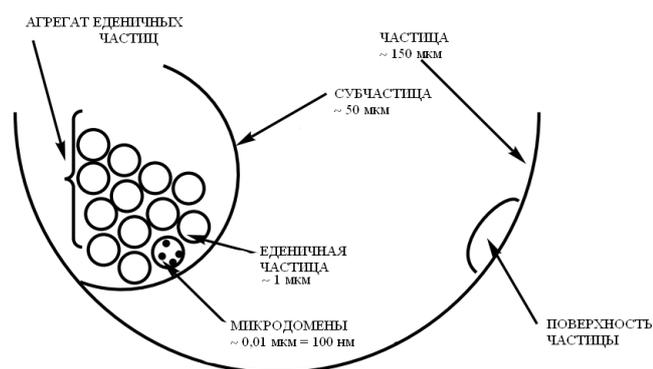


Рисунок 1. Структура гранулы ПВХ получаемая в ходе синтеза

Микродомены получают в результате агломерирования макрорадикалов составленных из 50 мономерных единиц. 1000 микродоменов дают единичную частицу. Размер такой частицы порядка 100-200 нм. В процессе синтеза она

увеличивается до размеров порядка 1-2 мкм. Это соответствует 10-80 % конверсии мономера. В результате агломерирования в дальнейшем образуются более громоздкие образования.

Такая сложная структура влияет на реологическое поведение расплава полимера. В работах [3, 4] отмечается существование двух энергий активации вязкого течения для расплава ПВХ. Одна из них наблюдается при низких температурах расплава, другая, на более высоких. Наличие двух энергий активации не является уникальным для ПВХ и обнаружена для других полимеров [5]. Для ПВХ такое поведение оказывается наиболее значимым для практического применения. Наличие различных энергий активации объясняется реализацией двух различных видов течения – истинного молекулярного течения и течения частицами.

При течении частицами, предполагается, что отсутствует истинный расплав и движение полимера представляет собой движения отдельных частиц. Этот вид течения наблюдается при низких температурах (менее 190 °С) [5]. Наглядно наличие течения частицами показано в работе [6], где представлены микрофотографии подкрашенного OsO₄поливинилхлоридного образца после термомеханического воздействия. На фотографии четко видно неравномерность окрашивания образца, что вызвано нерасплавлением частичек ПВХ. Можно предположить, что в данной области возможно наблюдать пристенное скольжение полимера по стенкам вискозиметров. Однако этого не наблюдается [5]. Интересный эксперимент поставлен в работе [5]. Образец ПВХ экструдировали при температуре 190 °С (обр. 1) и при температуре 210 °С (обр. 2). При повторном экструдировании второго образца при 190 °С, его вязкость возросла на 20%, что было объяснено отсутствием течения частицами, ведь они были разрушены при температуре 210 °С. Также наличие течения частицами было показано микроскопией обр. 1 и сравнении его с обр. 2.

Истинное течение, наблюдается при температурах выше 220 °С, с точки зрения работы [5], при полном переходе кристаллических областей полимера в расплав при $T = 226$ °С. Но с точки зрения работы [6] кристаллиты полностью

плавятся при температуре порядка 250 °С. Эти данные получены на основе анализа данных по перегреву ПВХ композиций при механическом воздействии и требуют более тщательной проверки. Перегрев может быть вызван не только наличием кристаллических областей, но и высокой полярностью молекул полимера и большой вязкостью расплава. В пользу первой температуры говорит работа [7], где изучалось поведение кристаллитов ПВХ при различных температурах. Микрофотографии подкрашенного ПВХ после термомеханического воздействия представлены в работе [6], где видно, что при $T = 220$ °С наблюдается равномерное распределение красителя по полимерной матрице.

Важно обратить внимание, на то, что кристаллические области не плавятся одновременно при одинаковой температуре. Их температура плавления растянута [7]. Это значит, что должна существовать температурная область, в которой наблюдается промежуточный тип течения. Когда кристаллиты уже начали плавиться и границы между частицами стираются. Происходит течение подобное гелю [6]. И эта промежуточная область действительно наблюдается. В работе [6] представлены микрофотографии соответствующего подкрашенного образца. Более точные исследования, проведенные в работе [5], позволили получить 3 области течения ПВХ с различными энергиями активации. Графическое представление о течении ПВХ представлено на рисунке 2.

Именно на промежуточную область приходится температуры процессов переработки жестких ПВХ композиций. Такое смешение двух видов течения может порождать интересные явления и является причиной противоречивых данных о поведении отдельных компонентов композиций жесткого ПВХ, о чем пойдет речь ниже.

Таким образом, общая картина течения ПВХ выглядит так: при достаточно низких температурах (менее 190 °С) полимер течет как система частиц. Однако эти частицы не твердые и могут деформироваться, они имеют некоторую упругость, которая вызвана кристаллическими областями, формирующими физическую сетку внутри частичек полимера. При увеличении температуры

кристаллиты начинают распадаться и тем самым упругие свойства частичек постепенно утрачиваются. Макромолекулы одной частицы могут проникать в межчастичное пространство, смешиваясь с макромолекулами другой частицы – образуется гель – реализуется промежуточный тип течения. После достижения достаточно высокой температуры (более 220 °С) практически не остается кристаллитов, которые сдерживали бы макромолекулы. Полимерный расплав приобретает однородность

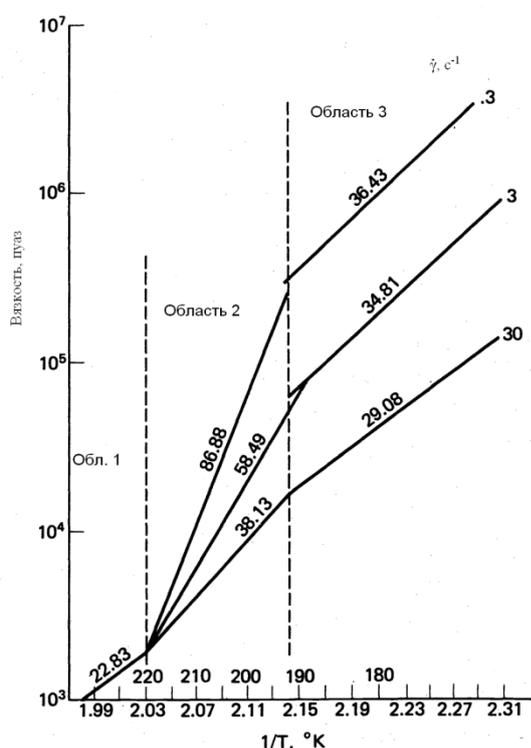


Рисунок 2. Зависимость вязкости расплава ПВХ от обратной температуры при различных скоростях сдвига. Наклон прямых указывает на энергию активации вязкого течения.

1.1.2 Классификация смазок (лубрикантов) для ПВХ

Молекулярная и надмолекулярная структура ПВХ обуславливает высокие значения вязкости расплава полимера [10]. Поэтому, для его переработки приходится применять большие усилия и создавать высокие давления в перерабатывающем оборудовании. Это может приводить к большим перегревам материала и его повышенной деструкции, уменьшает энергоэффективность

оборудования и срок его эксплуатации. Поэтому, для устранения таких негативных последствий, пытаются уменьшить механические усилия в процессе переработки путем добавления в композицию ПВХ специальных добавок – смазок (лубрикантов).

Первоначально смазки для переработки ПВХ классифицировали как внешние и внутренние [11]. Внешними принято называть вещества, выходящие на поверхность раздела полимер-металл и снижающие трение между ними. Внутренними смазками принято называть вещества снижающие вязкость ПВХ композиций. Но эта классификация не оправдала себя [12, 13]. Предполагается, что внешние смазки полностью термодинамически не совместимы с ПВХ и выходят на поверхность раздела, в то время как внутренние совместимы и уменьшают взаимодействие в полимере между макромолекулами. Однако точной границы установить не удастся. Часто внутренние способны вести себя как внешние, тогда их называют внутренне-внешними [14].

Поэтому стоит понимать под понятием внешний и внутренний не более чем эффект, и не приписывать его отдельным химическим веществам. Это два принципиальных пути повышения производительности процесса переработки, и не более того.

По этой классификации, к внешним, принято относить полиэтиленовый воск и другие малополярные вещества большой молекулярной массы. К внутренним можно отнести сложные эфиры жирных кислот, амиды жирных кислот, металлические мыла. Более подробно список смазок рассмотрен ниже.

Также предпринимались попытки классифицировать смазки по их способности снижать температуру стеклования ПВХ, что связано со способностью смазки растворяться в матрице ПВХ [15]. Соответственно предполагалось, что чем большей способностью обладает смазка к снижению температуры стеклования, тем более она совместима с полимером и тем сильнее она снижает вязкость расплава. С другой стороны, чем менее она совместима, тем сильнее и при меньших концентрациях она выдавливается на поверхность раздела полимер-металл.

В работе [11] предпринята попытка классифицировать смазки по степени влияния их на скорость пластикации ПВХ-смолы под действием механических усилий. Вещества были разделены на две группы: 1. соли жирных кислот; 2. жирные кислоты и их производные, полиолефиновые и парафиновые воска, масла. Комбинация веществ из этих двух групп резко увеличивало время пластикации композиции. Причем комбинация веществ из одной и той же группы не приводило к изменению времени пластикации. В этой же работе отмечено, что отсутствует взаимосвязь между временем пластикации и текучестью композиций, характеризующей смазывающую способность.

Как видно, не смотря на широкое применение смазок, единой позиции по поводу их классификации не существует. Это рождает запутанность в понимании выбора смазки.

1.1.3. Механизм действия смазок

1.1.3.1 Внешний смазывающий эффект. Скольжение расплава полимера

Уменьшение трения полимера о стенки оборудования приводит к появлению эффекта скольжения обусловленный отсутствием прилипания расплава к металлу. Графически этот эффект представлен на рисунке 3.

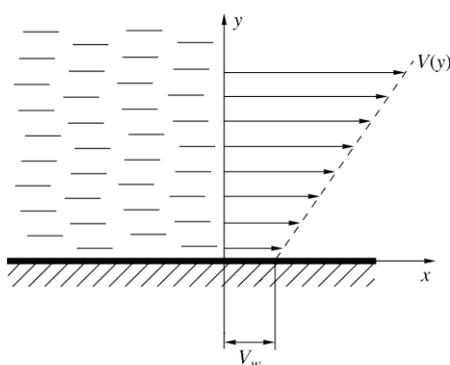


Рисунок 3. Графическое представление эффекта пристенного скольжения. V_w – скорость пристенного скольжения

Как следует из работы [16] эффект пристенного скольжения связан с предельным значением сдвигового напряжения, выше которого он наблюдается. При этом влияние температуры на данный эффект мало. Как показано в этой

работе, рифление поверхности капилляра приводило к исчезновению эффекта пристенного скольжения.

В работе [8] эффект скольжения описан для полиэтилена и показано, что он вызван шероховатостью поверхности капилляра (рисунок 4).

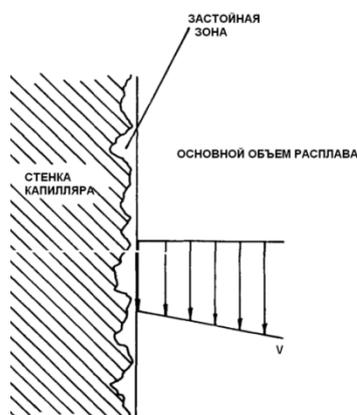


Рисунок 4. Иллюстрация явления появления застойных зон расплава на шероховатых поверхностях капилляра.

В данном случае скольжение наблюдается не на стенках, а в тонком пристенном слое полимера, обусловленного наличием застойных зон. По сути это эффект кажущегося скольжения [17] и вызван образованием особого слоя около стенки капилляра.

Важно отметить, что для ПВХ, где течение отчасти происходит частицами, при температурах до 220 °С, важно чтобы смазка, выходящая на поверхность раздела полимер-металл, заполняла шероховатость поверхности металла и таким образом позволяла реализовывать пристенное скольжение. Это показано на рисунке 5.

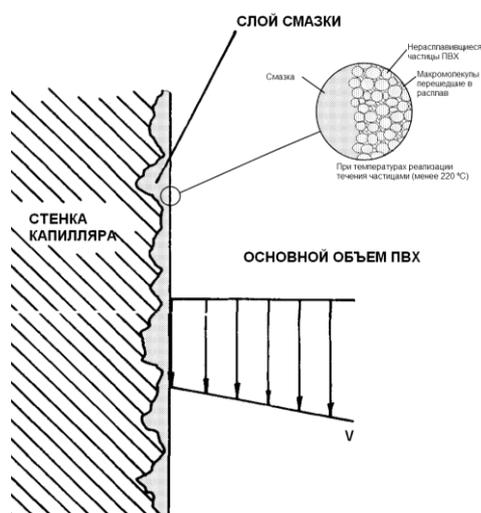


Рисунок 5. Иллюстрация заполнения смазкой шероховатостей капилляра для реализации пристенного скольжения.

Странно, что в литературе, не было найдено информации по изучению подобного явления и поверхность металла представлялась как идеально ровная.

1.1.3.2 Внутренний смазывающий эффект

Как упоминалось выше, внутренний смазывающий эффект выражен в уменьшении вязкости расплава. Однако во многом это может не соответствовать действительности. Принимая во внимание способность ПВХ реализовывать течение частицами, можно предположить два способа реализации внутреннего смазывания:

- соединение диффундирует в частицу ПВХ или в молекулы полимера в межчастичном пространстве (т.е. в молекулы которые уже перешли в истинный расплав) и совмещается с полимером на молекулярном уровне;
- соединение находится между частицами ПВХ и уменьшает внутреннее трение в материале (что-то вроде внутреннего скольжения).

Исследования, проведенные в работах [15, 18] показали влияние различных видов смазок на температуру стеклования полимера. Уменьшение температуры стеклования при введении этих добавок свидетельствует о молекулярном совмещении веществ с полимером. Однако, для разных веществ уменьшение температуры стеклования не одинаково, что вызвано различной их природой. В работе [19] показана полная термодинамическая совместимость смазки и полимера (хлорированного ПВХ) при температурах переработки, что определялось по прозрачности композиции при различных температурах. Но совместимость многих смазывающих компонентов с полимером ограничена и диффузия в частицы ПВХ затруднена. Поэтому не всё количество смазки совмещается с полимером и облегчает движение маромолекул. Исключение составляют вещества крайне совместимые с ПВХ – пластификаторы, которые будучи добавлены в небольших количествах, могут рассматриваться как смазки [12].

Соответственно, та часть смазывающей добавки, которая не проникла в полимер на молекулярном уровне, располагается в пространстве между частицами и адсорбируется непосредственно на поверхности частиц [18]. Стоит отметить, что большинство смазок, за исключением пожалуй только восков, представляют собой поверхностно-активные вещества и ведут себя на поверхности раздела соответствующе – одним концом молекулы закрепляются на поверхности частиц ПВХ [10]. Здесь начинает работать второй механизм – частицы легче перемещаются одна вдоль другой. Образуются структуры, которые могут быть в общем случае проиллюстрированы рисунком 6:

Получаем следующую картину: когда концентрация смазки очень мала, она легко диффундирует в полимер на молекулярном уровне. При увеличении концентрации несовместимая часть смазки (или не успевшая продиффундировать) накапливается на поверхности частичек ПВХ. При дальнейшем увеличении концентрации образуются микрофазы из молекул добавки. При еще большем увеличении концентрации добавка будет выдавливаться на поверхность раздела металл-полимер, т.е. будет наблюдаться переход от внутреннего смазывающего эффекта к внешнему [12]. Отсюда следует, что понятие внешняя и внутренняя смазка, такое распространенное в технологии переработки, определяется не более чем концентрацией смазки в композиции.

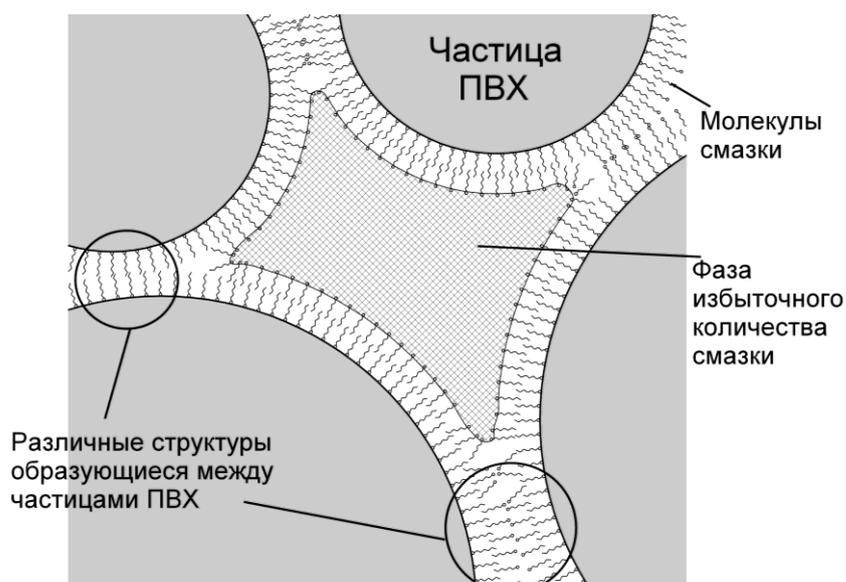


Рисунок 6. Схема возможной структура системы расплав ПВХ - смазка (пропорции не соблюдены).

Совместимость смазки, а значит и концентрационный предел растворимости, зависит от температуры расплава [9], а также от химического строения конкретного вещества. Широко используется для определения совместимости ПВХ с добавками, сравнение критериев растворимости [12]. Несмотря на неточность этого метода [15], он может использоваться для приблизительной оценки совместимости, которая должна экспериментально подтверждаться.

1.1.3.3 Механизм действия отдельных комбинаций смазок

Возможно впервые, эффекты при совмещении двух смазок рассмотрены в работе [11], где совмещались стеараты металлов с восками, маслами, сложными эфирами. Теоретическое описание наблюдаемых эффектов было дано в работе [13].

Исходя из механизма течения ПВХ частицами, предполагается, что при добавлении стеаратов металлов (кальция) в композицию они располагаются между частицами полимера, из-за своей недостаточной совместимостью с полимером. А также выходят на поверхность раздела полимер-металл. Наглядно это показано на рисунке 7:

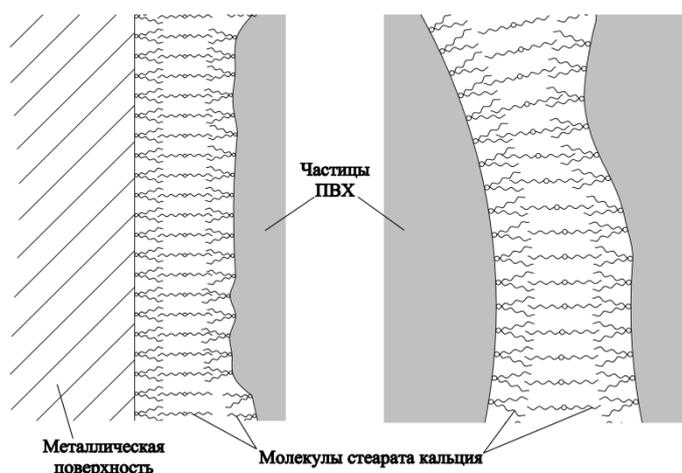


Рисунок 7. Схема структура системы расплав ПВХ – стеарат кальция (пропорции не соблюдены). Слева – на границе между металлом и расплавом, справа – внутри расплава между частицами ПВХ. По данным работы [13].

Воск при добавлении в композицию, из-за своей крайней несовместимости и отсутствию полярных групп, образует структуры, представленные на рисунке 8:

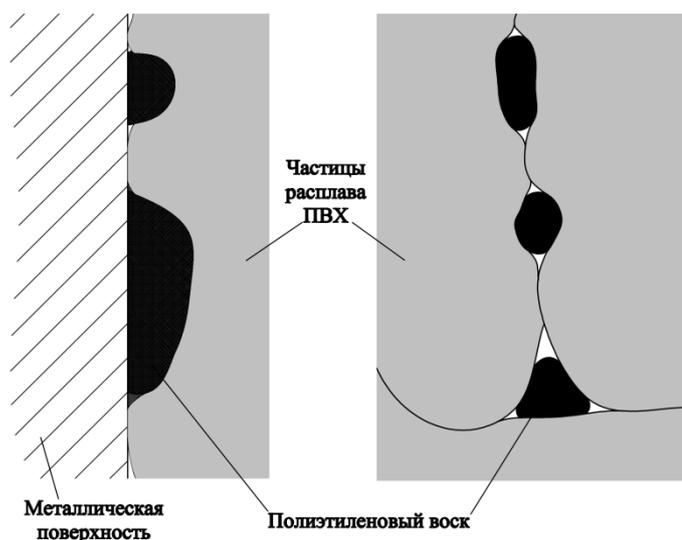


Рисунок 8. Схема структура системы расплав ПВХ – полиэтиленовый воск (пропорции не соблюдены). Слева – на границе между металлом и расплавом, справа – внутри расплава между частицами ПВХ. По данным работы [13].

При совместном использовании стеарата кальция и полиэтиленового воска реализуются структуры, проиллюстрированные на рисунке 9:

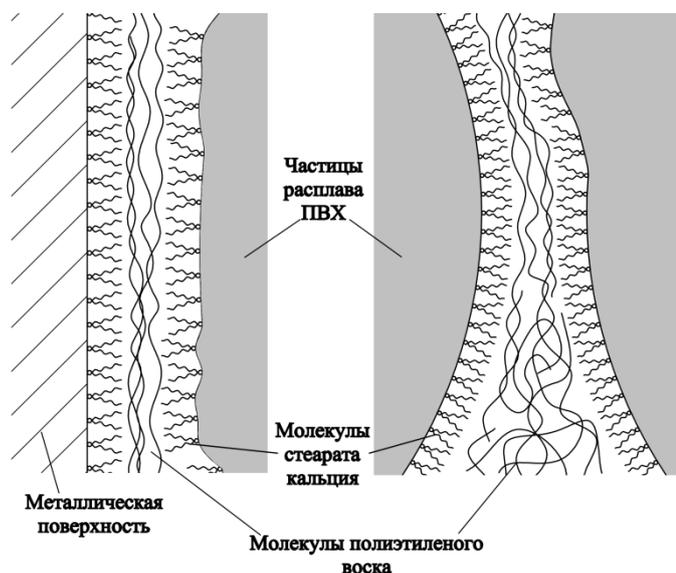


Рисунок 9. Схема структура системы расплав ПВХ – полиэтиленовый воск – стеарат кальция (пропорции не соблюдены). Слева – на границе между металлом и расплавом, справа – внутри расплава между частицами ПВХ. По данным работы [13].

Эти структуры легко подвергаются сдвигу и уменьшают сопротивление течению.

В пользу данного механизма, свидетельствует работа [20], где экструдировали композиции ПВХ при высоких температурах, когда исчезает

течение частицами. В данном случае механизм не работал из-за образования отдельных капель воска в матрице ПВХ, со структурой, представленной на рисунке 10.

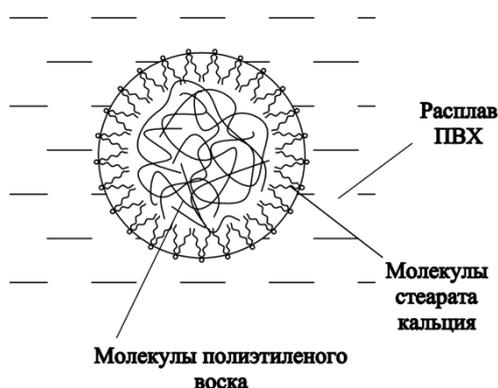


Рисунок 10. Схема структура системы расплав ПВХ – полиэтиленовый воск – стеарат кальция при повышенных температурах переработки (пропорции не соблюдены). По данным работы [20].

Дальнейшее подтверждение данного механизма дано в работе [21]. В исследовании [22] приведены похожие результаты, но здесь дополнительно описывалось поведение окисленного полиэтиленового воска и хлорированного полиэтилена. Выводы в целом, оказываются схожи с работой [13], но как показано хлорированный полиэтилен также может влиять на действие смазок, хотя сам к ним не относится. Так, присутствие ХПЭ в композиции со стеаратом кальция и ПВ способствует ухудшению плавления ПВХ, но при добавлении ОПВ время пластикации резко уменьшается и структура композиции становится однородной. Это объясняется взаимодействием полярных участков ОПВ и ХПЭ с образованием структур представленных на рисунке 11.

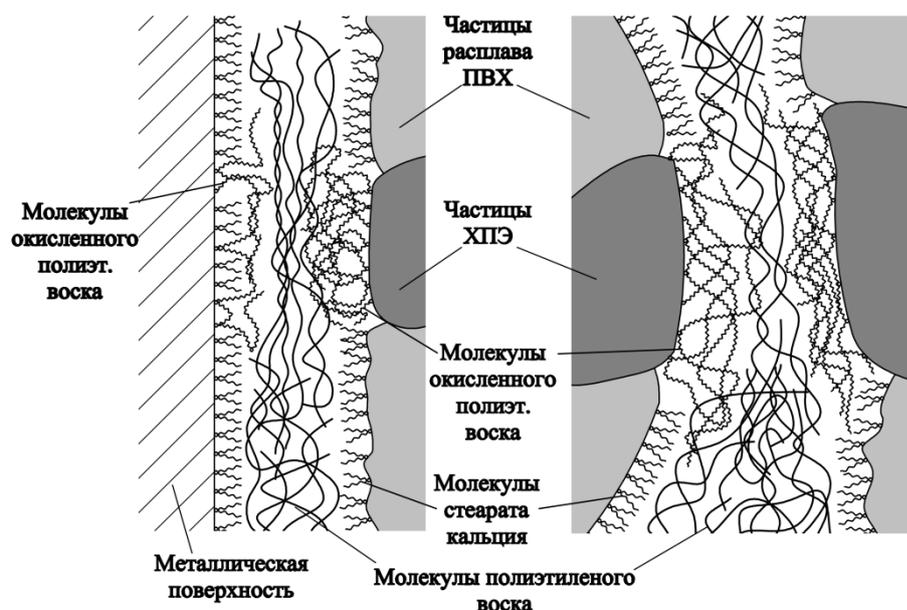


Рисунок 11. Схема структура системы расплав ПВХ – полиэтиленовый воск – стеарат кальция – окисленный полиэтиленовый воск – хлорированный полиэтилен (пропорции не соблюдены). Слева – на границе между металлом и расплавом, справа – внутри расплава между частицами ПВХ. По данным работы [22].

В тоже время, неполярные участки ОПВ взаимодействуют с полиэтиленовым воском. Такое взаимодействие приводит к образованию прочной, вязкой системы – геля – и способствует к уменьшению времени пластикации.

Как видно из приведенных выше сведений, понятие внутренняя и внешняя смазка полностью размывается. Полиэтиленовые воска могут работать не только на поверхности раздела полимер-металл, но и между частицами полимера. Теперь ясно видно, что действие смазок зависит не только от совместимости с полимером, но и от условий формирования гетерогенной структуры – наличие ПАВ (CaSt₂ и др.), температуры, удельной поверхности частиц ПВХ, наличие других компонентов композиции. Природа других добавок в смеси ПВХ также играет роль в процессе смазывания.

1.1.3.4 Эффекты смазок

Наличие или отсутствие смазывающих компонентов в системе оказывает влияние на технологические и эксплуатационные свойства композиций. Стоит остановиться на этих эффектах подробнее.

- *Уменьшение вязкости* – под этим понятием стоит понимать скорее не изменение истинной вязкости, а скорее некоторую кажущуюся вязкость. Этот эффект вызывается распределением смазки между частицами расплава ПВХ. Однако некоторое уменьшение истинной вязкости все-таки происходит, причем чем сильнее смазка совместима с полимером на молекулярном уровне, тем сильнее уменьшение истинной вязкости. Также с увеличением совместимости с полимером сильнее уменьшается кажущаяся вязкость.
- *Уменьшение температуры стеклования.* Как отмечалось выше, смазки способны влиять на температуру стеклования, уменьшая её. Чем более совместима добавка с полимером, тем сильнее эффект. Для ПВХ это играет большую роль. Его $T_{ст}$ не велика (порядка 80 °С) и дополнительное снижение отрицательно сказывается при эксплуатации изделий. Поэтому при выборе смазок необходимо обращать на это внимание.
- *Уменьшение теплоотдачи.* При сдвиговом течении полимера в процессе переработки часть механической энергии переходит в тепловую, причем чем выше вязкость, тем этот эффект сильнее. Это негативно сказывается на термостабильности ПВХ и стабильности переработки. Смазки способствуют уменьшению данного эффекта.
- *Влияние на время пластикации.* Выше уже рассматривался вопрос о времени пластикации полимера при наличии смазок. Смазки, имеющие преимущественно внешний характер действия (по механизму внешнего смазывания) имеют склонность замедлять время пластикации из-за уменьшения перехода механической энергии в тепловую. Стоит отметить, что это негативно влияет на эффективность питания расплавом узла пластикации [10]. Смазки, склонные к внутреннему характеру действия, уменьшают время пластикации.

- *Диспергирующий эффект.* Поверхностно-активные свойства многих смазок обеспечивают смачивание и разрушение агломератов частиц наполнителя [10].
- *Стабилизирующий эффект.* Во многих работах [14, 23, 6] указывается, что смазки в динамических условиях воздействия на материал способны эффективно замедлять его термическое разрушение. Это объясняется снижением локальных перегревов и механического воздействия на материал.
- *Образование отложений на перерабатывающем оборудовании (plate-out).* В работе [24] описано явление, часто возникающее при переработке - отложения на поверхностях перерабатывающего оборудования, приводящие к ухудшению внешнего вида изделия. Оно вызвано наличием смазок действующих по внешнему механизму. Эти смазки способствуют задержке различных твердых частичек (наполнители, пигменты, стабилизаторы и др.) в застойных зонах оборудования. Поэтому при переработке очень важно не вводить в композицию очень много смазок.

1.1.3.5 Смазки и их взаимодействие с модификаторами ударной вязкости

В работах [25, 26] отмечается возможность взаимодействия лубрикантов с фазой модификаторов ударной вязкости. Выше уже был рассмотрен эффект наличия ХПЭ на механизм действия смазок. Но это было лишь поверхностное взаимодействие.

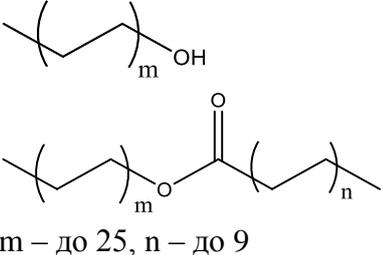
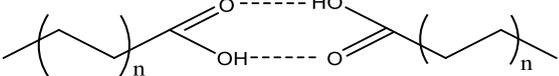
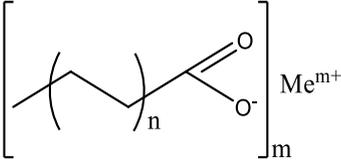
Ударномодифицированный ПВХ представляет собой гетерогенную структуру, где есть фаза полимера (ПВХ) и фаза каучука. Лубриканты могут совмещаться не только с ПВХ, но и с каучуком. Причем совместимость с каучуковой фазой может оказаться выше, чем со смолой ПВХ. Несовместимые для ПВХ смазки оказываются совместимы с каучуком [25].

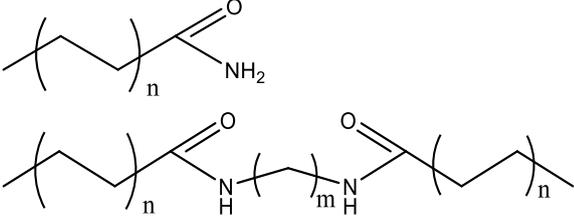
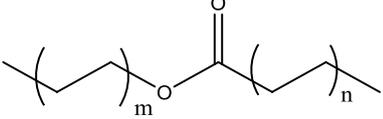
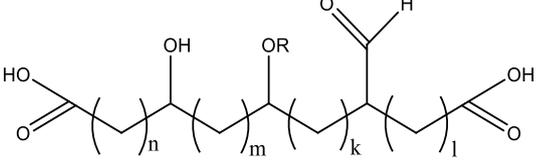
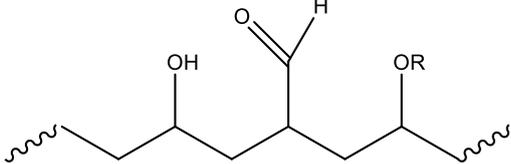
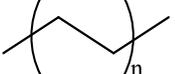
В работе [26], сложные эфиры глицерина оказываются более совместимы с модификатором, нежели со смолой ПВХ. В указанных двух работах отмечается падение температуры стеклования для каучуковой фазы под действием смазок, что положительно влияет на ударную вязкость композиций при низких температурах. Эти данные необходимо принимать во внимание при разработке композиций с модификаторами ударной вязкости.

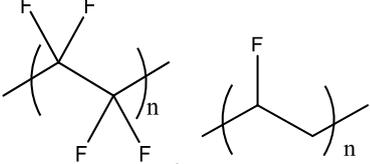
1.1.4 Основные промышленно используемые смазки для ПВХ

В настоящий момент промышленностью выпускается большое количество смазывающих добавок для ПВХ, которые удовлетворяют различным областям применения [10, 12, 14, 27, 28]. Видится важным привести их краткий список. Добавки будут представлены в порядке уменьшения их полярности в таблице 1 (что, впрочем, довольно условно).

Таблица 1. Классификация смазок для ПВХ по структурному признаку.

Химический класс соединений	Общая структурная формула	Краткая характеристика
Жирные спирты и их сложные эфиры (не с жирными кислотами)	 <p>$m - \text{до } 25, n - \text{до } 9$</p>	Хорошо совместимы с ПВХ, но они довольно летучи.
Карбоновые кислоты	 <p>$n - \text{от } 10 \text{ до } 25$ Стеариновая, Монтановая Изостеариновая, Олеиновая кислоты</p>	Хорошее антиадгезионное действие. Довольно летучие
Соли жирных кислот	 <p>$n - \text{от } 10 \text{ до } 25$ Стеараты кальция, свинца, бария, соли монтановой кислоты.</p>	Могут поглощать кислоты и стабилизировать полимер. CaSt ₂ – ускоритель пластикации

Химический класс соединений	Общая структурная формула	Краткая характеристика
Амиды жирных кислот	 <p>n – от 10 до 25 Стеарамид, Эрукамид, Этилен-(бис)стеарамид</p>	Ускоряют распад ПВХ и поэтому добавляются в небольших количествах. Могут использоваться для прозрачных композиций.
Сложные эфиры жирных кислот	 <p>m – до 25, n – до 25 Стеарилстеарат, Дистеарилфталат, Глицерилмоностеарат, Эфиры пентэритрита, Сложные эфиры монтановой кислоты.</p>	Некоторые представители могут использоваться для прозрачных композиций
Комплексные сложные эфиры		Предпочтительны для пластифицированных композиций. Получаются поликонденсацией дикарбоновых кислот, полиолов и жирных кислот
Полярные ПЭ-воски (окисленные) и ПП-воски	 <p>Окисленные ПЭ-воски с кислотным числом 15-25, Сополимеры ЭВА</p>	Получают окислением ПВХ воздухом. Содержат гидрокси-, кетонные-, сложноэфирные группы. Могут получаться, также по реакции сополимеризации олефинов с ненасыщенными кислотами и сложными эфирами. Сополимеры ЭВА, этилена с АК.
Полиолефиновые воски	 <p>$n = 120-1000$, $m < 1000$</p>	Получают либо полимеризацией, либо деструкцией высокомолекулярных соединений. Они практически полностью несовместимы и оказывают внешнее смазывающее действие
Парафиновые воски	 <p>$n = 20-70$</p>	Получают из нефти или по реакции Фишера-Тропша. Обладают более высокой совместимостью, особенно в присутствии CaSt ₂ . Низкая температура размягчения

Химический класс соединений	Общая структурная формула	Краткая характеристика
Фтор-полимеры		Находят ограниченное применение, из-за своей стоимости, но придают изделиям высокие трибологические свойства

1.1.5 Кремнийорганические соединения, используемые как смазки и модификаторы переработки ПВХ

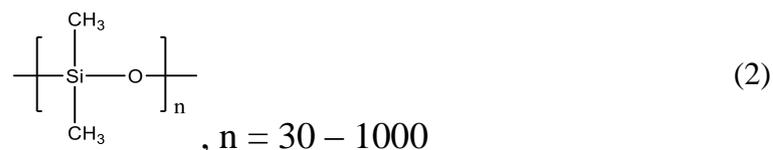
В литературе [10, 27] имеется информация о применении кремнийорганических соединений при переработке ПВХ, в основном в качестве модификаторов переработки. Но уровень их применения по сравнению с другими группами соединений невелик и ограничивается специальными случаями. Это может быть связано с высокой стоимостью данного класса соединений, а также с тем фактом, что обычный полидиметилсилоксан недостаточно эффективен при переработке. Но все же, идет работа по совершенствованию структуры, и производители кремнийорганических продуктов выпускают ряд таких добавок [29-34].

Основной структурой для применения в качестве смазок и модификаторов переработки кремнийорганических соединений являются силоксаны, общей структурной формулой:



где R, R₁ – различные заместители – метил, этил, фенил и др.

Как уже было замечено олигомерные диметилсилоксаны структуры:



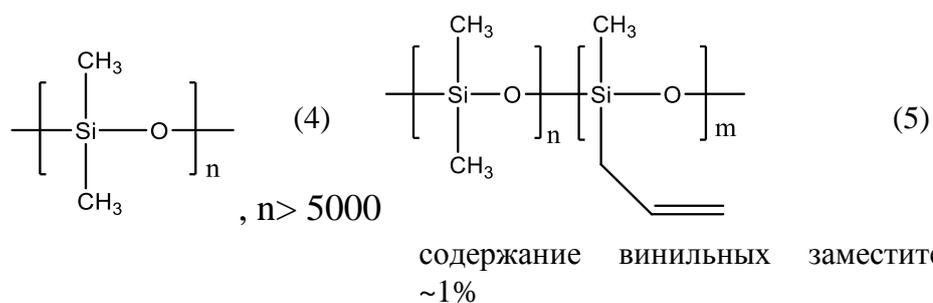
недостаточно эффективны, замасливают поверхность готового изделия, и сильно замедляют пластикацию полимера в перерабатывающем оборудовании. Не смотря на это, в работе [35] наблюдается существенное изменение в реологическом

поведении композиций при добавлении ПМС-500. Это показывает перспективность применения данного рода добавок. В работе [36] приводятся данные о существенном изменении течения расплава ПП при использовании небольших добавок ПЭС структуры:



Хотя предлагаемый механизм отличается от механизма работы смазок в ПВХ.

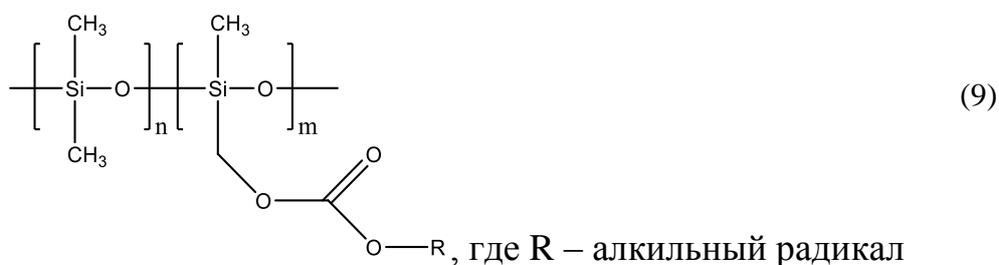
В поисках решения проблем, связанных с использованием олигомерных силоксанов, было найдено решение в увеличении молекулярной массы силоксановых олигомеров и использовании высокомолекулярных силиконовых эластомеров [37, 38, 30, 31]. Их структура описывается формулой:



Эти высокомолекулярные соединения показывают превосходные результаты при переработке, повышая блеск полученных изделий, уменьшая нагрузку на перерабатывающее оборудование [30, 31]. Эти добавки оказываются очень эффективными. Данные эффекты проявляются уже при концентрациях около 0,1 %.

Еще одним путем повышения эффективности силоксановых олигомеров может быть химическая прививка к полимеру, как предлагается в работе [39]. У полимера (поликарбонат) повышаться как текучесть, так и ударная вязкость. Однако промышленного применения подобные технологии пока не находят.

Довольно экзотический вариант предложен в работе [40], где предлагается использования в качестве смазки для полиэтилена, силоксанов сшитых борной кислотой. Показана эффективность данного подхода. Причем сшивание происходит при переработке (*insitu*). Исходные силоксаны имели структуру:



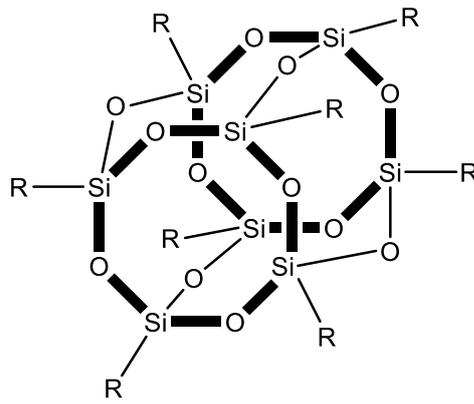
Введением в силоксан дополнительных групп добиваются придание этому соединению новых характеристик свойственных этим группировкам, при этом сохраняя достоинства исходного силоксана. Например, введение акрилатных групп в силоксановую цепочку должно повысить совместимость с полярными полимерами (как например ПВХ). Но по данному классу соединений имеется небольшое количество публикаций, что является упущением.

Еще один способ изменения свойств силоксанов и создания эффективных модификаторов – синтез блок-сополимеров диметилсилоксана с другими олигомерами (полимерами), как, например, показано в работах [44, 45]. Эти соединения могут иметь строение вида:

$[\text{Sil}][\text{A}]$, $[\text{A}][\text{Sil}][\text{A}]$, $[\text{A}][\text{Sil}][\text{B}]$, $[\text{Sil}]\text{-g}[\text{A}]$ – графсополимер, где $[\text{Sil}]$ – силоксановый блок; $[\text{A}], [\text{B}]$ – блоки других сополимеров.

Наиболее интересным в отношении ПВХ, кажутся сополимеры неполярных силоксанов и полярных, совместимых с ПВХ, сополимеров. На основе таких соединений возможно создание различных структур. Подробные исследования влияния таких соединений на реологию ПВХ не проводились.

В последнее время большое внимание уделяется нано-структурам на основе силсесквиоксанов – полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (ПОСС). Их структура представляет собой многогранник типа призмы, составленный из атомов кремния и кислорода:



(10)

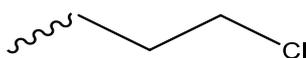
где R – различные органические заместители.

Атомов в цикле может быть от 4 и более, но обычно не превышает 12. Цикл может быть не замкнут и отсутствовать один или два атома кремния. Данный класс соединений можно рассматривать как органо-неорганический гибридный материал. Это и делает его таким уникальным, позволяя объединить достоинства неорганических материалов (теплостойкость, жесткость, высокую стабильность) и органических материалов (легкость переработки, теплоизоляция). В последнее время, появляется все больше и больше данных о применении подобных структур при получении полимерных нанокомпозитов [46-51]. Спектр полимеров для применения данных соединений очень широк – ПЭ, ПВХ, ПВДФ, ПА и др. Это связано с тем, что имеется возможность использовать различные органические радикалы, вводимые в эту молекулу. Это позволяет синтезировать структуры, совместимые с конкретным полимером. Эта совместимость реализуется за счет возможности наноструктур взаимодействовать с полимером посредством межмолекулярных сил – диполь/дипольное взаимодействие, водородные связи, а также непосредственным образованием химической ковалентной связи с полимером. В результате таких взаимодействий возможно получение различных надмолекулярных структур, подробнее о которых рассказано в [46].

Во многих работах [48-51] отмечаются особенности реологического поведения данных нанокомпозитов. Стоит отметить, что заместители у атомов кремния, в этих работах, подбирались для реализации совместимости наноструктур с полимером. Отмечено, что во всех случаях добавление указанных соединений приводит к уменьшению вязкости композиций, что объясняется

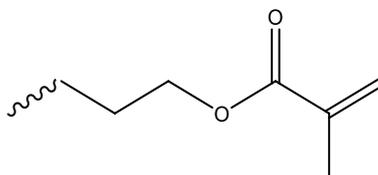
увеличением свободного объема в полимере [50]. Таким образом, указанные соединения способны действовать как смазки. Отмечается и благоприятное воздействие на механические свойства. Так в работах [50, 51] показано увеличение прочности и модуля упругости композиций при добавлении силсесквиоксана. В работе [51] дополнительно показано увеличение ударной вязкости композиций. Однако данные эффекты наблюдались при увеличении концентрации наноструктур до определенного уровня (не более 8%), после чего следовало ухудшение механических свойств. Отмечено [50], что деформационные свойства (деформация при разрыве) ухудшались при введении данной добавки. В работе [49] рассмотрена морфология композитов на основе ПВДФ и ПОСС. Найдена гетерогенность структур получаемых композитов, которая выражена в агломерации ПОСС на наноуровне. В тоже время в работе [52] показана полная совместимость ПОСС с ПВХ до содержания порядка 15% масс. Это может быть объяснено кристалличностью ПВДФ и аморфностью ПВХ, что и обуславливает такое поведение наноструктур. Поэтому большое значение имеет не только заместители в ПОСС, но и надмолекулярная структура полимера-матрицы.

Влияние заместителей у атомов кремния на поведение нанокompозита можно проследить на сравнении данных работ [51, 52]. В работе [51] заместители на атоме кремния являлись 3-хлорпропильные группы:



(11)

А в работе [52] – метакрильные:



(12)

В первом случае замечено увеличение температуры стеклования полимера на несколько градусов. Это немаловажно для ПВХ, т.к. обычно компоненты способные к внутреннему смазыванию снижают и так невысокую температуру стеклования. Также показано увеличение модуля эластичности и тем самым указан некоторый пластифицирующий эффект.

В тоже время, во втором случае, наблюдали сильный пластифицирующий эффект и падение температуры стеклования было значительно. Было предложено использование этого соединения как пластификатора. Эффект усиливается при добавлению в композицию ДОФ [48].

Отсюда видно, как различно поведение ПОСС при наличии различных заместителей на атоме кремния. Благодаря влиянию на вязкость расплава данные наноструктуры можно использовать как модификаторы переработки полимеров.

В патентной литературе [53-63] упоминается о силоксанах, как о модификаторах переработки и смазках для ПВХ. Однако в большинстве своем не приводятся конкретные структуры и применения в композициях. По всей видимости данная область знаний не развита в должной степени, что можно связать с относительно большой стоимостью данных соединений по сравнению с другими промышленно применяемыми системами. Это обуславливает недостаточный большой интерес у крупных корпораций.

1.1.5.1 Общие замечания по разделу 1.1.5

В отношении кремнийорганических олигомеров (полимеров) как модификаторов переработки для полимеров, в частности для ПВХ, на сегодняшний день можно выделить несколько принципиальных путей изменения их структуры для придания необходимых свойств:

- Увеличение молекулярной массы полидиметил(диэтил)силоксанов;
- Прививка полисилоксанов к молекуле полимера за счет наличия реакционной группы на конце молекулы;
- Синтез полисилоксанов с боковыми функциональными заместителями;
- Получение блок-сополимеров силоксана и других мономеров;
- Использование 3-х мерных структур (ПОСС) с различными заместителями у атома кремния.

Большим преимуществом силоксанов перед другими органическими соединениями является возможность легкого модифицирования их структуры за

счет введения дополнительных функциональных звеньев, что делает этот класс соединений очень перспективным.

1.2 Использование и механизмы действия термостабилизаторов при переработке поливинилхлоридных композиций

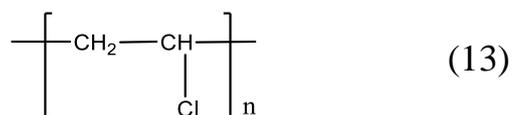
1.2.1 Влияние синтеза на структуру и термостабильность ПВХ

Поливинилхлорид (ПВХ) в промышленности получают путем эмульсионной, суспензионной, микросуспензионной, дисперсионной полимеризацией и полимеризацией в массе.

Условия синтеза определяют молекулярные характеристики (ММР, строение макромолекулы) [64-71] и морфологию (поверхность частичек ПВХ, строение зерен, распределение по размерам) получаемого материала [68, 72, 73]. Интерес представляет рассмотрение строения реальных молекул ПВХ и анализ причин появления дефектных структур и их влияние на распад полимера.

1.2.1.1 Химическое строение реальных молекул ПВХ полученных свободно-радикальной полимеризацией

Молекулярную структуру реального полимера нельзя описать привычной формулой:



Это связано с формированием в процессе синтеза большого числа аномальных групп [64, 65]. Ранее было показано [74, 75], что полимер, обладающий такой структурой, должен быть гораздо более термостойким, чем реально получаемый.

При протекании роста полимерной цепи формируется основная структура полимерной цепи – присоединение мономерных звеньев по типу «голова к хвосту» с 1,3-расположением атомов хлора [68, 14]. Однако за счет побочных и вторичных реакций, протекающих в ходе полимеризации, случайных актов элиминирования HCl и окисления ПВХ при выделении и хранении полимера, структура реальных полимерных цепей оказывается в отдельных участках измененной. Так в макромолекулах могут содержаться:

- виницальные (в положении 1,2) атомы хлора [76-78], образующиеся в результате рекомбинации радикалов;
- фрагменты инициаторов [14];
- внутренние [70] и концевые [70, 79] ненасыщенные двойные связи углерод-углерод, формирующиеся в результате частичного элиминирования HCl [70, 80], передачи цепи на мономер [70, 81] и обрыва материальной цепи диспропорционированием [70];
- атомы хлора при третичном атоме углерода [70];
- разветвления различной длины [68], получающиеся в результате протекания реакции передачи цепи на полимер [68, 82], изомеризации макрорадикалов или присоединения очередной молекулы мономера по принципу «голова к голове» с одновременной изомеризацией [68, 69, 83, 84, 85];
- различные кислородсодержащие группировки, включающие гидроперекисные [65, 83], гидроксильные [65, 86] и карбонильные группы [65, 87, 88].

1.2.1.2 Элементарные стадии полимеризации ПВХ по свободно-радикальному механизму.

– Инициирование.

В качестве инициаторов полимеризации ПВХ применяются пероксиды (пероксид бензоила) или азосоединения (2,2'-азобис(изобутилнитрил)). Содержание их в смеси около 0,14 – 0,4%.

– Рост цепи и пути образования дефектов.

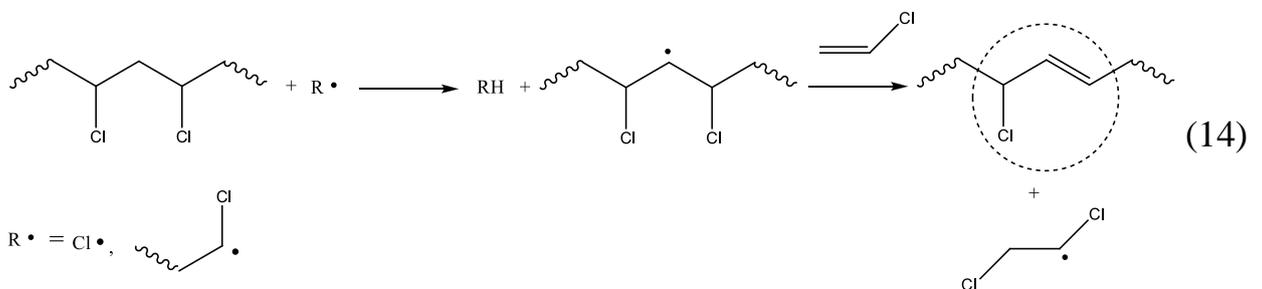
В результате развития радикального, цепного роста цепи формируются основные молекулярные показатели полимера, такие как молекулярная масса и ММР. Также формируются структурные дефекты внутри полимерной молекулы. Мономер в результате реакции может присоединяться по принципу «голова к хвосту» и по принципу «голова к голове». На практике преобладает

присоединение «голова к хвосту», что вызвано, по всей видимости, большой полярностью атома хлора

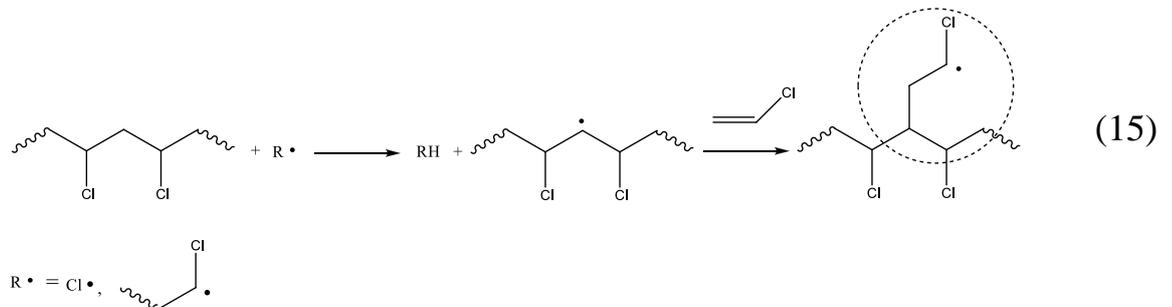
В результате протекания различных реакций в полимеризующейся среде возможно образование участков молекул ПВХ имеющих не регулярную структуру. Эти участки принято называть дефектами структуры ПВХ. К таким реакциям можно отнести различные реакции изомеризации, переноса цепи на полимер и другие. Эти реакции приводят к образованию боковых ответвлений в полимере, двойных связей во внутренней структуре молекулы. В литературе [70, 84, 89, 90] имеется много данных по формированию дефектных структур.

Основными структурными дефектами принято считать [91]аллильные атомы хлора (β -хлораллильные группировки - ХАГ), атомы хлора у третичного атома углерода (третичные хлоры), ответвления.

Аллильные атомы хлора могут возникать в результате акта случайного элиминирования HCl [90]. Основной реакцией образования ХАГ [91] признается реакция вспомогательного переноса реакции на мономер. Она описывается схемой:

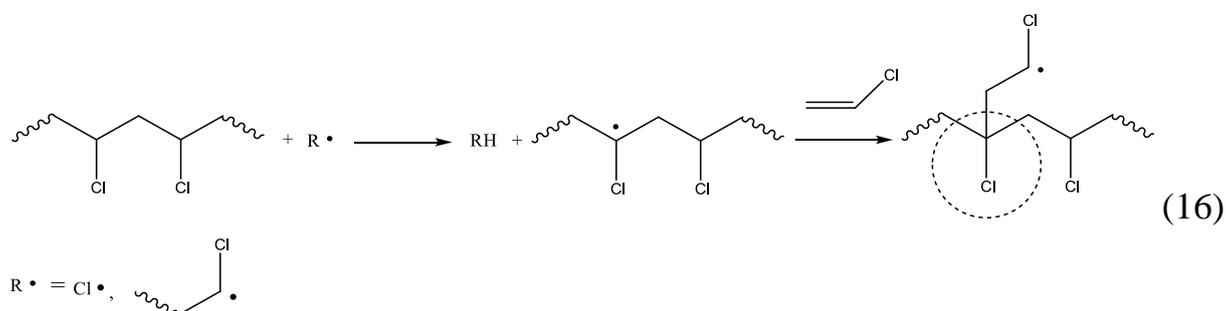


По этой же схеме протекает образование ответвлений [91]. Схема этой реакции выглядит как:



Описаны и другие способы образования ответвлений [84].

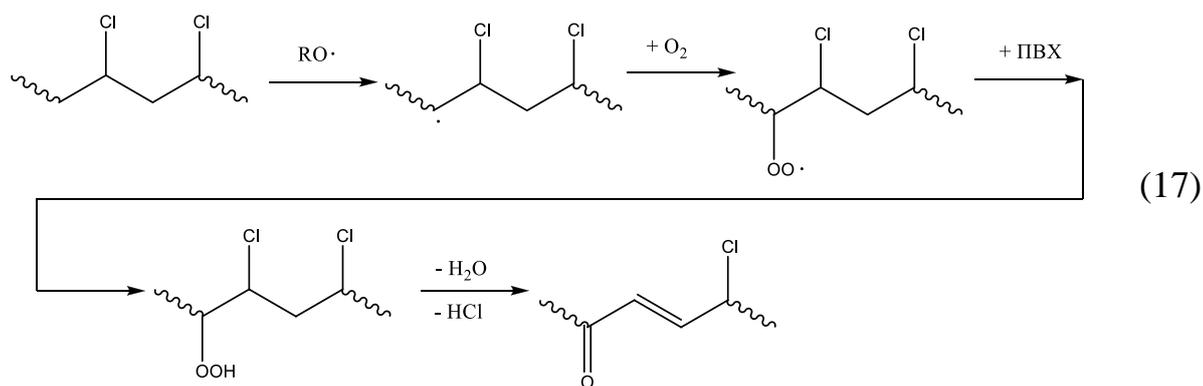
Третичные атомы хлора образуются в местах ответвлений, по реакциям схожим с реакцией (15), но только образование радикала происходит у атома углерода содержащий хлор. Схема реакции [84]:



Также образование подобных структур можно приписать реакциям внутреннего переноса радикала [84].

В реакционной смеси при полимеризации, хранении, сушке и других технологических процессах присутствует кислород, который может реагировать с ПВХ и встраиваться в его полимерную цепь [14, 76, 92, 93]. Причем, некоторые исследователи [14, 94] полагают, что эти группировки вносят главный вклад в нестабильность ПВХ. И этому есть подтверждения в виде экспериментальных данных для ПВХ полученных в инертной атмосфере и в присутствии кислорода [95].

В работе [96] рассмотрен механизм образования кислородных группировок в составе молекул ПВХ. В данной работе утверждается, что образование карбоксилаллильных группировок (КАГ) по обычной схеме маловероятно, из-за ряда причин. КАГ образуются, по всей видимости, при сушке [97]. Возможно образование КАГ режиме иницированного окисления. В реальных условиях окисления ПВХ, ускорить образования КАГ могут остатки инициатора, содержащегося в полимере на уровне порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/моль [98]. Перекиси могут образовываться вследствие окисления остаточного мономера в полимерном продукте. Схемы реакций можно представить в следующем виде [96].



Также возможна атака на наиболее реакционно-способные группировки (места разветвлений с подвижным атомом водорода).

1.2.1.3. Содержание дефектных структур

Важное значение имеет содержание аномальных структур в составе макромолекулы ПВХ. На основе анализа литературных данных была составлена таблица 2, в которой приведены различные дефекты и уровни их содержания в макромолекуле.

Из данных приведенных в таблице виден широкий разброс значений содержания дефектных структур в молекуле ПВХ. Это можно связать с рядом причин. Во первых, это несовершенство методов анализа, используемых для определения аномальных структур. Так в работе [92] наглядно показано определение лабильных атомов хлора различными химическими методами. Разброс получаемых данных очень велик.

Второй причиной широкого разброса данных является различие в условиях синтеза полимера. Даже в случае свободно-радикального механизма полимеризации, который рассматривается в данной работе [92], изменение условий её проведения может сильно сказаться на дефектности получаемого полимера. Так в работе [2] показаны данные по содержанию структур типа «голова к голове» для двух полимеров синтезированных на разных инициаторах. В работе [65] сравнивается полимер, полученный по суспензионной и растворной технологии. В работе [95] рассмотрено влияние кислорода в реакционной среде на

образование кето-групп. Во всех этих работах наблюдали большой разброс значений, что свидетельствует о ненадежности получаемых результатов.

Таблица 2. Содержание аномальных структур в макромолекулах ПВХ

Вид дефекта	Содержание, дефектов/10 000 мономерн. звеньев	Источник
Ответвления		
– <i>длинные</i>	5 5 10 5-20 6,5 15 2-15	[89] [99] [2] [70] [65] [64] [93]
– <i>короткие</i>	50 20-30 40-50 44-48 80 5	[89] [99] [92] [2] [70] [65]
Ненасыщенные группировки		
– <i>все</i>	1-2,5	[92]
– <i>концевые</i>	5-8 7,5 5,-6,5	[92] [70] [65]
– <i>внутрицепные</i>	0,1-0,6 23-43 1-4	[92] [65] [64]
– <i>полиеновые последовательности</i>	0	[92]
Атомы хлора у третичного атома углерода	10-22 6-25	[65] [93]
Лабильные атомы хлора в составе β -хлораллильных группировок	1-4 1-3 3-8 5 1,5-2,5 6-13	[92] [2] [70] [64] [95] [93]
Спаренные атомы хлора на концах молекулы (в положении 1,2)	35	[2]
Структуры «голова к голове»	64-69	[2]
Кислородсодержащие группировки	0,3-24 0-2,6	[92] [95]

1.2.1.4. Стереорегулярность строения молекул ПВХ

Общепризнано, что ПВХ может иметь участки макромолекул с регулярной структурой. Это дает возможность образовывать небольшие области

кристалличности, а также, по мнению некоторых исследователей [89, 100, 101, 102], влияет на термостабильность макромолекул.

Регулярность структуры определяют двумя методами. Первый метод это ЯМР по H^1 или C^{13} , как в работе [89]. В этой работе приведены результаты исследования образцов ПВХ полученных разными методами. Значения содержания различных стереорегулярностей примерно одинаково, для различных образцов ПВХ, и в среднем составляет:

Синдиотактические области	30 %
Изотактические	48 %
Атактические	22 %

Второй метод, описанный в литературе, это определение отношения интенсивности поглощения двух волн, различной частоты – 1428 см^{-1} и 1434 см^{-1} (A_{1428}/A_{1434}). Чем больше оказывается это соотношение, тем сильнее выражена синдиотактичность молекул.

В работе [103] получали образцы массового ПВХ и сравнивали отношение A_{1428}/A_{1434} для различных температур синтеза. Результаты этих исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3. Соотношение различных стереорегулярных областей в ПВХ полученном при различных температурах.

Температура полимеризации, °С	Изотактические области	Синдиотактические области	Атактические области
-50	0,09	0,41	0,50
-30	0,12	0,39	0,48
0	0,16	0,35	0,49
25	0,21	0,34	0,45

Кристалличность связана с синдиотактичностью полимера.

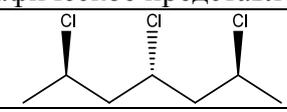
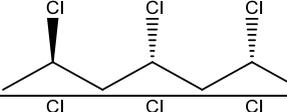
Синдиотактические последовательности, полученные при свободно-радикальной полимеризации, коротки, поэтому образование больших кристаллических областей затруднено. Желирование ПВХ уменьшает степень кристалличности [104].

По данным работы [2] промышленные полимеры имеют около 7-12 % кристалличности, а по данным работы [89] около 15 %. Кристалличность полимера выполняет роль физической сшивки макромолекул, что влияет на

режим течения полимера при переработке и влияет на диффузионные процессы переноса HCl при деструкции [3].

Однако, стоит отметить, что скорее всего довольно длинных последовательностей в ПВХ, которые имеют регулярную структуру довольно немного. Так если рассмотреть стереорегулярные триады в цепочке ПВХ, то наблюдаются результаты, представленные в таблице 4 [2].

Таблица 4. Содержание стереорегулярных триад в молекуле ПВХ.

Тип триады	Содержание, %	Графическое представление
rr	29,1	
mr	52,0	
mm	18,8	

Если рассмотреть более широко – тетрады, то распределение окажется таким, как данные в таблице 5 [2].

Таблица 5. Содержание стереорегулярных тетрад в молекуле ПВХ.

Тип тетрады	Содержание, %
rrr	16,1
rrm	28,2
mrm+rrm	32,0
rmmr	14,6
mmm	9,2

Из этих данных, мы видим, что чем длиннее регулярные области, тем меньше вероятность их образования. Для образования кристаллитов необходимо как можно более длинные участки с регулярной структурой.

1.2.1.6 Обзор других методов синтеза ПВХ

Применение более совершенных методов синтеза ПВХ дает уменьшение количества аномальных группировок [64, 68, 69, 71]. Исследования, проведенные в области термостабильности этих полимеров, показали более высокую, можно даже сказать принципиально высокую, стабильность такого полимера. В работе [64] представлены результаты термогравиметрического анализа образцов ПВХ

полученного по различным методикам. На данных зависимостях представлена потеря массы образца при постоянной температуре в 200 °С. В эти исследования показали большую термическую стабильность полимера полученного более совершенным способом и содержащим меньшее количество дефектов структуры.

1.2.1.6.1 Контролируемая радикальная полимеризация

В настоящее время активно ведется работа в области радикального синтеза с использованием «живых радикалов» - полимеризация живыми радикалами или контролируемая радикальная полимеризация (ЖРП).

К ЖРП принято относить полимеризацию в которой перенос цепи и разрушение цепи (конец цепной реакции) невозможен. Во всех процессах ЖРП имеется низкая возможность прохождения данных реакций из-за создания динамического равновесия между нерадикальной частицей в большой концентрации и радикальной частицей в низкой концентрации [105].

Уменьшая концентрацию радикалов, а значит и число актов полимеризации, имеется возможность управлять процессом. Это дает возможность получать полимеры с заданным молекулярным весом и узким ММР. К тому же, такой тип полимеризации позволят синтезировать молекулы со сложной архитектурой – такие как звездчатые, высокоразветвленные и др.

В работе [105] описаны три способа проведения данного типа полимеризации. В работе [66, 68] предложены механизмы синтеза ПВХ с использованием йодно-трансферной полимеризации.

1.2.1.6.2 Анионная полимеризация

ПВХ также можно получить анионной полимеризацией [2, 64]. Для этого в качестве катализатора используют *n*-бутиллитий и другие подобные вещества применяемы для анионной полимеризации. При такой полимеризации имеет место строгое присоединение мономера по принципу «голова к хвосту».

1.2.1.6.3 Координационно-ионная полимеризация

В последнее время появились публикации о исследовании синтеза ПВХ с использованием ионно-координационной полимеризации. [2, 64, 69, 71]. В этих работах рассматриваются в качестве катализирующей системы смесь титаноценовых соединений и метилалюминийоксана (МАО) или другие подобные соединения. Механизм реакции полимеризации известен как механизм Косса-Армана [106].

Такой полимер не будет содержать внутренних двойных связей и атомов хлора у третичного атома углерода, хлораллильных группировок и кислородных групп. Это подтверждается ЯМР спектроскопией в работе [64].

Этот полимер должен быть стереорегулярным, однако подробных исследований не проводилось. В работе [69] приводятся сведения по стереорегулярности такого полимера. Они представлены в таблице 6.

Таблица 6. Содержание стереорегулярных триад в молекуле ПВХ синтезированной координационно-ионной полимеризацией.

Растворитель	mm	mr	rr
CH ₂ Cl ₂	18,3	45,1	36,6
CH ₂ Cl ₂	22,7	43,8	33,9

1.2.2 Теория термического разрушения ПВХ

Несмотря на продолжающиеся исследования термического разрушения ПВХ, общего мнения по этому вопросу пока нет. Причиной начала разрушения полимера являются нестабильные структуры. Одни исследователи полагают, что это безкислородные структуры, такие как хлораллильные или атомы хлора у третичного атома углерода. Другие склонны считать такими структурами карбоксилаллильные, которые вносят основной вклад в нестабильность ПВХ. Есть мнение, что нормальные звенья ПВХ при особом пространственном расположении заместителей способны вызвать разрушение ПВХ. Таким образом, стереорегулярность может иметь значение на стабильность молекул. Также нет общего мнения по механизму дегидрохлорирования ПВХ.

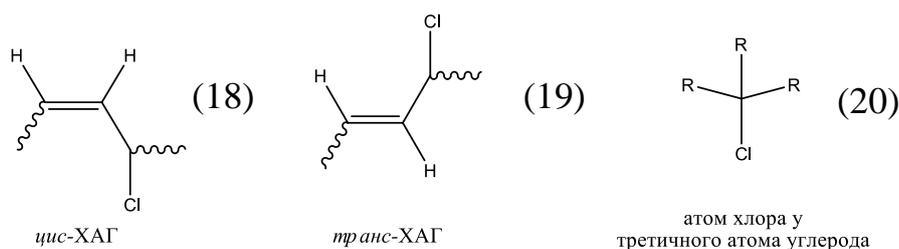
Разрушение ПВХ можно разделить на три основных этапа:

- инициирование процесса дегидрохлорирования;
- рост полиеновых последовательностей;
- сшивка макромолекул.

1.2.2.1 Инициирование процесса

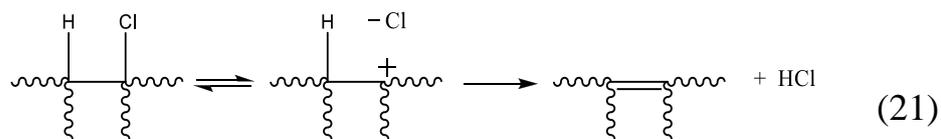
1.2.2.1.1 Инициирование процесса разрушения хлораллильными группировками и атомами хлора у третичного атома углерода

Данный тип инициирования является наиболее общепризнанным. Большинство исследований в этой области посвящено именно этому механизму. Согласно этим исследованиям причиной начала распада ПВХ являются дефекты типа:

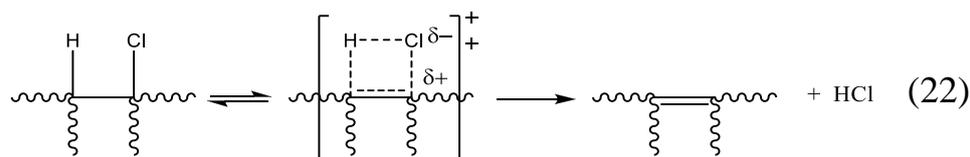


Предполагают три возможных механизма разрушения таких структур: радикальный, ионный, квазионный.

Ионный механизм, в общем случае, можно изобразить следующей схемой:



Квазионный механизм представлен следующей схемой:



Таким образом, различие между ионным и квазионным механизмом состоит в образовании четырехцентрового переходного комплекса и тем самым, как предполагается, уменьшается энергия разрушения.

Данные механизмы разрушения лабильных центров имеют большую поддержку. Это связано с рядом фактов. Так в работе [107] были опубликованы данные по кинетике дегидрохлорирования модельных соединений в различных растворителях.

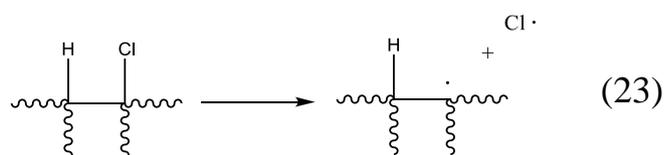
Скорость дегидрохлорирования некоторых модельных соединений резко возрастает при переходе от *o*-дихлорбензола к бензофенону – более полярному растворителю. Это позволяет косвенно предположить ионный или квазиинионный механизм для реакций дегидрохлорирования полимера.

Также в данной работе рассмотрена зависимость скорости реакции от количества аргона, пропускаемого через раствор. Чем больше скорость пропускания аргона, тем меньше концентрация HCl в растворе и тем меньше эффект автокатализа, который он вызывает.

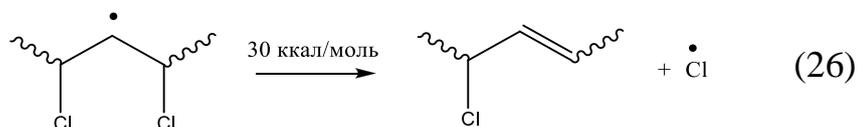
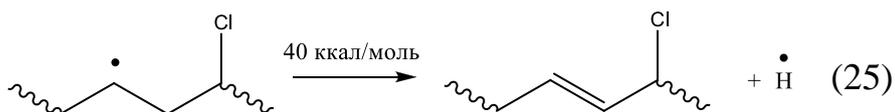
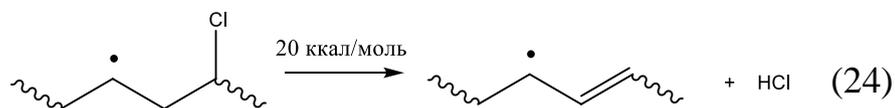
В данной работе сделан вывод, что ХАГ более склонны к каталитическому разрушению под действием HCl. Конечно, вклад каждой из структур зависит и от их концентрации, к тому же концентрация HCl в реальном полимере определяется такими показателями, как температура разложения, вязкость (которая влияет на диффузию HCl), морфология зерен ПВХ.

Процесс инициирования и дальнейшего дегидрохлорирования рассматривался через математические модели [108-111]. В этих моделях предполагалось, что единственными дефектами, которые играют решающую роль, являются ХАГ и атомы хлора у третичного атома углерода. Ранние этапы дегидрохлорирования хорошо воспроизводились моделью, где использовались концентрации и константы скорости разложения этих дефектных структур, константа скорости дегидрохлорирования и средняя длина полиеновой последовательности. Все результаты получены при эффективном удалении HCl, что исключает автокатализ.

Однако рассматривается вопрос также о радикальном механизме разложения ПВХ. Он, как полагают, протекает по схеме (23).

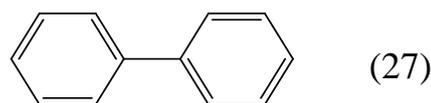


Энергия этого процесса по данным [112] 60 ккал/моль. В этой же работе приведены энергии по реакциям, которые могут последовать далее:



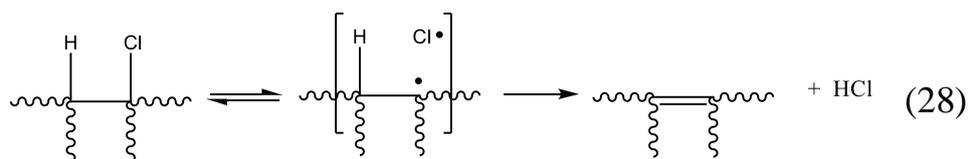
Как видно энергия вторичных процессов оказывается меньше чем непосредственно сам распад. Причем отмечается, что отрыв первой молекулы хлороводорода происходит быстрее, чем последующее дегидрохлорирование и рост полиеновой последовательности.

Однако у данного механизма есть большой недостаток. В работе [107] изучали разрушение модельных соединений при 180 °С в растворе толуола. Разрушение проводили под вакуумом и после предварительной дегазации. Эксперименты не показали, даже при высоких степенях конверсии (до 50%), наличие в растворе производных толуола, по крайней мере, в концентрации более 0,1 моль %. Если бы в растворе присутствовали свободные радикалы, то должны появляться и бензил-радикалы, которые легко объединятся в соединения вида:



Или другие подобные продукты реакции рекомбинации радикалов.

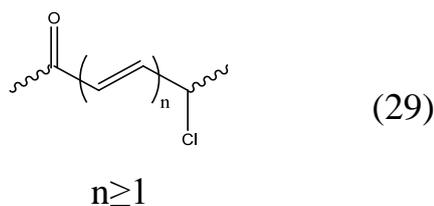
Таким образом, радикальный механизм менее вероятен. Однако, указанный факт не исключает его полностью. Свободно-радикальный механизм может происходить по схеме [91]:



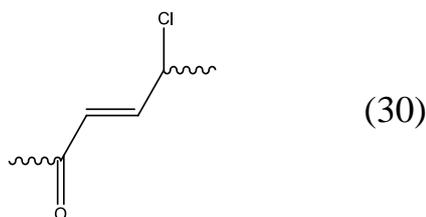
Здесь радикальная пара может рекомбинировать в пределах комплекса, в котором она зародилась. Также отмечено [113], что при температурах разрушения ПВХ, *транс*-аллильные структуры не дегидрохлорируются. Вместо этого данные структуры претерпевают изомеризацию в *цис*-изомер и выделяют HCl в шести-центровом согласованном процессе, который будет обсужден ниже.

1.2.2.1.2 Иницирование распада кислородсодержащими группировками

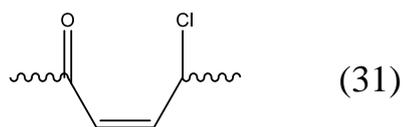
Минскер К.С. и сотрудники полагают [14], что разрушение ПВХ при высоких температурах вызвано наличием в нем карбоксилаллильных группировок строения:



Кроме того, полагается, что ХАГ в ПВХ вообще не существует [30], и они все под действием кислорода воздуха или в процессе синтеза переходят в КАГ. В работе [114] изучалась кинетика разложения модельного соединения вида:



Этот *транс*-изомер КАГ, и оказалось, что устойчивость этой структуры довольно высока, и она не может рассматриваться как нестабильный элемент. Однако *цис*-изомер, строения (31) оказался менее стабильным, чем обычная мономерная единица и подверглась дегидрохлорированию с формированием в цепи фуранового цикла [56]. Эта структура оказалась очень нестабильной и инициировала рост полиеновых последовательностей [115].



Карбоксилаллильные группировки пытались обнаружить с помощью ЯМР-спектроскопии [116]. Анализировали образцы ПВХ восстановленные соединениями строения – Bu_3SnH , Bu_3SnD – и не смогли обнаружить присутствие восстановленных КАГ или похожих структур. Однако предшественники КАГ структур – ХАГ были обнаружены в невосстановленном образце.

Но, кислородсодержащие группировки, как рассматривалось выше, были обнаружены другими методами [65, 95], что не позволяет поставить точку в этом вопросе.

В работе [117] изучали ИК-спектр пленки ПВХ полученной из ТГФ и обнаружили довольно сильное поглощение на частотах 3442 и 1065 cm^{-1} . Эти линии поглощения были приписаны группам –ОН, которые связывают с интенсивным окислением. После этого пленку нагревали и при 190 °С под вакуумом и снимали ИК-спектр получившихся образцов. В результате были обнаружены слабые полосы поглощения 2851 cm^{-1} , и очень слабые для 1680 cm^{-1} , которые приписываются связи С–Н в альдегиде и кетоаллильному ответвлению соответственно. Эти результаты могут давать косвенную поддержку теории КАГ-активации.

В работе [96] отмечены недостатки теории хлораллильной активации:

- свежеприготовленные образцы ПВХ и полимерные продукты, синтезированные в отсутствие кислорода, характеризуются низкими значениями скорости дегидрохлорирования при высоком содержании двойных связей [14, 118, 119].
- двойные связи, накапливающиеся в сополимерах ВХ в результате статистического элиминирования, не активируют рост полиеновых последовательностей [120, 121].
- накопление внутренних ХАГ, в результате статистического элиминирования HCl из нормальных звеньев ПВХ, и дальнейшее

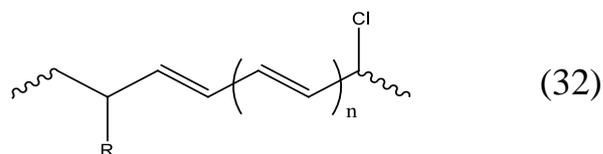
активирование роста ППС, должно приводить к автокатализу реакции дегидрохлорирования, тогда как наблюдается линейная скорость выделения HCl до конверсии 1-3% [14, 118, 122].

- увеличение в процессе термодеструкции внутренней ненасыщенности макромолекул ПВХ (суммарное количество КАГ и ППС) определяемое озонолитическим методом, происходит с одинаковой скоростью для образцов полимера с различной (в несколько раз) скоростью брутто-дегидрохлорирования [94].
- *трет*-хлоридные группировки при элиминировании HCl превращаются в КАГ и не могут быть причиной низкой термостабильности [96].

В работе [96] разработана альтернативная концепция инициирования разрушения ПВХ, которая совмещает идею активации как КАГ так и ХАГ. В работе проведено исследование разрушения ПВХ последователем школы Минскера и выработан следующий альтернативный взгляд с учетом всех фактов.

При любых временах деструкции происходит рост внутренней ненасыщенности полимера в результате протекания реакции элиминирования HCl из нормальных звеньев и трет-хлоридных группировок с формированием ХАГ. Образующиеся ХАГ довольно медленно инициируют образование хлордиеновых структур, которые в свою очередь, быстро превращаются в ППС с большой длиной сопряжения. Важно, что этот процесс является медленным и многоступенчатым.

На начальном этапе главным источником быстрого инициирования реакции цепного дегидрохлорирования является КАГ. По мере удаления распадающегося звена от инициирующей группировки, её влияние уменьшается уже с $n=2$. Получается, что на начальном этапе деструкции ПВХ основным источником выделения HCl являются кетополиеновые последовательности. Однако в ходе деструкции ПВХ, их роль уменьшается, а увеличивается роль ППС вида (32) в результате инициирования постоянно возникающими ХАГ.

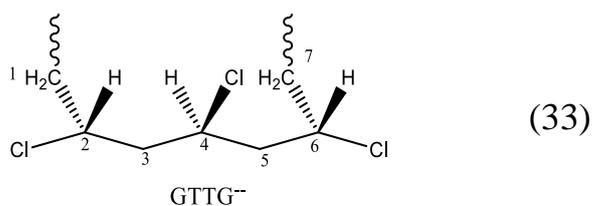


1.2.2.1.3 Иницирование обычными участками цепи

Некоторое время была распространена теория, что обычные участки цепи ПВХ могут инициировать распад [101, 102, 123].

Энергия основного состояния *m*-пар и *mm*-триад немного выше, чем для *g*-пар и *mg*-триад [124, 125]. Кроме того, некоторые конформеры изотактического и атактического вида ускоряют процесс разложения из-за того, что атомы хлора граничат с атомами водорода, и это объясняет реакционность ряда: изотактическое > атактическое > синдиотактическое звено [126]. Изучение в жидкой фазе разложения 2,4,6-трихлоргептана и его стереоизомера – 2,4-дихлорпентана [127] показывает, что их реакционная способность не может конкурировать с ХАГ и атомами хлора у третичного атома углерода.

Однако Милан и его сотрудники в серии своих работ [101, 102, 128-131] утверждают, что это единственная причина нестабильности, а именно $GTTG^{\ddagger}$ -конформер *mm*-триад в *mmg*-сегментах макромолекул.



Однако относительно состоятельности этой гипотезы есть ряд фактов:

- с изменением температуры полимеризации изменяется не только стереорегулярность полимера, но количество дефектов в макромолекуле. Увеличение термостабильности при обработке тиофенолами [128, 131] связана не с замещением хлора в $GTTG^{\ddagger}$ -конформере, а замещением лабильных атомов хлора.
- структурные особенности этой конформации, которые способны сделать её неустойчивой не так очевидны. Разрушение связи C – Cl не может

быть облегченно боковыми атомами хлора, но эти атомы могут ослабить взаимодействие связи С – Н у 1-го и 3-го атома углерода. Такое же замечание можно сделать относительно центральной связи С – С_{1v} в г-триаде для ТТТТ-конформации. Отсюда скорость разрушения связи С – С_{1v} в ГТТГ⁻-конформере должна быть такой же, как и в ТТТТ-конформере г-триады [91]. Однако Милан утверждает, что неустойчивые связи при 2-м и 6-м атоме углерода. Однако, если рассмотреть окружение этой лабильной структуры, то прийти к выводу, что центральный углерод (4) может входить в mm-триаду GTGT-конформером и одновременно, с другого края, в mg-триаду TGTT-конформером, что рождает противоречие.

- в обычных смолах ПВХ 15-20 % mm-триад [2, 111, 129, 132]. 20-30% этих триад имеют ГТТГ⁻-конформацию [133, 134]. Следовательно его концентрация в полимере 3-6 %. Энергетический барьер для конформационного взаимопревращения в ПВХ низок, и поэтому при температурах разложения полимера равновесие поддерживается [111], поэтому любая модификация полимера способна сместить равновесие незначительно и поэтому не имела бы значительного воздействия на термостабильность.
- активационный барьер в 7 ккал/моль для дегидрохлорирования ГТТГ⁻-конформера [91] является довольно низким для реакции разложения.
- некоторые группы ученых не смогли подтвердить зависимость термостабильности от стереорегулярности полимера. В работе [132] была показана более низкая корреляция термостабильности от изотактичности, меньше, чем корреляция от содержания аллильных структур. В работе [135] компьютерным моделированием не получена информация о лабильности нормальных звеньев ПВХ.
- изменения стабильности ПВХ были обнаружены после его обработки полиэфирами и низкомолекулярными эфирами с целью уничтожения

GTTG⁻-конформера [129]. Также полимер прокачивали при 90 °С [129]. В зависимости от условий, такие обработки приводили к стабилизации, дестабилизации или отсутствию эффектов. Однако не учитывались такие факторы, как изменение полярности среды, вызванное введением добавок, изменение кристалличности, которая влияет на диффузию HCl и др.

1.2.2.2 Рост полиеновых последовательностей

Как и в случае механизма инициирования распада ПВХ, в вопросе продолжения распада полимера, который связан с ростом полиеновых последовательностей, нет общего мнения. Так рассматриваются различные механизмы этой реакции: радикальный, ионный, квазионный, полярный (радикально-ионный), zip-механизм. Рассмотрим эти механизмы последовательно.

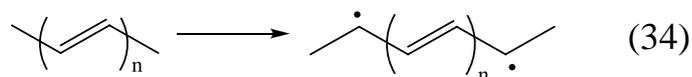
1.2.2.2.1 Свободно-радикальный механизм

Возможные источники свободных радикалов.

Возможно образование радикалов в полимере из остаточного мономера, который содержится в нем, хотя и в малых количествах [96], а также из гидроперекисных групп, образующихся при окислении полимера на воздухе. Однако эти возможности представляются автору работы [91] не заслуживающими внимания. Он утверждает, что эти радикалы могут быть лишь предшественниками других радикалов, которые и начнут процесс роста ППС. Возможно также разрушение молекулы под действием механических напряжений (механохимическое течение) [136].

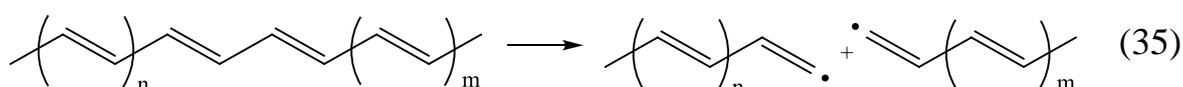
Свободные радикалы могут образовываться при синтезе бензола, в разрушаемом полимере, циклизацией из гексатриеновых производных [137, 14].

Однако наиболее вероятным считается появление радикалов тепловым возбуждением полиеновых последовательностей (или полиенильных катионов) в бирадикальное состояние [107, 138, 139] в соответствии со схемой (34).



Скорость такого процесса возрастает с увеличением длины полиеновой последовательности.

Предложен еще один механизм образования радикалов [140, 141] который может идти по схеме (35).

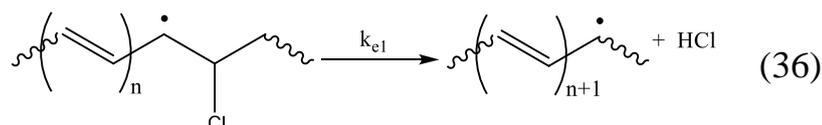


Однако у него есть недостаток. Так в работах [140, 141] предложено, что энергия разрушения этой связи 36 ккал/моль. Однако, известно что углерод-углеродная σ -связь, сформированная sp^2 -орбиталями, в случае сопряженных полиенов чрезвычайно прочна. Так, для бутадиена, энергия разрушения связи C_2-C_3 образованием диена и винильных радикалов - 117 ккал/моль [142].

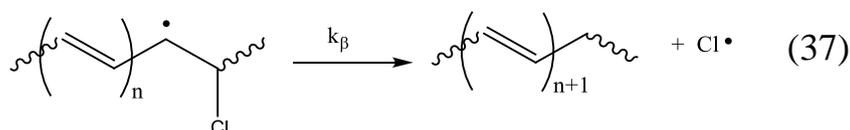
Энтальпия активации варьируется в пределах 24,5-68,9 ккал/моль для процесса, показанного на первой схеме, где $n = 3-9$, и как показано этот процесс заканчивается *цис-транс* изомеризацией, а не разрывом химических связей [139, 143].

Возможные механизмы роста цепи и уничтожения радикалов.

В работе [144] предложена схема для роста полиеновых последовательностей включающая непрерывное удаление HCl из полиенового радикала. Первый этап этого процесса представлен схемой:



Однако, вероятна и другая реакция:

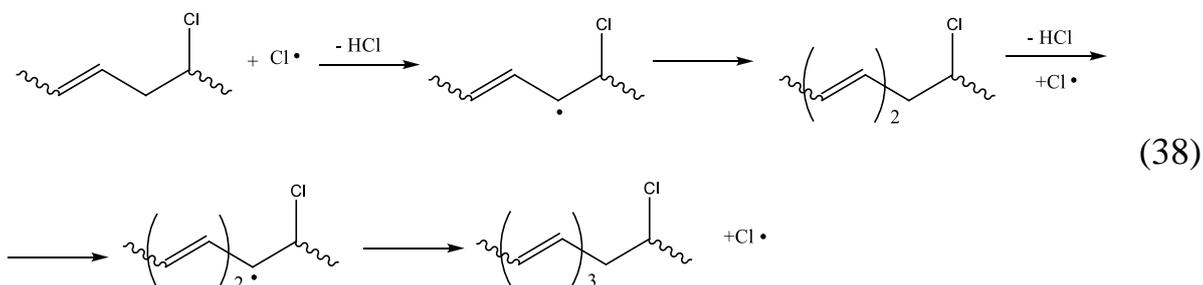


Из литературы [139] известно что при температуре разложения ПВХ 175 °С и при $n=0-3$:

- константа скорости k_{e1} меньше константы скорости k_{β} в 10^2-10^{12} раз;
- константа скорости k_{e1} меньше в 2-3 раза экспериментальной константы скорости роста полиеновых последовательностей.

Эти факты ставят под сомнение данный механизм роста ППС.

Поэтому рассматривается другой механизм – радикальная цепная реакция, которая показана ниже [145, 146]:

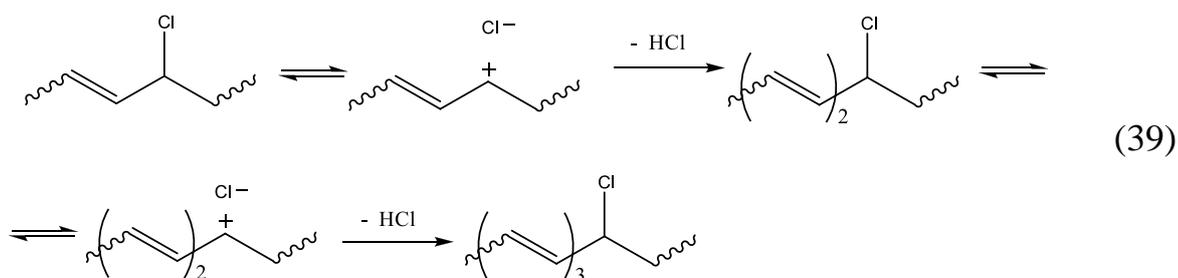


Однако, при такой схеме, при увеличении числа сопряженных двойных связей, резко падает константа скорости и уже при $n=3$ константа скорости оказывается меньше на порядок, чем экспериментально наблюдаемая. К тому же, данный радикал хлора не селективен относительно выбора водорода и может вырвать его из любого звена, а значит возможно появление изолированных двойных связей в макромолекулах, а не ППС.

При всех недостатках радикального механизма, нет полного исключения вероятности появления в отдельных этапах процесса. Возможно [107], радикалы могут вырывать водород из метильного радикала нормальных звеньев ПВХ и образовывать лабильные структуры.

1.2.2.2.2. Ионный и квазионный механизм

Большинство исследователей придерживаются мнения, что механизм разрушения ПВХ вызван парами ионов или чрезвычайно поляризованным переходным четырехцентровым состоянием, которое рассмотрено выше. Этот механизм описывается схемой (39).



В отличие от четырехцентрового процесса такая схема не запрещена орбитальной симметрией, хотя понятие запрета орбитальной симметрией стоит понимать как признак более высокой энергии активации процесса.

Выше был рассмотрен ионный механизм по отношению к разрушению лабильных структур. Все выводы которые там приводились могут относиться и к реакциям роста полиеновых последовательностей. Дальнейшие подтверждения теории ионного/квазиионного механизма будут рассмотрены ниже с учетом исследования модельных соединений в главе 1.2.2.2.3.

В работах [113, 147] были рассмотрены недостатки ионного механизма. Однако они не могут быть отнесены к квазиионному механизму. VasalogluR. и FischM. провели полуэмпирические расчеты молекулярных орбиталей на некоторых структурах и выяснили, что в газообразной фазе, энергии ионизации связи C-Cl очень велика – так велика, что ионный процесс становится невозможным [147]. Но стоит отметить, что это энергия необходимая для разделения зарядов на бесконечное расстояние. Ионная пара потребует значительно меньше энергии для своего образования.

Так для простых хлоралканов, для образования ионной пары, требуется лишь 99 ккал/моль, для хлор-*трет*-бутила – 56 ккал/моль [148]. Экспериментальные и теоретические изыскания показывают возможность образования промежуточного четырехцентрового циклического хлоркатиона при дегидрохлорировании ПВХ [126]. Тем не менее, вычисления произведенные в работе [147], показывают что его устойчивость лишь немного больше открытого изомера и он не формируется.

Также отмечается, что ионная пара не способна к катализу под действием HCl [113] т.к. энергия образования аниона HCl_2^- 3-4 ккал/моль [113] не сравнима

с энергией ионизации связи C-Cl – 140-180 ккал/моль. Действительно реакция HCl с Cl изотермическая – 14 ккал/моль.

Также реакция разложения ПВХ исследовалась в растворах на модельных соединениях [149], которые обнаруживают бимолекулярный характер кинетики реакции.

Во всех подобных реакциях процесс происходил через ионные пары. BacalogluR. и FischM. показали, через теоретические расчеты, невозможность таких реакций для ПВХ. Однако стоит отметить, что разрушение модельных соединений процесс не внутримолекулярный и аналогия не является полной. Также увеличение полярности растворителя ускоряет дегидрохлорирование, но это увеличение меньше чем ожидалось для реакции со свободными ионами [147]. Как отмечают BacalogluR. и FischM. Такой эффект связан с вмешательством полярного переходного состояния. Это может быть или пара ионов или четырехцентровой циклический переходный комплекс. Необычно высокие эффекты растворителей наблюдал Минскер К. С. – сорокакратное увеличение скорости дегидрохлорирования при переходе от *m*-дихлорбензола к трибутилфосфату при 150 °C [91].

В работе [147] также утверждалось, что при ионном механизме должны образовываться циклопентадиены в процессе циклизации полиенильных катионов. Этого не наблюдалось. Однако у этого утверждения есть слабая сторона – очень сложно определить наличие циклопентадиенов в ПВХ-смоле. Также известно, что реакция циклизации полиенильных катионов быстро происходит в сильнополярных средах (96% H₂SO₄) [106], что в ПВХ не наблюдается. BacalogluR. утверждает, что ионный механизм не подразумевает обрыв роста цепи [113], что довольно странно, ведь в литературе существует много теорий различного завершения подобной реакции:

- внутримолекулярная циклизация полиеновых сегментов [107, 151];
- межмолекулярное присоединение Дильса-Адера [151];
- алкилирование Фиделя-Крафта [151];

- переприсоединение HCl [151];
- ингибирование захвата протона анионом хлора, когда полиенильный катион достигает определенной длины [151].

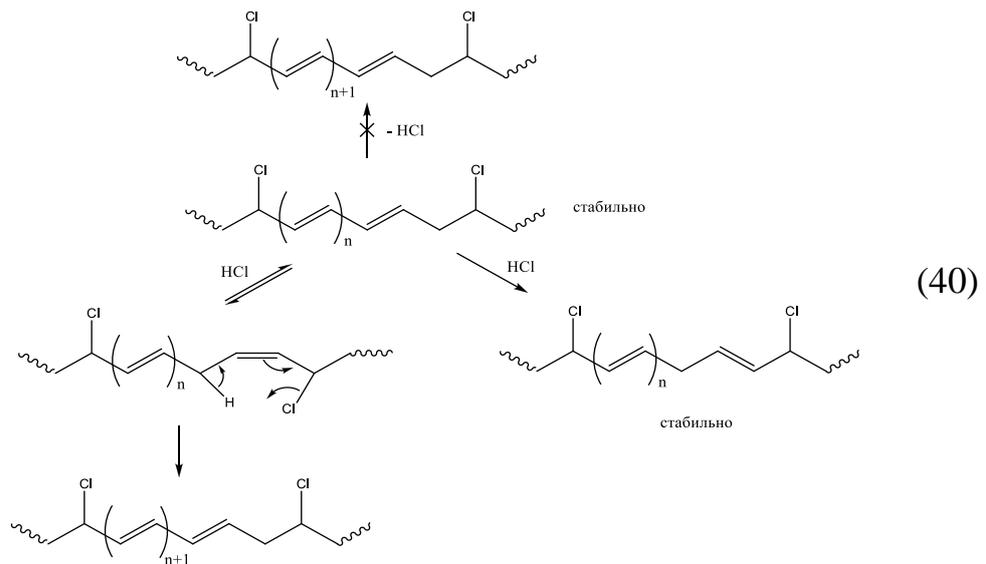
В работах [152, 153] предложен другой аргумент против ионного (квазионного) механизма разрушения ПВХ. Так, был поставлен эксперимент при 200 °С, в котором константа скорости реакции роста полиеновой последовательности оказывалась на порядки выше, чем начальная скорость дегидрохлорирования аллильных хлоридов [153]. Это различие исключает, по их мнению, пошаговое распространение процесса. Вместо этого процесс проходит через чрезвычайно быстрый *zip*-процесс, в котором хлораллильные фрагменты не присутствовали. Однако, в конденсированной фазе, при повышенных температурах, хлораллильные соединения с двумя сопряженными двойными связями дегидрохлорируются значительно быстрее, чем простые моноаллильные соединения.

Таким образом, можно заключить, что вместо исключения пошагового процесса исследователи нашли дополнительное ему подтверждение. К тому же, такой механизм позволяет объяснить кинетику явления происходящих при стабилизации ПВХ стеаратами металлов [113].

Математическое моделирование в работах [111, 154] подтверждает мысль о том, что быстрее разрушаются сопряженные диенилхлориды, чем подобные соединения с одной связью.

1.2.2.2.3 Шестицентрковой согласованный механизм

Предполагают две схемы шестицентрковой согласованного механизма разрушения ПВХ. Первая из них [155] может быть описана схемой (40).



В соответствии с этими взглядами, все *транс*-полиены стабильны при температурах потери полимером HCl. Поэтому хлораллильные концевые группировки не дегидрохлорируются никогда. Но под влиянием катализа HCl исходная хлораллильная структура подвергается перестройке в два изомера содержащих изолированные двойные связи. *Транс*-структура оказывается также стабильной.

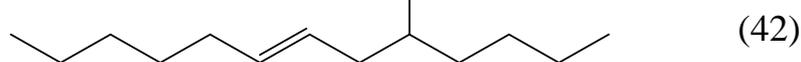
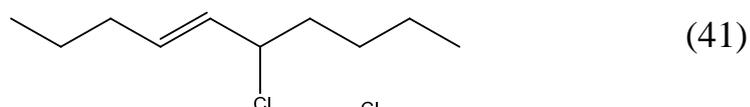
Однако структура содержащая *цис*- изолированную двойную связь под действием HCl быстро дегидрохлорируется согласно шестицентровому процессу и полностью переходит в *транс*-изомер, полиеновая цепь прирастает одной двойной связью. Далее процесс повторяется сначала.

Этот механизм предсказывает увеличение в процессе дегидрохлорирования концентрации изолированных *транс*-двойных связей. ЯМР H^1 в работе [122] подтверждает наличие таких двойных связей. Однако эти данные ненадежны, ибо в данном диапазоне частот могут поглощать и другие группировки [143, 155, 156].

Этот механизм поддерживается энтропийно-энтальпийной связью в работе [157], где изучалось дегидрохлорирование *цис*-аллильных хлоридов в конденсированной фазе, который, как полагают, также проходит через шестицентровой механизм. Но стоит отметить, что в жидкой фазе показатели термолитиза *цис*- и *транс*-аллильных изомеров отличаются незначительно, что показано выше в главе 1.2.2.1. (работа [107]).

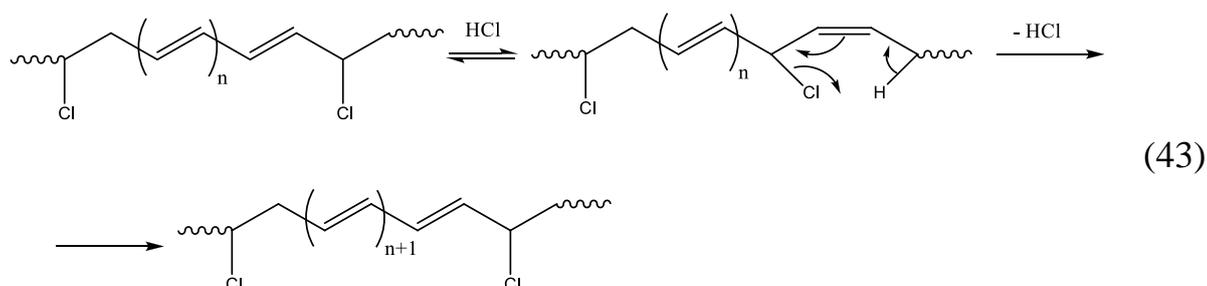
Кроме этого предсказывается, с помощью кинетической и термодинамической информации, что при 170 °С преобразование через промежуточный комплекс оказывается медленнее на 6 порядков, чем прямой отрыв HCl от ППС [91].

Расчеты по методу МО и термодинамические выкладки [147, 155, 158] показывают, что этот механизм наиболее вероятен когда $n=1$. И поэтому в дальнейшем [155] рассматривали скорости дегидрохлорирования при 170 °С следующих соединений:



Как и ожидалось, реакция с (41) была быстрее. Соединение (42) было весьма устойчиво и менее реакционноспособно, чем (41), в 100-1000 раз. Это можно было рассматривать как окончательное подтверждение предложенного механизма.

Но, почему то, была предложена новая схема для шестицентрового механизма (43) [159, 160].



Однако, эта схема также имеет ряд недостатков. Начальное и конечное состояние не являются стабильными структурами, содержащие изолированные *транс*-двойные связи. Хотя экспериментального подтверждения не было, авторы предлагают считать все *транс*-изомеры промежуточного комплекса имеющие разное значение n .

Их кажущаяся стабильность по отношению к устойчивой концентрации HCl контрастирует с неустойчивостью начального и конечного состояния, чьи стабильные сопряженные системы должны были задержать изомеризацию [91].

В поисках доказательства механизма BacalogluR. и FischM. изучали тепловое разрушение смеси хлораллильных *транс*-тетрадекенов при 150 °C [159]. Они наблюдали увеличение и разрушение *цис*-изомеров начального материала и утверждают, что это были промежуточные соединения указанного механизма. Начальные *транс*-изомеры были довольно устойчивы к выделению HCl и служили лишь предшественниками для *цис*-изомеров.

Максимальная концентрация *цис*-изомеров достигала ко времени 30 мин и конверсия при этом составляла 35 % [159]. Далее отношение изомеров оставалось постоянным на уровне 1/5,4, пока не происходило полное разрушение материала. Таким образом, *цис*-хлориды не могут быть расценены как типичные промежуточные звенья, которые присутствуют в очень низкой концентрации (имеются в виду настоящие промежуточные звенья - как переходные состояния) и быстро её достигают. Такое поведение хорошо описывалось механизмом предложенным авторами, но после опровергнутым [114]. Этот механизм представляется схемой:



По данным установившегося равновесия можно сделать вывод, что свободная энергия между 2-мя изомерами – 1,4 ккал/моль [91]. Это имеет хорошую сходимость с данными для изомеров 3-гексена – 1,2 ккал/моль [161].

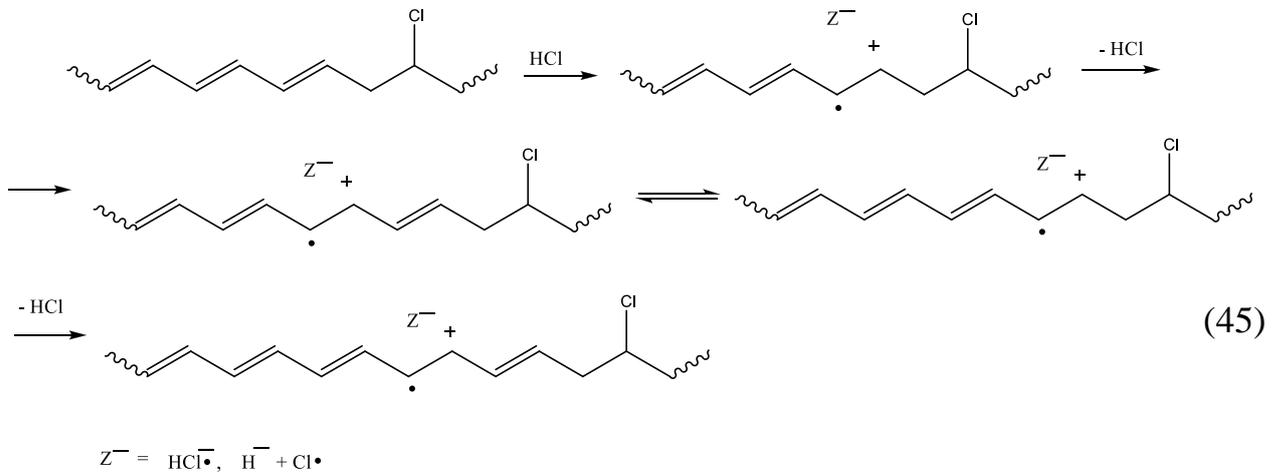
Согласно схеме скорость дегидрохлорирования $k_T[T]$ и $k_Ck[T]$ для *транс*- и *цис*-изомеров соответственно. Полная скорость дегидрохлорирования определяется суммой двух этих скоростей и отношение $k_Ck[T]/k_T[T]$ представляет вклад в процесс разрушения каждого изомера.

Значение этого отношения может быть, приблизительно, оценено установив $k_Ck[T]/k_T[T] \approx 3$, которое является отношением реакционности модельных соединений, из работы [107] в *o*-дихлорбензоле при температуре 170 °C.

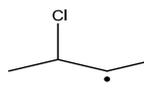
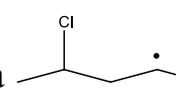
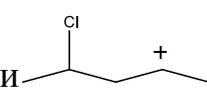
Это предположение дает значение $k_{сk}[T]/k_T[T] = 0,56$, которое означает, что дегидрохлорирование происходит от *транс*-изомера – 64 %, от *цис*-изомера – 36 %. *Транс*-изомер был главным источником HCl из-за более высокого содержания в полимере [91].

1.2.2.2.4 Ионно-радикальный (полярный) механизм

Данный механизм подробно рассмотрен в работе [162]. Его можно изобразить схемой:



Это только часть механизма, полный механизм имеет ряд недостатков. Среди них можно отметить следующие:

- деактивация атома хлора во фрагменте  присутствующими радикалами;
- легкая потеря HCl из структур вида  или 
- окисление полиенов или полиенильных радикалов HCl;
- окисление или восстановление полиенов органическими растворителями;
- тепловая стабилизация с помощью замены аллильного водорода в метиле оловоорганическим стабилизатором с образованием стабильной связи C-Sn [91].

Элиминирование HCl при полярном механизме действительно происходит, но стоит учитывать, что нет доказательств, что это происходит быстрее дегидрохлорирования нейтральных полиенов, чья концентрация гораздо больше [91]. Присутствие полярных частиц может иметь значение в других процессах.

1.2.2.2.5 Zip - механизм

Есть еще один процесс возможного разрушения ПВХ. В иностранной литературе его принято называть «*one-step unzipping*» процесс [163]. Эта схема подразумевает, что избыточная тепловая энергия после отщепления одной молекулы HCl от цепи ($\Delta H_{\text{актив}} - \Delta H_{\text{реакции}}$) остается в молекуле полимера и вызывает потерю большего числа молекул HCl в одиночном акте. Для радикального процесса выделяться 7,5 молекул HCl одновременно, а для ионного это значение увеличивается до 22 [163].

1.2.2.2.6 Возбужденные состояния полиеновых последовательностей. Автокатализ реакций дегидрохлорирования

Уже довольно давно [164] наблюдали явление, что терморазрушенный ПВХ способен реагировать с хлороводородом, т.е реакция элиминирования частично обратима. Также хорошо известно [165-168], что полиеновые структуры могут находиться в бирадикальном возбужденном состоянии. Предполагается, что это триплетное электронное состояние, что обнаруживается по парамагнитным свойствам возбужденной молекулы. Триплетное состояние в полиенах определяется наличием двух неспаренных электронов с параллельными спинами на связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталях. Возможность нахождения полиенов в таком состоянии определяет реакции *цис-транс* изомеризации.

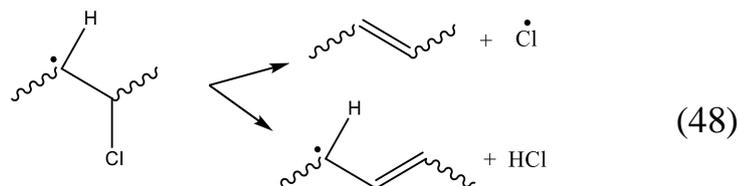
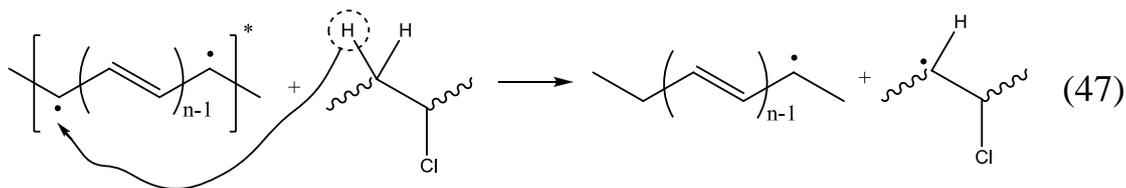
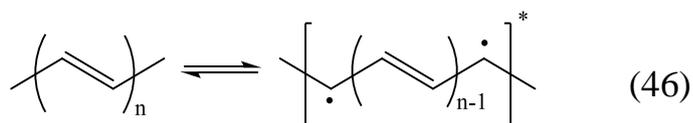
Относительно распада ПВХ в присутствии HCl имеется ряд интересных фактов:

- HCl не влияет на термическое разрушение 8-хлоргексадекана и ускоряет разрушение 8-хлор-6-тридецилена, что говорит о невозможности участия нормальных звеньев ПВХ в процессе автокатализа [169];
- активные диенофилы, некоторые металлы (Hg, Ag), триалкилсиланы, которые не реагируют с HCl, уменьшают скорость автокаталитического разрушения полимера [169];
- фуллерены (C₆₀) – эффективные ловушки свободных радикалов – замедляют радикальный распад ПММА. Также они способны замедлить дегидрохлорирование ПВХ в присутствии HCl, в то время как при эффективном удалении HCl они не влияют на протекание реакции. Фуллерены не реагируют с хлороводородом [170];
- скорость дегидрохлорирования ПВХ при эффективном удалении HCl, предварительно разрушенных в присутствии HCl образцов, оказывается выше чем образцов дегидрохлорирующихся при постоянном удалении HCl [171];
- резкий рост концентрации спинов (метод ЭПР) при переходе от некаталитического разрушения к автокаталитическому [171].

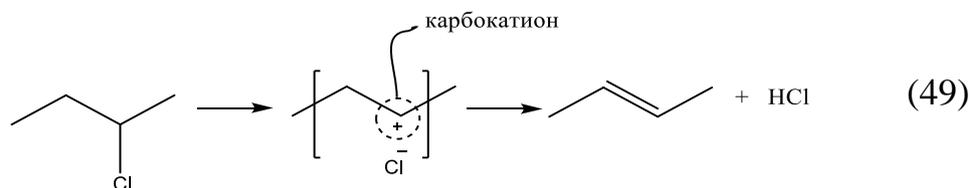
Эти факты позволяют сделать предположение, что в присутствии HCl образуются активные нестабильные структуры.

Сравнением математических моделей с экспериментальными кинетическими кривыми показывает, что автокатализ термического разложения связан с взаимодействием HCl с полиеновыми последовательностями [169]. Также это подтверждается работой [154]. Подробный механизм автокатализа рассмотрен в работе [138], где рассматриваются энергии возбужденных синглетных и триплетных состояний полиенов и полиенильных катионов и энергетических барьеров вращения вокруг центральной двойной связи этих структур.

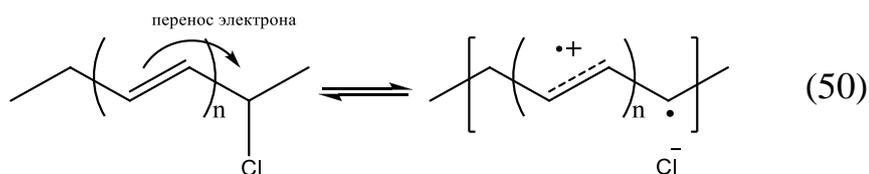
Протекание реакций автокаталитического разложения ПВХ можно представить элементарными стадиями (46-48), которые представляют собой вырожденную цепную реакцию.



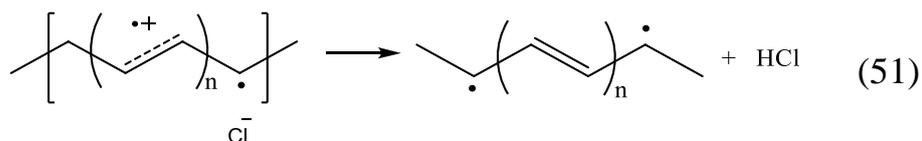
Из исследований разрушения алкилхлоридов [169] известно, что протекает ионная реакция:



Двойная связь в β -положении относительно атома хлора ускоряет разрушение модельных хлоруглеводородов. Это связано с возможностью взаимодействия карбокатиона с π -электронами двойной связи. Уравнения реакции можно описать схемой (50).



Этот карбокатион разрушается посредством захвата протона атомом хлора (51), что приводит к образованию бирадикала, который взаимодействует с макромолекулами по реакции (47).



Отмечается, что анион хлора взаимодействует с HCl по схеме:



Однако стоит отметить, что данное деление довольно условно и возможно получение композиций стабилизированных только соединениями второй группы.

К основным стабилизаторам ПВХ относят обычно [173]:

- Свинцовые соли;
- Оловоорганические соединения;
- Соли металлов 2-й группы (Ca-Zn или Ba-Cd стабилизаторы).

К вспомогательным стабилизаторам относят следующие соединения;

- Глицидильные и эпоксидные соединения;
- Азотсодержащие органические соединения;
 - Производные индола;
 - Производные бензимидазола, хинолона;
 - Производные пиридина;
 - Производные аминокротоновых эфиров;
 - Производные урацила.
- Полиспирты;
- β -дикетоны различного строения;
- Органические фосфиты;
- Органические меркаптаны;
- Перхлораты металлов;
- Цеолиты, гидрокальциты;
- Кремний-, германийорганические соединения (в том числе гидриды);
- Соли редкоземельных металлов.

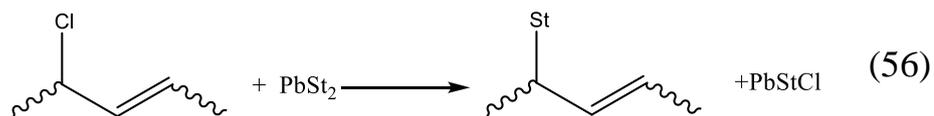
1.2.3.1 Свинцовые стабилизаторы

Самый старый класс стабилизаторов ПВХ. Свинцовые стабилизаторы можно разделить на три группы [14]:

- Простые (соли с большим содержанием PbO);
- Сложные (смеси солей);

- Со смазывающим эффектом (содержащие свинцовые соли высших жирных кислот).

Основная функция этих соединений – связывание выделяющегося HCl, и тем самым предотвращение автокаталитического характера реакции дегидрохлорирования. Однако не исключена реакция обмена с ХАГ или другими нестабильными фрагментами в случае жирных солей свинца по схеме [174]:



Также имеются сведения, что основные соли свинца могут вступать в реакцию комплексообразования с системой двойных связей за счет взаимодействия π -электронного облака с p -электронным уровнем атома свинца [174]. Хотя эти реакции не являются основными.

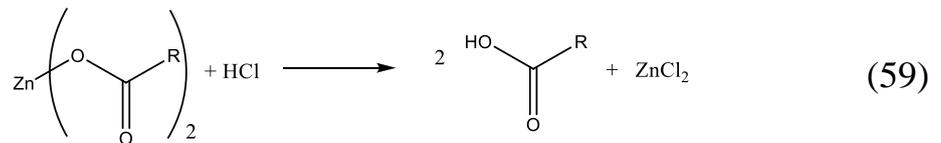
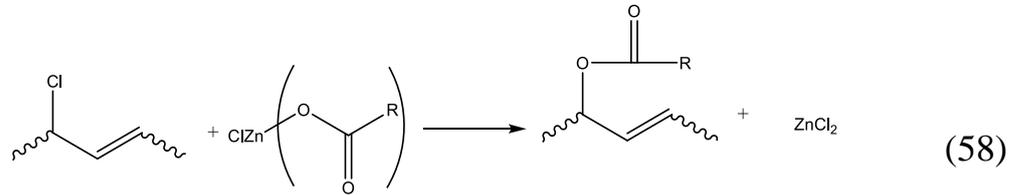
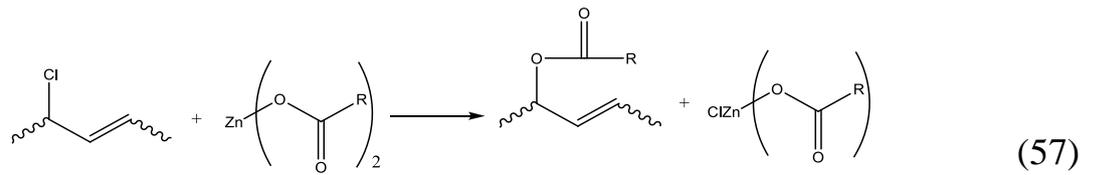
1.2.3.2 Соли металлов II-группы

Эти стабилизаторы можно разделить на две основные группы:

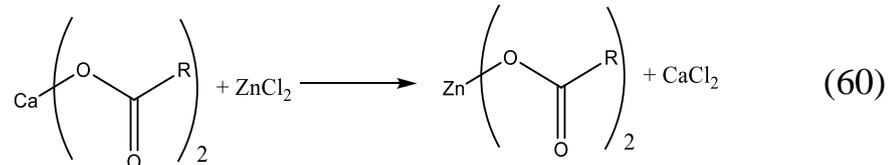
- Ca-Zn стабилизаторы;
- Ba-Cd стабилизаторы.

Широкое распространение, в последнее время, получают Ca-Zn стабилизаторы [175]. Их массовое внедрение возможно благодаря их низкой токсичности. К этим стабилизаторам относят кальциевые и цинковые соли жирных кислот, а также алифатические соли с менее длинными радикалами (лаурат, капролактат и др.), которые дают возможность получения жидких стабилизаторов. Однако по эффективности эти стабилизаторы все же уступают свинцовым и являются более дорогими.

Стабилизирующее действие Ca-Zn систем основано на взаимодействии солей цинка по реакциям обмена (57; 58) [173], или по механизму связывания HCl (59) [14].



Однако, как видно из уравнений реакций, получается хлорид цинка, который ускоряет распад ПВХ. Поэтому основная роль кальциевой соли – взаимодействие с хлоридом цинка и его регенерирование по реакции (60) [173]. Образующейся хлорид кальция не ускорят распад ПВХ.



В ряде работ [176, 177] есть данные о синергическом эффекте при добавлении к Ca-Zn стабилизаторам солей редкоземельных элементов. Это направление сейчас активно исследуется.

Несмотря на то, что в литературе не встречаются данные о возможности получения прозрачных ПВХ композиций на основе Ca-Zn стабилизаторов, в проведенных нами экспериментах удавалось получать прозрачные композиции на основе смеси малеата кальция и малеата цинка. Более подробно такие рецептуры не исследовались.

1.2.3.3 Оловоорганические соединения

Оловоорганические соединения являются эффективными стабилизаторами для ПВХ. При этом они не являются токсичными и что самое главное – позволяют получать изделия с высокой степенью прозрачности.

Особую популярность оловоорганические стабилизаторы получили в Северной Америке. Так в США их потребление составляет 50 % от всех стабилизаторов [178]. Такое широкое распространение они смогли получить в результате разработки рентабельных, высокоэффективных стабилизаторов.

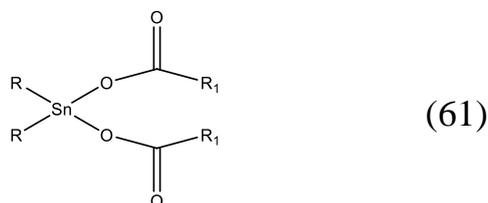
Все оловоорганические соединения, применяемые для стабилизации ПВХ, принято делить на две большие группы:

- Карбоксилаты олова (бессерные);
- Меркаптиды и меркаптоэфиры олова (серосодержащие).

На данном этапе развития знания об оловоорганических стабилизаторах, серосодержащие оловоорганические стабилизаторы принято считать наиболее подходящими для процессов переработки. Поэтому на их исследование направленно большое число исследований.

1.2.3.3.1 Карбоксилаты олова

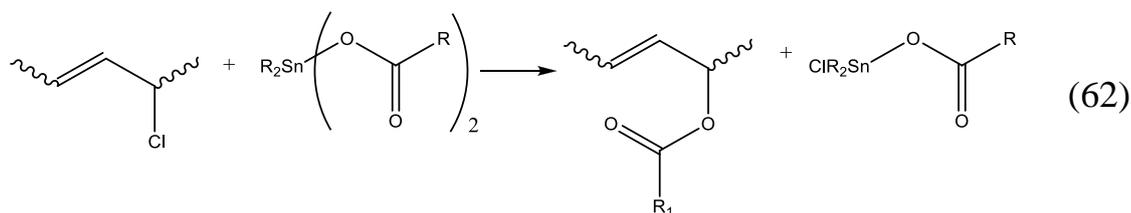
Самыми первыми оловоорганическими стабилизаторами были диалкилоловянные производные карбоновых кислот строения (61).



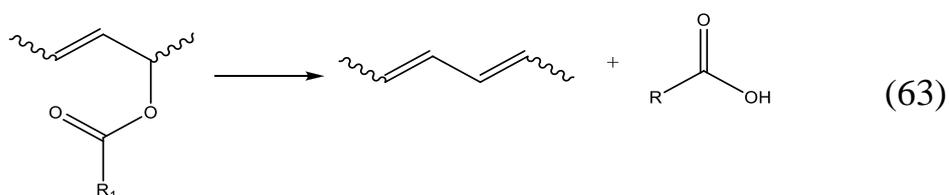
где R – алкильный радикал, R₁ – алкильные радикалы C₈ – C₂₀.

Стабилизирующая активность оловоорганических соединений связана, прежде всего, с их возможностью эффективно реагировать с выделяющимся HCl [179].

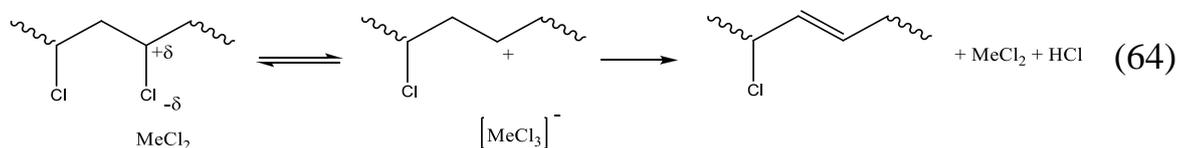
В работе [14, 179, 180] рассмотрены возможные механизмы стабилизации. Так, предполагается, что происходит обменная реакция между лабильным атомом хлора и карбоксилатной группировкой стабилизатора по схеме:



Также отмечается, что возможна реакция распада по схеме (63). Этот процесс ускоряет распад ПВХ.



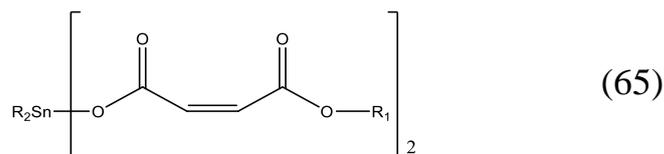
Также не стоит отвергать и влияние хлоридов диалкилолова, которые образуются в процессе стабилизации ООС. Так, общепризнано, что хлориды координационно-ненасыщенных металлов ускоряют разрушение ПВХ по схеме (64) [180].



Поэтому стабилизирующее действие подобного рода соединений зависит от совокупности рассмотренных выше процессов.

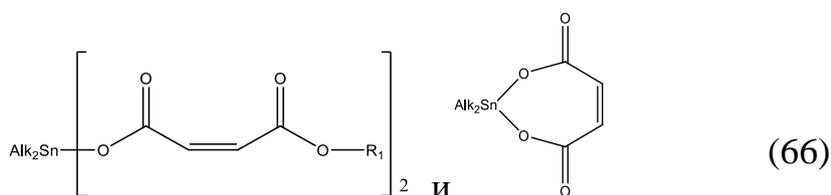
В настоящее время, простые диалкилоловянные производные карбоновых кислот практически не используют, так как они обладают невысокой эффективностью, по сравнению с диалкилоловяными производными малеиновой кислоты. В работе [179] проведены обширные исследования по изучению таких соединений и выяснены основные закономерности их стабилизации. По результатам этих исследований можно сделать глубокие выводы.

Так, для соединений строения:

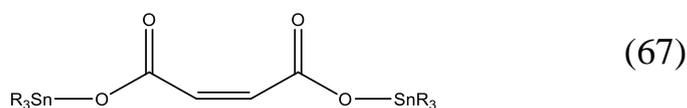


- стабилизирующая активность не зависит от длины радикала R. При замене данного радикала с алкила на фенил эффективность стабилизатора падает в 10 раз;
- длина углеводородного радикала R₁ не влияет на эффективность стабилизатора.

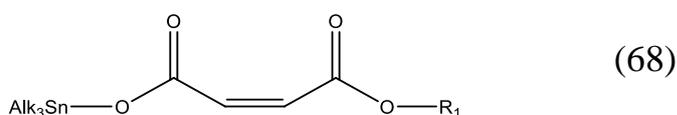
Сравнивая соединения строения (66), обнаруживаем, что первые соединения в 1,5 раза более эффективные стабилизаторы.



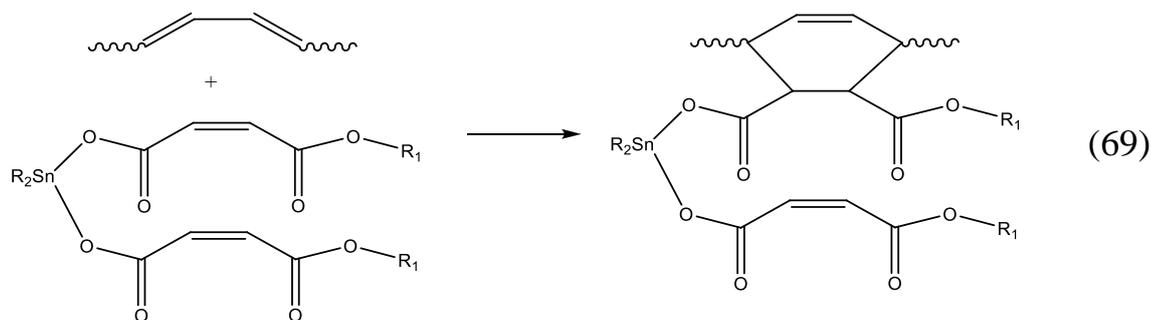
Соединения строения (67), имеют такую же активность, что и бисалкилмалеинаты диалкилолова.



Эффективность действия соединений вида (68), значительно ниже бисалкилмалеинатов диалкилолова.



В дополнение уже рассмотренным механизмам стабилизации ПВХ оловоорганическими соединениями, производные малеиновой кислоты имеют возможность взаимодействия с двойными сопряженными связями по механизму Дильса-Адера (69). В результате таких реакций, наблюдается обесцвечивание предварительно разрушенного полимера [179].



Это объясняет высокую стабилизирующую активность данного класса соединений. По данным работы [179] бис(алкилмалеинаты)диалкилолова являются наиболее эффективными стабилизаторами ПВХ.

Малеинаты диалкилолова уступают им по эффективности. Это объясняется тем, что данные соединения активно взаимодействуют с атомами хлора в нормальных звеньях ПВХ, и тем самым расходуя себя напрасно. К тому же малеинаты диалкилолова полимеризуются при высоких температурах, тем самым снижая свою эффективность. Трис(алкилмалеинаты) взаимодействуют с нормальными звеньями ПВХ еще быстрее, чем малеинаты диалкилолова, и поэтому их эффективность еще ниже. При этом они способны взаимодействовать с HCl, образуя соединения вида AlkSnCl_3 , которые сильнее катализируют распад полимера, чем соединения $\text{Alk}_2\text{SnCl}_2$. Образованием SnCl_4 можно объяснить низкую стабилизирующую активность производных дифенилолова [179].

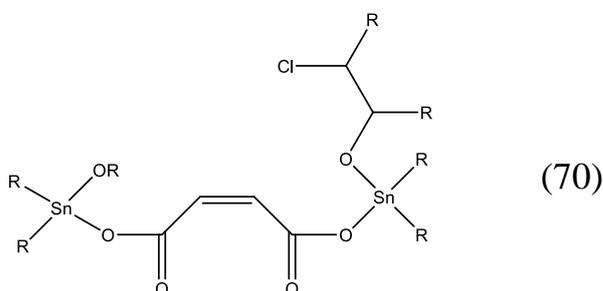
При термической стабилизации ПВХ оловоорганическими производными малеиновой кислоты процесс разрушения материала идет с низкой скоростью до конверсии стабилизатора в 50% от начального количества. После чего происходит накопление хлоридов диалкилолова и увеличение скорости разрушения полимеров [135]. Еще одной проблемой алкилоловяных производных малеиновой кислоты является их термическая нестабильность. Уже при 220 – 230 °C скорость их разложения становится существенной [179]. Поэтому эта температура является верхним пределом применимости данных соединений.

Интерес вызывают соединения, описанные в патентах [181, 182]. Они представляют собой продукты взаимодействия оксида диалкилолова или

дихлоридадиалкилолова с малеиновой кислотой или малеиновым ангидридом, а также с соединениями вида:

- спирты ROH, где R – алкильный радикал с числом атомов углерода 1-10 или 20-50;
- эпоксиалканы $C_nH_{2n}O_{ep} = 1-10$ или 20-50.

Конечный продукт представляет собой смесь различных по структуре и длине радикалов соединений. Так, полученный стабилизатор может содержать соединения вида (70), с различной длиной радикалов, или другие похожие соединения.



Введением длинных углеводородных радикалов достигается смазывающий эффект. Таким образом, исследователи пытаются устранить еще один недостаток данных соединений - адгезию к металлу производных малеиновой кислоты и придать стабилизатору смазывающие свойства при переработке.

Не смотря на высокие стабилизирующие свойства и отсутствие запаха, оловоорганические стабилизаторы без серы не столь распространены, как серосодержащие. Это можно связать с тремя сложностями, которые уже отмечались выше:

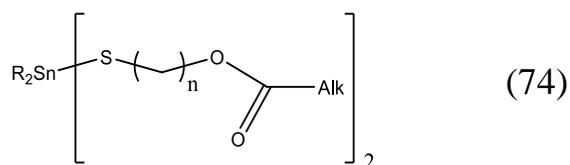
- низкая термостойкость (220-230 °C), что критично при высоких скоростях экструзии и литья под давлением;
- адгезия стабилизатора к металлу;
- отсутствие стабилизирующей активности при конверсии стабилизатора выше 50%.

Имеются и другие подходы к структуре оловоорганических бессерных стабилизаторов. Так в работах [183,184] предлагается использование алкил-(арил-)4,4-эпоксигептенилстаннатов строения:

В заявке [186] предлагается использование смеси соединений вида $R^*Sn(SR)_3$ и $R^*Sn(SR)_2$, с содержанием моноалкилоловянных производных в количестве до 25 % масс. При этом R может быть строения:



Соединения строения (74) принято называть «обратными» эфирами [175]. Их преимуществом является простота получения стабилизаторов со смазывающими свойствами.



В патенте [187], также предлагается использование смеси моно- и диалкил производных олова, что говорит о перспективности данного направления, хотя и известно, что моноалкил производные олова обладают меньшим стабилизирующим эффектом [179].

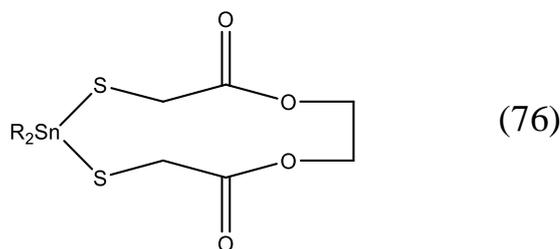
В качестве стабилизаторов предлагается также использование соединений вида (75) которые не содержат эфирной группы [188].



Предлагается также усложнять эфирные радикалы [190], получать оловорганические соединения с серными мостиками [190-193], получать соединения олигомерного строения [194-195]. Широкого распространения эти стабилизаторы не получили.

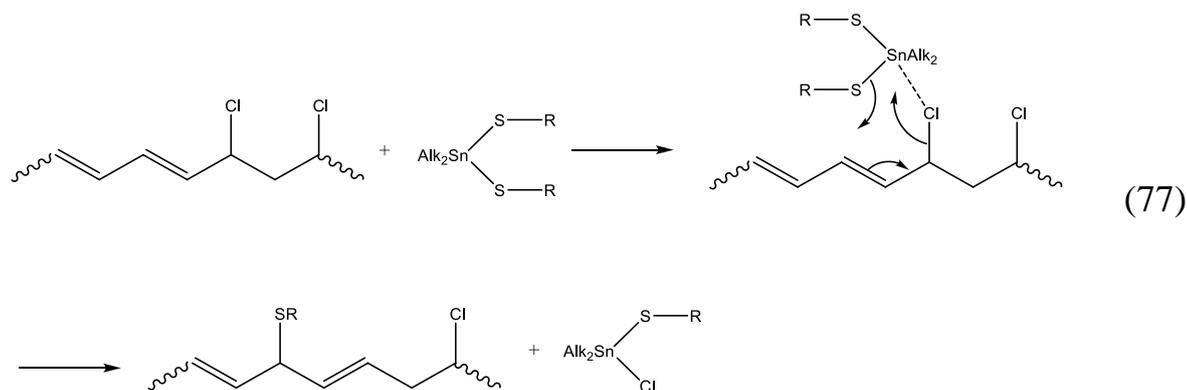
В работе [179] подробно исследовалась зависимость между строением и стабилизирующей активностью эфиров тиогликолевой кислоты. Показано, что длина алкильного радикала при атоме олова не влияет на стабилизирующую активность, в то время как замена *алкила-* на *арил-* сильно уменьшает эффективность. В тоже время, увеличение алкильного радикала на эфирной группе приводит к некоторому увеличению стабилизирующего действия.

Соединения строения (76) при небольших количествах по эффективности не уступают бис(алкилтиогликолятам)диалкилолова, но с увеличением концентрации их активность падает.



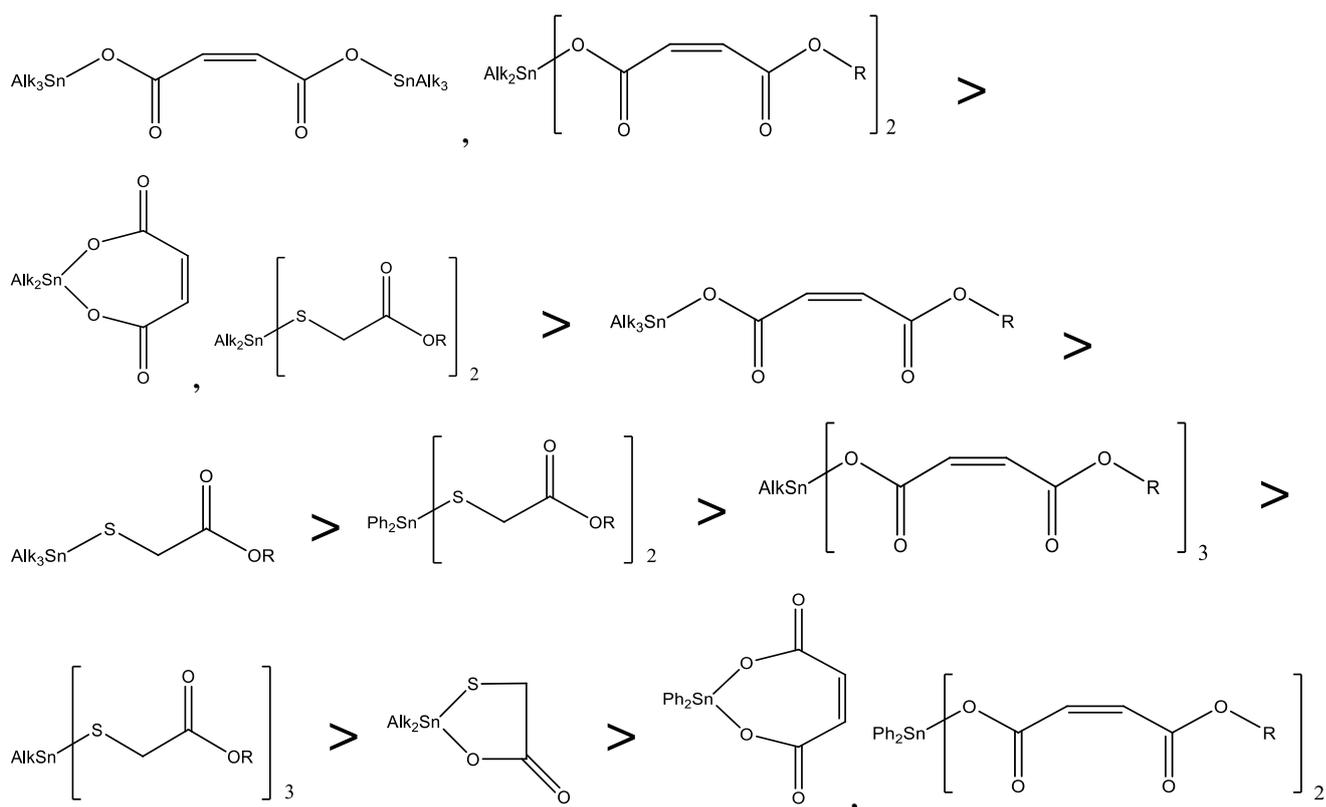
Триалкилоловяные производные и *трис*(алкилтиогликоляты)алкилолова менее эффективны, чем *бис*(алкилтиогликоляты)диалкилолова. Это связано с теми же причинами, что и в случае бессерных стабилизаторов.

Стабилизирующее действие серосодержащих ООС обусловлено эффективным поглощением хлороводорода, взаимодействием с нестабильными фрагментами макромолекул. Также в работе [179] показано обесцвечивание предварительно разрушенного полимера в присутствии тиогликолятов алкилолова, что говорит об их возможности взаимодействия с сопряженными двойными связями. Схема этой реакции может быть представлена схемой (77) [196]. Что приводит к нарушению роста ППС и уменьшению их длины.



1.2.3.3 Эффективность ООС и их синергизм

Результатом работы [179] стало нахождение ряда активности оловоорганических стабилизаторов. Он представлен ниже:



Исходя из полученного ряда эффективности стабилизаторов, а также ряда активности по взаимодействию со вторичным хлористым бутилом (модель ХАГ) автор предлагает разрабатывать синергические смеси. Основой для разработки служит идея сочетать соединения способные быстро и медленно реагировать с нестабильными фрагментами. Такой подход должен увеличить эффективность стабилизации. Сведения о синергических эффектах оловоорганических соединений имеются также в работе [197].

1.2.3.4 Органические фосфиты

При стабилизации ПВХ в качестве производных фосфористой кислоты могут быть использованы триалкилфосфиты, диарилалкилфосфиты, диалкиларилфосфиты. Трифенилфосфит не оказывает стабилизирующее влияние на деструкцию ПВХ [179]. В работе [179] исследовали стабилизирующее действие триалкилфосфитов.

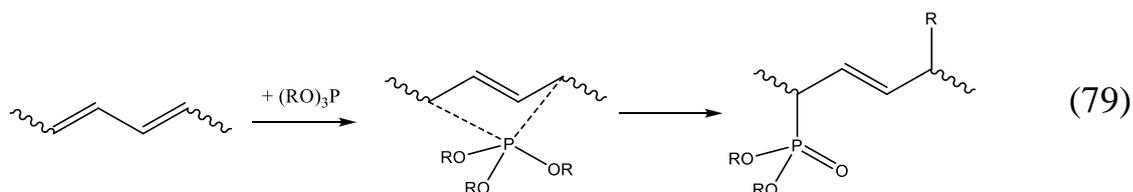
Показано, что триэтилфосфит увеличивает скорость распада ПВХ. Трипропилфосфит, трибутилфосфит, триоктилфосфит замедляют распад ПВХ, причем отмечено увеличение стабилизирующего действия при увеличении длины

углеводородного радикала. Дифенилизооктанолфосфит по стабилизирующей активности равен триоктилфосфиту.

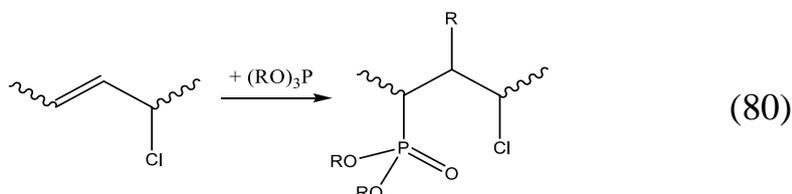
Стабилизирующая активность фосфитов связана с поглощением HCl [173, 179] по реакции (78).



Триалкилфосфиты могут реагировать с полиеновыми фрагментами [179, 198] по схеме (79).

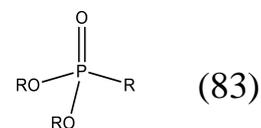
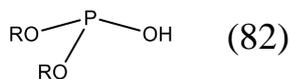
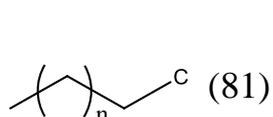


Триалкилфосфиты реагируют с ХАГ по механизму Арбузова [14, 173, 179]:



Однако, отмечается низкая скорость этой реакции и поэтому она не может быть основной.

В работе [179] рассматривается влияние продуктов распада фосфитов на разрушение ПВХ. Так при термораспаде ПВХ в присутствии фосфитов образуются хлоралкилы, диалкилфосфористые кислоты, алкиловые эфиры алкилфосфиновых кислот строения:



Хлористые алкилы не влияют на распад ПВХ, диалкилфосфористые кислоты немного замедляют, а алкиловые эфиры алкилфосфинов увеличивают скорость распада. Поэтому при неполном расходовании фосфитов, эффективность стабилизации уменьшается. С этим связано увеличение эффективности триалкилфосфитов при увеличении длины алкильного радикала.

В работе [179] проведено широкое исследование возможности стабилизации ПВХ смесью органических фосфитов и солей органических кислот, в том числе и

оловянных. Показано, что Bu_2SnCl_2 , Bu_3SnCl , $SnCl_2$ образуют с органическими фосфитами синергические смеси. Сделан общий вывод, что фосфиты образуют синергические смеси с солями металлов, хлориды которых являются катализаторами Фриделя-Крафтца. Предполагается, что хлорид дибутиллолова катализирует взаимодействие фосфитов с ХАГ по схеме, предложенной в этой работе.

Однако существует оптимальная концентрация хлорида металла, что связано с ускорением распада ПВХ под их влиянием.

В той же работе [179] рассматривается смесь органических фосфитов с изоционатами триалкилолова или трифенилолова, или трибензилолова. Показано, что оловоорганические соединения, взаимодействуя с хлороводородом, образуют хлориды и далее эти хлориды ускоряют взаимодействие фосфитов с полиеновыми участками и хлораллильными фрагментами. Активность изоционатов, по данным этого исследования, уменьшается в ряду:



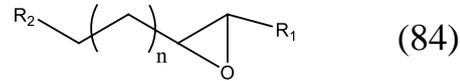
Выявлено, что положительное влияние на стабилизирующую активность оказывает замена алкильного радикала на арильный.

1.2.3.5 Глицидильные и эпокисодержащие соединения

Соединения содержащие эпоксидные группы широко применяются в стабилизации ПВХ. В патентной литературе [199-202] имеется много примеров стабилизаторов на основе эпоксидных соединений. Такое широкое использование связано с низкой стоимостью данного вида соединений. К тому же наличие в составе молекулы других групп, помимо эпоксидных, может придавать стабилизатору дополнительные свойства.

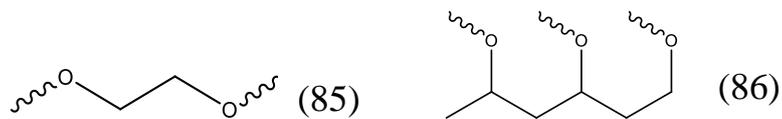
Что касается химической структуры данного вида соединений, то наибольшее распространение получили эпоксидированные природные масла: соевое, льняное, хлопковое и т.п. [14]. Эти продукты получают перекисным окислением двойных связей содержащихся в природных маслах.

Промышленно используемыми стабилизаторами также являются глицидиловые эфиры. Они получают по реакции эпихлоргидрина с соединениями содержащими одну карбоксилатную группу. В качестве примера можно привести соединения вида (84).



или другие похожие соединения [202, 203].

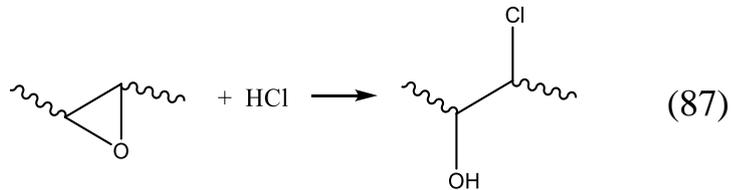
Также это могут быть простые эфиры, для которых в качестве радикалов R_1 и R_2 могут выступать соединения вида:



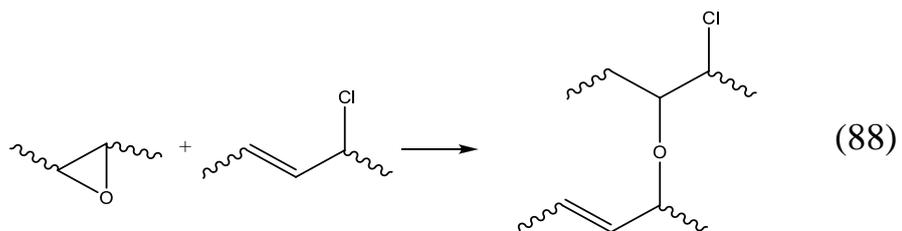
т.е. такие молекулы могут содержать уже 2 эпоксигруппы и более.

Эпоксидные соединения являются пластификаторами и могут заменить первичный пластификатор в композиции [14]. На основе эпоксидных соединений возможно получение прозрачных композиций.

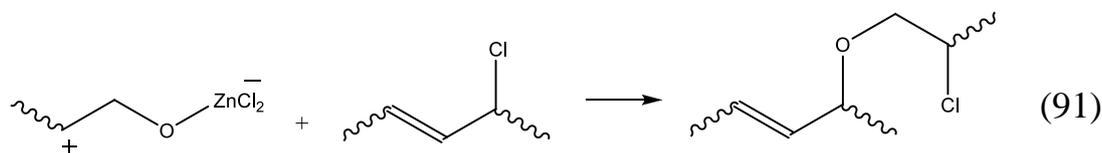
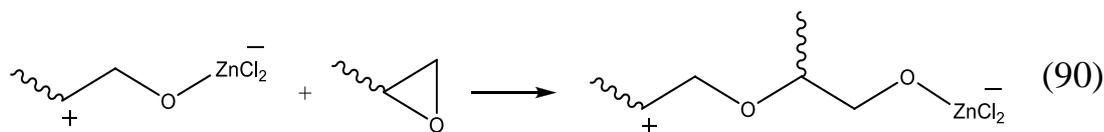
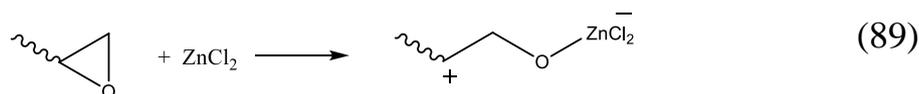
Стабилизирующее действие эпоксисодержащих соединений связано с возможностью акцептирования HCl по схеме (87) [14].



Однако этот механизм не полностью способен объяснить эффективность этих соединений [14]. Поэтому предложен механизм взаимодействия с нестабильными фрагментами в ПВХ [173].



В работе [204] показано катализование хлоридами металлов этой реакции по схеме (89). Этот цвиттер-ион может способствовать полимеризации эпоксидного соединения или облегчению реакции с ХАГ.

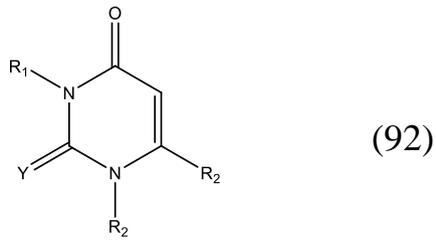


1.2.3.6 Азотсодержащие органические соединения

В последнее время, все чаще, разработчики стабилизаторов для ПВХ обращают свои взоры к использованию в качестве дополнительных стабилизаторов азотсодержащих соединений. Стоит отметить, что подобные соединения довольно коварны. Так в работе [14] отмечается, что азотсодержащие соединения с низкой основностью, не образующие устойчивых кислых солей и обладающие низкой аминирующей способностью могут служить стабилизаторами. Из работ [205, 206] известно, азотсодержащие соединения ускоряют распад. Амины способны взаимодействовать с ПВХ, причем чем выше основность амина, тем быстрее протекает реакция дегидрохлорирования, по сравнению с реакцией аминирования. Поэтому первичные амины более склонны к аминированию, чем третичные [14]. Ароматические амины менее активны в процессе дегидрохлорирования [14]. Солянокислые соли аминов также катализируют реакции дегидрохлорирования ПВХ [206].

1.2.3.6.1 Производные урацила

Данные соединения считаются наиболее перспективными на сегодняшний момент. Стоит отметить, что как класс эти соединения известны уже давно [212]. Им посвящен ряд публикаций [207-209], количество выданных патентов на эти соединения довольно велико [200, 202, 210, 211]. Строение можно изобразить общей формулой (92).



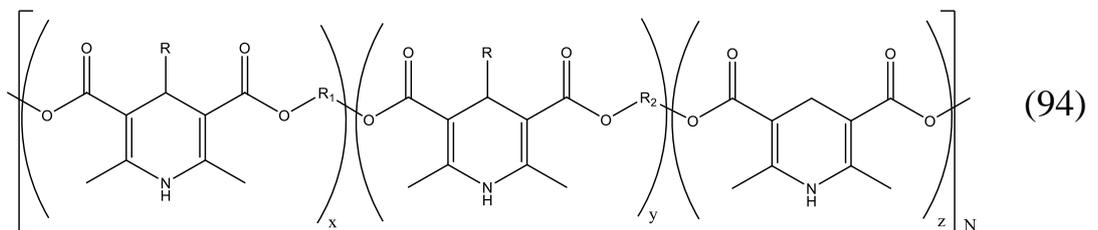
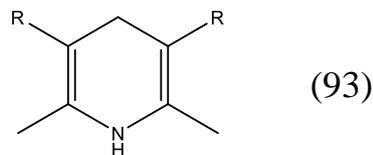
, где Y – атом кислорода или серы, R₁, R₂ – различные радикалы, такие как алкильные, арильные, циклоалкильные, алкоксирадикалы, гидроксильные группы. R₃ представляет собой электронодонорную группу, например: -NH₂, -NAlk, -NAlk₂.

Стабилизирующее действие данных соединений сводиться к взаимодействию их с лабильными атомами хлора и связыванию HCl. Подробный механизм рассмотрен в работах [207-209].

1.2.3.6.2 Производные пиридина

Это тоже довольно быстро развивающийся класс соединения для стабилизации ПВХ. Использование этого типа соединения предлагается в патентах [200, 202, 213-216]. Они могут быть как низкомолекулярными, так и иметь довольно большую молекулярную массу.

Так, данные соединения имеют следующую структуру (93). К высокомолекулярным соединениям относят вещества строения (94).

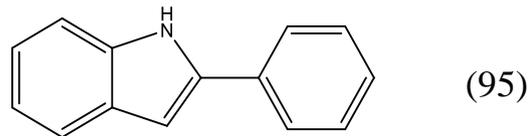


Что касается механизма действия данной группы стабилизаторов, то он еще до конца не изучен. Предполагается [217], что подвижные атомы водорода на азоте и в противоположном углу кольца взаимодействуют с лабильными атомами

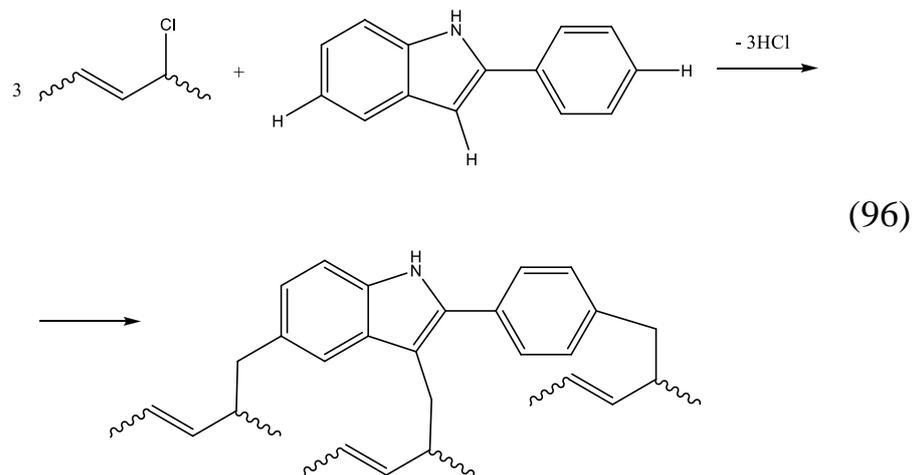
хлора и также способны взаимодействовать с полиеновыми последовательностями.

1.2.3.6.3 Производные индола

По данным работ [94, 173] стабилизирующей активностью обладают производные индола. В частности α -фенилиндол строения (95).



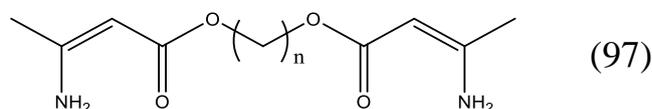
Механизм его действия связан с замещением лабильных атомов хлора в молекуле ПВХ по механизму (96).



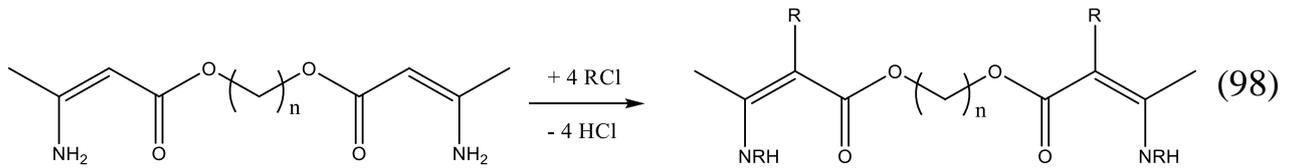
Интересным в этом механизме кажется выделение HCl, который собственно выделяется при хлораллильной активации процесса. Отличие здесь заключается в том, что атом водорода в молекуле HCl до её выделения находился в другой молекуле и поэтому не образуется сопряженной двойной связи.

1.2.3.6.4 Аминокротоновые эфиры

Также, в качестве стабилизаторов ПВХ имеется возможность использования соединений строения (97) [14, 94, 173].

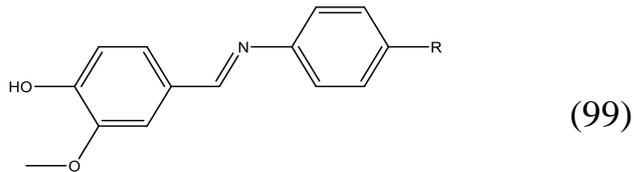


Их стабилизирующее влияние можно описать схемой (98) [94, 173].



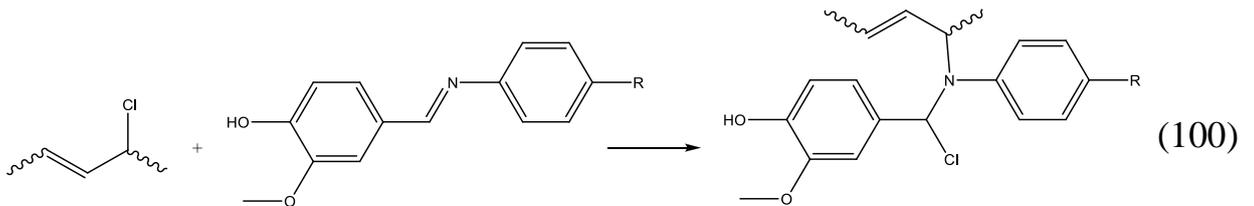
1.2.3.6.5 Другие азотсодержащие стабилизаторы

В работе [218] предлагается использование производных ванилина строения (99).



, где R – -H, -OCH₃, -NO₂.

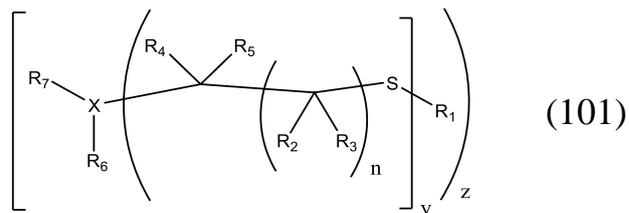
Их стабилизирующая активность описывается схемой (100).



1.2.3.7 Меркаптаны и тиоэфиры

В последнее время, развивается направление стабилизации ПВХ меркаптанами и тиоэфирами. Этим соединениям посвящен ряд статей [219-221]. В патентной литературе этот класс соединений также представлен [222-224]. С «легкой» руки исследователей допускается небольшая номенклатурная ошибка – все тиоэфиры также называются меркаптанами.

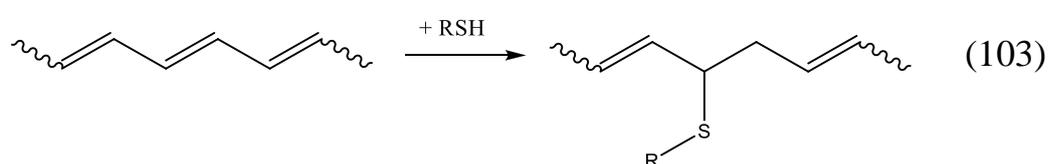
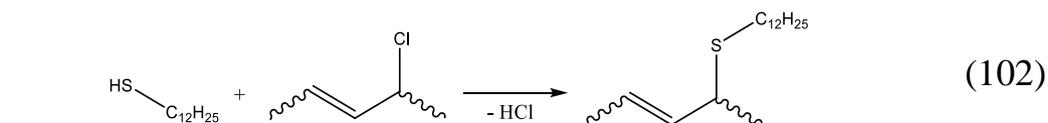
Общая формула всех этих соединений:



Примеры тиоэфиров наглядно представлены в патентах [222-224].

Интерес может представлять соединение из работы [225]. Это гидроксibenзилтиоэфиры. В работе [225] предлагается механизм стабилизации гидроксibenзилтиоэфирами. Эти соединения могут, по всей видимости, выполнять также функции антиоксидантов, а при наличии длинных алкильных радикалов на атоме серы, возможно, и смазывающие функции.

В работах [225, 226] предложен механизм взаимодействия меркаптанов с ППС и ХАГ, который может объяснить их стабилизирующую активность.



1.2.3.8 Полиспирты

Из литературы [14, 227] известно, что спирты ускоряют распад ПВХ, или же не влияют на него. Не смотря на это, затрудненные фенолы используются для защиты ПВХ от радикального окисления.

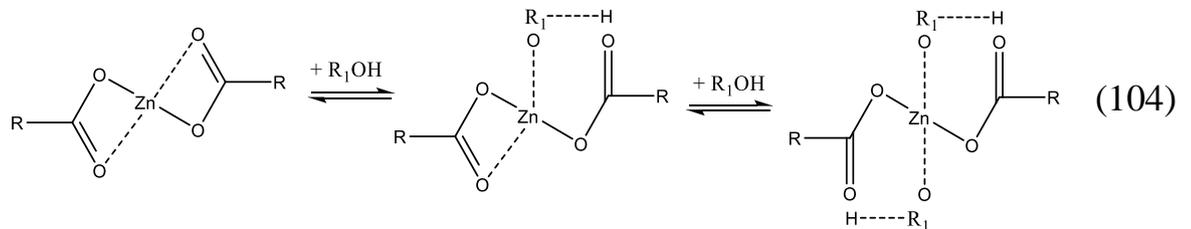
В патентной литературе [199, 200, 202, 228-231] имеются сведения о возможности использования полиспиртов в стабилизации ПВХ. В качестве таких соединений предлагается использование как низкомолекулярных спиртов – этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,3-бутадиенгликоля, глицерина, пентаэритола, маннита – так и высокомолекулярных – полиэтиленгликоля.

В работах [173, 232, 233] раскрываются особенности стабилизации ПВХ полиспиртами в присутствии солей цинка. Проведены исследования механизма синергического действия. Показано, что по эффективности синергического действия спирты располагаются в ряд:

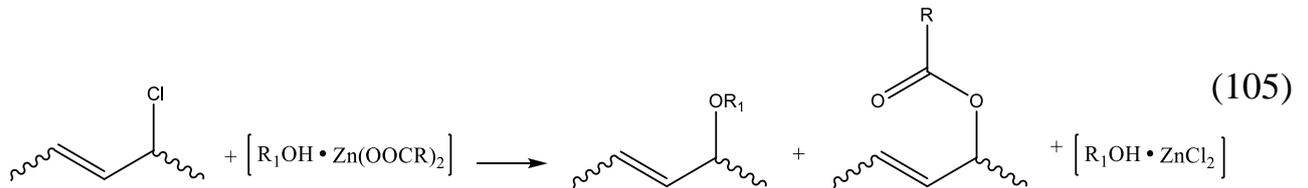
полиолы > диолы > алифатические спирты

Также показано, что полиспирты способны образовывать с хлоридом цинка – продуктом реакции солей цинка с HCl – комплексы, тем самым препятствовать

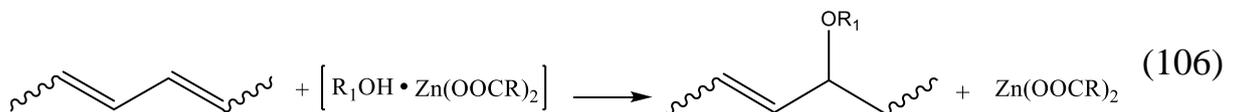
его разрушительной деятельности. Полиспирты также способны замедлять скорость взаимодействия, по обменной реакции, солей цинка с нормальными звеньями ПВХ-цепочки. Этот эффект возможен благодаря образованию комплексов полиол-соль цинка строения (104). Такие хелатные комплексы более устойчивы в химическом отношении [232].



Также результатом образования хелатного комплекса является возможность взаимодействия с ХАГ по реакции (105).



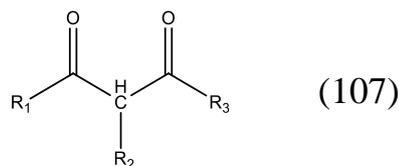
Хелатные комплексы способны приводить к взаимодействию полиолов с двойными связями по схеме (106). Что доказано обесцвечиванием предварительно разрушенного полимера [232].



1.2.3.9 β-Дикетоны и β-кетозфиры

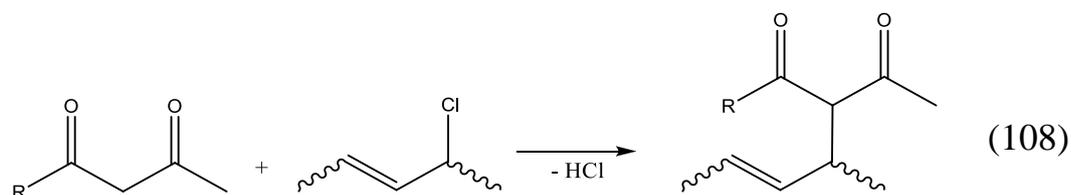
Данная группа соединений также может принимать участие в стабилизации ПВХ. Информация об их применении представлена в патентах [200, 202, 234].

Строение этих соединений можно выразить общей формулой (107).



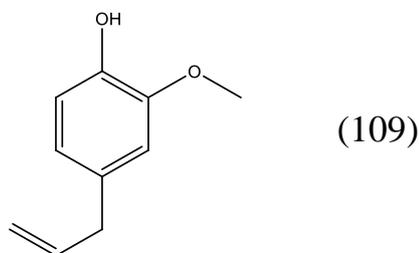
В работе [235] предложен механизм действия этих соединений. Действие β-дикетонов предполагается в присутствии хлоридов металлов, обладающие

электрофильными свойствами – например хлорид цинка. Действие β -дикетониров сводится к взаимодействию с нестабильными атомами хлора в присутствии хлорида цинка по реакции (108).



1.2.3.10 Другие типы стабилизаторов

В работе [236] предлагается использование в качестве стабилизатора 4-аллил-2-метоксифенола (эвганол), имеющего следующее строение:



Авторы работы считают, что его стабилизирующая активность может быть вызвана как способностью замещать лабильные атомы хлора, так и способностью взаимодействовать с HCl. Схемы реакций приведены в указанной работе.

1.2.3.11 Общие принципы стабилизации ПВХ от термического разрушения

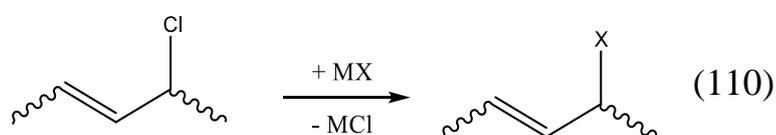
В работах [14, 179, 237] приведены представления о принципиальных путях повышения устойчивости ПВХ. Их можно разделить на 3 основных типа:

- связывание HCl в стабильное неактивное соединение;
- взаимодействие с лабильными атомами хлора;
- взаимодействие с образующимися двойными связями.

В работе [179] взаимодействие с лабильными атомами хлора объединено в более широкое понятие – дезактивация ионных пар, ионов – тем самым показывается возможность взаимодействия стабилизатора не только с лабильными атомами хлора, но и с ионными парами образующимися на

нормальных звеньях ПВХ. Тем самым стабилизатор, в связи с этим представлением, не должен обладать слишком сильной реакционной способностью, чтобы не расходоваться на реакцию с нормальными звеньями ПВХ.

В работе [179] также отмечается, что реакция обмена между стабилизатором и нестабильным фрагментом ПВХ по схеме (110) будет эффективна только в случае если энергия связи С-Х больше энергии связи С-Сl или энергия активации реакции отщепления НХ больше энергии активации реакции отщепления НСl.



Также, важное значение, имеет скорость прохождения реакции. Скорость реакции стабилизатора с ХАГ должна быть одного порядка по величине со скоростью распада ХАГ или больше её.

Исходя из литературных данных, можно прийти к заключению, что стабилизирующие свойства могут проявляться в следующих случаях:

- способность взаимодействовать с НСl, лабильными атомами хлора, полиеновыми последовательностями;
- способность двух соединений образовывать комплексы, катализирующие взаимодействие;
- способность соединения разрушаться, давая продукты, обладающие стабилизирующими свойствами.

Причем стоит отметить, что одно вещество может реагировать по нескольким приведенным схемам. Так малеаты диалкилолова являются акцепторами НСl и могут взаимодействовать с ППС.

1.2.3.12 Общие пути поиска синергических смесей

На основе проведенного литературного обзора можно сформировать представления о возможных случаях проявления синергизма в стабилизации.

1. Два стабилизирующих соединения взаимодействуют по разным механизмам.

Так, стоит ожидать синергического эффекта от смеси малеинового ангидрида и трехосновного сульфата свинца. Хотел бы отметить, что под этим пунктом также понимается «синергизм в одной молекуле», т. е. наличие двух реакционных групп в одной молекуле способных взаимодействовать по различным механизмам.

2. Синергизм путем образования каталитических комплексов.

Так, хлориды металлов – электрофильные катализаторы – проявляют способность к образованию таких комплексов. Эти хлориды могут быть введены искусственно или быть образованы в ходе реакции солей металлов с лабильными атомами хлора или HCl.

3. Синергизм связанный с нейтрализацией активных к разрушению ПВХ продуктов.

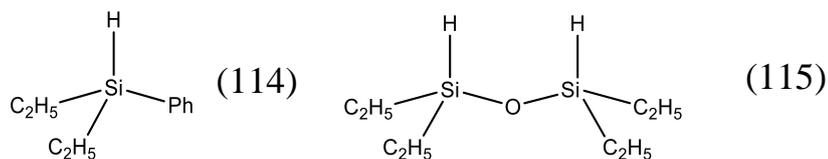
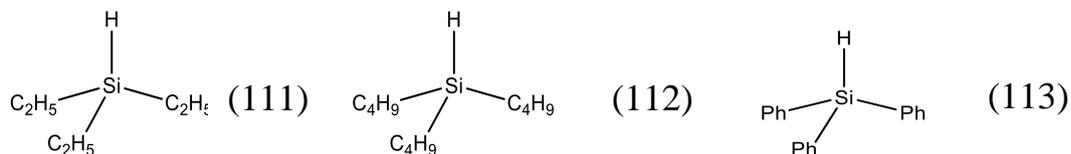
Так, при взаимодействии карбоксилатов цинка (эффективных стабилизаторов) с лабильными атомами хлора или HCl образуются хлориды цинка, которые разрушают полимер. Соли кальция нейтрализуют хлориды цинка и таким образом проявляется синергизм.

4. Синергизм на разности скоростей взаимодействия различных соединений с лабильными атомами хлора и ППС.

Так, синергизм может проявляться для смеси малеата диалкилолова с бис(алкилмалеатом)диалкилолова. Первое соединение быстро взаимодействует с лабильными атомами хлора и защищает материал в начале разрушения, в то время как второе соединение реагирует медленнее и может защитить полимер на более поздних стадиях.

1.2.4 Кремнийорганические соединения как термостабилизаторы ПВХ

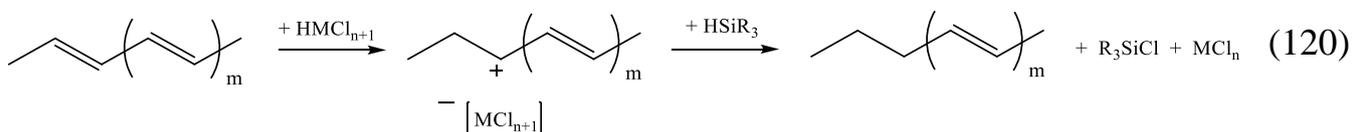
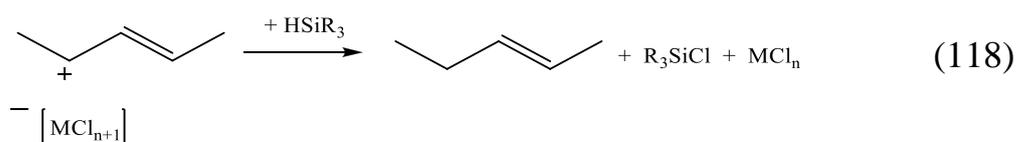
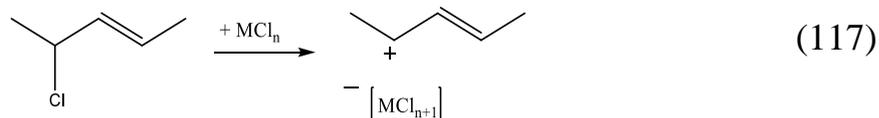
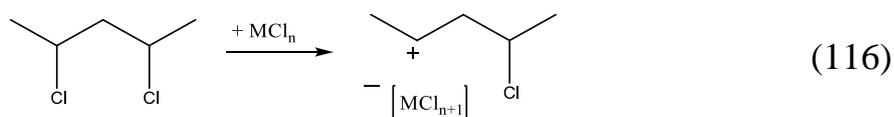
В работе [179] была показана возможность стабилизации ПВХ гидридами кремния и германия. Эти соединения имеют следующее строение:



Причем, отмечается, что гидриды, содержащие более электрофильные заместители, чем алкил, не оказывают стабилизирующего действия.

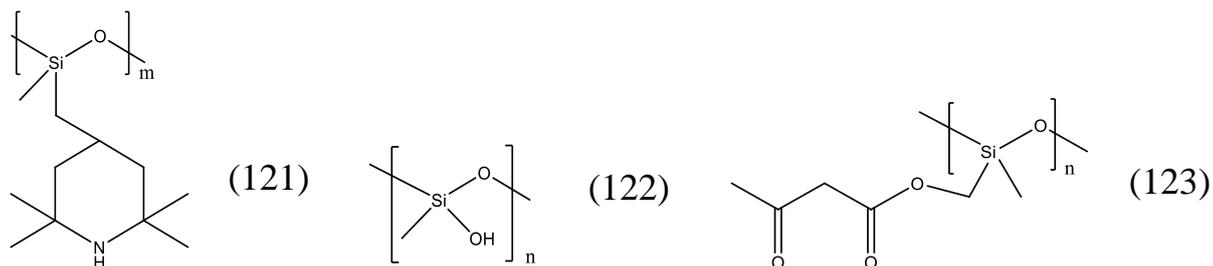
Как показано, сами эти соединения не проявляют достаточной стабилизирующей активности, но в присутствии хлоридов металлов – электрофильных катализаторов (ZnCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 , CuCl_2) – сильно увеличивают свою эффективность.

Механизм действия гидридов сводится к гидрированию хлораллильных группировок и двойных связей ППС, а хлориды металлов являются катализаторами. Стабилизирующая активность описывается реакциями (116-120).



Стоит отметить, что данная стабилизирующая система не применялась в промышленном производстве. Хотя на нее был выдан патент [238]. Трудность с реализацией на практике такого стабилизатора могут быть связаны с тем, что концентрация хлорида металла крайне мала (порядка 0,001-0,0001 % масс.).

Также в патентной литературе [202, 229, 234] для термостабилизации предложены соединения следующего строения:



Они представляют собой олигоорганосилоксаны с боковыми ответвлениями. Эти боковые группировки могут оказывать стабилизирующее действие на полимер. Идея прививки функциональных групп родственна идее высказанной в главе 1.1.5. Не смотря на отсутствие экспериментальных доказательств эффективности подобных соединений, они могут представлять перспективный класс термостабилизаторов, совмещающих в себе несколько функций (например, термостабилизатора и смазки).

2 Объекты и методы исследований

2.1 Характеристики исходных веществ

В данной работе использовали промышленно выпускаемые материалы.

Поливинилхлорид марка СИ-64 ТУ 2212-012-46696320-2008, производства компании «Саянскхимпласт». Технические характеристики даны в таблице 7.

Таблица 7. Техническая характеристика ПВХ СИ-64

Показатель	Значение	Метод испытаний
Внешний вид	Однородный порошок белого цвета	ГОСТ 14332-78
Количество загрязнений и посторонних веществ, шт., не более	6	ISO 1265:2007
Значение "К"	64±1	ГОСТ 14040-82
Насыпная плотность, г/см ³	0,53-0,59	ISO 60:1977
Остаток после просева на сите с сеткой: 1 №0315, %, не более 2 №0063, %, не менее	0,1 95	ISO 4610:2001
Масса поглощения пластификатора, г на 100 г поливинилхлорида, не менее	20	ISO 4608:1998
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	ISO 1269:2006
Сыпучесть, с, не более	15	ГОСТ 25139-93
Массовая доля винилхлорида, млн ⁻¹ , не более	1	ГОСТ 25737-91
Термостабильность пленки при 160°C, мин, не менее	45	п. 5.2 ТУ

СТАБИЛИЗАТОРЫ.

Трехосновной сульфат свинца (ТОСС) - 2PbO•PbSO₄•4H₂O

Марка Б по ТУ 2492-004-10269039-05. CAS: 12397-06-7. Внешне представляет собой белый порошок с удельным весом 7,10. В воде не растворим, хорошо растворяется в азотной кислоте и уксуснокислом аммонии.

Стеараткальция (CaSt₂) - AKSABCA-3
производства фирмы Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция. CAS: 008013-07-8.

Подробная характеристика приведена в таблице 8.

Таблица 8. Характеристика стеарата кальция АКСАВСА-3

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый порошок
Массовая доля кальция	~7.0 %
Остаток после прокаливания	9.0-11.0 %
Содержание свободных жирных кислот	1.0 % max.
Массовая доля влаги	3.0 % max.
Насыпная плотность	400 ± 10 %
Температура плавления	140-150 °С
Массовая доля остатка при просеве через сито 325мкм	1.0 % max

Стеарат цинка ($ZnSt_2$) - АКСАВЗН-53 производства фирмы Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция. CAS:557-05-1. Характеристика приведена в таблице 9.

Таблица 9. Характеристика стеарата цинка АКСАВЗН-53

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый порошок
Массовая доля цинка	10.5 %
Остаток после прокаливания	13.0-14.5 %
Содержание свободных жирных кислот	0.5 % max.
Массовая доля влаги	1.0 % max.
Насыпная плотность	500 ± 10 %
Растворимость	растворим в горячем толуоле и ксилоле
Массовая доля остатка при просеве через сито 325мкм	1.0 % max

Оловоорганический стабилизатор - Ваerostab MSQ производства фирмы Ваerlocher. Представляет собой прозрачную, вязкую желтоватую жидкость - смесь диалкилолово-*бис*-малеатов.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Диоктилфталат (ДОФ) - DOP производства LG Chemical, Корея. CAS 117-81-7. Характеристика продукта приведена в таблице 10.

Таблица 10. Характеристика ДОФ производства LG Chemical.

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость
Кислотность, мгКОН/г	0,02
Кислотное число после нагревания при 125 °С в течении 3 часов, мгКОН/г	0,07
Эфирное число	287± 3
Коэффициент преломления при 25 °С	1.485 ± 0.003
Молекулярный вес, г/моль	390,56
Температура плавления, °С	-55
Температура кипения при 760 мм. рт. ст., °С	386
Вязкость при 20 °С, сПз	80

Дибутилфталат (ДБФ) – производства компании ВитаХим по ГОСТ 8728-88. CAS84-74-2. Характеристика продукта приведена в таблице 11.

Таблица 11. Характеристика ДБФ производства ВитаХим.

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость
Цветность по Pt/Со шк. Ед. Хазена	50
Удельный вес, при 20°С, г/см ³	1,046
Кислотное число, мг КОН/г	0,04
Число омыления, мг КОН/г	399,15
Массовая доля летучих веществ, %	0,23
Температура вспышки, °С	169

Диоктилсебацинат (ДОС) – производства компании ВитаХим по ГОСТ 8728-88. CAS 122-62-3. Характеристика продукта приведена в таблице 12.

Таблица 12. Характеристика ДОС производства ВитаХим.

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость
Цветность по Pt/Со шк. Ед. Хазена	50
Удельный вес, при 20°С, г/см ³	0,913-0,919
Кислотное число, мг КОН/г	0,12
Число омыления, мг КОН/г	261-270
Массовая доля летучих веществ, %	0,1
Температура вспышки, °С	215

Триоктилтримеллитат (ТОТМ) – Diplast®TM/ST производства компании Polynt (Испания). CAS3319-31-1. Характеристика продукта приведена в таблице 13.

Таблица 13. Характеристика ТОТМ производства Polynt.

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость
Цветность по Pt/Co шк. Ед. Хазена	80
Удельный вес, при 20°C, г/см ³	0,987-0,990
Кислотное число, мг КОН/г	0,1
Содержание эфира, %	99,5
Массовая доля летучих веществ, %	0,1
Показатель преломления n ²⁰ D	1,485-1,487

Флотореагент – Оксаль марка Т-92 ТУ 2452-029-05766801-94, производства «Тольяттикаучук». Продукт дополнительной переработки высококипящих побочных продуктов производства диметилдиоксана. Характеристика продукта приведена в таблице 14.

Таблица 14. Характеристика Т-92 производства «Тольяттикаучук».

Показатель	Значение
Массовая доля диметилдиоксана, %, не более	0,1
Массовая доля диоксановых спиртов, %, не менее	-
Массовая доля гидроксильных групп, %, в пределах	24-36
Кислотное число, мг КОН/г	-
Температура застывания, °С, не выше	-35
Плотность, г/см ³	1,02-1,12
Растворимость одной части в 50 частях воды	полная

НАПОЛНИТЕЛИ

Мел без обработки поверхности – ММС-2 фирмы ОАО «Мелстром». Состав мела соответствует ГОСТ 12085-88. Характеристики этого мела приведены в таблице 15.

Таблица 15. Характеристика мела ММС-2 без обработки поверхности
фирмы ОАО «Мелстром».

Наименование показателей	Значение
Массовая доля углекислого кальция и углекислого магния а пересчете на углекислый кальций, %, не менее	98,2
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	1,5
Массовая доля полуторных окислов железа и алюминия, %, не более	0,6
Массовая доля окиси железа (III), %, не более	0,25
Массовая доля свободной щелочи в пересчете на оксид кальция (CaO), %, не более	0,04
Массовая доля меди, %, не более	0,001
Массовая доля марганца, %, не более	0,02
Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,25
Массовая доля ионов SO ₄ и Cl в водной вытяжке, %, не более	0,04
Массовая доля влаги, %, не более	0,2
Массовая доля железа извлекаемого магнитом, %, не более	0,02
Массовая доля песка, %, не более	0,03
Коэффициент отражения, %, не менее	85
Остаток, % не более на сите с сеткой № 014	-
№ 0045	-
№ 009	-
№ 02	-
№ 2 / № 1	-
№ 07 / № 05	-
№ 315 / менее № 014 (140 мкм)	-
№5	-
Гранулометрия, 99%, менее, мкм	15
90%, менее, мкм	9
50%, менее, мкм,	3

Мел с обработанной поверхностью– МК-60Т поТУ 5743-001-50984326-2007 производства фирмы ООО «Полигон-Сервис». Обработка поверхности произведена стеариновой кислотой. Характеристики этого мела приведены в таблице 16.

Таблица 16. Характеристика мела МК-60Т с обработкой поверхности стеариновой кислотой фирмы ООО «Полигон-Сервис».

Наименование показателей	Значение
Содержание $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, %, не менее :	98,4
Нерастворимый в HCl остаток, %, не более :	1,0
Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, %, не более :	0,3
Содержание Fe_2O_3 , %, не более :	0,1
Белизна, R_{457} , C/2° %, не менее	85
Белизна, по CIE L a b %, не менее	95
Гранулометрия:99%, мкм, не более :	9
Гранулометрия:90%, мкм, не более :	5
Гранулометрия:50%, мкм, не более :	2,1
Остаток после просева на сите с сеткой №0045, %, не более	отсутствует
Массовая доля влаги, %, не более	0,3
Степень гидрофобности, % не менее	95

На рисунке 12 показана кривая распределения частичек мела МК-60Т по размерам

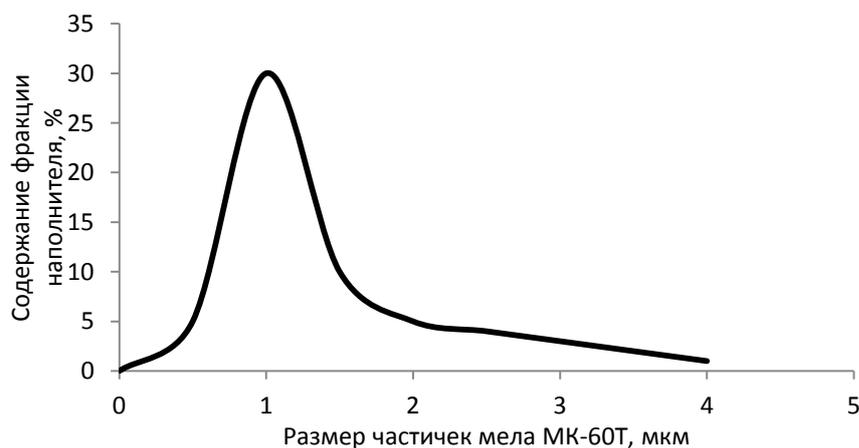


Рисунок 12 Распределение частичек мела по размерам.

Мел — белая осадочная порода, мягкая и рассыпчатая. Мел не растворяется в воде. Карбонат кальция формируется в основном из скелетных остатков микроорганизмов. На рисунке 13 представлена микрофотография карбоната кальция образованного микроорганизмами *Coccolithophorides*. Размеры этих микроорганизмов порядка 2-2,5 мкм.

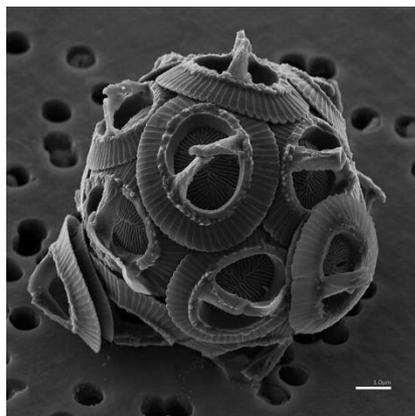


Рисунок 13 Микрофотография частички карбоната кальция образованной Coccolithophorides.

Имеются 2 основные кристаллические формы карбоната кальция [239]:

- кальцит – минерал с тригонально-ромбоэдрической или тригонально-неравномерной кристаллической решеткой;
- арагонит – минерал с орторомбической кристаллической решеткой.

В зависимости от содержания различных примесей могут образовываться различные другие минералы с карбонатом кальция. Все минералы не являются одинаковыми и зависят от содержания примесей и истории образования.

В составе мела обычно находится незначительная примесь мельчайших зёрен кварца и микроскопические псевдоморфозы кальцита по ископаемым морским организмам (радиолярии и др.) Нередко встречаются крупные окаменелости мелового периода: белемниты, аммониты и др.

По данным [239] свободная энергия поверхности карбоната кальция – 207 мДж/м², маслопоглощение – 13-21 г/100г, удельная поверхность – 5-24 м²/г.

Шунгит – производства компании ООО НПК "Карбон-Шунгит". Применялся шунгитовый порошок с фракцией 0-10 мкм. Породы в пределах Зажогинского месторождения достаточно стабильны по составу. Сумма (C+SiO₂) находится в пределах 83 - 88%.

Таблица 17. Химический состав шунгита Зажогинского месторождения.

SiO ₂	C	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	H ₂ O крист.
57	30	0,2	4	2,5	12	0,3	0,2	1,5	1,2	1,7

На рисунке 14 представлена кривая распределения частиц шунгита по размерам.

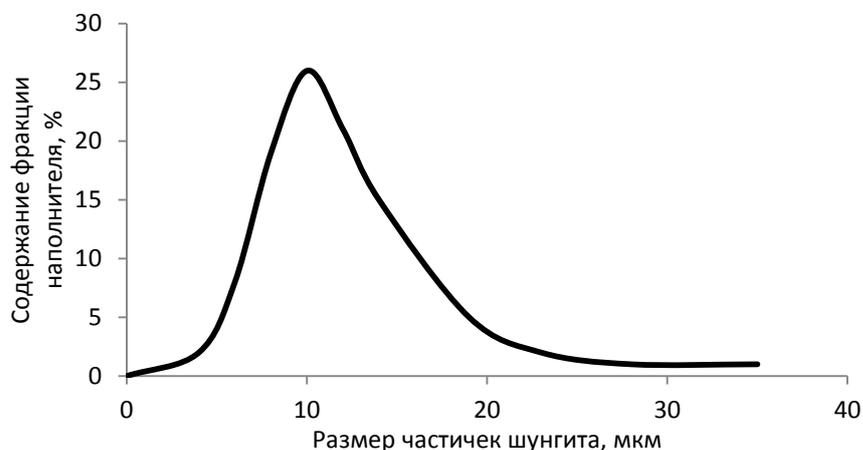


Рисунок 14. Распределение частичек шунгита по размерам.

Шунгит — докембрийская горная порода, метаморфизованный каменный уголь. Основным месторождением шунгита является Зажогинское месторождение, находящееся в Карелии. По сути шунгит представляет собой сочетание 4 компонентов: углерода, кварца, алюмосиликатов, хлоритов.

Содержание углерода в шунгитовой породе может быть от долей процента до 90% и даже выше [240]. Применяемый нами шунгит имел состав представленный в таблице 17. В соответствии с классификацией шунгитовых минералов, предложенной авторами работы [240] его можно отнести к группе III Б. Отмечается [240], что шунгит имеет гидрофильную поверхность, в то время как другие виды углерода - гидрофобную, что может свидетельствовать об окисленном состоянии поверхности его частиц.

Интересна структура шунгитового углерода. До сих пор, еще не выяснена картина его микроструктуры. Степень упорядоченности углерода в шунгитах изменяется в широких пределах, причем между всеми его состояниями имеются непрерывные переходы. В одном микрообъеме могут существовать несколько микроструктур [240].

Углерод при содержании 20-30 % и более формирует матрицу, в которой распределены силикаты и другие минералы. Углерод шунгита не способен к графитизации при любых температурах [240].

Углерод в породе образует монослои. Но эти монослои не плоские, они деформированы сериями сжатий и растяжений. Атомные связи не равномерны по всей поверхности слоя.

Основным признаком шунгитового углерода было определено наличие в нем глобул – эллипсоидных многослойных образований с порой внутри. Глобулы могут быть несовершенными, и потому открытыми, что влияет на характер пористости минерала (рисунок 15). Не смотря на то, что глобулы являются основным микрообразованием шунгитового углерода, их совокупность может приводить к различным надмолекулярным структурам (рисунок 16).

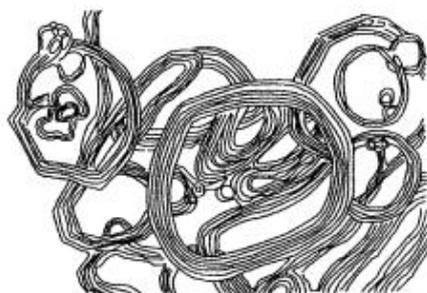


Рисунок 15. Схематическое изображение электронно-микроскопического снимка на просвет глобулярного шунгитового углерода после термической обработки [241].

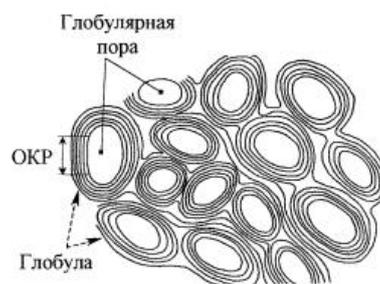


Рисунок 16. Модельное представление электронно-микроскопического снимка на просвет глобулярного шунгитового углерода [241].

В глобулярном углероде, глобулы имеют сферическую форму, в пачечном они так сильно связаны, что между ними исчезает механическая дифференциация. В чешуйчатом шунгите глобулы имеют сплюснутую форму с минимальной порой.

Помимо непосредственно углерода, в составе углеродной фазы могут содержаться атомы кислорода и водорода, которые образуют химические связи с углеродом.

Что касается силикатных минералов, которые находятся в шунгите, то показано [240], что для шунгита содержащего 30-60% углерода частицы силикатов имеют размер от 0,1-10 мкм, но наиболее вероятен размер в 1 мкм.

Силикатные минералы равномерно распределены в шунгитовом веществе. Силикатная фаза образует собственную структуру – каркас, который пронизывает углеродную матрицу. В силикатную фазу кроме оксида кремния входят оксиды алюминия, железа и др. На границе алюмосиликатной фазы наблюдается упорядочивание структуры углерода.

Что касается пористости, то для минералов Зажогинского месторождения наиболее характерны поры с эффективным радиусом от 3 до 100 нм, суммарный объем которых – 0,135 см³/г, причем на поры с размером 10-100 нм приходится не более 10% от общего объема пор. Поры зачастую носят закрытый характер. Сорбированное в них вещество не может легко десорбироваться из них (бутылочные поры) [240]. Удельная поверхность шунгитов ШГр. Месторождения Максаково составляет около 12 м²/г.

Диатомит – производства компании Diatom (Россия) по ТУ 5761-001-25310144-99. Минерал добывается из Инзенского месторождения в Ульяновской области. Химический состав приведен в таблице 18.

Таблица 18. Химический состав диатомита
Инзенского месторождения

Наименование показателя	Норма
Содержание SiO ₂	Не менее 82%
Содержание Al ₂ O ₃	Не более 7%
Содержание Fe ₂ O ₃	Не более 4%
Влажность	Не более 8%
Потери при прокаливании	2,5% - 3,0%

Таблица 19. Характеристики применяемого диатомита

Показатель	Норма
Истинная плотность, г/см ³	2,4 – 2,7
Внешний вид	Порошок
Цвет	Белый
Осадок на сите 44 мкм, %	0,1
Маслопоглощение по Гарднеру, г/100 г	120
Жаростойкость, °С	1400
Содержание глинистых и пылевидных веществ, % не более	2,5

На рисунке 17 представлена кривая распределения частиц наполнителя по размерам.

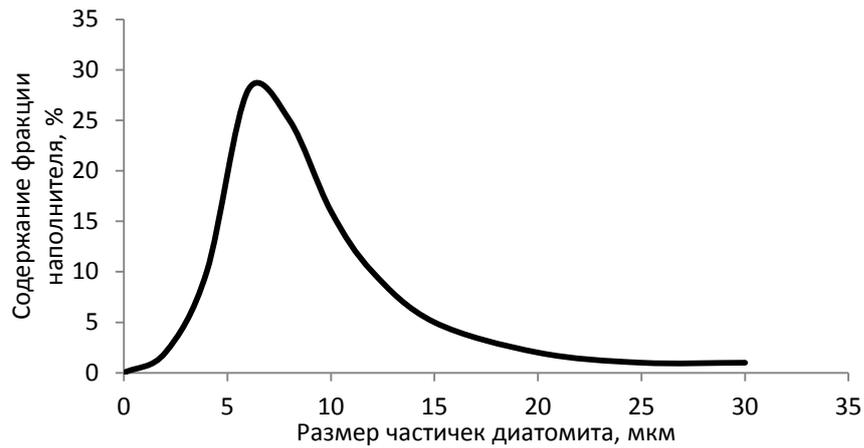


Рисунок 17. Распределение частиц диатомита по размерам.

Диатомит - осадочная горная порода, состоящая преимущественно из раковин диатомовых водорослей; обычно рыхлая или слабо сцементированная, светло-серого или желтоватого цвета. В различных количествах в диатомите встречаются шарики (глобулы) опала, не имеющие органогенной структуры, а также обломочные и глинистые минералы. Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезёма (опала). На рисунке 18 представлена микрофотография диатомитовой породы.

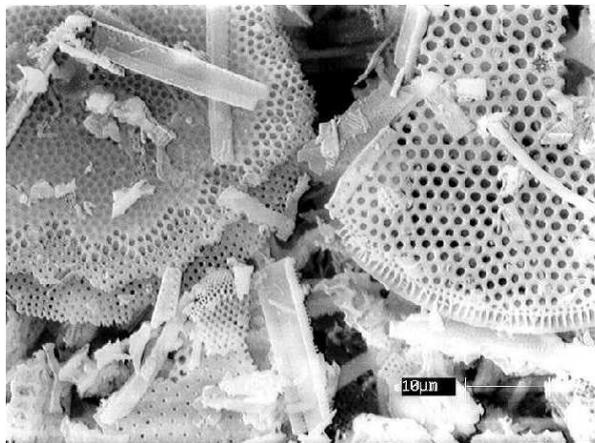


Рисунок 18. Микрофотография диатомитовой породы полученной с электронного микроскопа.

Диатомит обладает большой пористостью – порядка 85 % незанятого пространства в наполнителе [239]. Размер пор в частице диатомита по данным работы [239], составляет порядка 500 нм. Поглощение масла – 105-190 г/100г. Высокая пористость диатомита обуславливает высокую склонность к

сорбированию различных веществ. Удельная поверхность достигает 180 м²/г [239].

Цеолит – производства ЗАО «Орловский цеолит». Данный цеолит природного происхождения из Хотынецкого месторождения. Его основные показатели показаны в таблице 20.

Таблица 20. Характеристики применяемого цеолита

Показатель	Значение
Внешний вид	порошок
Цвет	серый, светло-серый, желто-серый
Содержание клиноптилолита	не менее 60%
Пористость	29,4-50%
Водостойкость	не менее 95%
Обменная емкость по NH ₃	не менее 0,70 мг-экв./г до 2,5 мг-экв./г

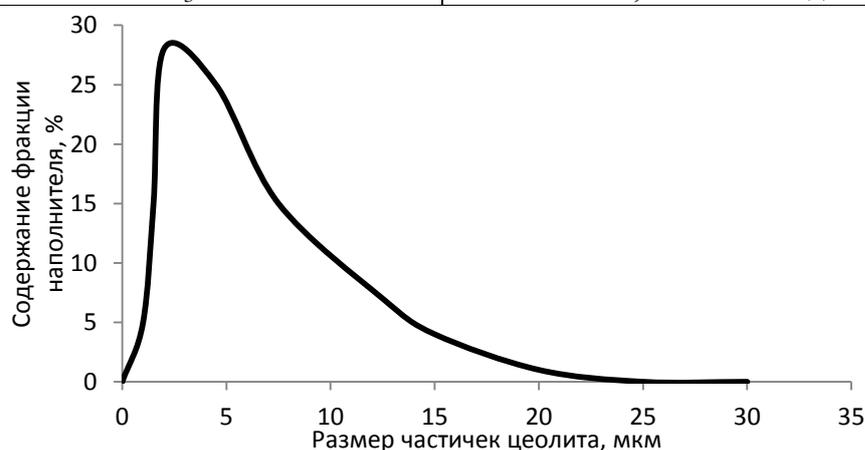


Рисунок 19. Распределение частиц цеолита по размерам.

Цеолиты — большая группа близких по составу и свойствам минералов — водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стекляннным или перламутровым блеском.

Каркасная структура цеолитов построена из соединенных вершинами тетраэдеров, в которых малые атомы лежат в центрах тетраэдеров (Т-атомы) и атомы кислорода находятся в вершинах этих тетраэдеров. Т-атомы это в основном атом Al или Si. В полостях кристаллической структуры цеолитов находятся большие атомы – ионы Na, K, Ca, Mg. Более подробно структура цеолитов рассмотрена в работах [241, 242]. В таблице 21 приведен химический состав цеолита.

Цеолиты способны отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности. Другим важным свойством цеолитов является способность к ионному обмену, они способны селективно выделять и вновь впитывать различные вещества, а также обменивать катионы. Частицы цеолита пронизаны каналами диаметром в несколько десятков нанометров и имеют высокую адсорбционную поверхность.

Размер пор в цеолите – порядка 0,3-1 нм. Эти поры образуются на микроуровне – в кристаллической решетке минерала. Однако могут быть поры и на макроскопическом уровне. Поглощение масла – 30-40 г/100г [239].

Таблица 21. Химический состав природного цеолита

Показатель	Значение
Al ₂ O ₃	12,9-13,2%;
SiO ₂	66,2-78,3%;
K ₂ O	4,0-4,8%
Na ₂ O	1,8-2,2%;
CaO	1,8-2,4%
Fe ₂ O ₃	0,8-1,2%
H ₂ O	10-12%

Гидроксид алюминия (Al(OH)₃) – марки OL-104/С производства Albemarle, Германия. Технические характеристики представлены в таблице 22.

Таблица 22. Характеристики гидроксида алюминия OL-104/С.

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый порошок, поверхность которого обработана
Содержание основного вещества, % не менее	99
Влажность, % не более	0,25
Потери при прокаливании (1200 °С), %	35-36
Размеры частиц:	
10 % менее, мкм	0,3-0,9
50 % менее, мкм	1,3-2,2
90 % менее, мкм	2,3-4,2
Удельная поверхность, м ² /г	3-5
Поглощение масла, см ³ /100 г	25-35
Плотность, г/см ³	2,4

ДОБАВКИ ДЛЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

Полиэтиленовый воск (ПВ) – использовался воск марки ПВ300 производства завода «Полимир» Беларусь. Технические характеристики представлены в таблице 23.

Таблица 23. Характеристики полиэтиленового воска ПВ300

Показатель	Значение
Вязкость расплава при 140°C, Па•с. 10^3	300-450
Температура каплепадения, °C, не менее	104
Твердость по пенетрации, 10^{-1} мм, не более	3
Массовая доля золы, %, не более	не опред.
Удельное объемное сопротивление при 110°C и напряжении не ниже 100 В, Ом•см, не менее	не опред.
Форма выпуска	Частицы сферической формы

Окисленный полиэтиленовый воск (ОПВ) – использовался воск марки AKLUB K 90 производства Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция. Технические характеристики представлены в таблице 24.

Таблица 24. Характеристики окисленного полиэтиленового воска

Показатель	Значение
Внешний вид	Мелкие хлопья белого или светло-желтого цвета
Температура плавления, °C	57,0-59,0
Кислотное число, не более	5

Стеариновая кислота (St) – марка T-32 по ГОСТ 6484-96 производитель «Русхимсеть». Технические характеристики представлены в таблице 25.

Таблица 25. Характеристики стеариновой кислоты

Показатель	Значение
Внешний вид	Хлопья белого или слегка желтоватого цвета.
Массовая доля механических примесей	отсутствие
Температура застывания °C, не ниже	53
Йодное число в граммах йода на 100г продукта, не более	32,0
Массовая доля неомыленных веществ %:	0,7
Кислотное число, мг КОН/г	192-210
Массовая доля золы %, не более	0,02

Оксид титана (TiO₂) – марка SUMTITAN R-206 по ТУ У 24.1-05766356-054:2005 производства ПАО «Сумыхимпром», Украина. Технические характеристики представлены в таблице 26.

Таблица 26. Характеристики диоксида титана

Показатель	Значение
Массовая доля титана диоксида (TiO ₂), %, не менее	92
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,2
Массовая доля летучих веществ при температуре высушивания 105 °С, %, не более	0,5
рН водной суспензии	6,5-8,0
Остаток на сите с сеткой 0045, % не более	0,01
Массовая доля рутильной формы, %, не менее	97
Маслоемкость, г/100 г пигмента, не более	25

Эпоксидированное соевое масло (ЭСМ) – марка Q/JAHG002 производства компании Zhejiang Jiaao Enprotech Stock Co.,ltd, Китай. Технические характеристики представлены в таблице 27.

Таблица 27. Характеристики эпоксидированного соевого масла

Показатель	Значение
Внешний вид	Желтоватая вязкая жидкость
Молекулярный вес, г/моль	около 1000
Температура плавления, °С	-3
Температура кипения (при 0,5 кПа), °С	150
Вязкость, мПа•с	325
Коэффициент преломления при 25 °С	1,472
Растворимость в воде, % масс.	менее 0,01

Акриловый модификатор переработки – марка PRO 40 производства Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция. Технические характеристики представлены в таблице 28.

Таблица 28. Характеристики модификатора переработки

Показатель	Значение
Внешний вид	порошок
Цвет	белый
Массовая доля влаги (105°С), % масс.	1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,6

Акриловый модификатор ударной вязкости – марка DMA 600 производства Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция. Технические характеристики представлены в таблице 29.

Таблица 29. Характеристики модификатора ударной вязкости

Показатель	Значение
Внешний вид	порошок
Цвет	белый
Массовая доля влаги (105°C), % масс.	1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,6

Трехокись сурьмы (Sb₂O₃) – производства компании HUACHANG MINING LIMITED, Китай. Химический состав приведен в таблице 30.

Таблица 30. Химический состав трехоксида сурьмы

Показатель	Значение
Трехокись сурьмы Sb ₂ O ₃ , % масс. мин.	99,8
As ₂ O ₃ , % масс.	0,05
PbO, % масс.	0,08
Fe ₂ O ₃ , % масс.	0,005
CuO, % масс.	0,001
Se, % масс.	0,002
Средний размер частиц, мкм	0,3-0,6

Борат цинка (ZnBO₃) – марки Firebrake® ZB производства компании U.S. Borax Inc., США. 2ZnO•3B₂O₃•3,5H₂O. Технические характеристики представлены в таблице 31.

Таблица 31. Характеристики бората цинка

Показатель	Значение
Внешний вид	порошок
Оксид цинка (ZnO), % масс.	37,50
Оксид бора (B ₂ O ₃), % масс.	48,05
Кристаллизационная вода, % масс.	14,5

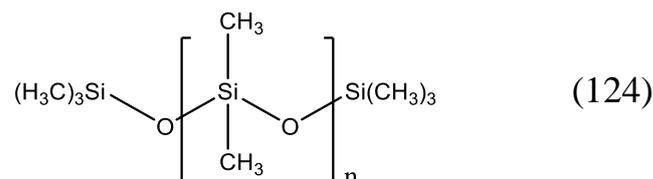
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Диметилсилоксановый олигомер (ПМС) – марки АК-50 производства компании Wacker, Германия. M = 3762 г/моль. Технические характеристики представлены в таблице 32.

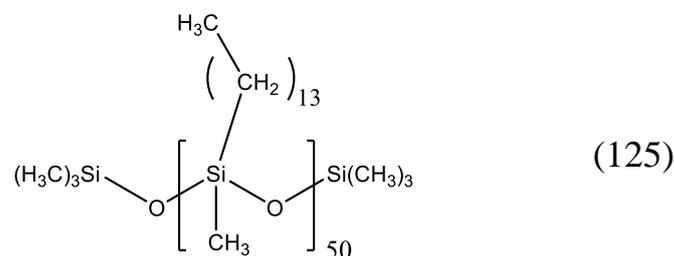
Таблица 32. Характеристики ПМС

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	0,96
Температура вспышки, °С не менее	250
Поверхностное натяжение, Н/м	0,021
Вязкость динамическая при 25 °С, мПа•с	50
Вязкость кинематическая при 25 °С, мм ² •с	~50

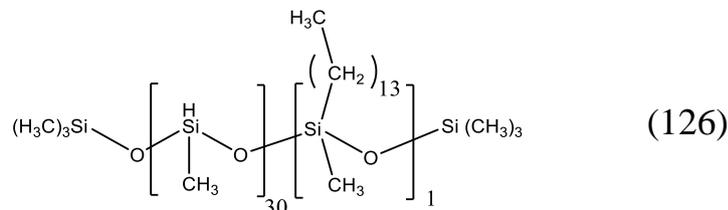
Структура этого соединения выражается химической формулой вида:



Органосилоксан с алкильными боковыми группами (САГ-14) – был синтезирован на кафедре ХТЭОС МИТХТ. Представляет собой слегка желтоватую жидкость с вязкостью порядка 100-300 сСт (при 25 °С). М = 12934 г/моль Его структура описывается формулой (125).



Органосилоксан с гидридными боковыми группами (СГГ-30) - был синтезирован на кафедре ХТЭОС МИТХТ. Представляет собой бесцветную жидкость с вязкостью порядка 20-45 сСт (при 25 °С). М = 2190 г/моль Его структура описывается формулой (126).



РАСТВОРИТЕЛИ

Тетрагидрофуран (ТГФ) – производства ООО «Компонент реактив». Стабилизированный. CAS 109-99-9. Технические характеристики представлены в таблице 33.

Таблица 33. Характеристики ТГФ

Показатель	Значение
Молекулярный вес, г/моль	75,11
Растворимость в воде	Хорошо растворим
Растворимость в этаноле	растворим
Плотность (20°C, г/см ³)	0,88 - 0,89
Основного вещества, не менее	99,9 %

2.2 Применяемые методики исследования

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

Совмещение компонентов ПВХ композиций проводили на смесителе Брабендера. Объем камеры смесителя – 25 см³, скорость вращения на вала – 50 об/мин. Способ термостатирования – жидкостное. Теплоноситель – полидиметилсилоксан с вязкостью 100 сСт. Время смешения композиций – 5 мин. Температура теплоносителя – 190 °С. Если смешение производили при других условиях, то эти условия указаны отдельно.

Перед загрузкой исходной, порошкообразной, смеси в камеру смесителя, производили механическое смешение порошкообразных компонентов, взятых в требуемых пропорциях. Полученный порошок засыпали в камеру смесителя при включенном перемешивании и непосредственно в камеру вводили жидкие составляющие смеси.

Смеситель оснащен механической системой измерения величин крутящих моментов на валу прибора при смешении композиций. Эта система применялась для получения пластограмм смешения – кривых изменения крутящего момента во времени. Данные представлялись в условных единицах.

Пластограф Брабендера является эффективным средством оценки перерабатываемости ПВХ композиций. Выполняя функцию смесителя, пластограф позволяет проводить смешение высоковязкого полимера и больших

количеств наполнителей, равномерно распределяя дисперсную фазу в матрице полимера. Также возможно добавление небольшого количества жидкого компонента к большому количеству смеси, так как можно быть уверенным в его равномерном распределении по объему смеси.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения объемных расходов истечения расплавов композиций применяли капиллярный вискозиметр ИИРТ-2. Выбор именно объемных расходов обусловлен большим различием в плотностях наполнителей, полимера и других компонентов смеси.

ПВХ композиции, полученные на смесителе Брабендера, измельчали и помещали в камеру капиллярного вискозиметра. При заданной температуре выдерживали материал в течении 2 минут, для его равномерного прогрева и уплотнения.

Измерения объемного расхода проводили при 190 °С и грузе 21,6 кг. Если использовали другие условия, то это оговорено отдельно. Применяли капилляр с диаметром 2,095 мм, длиной 8,000 мм.

Непосредственно в ходе эксперимента измеряли величину смещения штока за время эксперимента. Каждые 20 секунд записывали значение этой величины, при помощи специально установленного на шток микрометра. Корпус устройства был неподвижен, а измеряющий индентор упирался в верхнюю часть штока, который давил на расплав материала.

В результате, получали зависимость, описывающую изменение положения штока в различные моменты времени. Исходя из этого и зная размеры камеры прибора (диаметр 9,540 мм), можно рассчитать объем полимера вытекший ко времени τ (абсолютное время от начала истечения расплава) по формуле:

$$V = S_{\text{кам}} \cdot L, \text{ где}$$

$S_{\text{кам}}$ = площадь сечения камеры;

L – величина, на которую опустился шток за время τ .

Пример такой зависимости приведен на рисунке 20.

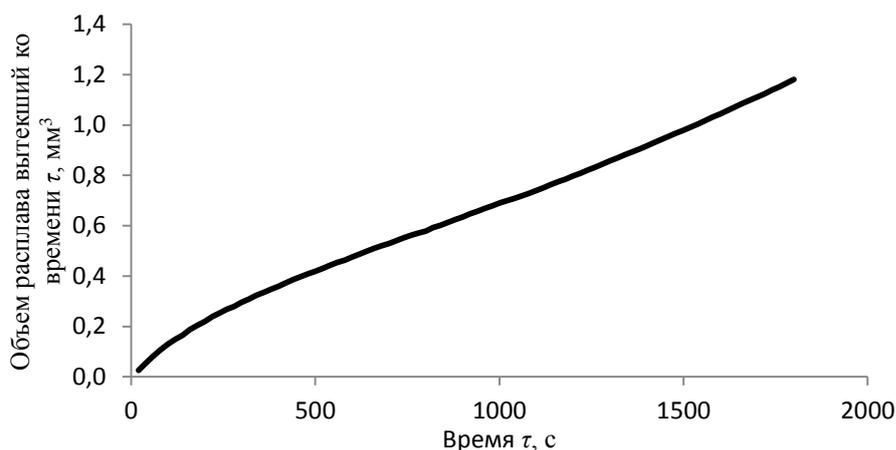


Рисунок 20. График, показывающий зависимость вытекшего объема расплава ко времени τ , получаемый во время эксперимента.

В результате дифференцирования этой зависимости получали объемные расходы на интервалах времени. Для этого применяли формулу:

$$v = \frac{V_{\tau+\Delta\tau} - V_{\tau}}{\Delta\tau}, \text{ где}$$

V_{τ} – объем вытекший ко времени τ ,

$V_{\tau+\Delta\tau}$ – объем вытекший ко времени $\tau+\Delta\tau$

$\Delta\tau$ – промежуток времени между измерениями, 20 с.

Из нескольких измерений объемных расходов в конкретный момент времени, вычисляли объемный расход композиций, как среднее значение.

При измерении объемного расхода композиций при различных напряжениях сдвига на стенке капилляра, напряжение сдвига определяли по формуле:

$$\tau_{\text{сдвига}} = \frac{PR}{2L} [\text{Па}], \text{ где}$$

P – разность давлений на входе и выходе капилляра;

R – радиус капилляра;

L – длина капилляра.

Пристенную скорость скольжения определяли по методу Муни. Физические основы метода изложены в работе [243].

Измерения проводили на капиллярном вискозиметре МВ-3М 2679-00-00ТУ. Применяли капилляры с диаметром 1,0 и 2,0 мм. Длина капилляров – 10,0

мм. Температуры расплава и нагрузки были различны в различных экспериментах, поэтому они указаны отдельно для каждого случая. Использовали композиции полученные смешением на смесителе Брабендера.

На основании экспериментальных данных строили график зависимости скорости сдвига при постоянном напряжении сдвига от обратного радиуса капилляра ($1/R$), который схематично показан на рисунке 21. Отрезок, отсекаемый на оси OY , представляет собой значение истинной скорости сдвига, а тангенс угла наклона прямой - скорость скольжения (V_s). Скорость сдвига определяли по формуле:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{4Q}{\pi R^3} [\text{с}^{-1}], \text{ где}$$

Q – объемный расход;

R – радиус капилляра.

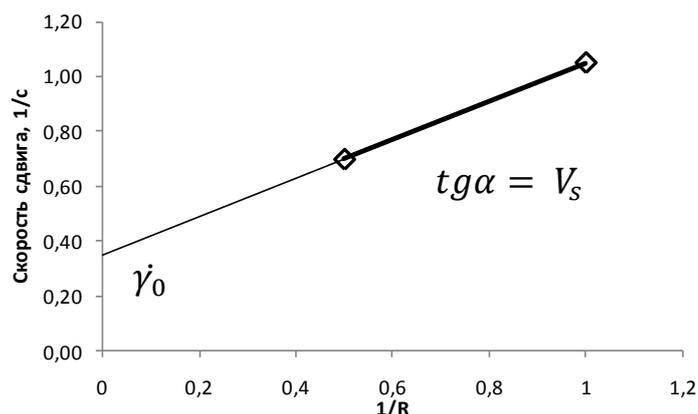


Рисунок 21. Зависимость скорости сдвига от величины обратной радиусу капилляра. Тангенс угла наклона прямой – скорость пристенного скольжения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

Статический метод. Порошкообразные и жидкие компоненты композиции механически смешивали и для гомогенизации смеси ждали 7 суток, пока жидкие компоненты смеси проникнут в глубокие поры частиц ПВХ. Далее порошкообразная композиция ПВХ помещалась между пластинами гидравлического пресса, которые были разогреты до необходимой температуры, и выдерживалась в течение определенного времени. Использовалась базовая

композиция, в которую вводились компоненты, придающие дополнительную термостабильность. Состав базовой композиции представлен в таблице 33.

Таблица 33. Состав базовой композиции для испытания на термостабильность.

Компонент	Содержание, м.ч.
ПВХ	100
ТОСС	3
ДОФ	10

Динамический метод. В соответствии с этим методом предварительно смешанная порошкообразная композиция загружалась в камеру смесителя Брабендера и подвергалась сдвиговому воздействию в течение определенного времени, при определенной температуре теплоносителя.

Фиксация результатов эксперимента. Изменение цвета композиций, получаемых по динамическому и статическому методам определения термической стабильности, фиксировали с помощью цифрового фотоаппарата. Модель: *CanonEOS 550D*, выдержка 1/64, светосила *F/5*, фокусное расстояние 27 мм, *ISO-100*, представление цвета *sRGB*. Фотографии не подвергались дополнительной обработке на ЭВМ и внедрялись в файл текстового редактора *MSWord*.

Также изменение цветности композиций после термодеструкции измеряли с помощью спектрофотометра *ColorFlex EZ 45/0*. Для количественной оценки изменения цвета, были измерены величины изменения цвета (ΔE) композиции относительно эталонной белой композиции, как:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{X_R - x_R}{X_R}\right)^2 + \left(\frac{X_G - x_G}{X_G}\right)^2 + \left(\frac{X_B - x_B}{X_B}\right)^2}, \text{ где}$$

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.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПВХ ПОСЛЕ ТЕРМОВОЗДЕЙСТВИЯ

Определение вязкости растворов ПВХ композиций. Измеряли вязкости растворов ПВХ композиций после испытаний на термостабильность в статических условиях. Прессованные образцы, с различными временами термовоздействия, растворяли в

ТГФ. Концентрация растворенной композиции – 7% масс. Вязкость измеряли при температуре 20°C при различных скоростях сдвига. Применяли вискозиметр Брукфильда модель *RS3115LS*, работающий в режиме постоянства скоростей сдвига.

ИК-спектры растворов ПВХ композиций. ИК спектры растворенных композиций получали на спектрофотометре *Specord75-1R*. Спектры снимали в проходящем свете, при температуре 22 °С. Анализ спектров проводили вручную.

Определение нерастворимой фракции ПВХ композиций. Для определения нерастворимой фракции получали разбавленные растворы (1% масс.) композиций ПВХ с различным содержанием гидрида и временами прессования, полученными после испытаний на термостабильность в статических условиях. Полученные растворы пропускали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Оставшийся на фильтре полимер промывали растворителем (ТГФ) и сушили до постоянного веса. Фиксировали количество нерастворимой фракции.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Получение образцов. Образцы для физико-механических испытаний получали прессованием композиций предварительно смешанных на смесителе Брабендера. Смешение проводили в условиях описанных выше в течении 4 минут.

Прессование образцов проводили на ручном вертикальном прессе с электрической системой термостатирования плит. Навески, предварительно смешанных композиций, помещали между пластинами пресса и выдерживали при давлении в гидросистеме порядка 20 МПа. Температура прессования 190 °С. Время прессования – 4 минуты. Получали пластины толщиной порядка 0,7 мм.

Из полученных пластин с помощью специального ножа, на вырубном прессе, изготавливали образцы для физико-механических испытаний, в форме лопатки. Рабочая часть лопатки имела следующие размеры: длина рабочей зоны – 23 мм, ширина - ~3,5 мм, толщина - ~0,7 мм. Толщина и ширина лопаток измерялась микрометром для каждой лопатки отдельно, в трех местах и бралось наименьшее из трех измерений.

Проведение физико-механических испытаний. Физико-механические испытания на квазистатические нагрузки проводили на разрывной машине *INSTRON6022* с электронной системой снятия и обработки информации. Проводили испытания на разрыв в режиме деформирования образцов. Температура испытаний – 20-25 °С. Скорость деформации – 100 мм/мин, стартовая скорость нагружения – 1 мм/с.

Модуль упругости (E) – определяли при относительной деформации образца 3%, как отношение напряжения реализуемого в образце при указанной деформации к этой деформации. Брали среднее значение из пяти результатов.

Прочность при разрыве (σ_p) – определяли как отношение усилия при разрыве к площади поперечного сечения образца (ГОСТ 11262-80). Брали среднее значение из пяти результатов.

Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) – определяли как отношение абсолютного удлинения образца (мм) к рабочей базе образца перед началом эксперимента (ГОСТ 11262-80). Брали среднее значение из пяти результатов.

Определение ударной вязкости образцов. Ударную вязкость определяли на приборе ДИНСТАТ (ГОСТ 14235-69). Применяли копер, ударяющий по вертикально стоящему образцу композиции. Образцы брали без надреза. Масса копра – 100 г. Расчетная скорость копра при соударении с образцом 5 м/с. Температура проведения испытаний – 20 °С. Образцы композиций получали вырубанием из прессованных пластин, как описано выше. Толщина образца – 2 мм. Измеряли толщину и ширину образца, после вычисляли площадь поперечного сечения.

В ходе эксперимента измеряли остаточную энергию копра после соударения с образцом. Ударную вязкость рассчитывали по формуле:

$$a_n = \frac{A_n}{S_{\text{обр.}}} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right], \text{ где}$$

A_n – энергия копра израсходованная при соударении с образцом;

$S_{\text{обр.}}$ – площадь поперечного сечения образца.

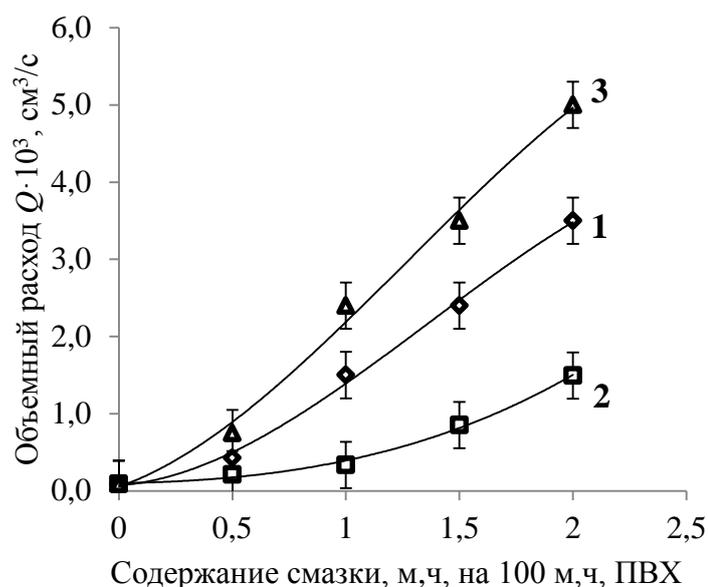


Рисунок 22. Зависимость объемного расхода Q расплава ПВХ композиций от содержания смазок: 1 – ПВХ-300, 2 – ПМС-50, 3 – САГ-14 ($T=195$ °С, груз 21,6 кг). Состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ

Как следует из рисунка 22, ПМС оказался наименее эффективной смазкой, так как обеспечивает наименьшие значения Q расплавов. Изменение химической структуры диметилсилоксанового олигомера, привело к созданию органосилоксанового олигомера, который оказался более эффективной технологической добавкой, чем ПМС и ПВХ-300. Таким образом, идея изменения молекулярной структуры олигомеров реализовалась на практике.

Исходя из информации, представленной в разделе 1.1, можно предположить, что все исследованные выше смазки увеличивают Q по механизму внешнего смазывания. Для подтверждения этого предположения определили скорости пристенного скольжения (V_s) композиций на стенке капилляра (метод Муни).

На рисунке 23 показано, как изменяется скорости пристенного скольжения в зависимости от содержания различных смазывающих добавок в ПВХ композиции.

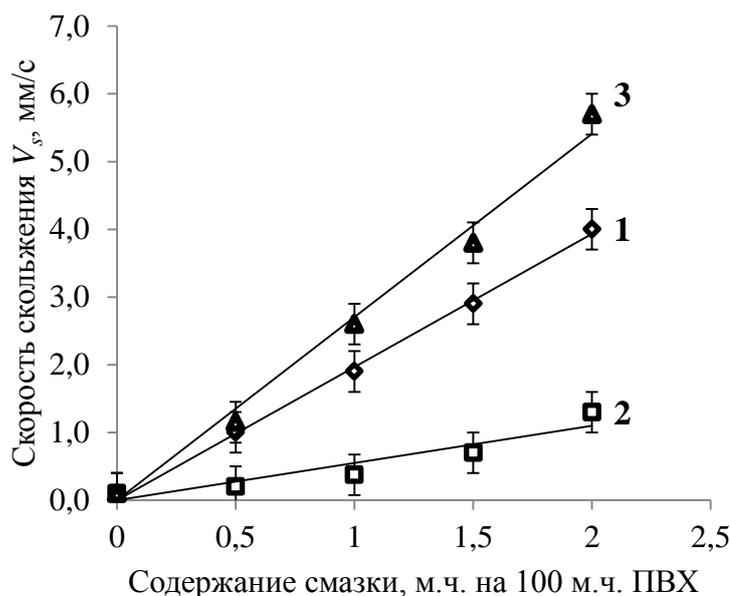


Рисунок 23. Зависимость скорости скольжения ПВХ композиций от содержания смазок: 1 – ПВ-300, 2 – ПМС-50, 3 – САГ-14 ($T=195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 190\text{ кПа}$). Состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ

Из этих зависимостей следует, что, что механизм действия исследованных смазок заключается именно в увеличении пристенных скоростей скольжения расплава. Наибольшие скорости скольжения расплавов, во всем исследованном интервале концентраций, реализуются у композиций, содержащих САГ-14 (кривая 3), молекула которого объединяет в себе элементы органосилоксана и полиэтиленового воска. При этом V_s изменяются симбатно с Q расплава, что подтверждает сделанное выше предположение о механизме действия этой смазки.

3.1.1 Исследование наполненных ПВХ композиций модифицированных органосилоксаном САГ-14

Далее работоспособность САГ-14 проверили на наполненных жестких ПВХ композициях с различными наполнителями. В качестве наполнителей использовали мел с обработанной поверхностью (гидрофобизированный), шунгит, диатомит, цеолит. Наполнители различались как природой поверхности, так и размерами частиц (эти характеристики приведены в главе 2 и таблице 35). В процессе приготовления композиций на смесителе Брабендера, фиксировали изменение значения крутящего момента на валу смесителя, что позволило построить пластограммы смешения. В состав смешиваемых базовых композиций

(таблица 34) вводили наполнители и органосилоксан с протяженными (C_{14}) боковыми заместителями (САГ-14).

Таблица 34. Состав базовой композиции для исследования действия САГ-14.

Компонент	Содержание, м.ч.
ПВХ	100
ТОСС	3
CaSt ₂	0,8
ПВ300	1,2
Модификатор переработки	1

На рисунках 24 и 25 приведены зависимости крутящего момента на валу смесителя от времени при смешении ПВХ композиций с мелом (пластограммы смешения). Рисунок 24а представляет собой типичную пластограмму смешения композиций ПВХ.

На этих пластограммах можно выделить экстремум в начальный период смешения. Появление этих, так называемых, критических моментов ($M_{кр}$) при смешении связано с началом плавления (пластикация) полимера, переходом порошкообразной смеси в плотную эластичную массу материала. При этом коэффициент трения материала резко повышается, растут сдвиговые напряжения, что и приводит к резкому увеличению крутящего момента на валу смесителя.

Наполнение полимера способствует увеличению крутящих моментов. Как видно из рисунка 24а при больших степенях наполнения, критические моменты значительно возрастают, что может быть объяснено эффектом «сухого трения» в присутствии твердых частиц наполнителя, интенсивным разрушением агломератов частиц наполнителя и взаимодействием их с полимером, находящимся в высокоэластическом состоянии, а также повышением вязкости расплава.

После достижения максимума, наблюдается падение момента. Полимер постепенно переходит из высокоэластического состояния в пластичное, сдвиговые напряжения уменьшаются. Стоит отметить, что при смешении характерно проявление эффекта саморазогрева материала [5], что приводит к повышению температуры расплава и она может оказаться выше температуры теплоносителя в стенках камеры на несколько десятков градусов. Эффект усиливается при наполнении. Увеличение температуры способствует уменьшению

вязкости расплава композиции, что снижает крутящие моменты. В наполненных композициях смачивание частичек наполнителя полимером облегчается, что приводит к уменьшению «сухого трения».

После пластикации материала, крутящие моменты изменяются слабо, достигая установившихся значений (M_p), так как структура смеси и её температура практически не изменяются. Также на основании пластограмм можно сделать вывод о том, что время пластикации ПВХ композиций несколько уменьшается при увеличении степени наполнения, что можно объяснить всё тем же усилением эффекта «саморазогрева».

При введении в состав наполненной композиции САГ-14 (рисунок 24 б) характер пластограмм меняется: исчезают ярко выраженные критические моменты, увеличивается время пластикации, уменьшаются установившиеся значения крутящих моментов. С точки зрения практического применения, это означает, что добавка САГ-14 в промышленных ПВХ композициях обеспечит снижение нагрузок на шнеки перерабатывающего оборудования.

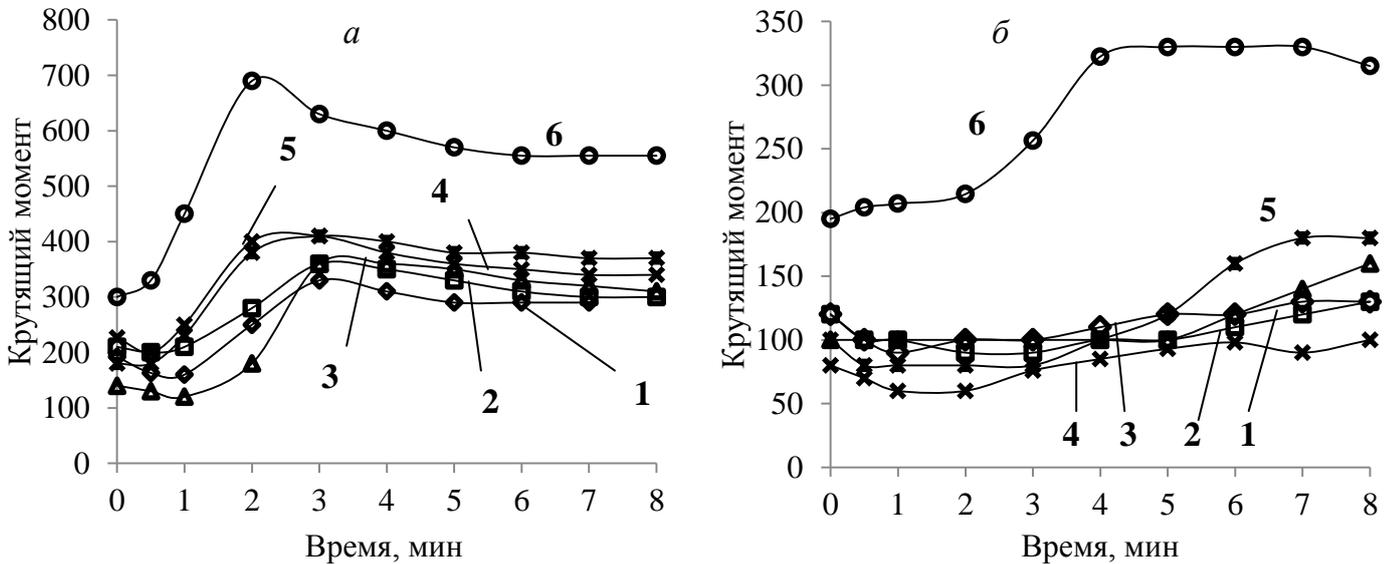


Рисунок 24. Пластограммы смешения ПВХ композиций с различным содержанием мела. Содержание мела: 1 - 0 м.ч., 2 - 20 м.ч., 3- 40 м.ч., 4- 60 м.ч., 5- 80 м.ч., 6- 100 м.ч. Содержание органосилоксана САГ-14: (а) 0 м.ч.;(б) 1 м.ч. (температура смешения 190°С, скорость вращения вала 50 об/мин)

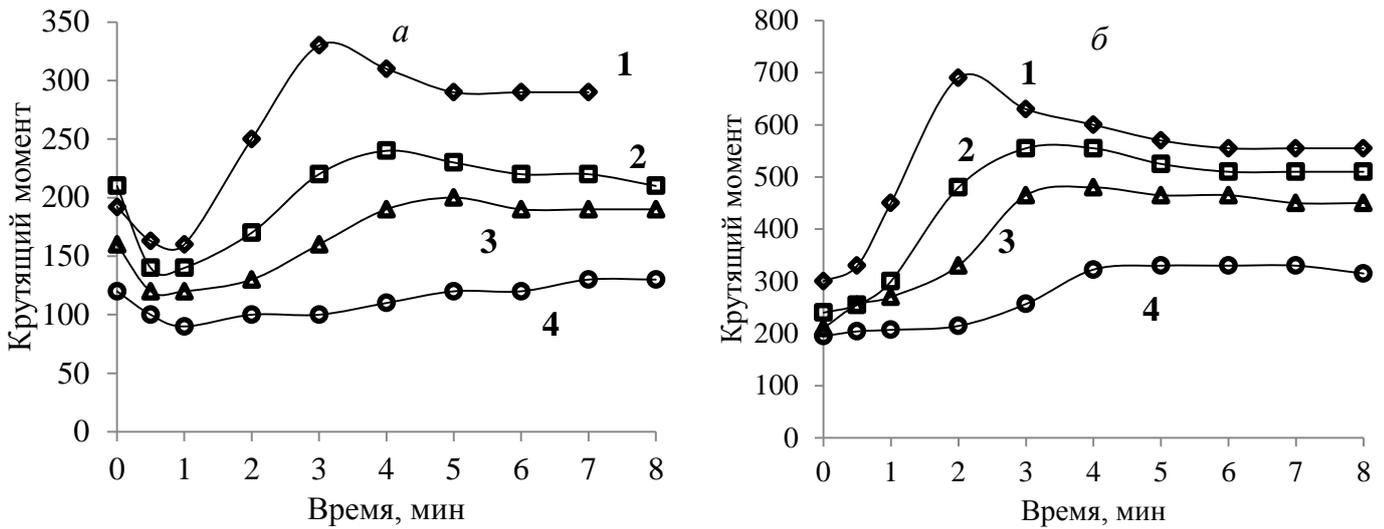


Рисунок 25. Пластограммы смешения ПВХ композиций с мелом и различным содержанием САГ-14. Содержание САГ-14: 1- 0 м.ч., 2- 0,25 м.ч., 3- 0,5 м.ч., 4- 1 м.ч. Содержание мела:(а) 0 м.ч. (0 % об.); (б) 100 м.ч. (33 % об.). (температура смешения 190 °С, скорость вращения вала 50 об/мин)

Можно сделать вывод о влиянии органосилоксана САГ-14 в композициях с различным содержанием мела (рисунок 25). В ненаполненных композициях (рисунок 25а), при введении органосилоксана, также наблюдается изменения в ходе кривых: постепенно исчезают критические моменты, значительно уменьшаются установившиеся моменты, увеличивается время пластикации. Это свидетельствует об эффективности САГ-14 в ненаполненных композициях. Такое поведение может быть объяснено с позиций проявления внешнего смазывающего эффекта. Органосилоксан САГ-14 выходит на поверхность раздела полимер-металл и снижает трение между ними, позволяя расплаву проскальзывать по стенкам камеры. Увеличение времен пластикации объясняется тем же эффектом проскальзывания, приводящего к снижению сдвиговых напряжений и, соответственно, саморазогрева расплава. Такой эффект характерен и для других внешних смазок (см. раздел 1.1), который на практике устраняется введением в композицию акрилатных модификаторов переработки.

Рисунок 25 б иллюстрирует влияние САГ-14 в композициях с достаточно большим содержанием мела – 100 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Как уже отмечалось, введение органосилоксана приводит к уменьшению крутящих моментов при смешении и увеличению времен пластикации. Введение даже малых количеств

(0,25 м.ч.) добавки приводит к уменьшению моментов при смешении. 1 м.ч. САГ-14 в составе мелонаполненной ПВХ композиции приводит к значительному уменьшению критических и установившихся крутящих моментов. Действие органосилоксана САГ-14 оказалось настолько эффективным (рисунок 24 б), что критические крутящие моменты не проявляются даже при увеличении содержания наполнителя до 80 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ (28% об.). Такое поведение можно объяснить всё тем же эффектом внешнего смазывания.

Не смотря на то, что основным наполнителем для изделий из ПВХ является мел, далее были исследованы композиции с другими наполнителями. На рисунках 26, 27 представлены пластограммы смешения композиций с шунгитом. Характер зависимостей крутящего момента от времени при смешении имеет сходный характер, с уже рассмотренными выше композициями с мелом. Однако были обнаружены и некоторые особенности. При увеличении содержания шунгита в композиции, значения $M_{кр}$ увеличиваются незначительно (рисунок 26). Наблюдается значительный рост критических моментов $M_{кр}$ при введении 20 м.ч. шунгита. При дальнейшем увеличении содержания этого наполнителя $M_{кр}$ практически не изменяется.

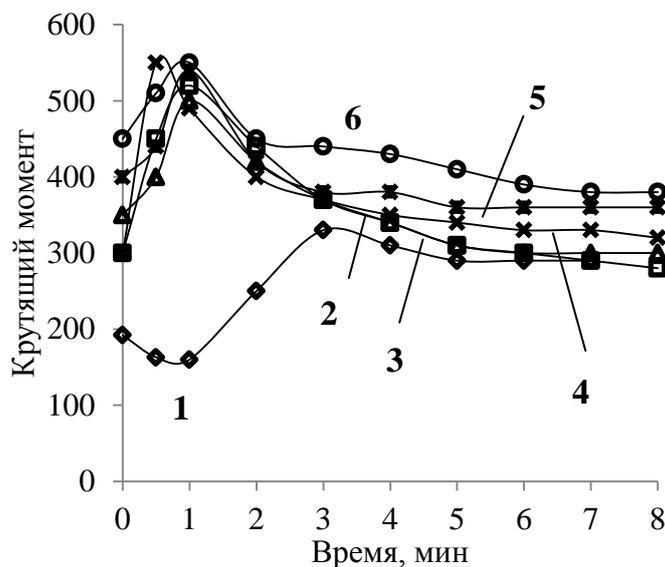


Рисунок 26. Пластограммы смешения ПВХ композиций с различным содержанием шунгита. Содержание шунгита: 1 - 0 м.ч., 2 - 20 м.ч., 3 - 40 м.ч., 4 - 60 м.ч., 5 - 80 м.ч., 6 - 100 м.ч. Содержание органосилоксана САГ-14 0 м.ч. (температура смешения 190°C, скорость вращения вала 50 об/мин)

На рисунке 27 приведены пластограммы смешения ПВХ композиций с различным содержанием органосилоксана САГ-14 и шунгита. Хорошо видно, что эта органосилоксановая добавка способствует устранению критических моментов и понижению установившихся крутящих моментов. Однако, в отличие от наполненных мелом композиций, действие САГ-14 проявляется не во всем интервале концентраций шунгита.

Для нахождения эффективных концентрационных пределов органосилоксана САГ-14 рассмотрим рисунки 27а, б, в. На них изображены пластограммы наполненных композиций с различным содержанием шунгита. При небольших содержаниях наполнителя, поведение пластограмм аналогично поведению наполненных мелом ПВХ композиций (рисунок 27а). Однако, при содержании шунгита 40 м.ч. (18% об.) 0,25 и 0,5 м.ч. модификатора уже не вызывают изменения крутящих моментов (рисунок 27 б). Добавка 1 м.ч. САГ-14 оказывается по-прежнему эффективной. При дальнейшем увеличении содержания шунгита влияние органосилоксана практически не проявляется (рисунок 27 в).

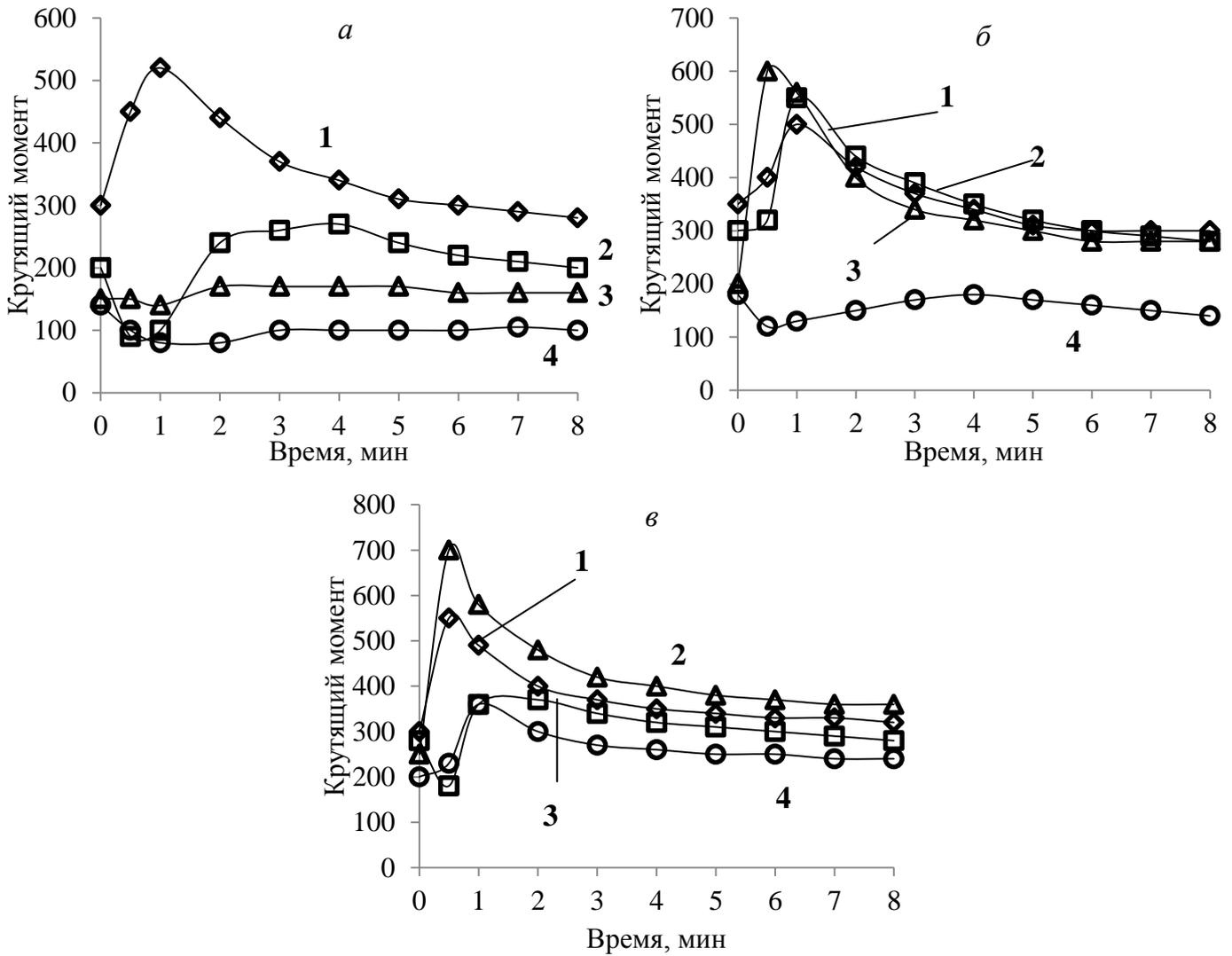


Рисунок 27. Пластограммы смешения ПВХ композиций с шунгитом и различным содержанием САГ-14. Содержание САГ-14: 1 - 0 м.ч., 2 - 0,25 м.ч., 3 - 0,5 м.ч., 4 - 1 м.ч. Содержание шунгита: (а) 20 м.ч. (10 % об.); (б) 40 м.ч. (18 % об.); (в) 60 м.ч. (24 % об.). (температура смешения 190 °С, скорость вращения вала 50 об/мин)

Также, хотелось бы отметить, особенность поведения ПВХ композиций с цеолитом. При содержании цеолита до 60 м.ч. (26% об.) ход пластограмм аналогичен уже рассмотренным выше зависимостям для других наполнителей. При больших степенях наполнения (31 и 37% об. (80 и 100 м.ч.)) ход пластограмм существенно изменяется (рисунок 28). При временах смешения более 5 минут проявляется второй пик, что является аномалией, ведь процесс пластикации к этому времени уже прошел. Отметим, что в качестве установившихся моментов (M_p) рассматривали значения в «седловине» зависимостей – до проявления второго пика

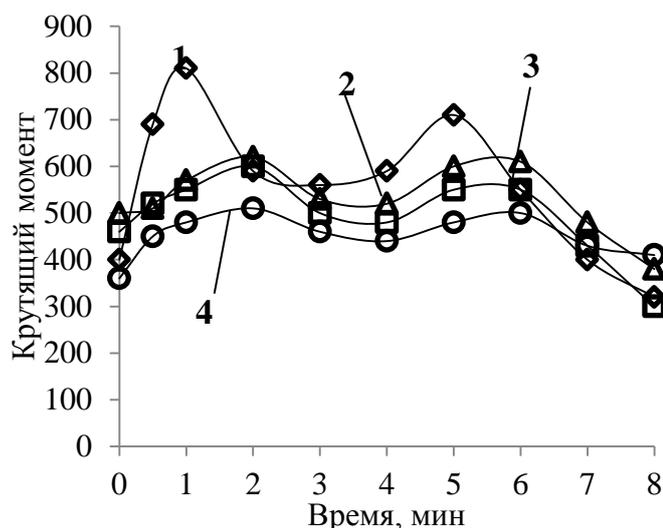


Рисунок 28. Пластограммы смешения ПВХ композиций с цеолитом. Содержание цеолита: 100 м.ч. (37 % об.).
Содержание САГ-14: 1 - 0 м.ч., 2 - 0,25 м.ч., 3 - 0,5 м.ч., 4 - 1 м.ч.
(температура смешения 190 °С, скорость вращения вала 50 об/мин)

Подробно данное явление исследовано не было, однако было высказано предположение о возможном влиянии цеолита на термостабильность полимера. Его каталитические свойства широко известны [242, 243], также имеется информация о взаимодействии HCl с поверхностью цеолита [250], приводящее к образованию хлоридов алюминия, являющихся катализаторами терморазрушения ПВХ.

Концентрационные пределы эффективности органосилоксановой добавки наглядно иллюстрируются рисунком 29. На нём представлены зависимости установившегося крутящего момента (M_p) при смешении композиций от содержания наполнителей и органосилоксана САГ-14.

Как уже было рассмотрено, САГ-14 эффективно уменьшает крутящие моменты в композициях с мелом, даже при больших степенях наполнения (100 м.ч. мела на 100 м.ч. ПВХ (33% об.)). Для шунгита наблюдается концентрационная граница эффективности применения САГ-14, расположенная в районе концентрации 21 % об. (50 м.ч.), выше которой действие органосилоксана не проявляется. Крутящие моменты для композиций с различным содержанием САГ-14 совпадают. При исследовании композиций с диатомитом (рисунок 29в) также была обнаружена концентрационная граница эффективности на уровне

19 % об. (40 м.ч.) наполнителя. При рассмотрении композиций с цеолитом (рисунок 29г) можно обнаружить границу эффективности на уровне 10 % об. (20 м.ч.). Введение больших количеств органосилоксана САГ-14 (более 1 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ) способно повысить концентрационные границы эффективности, но неизбежно приведет к росту стоимости материала.

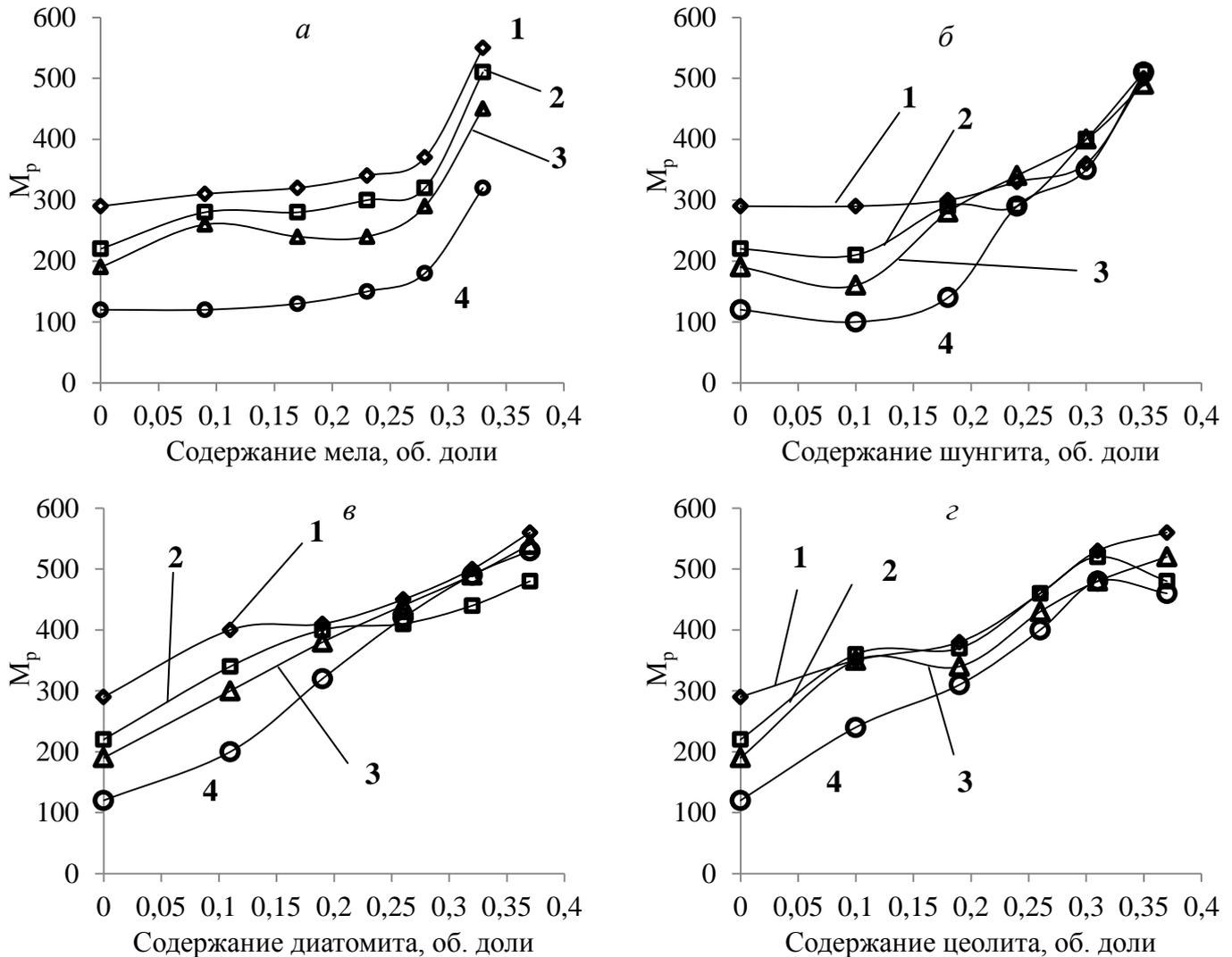


Рисунок 29. Зависимости установившегося крутящего момента (M_p) при смешении ПВХ композиций от содержания наполнителя.

Содержание САГ-14: 1 - 0 м.ч., 2 - 0,25 м.ч., 3 - 0,5 м.ч., 4 - 1 м.ч.

Наполнитель: (а) мел; (б) шунгит; (в) диатомит; (г) цеолит.

(температура смешения 190 °С, скорость вращения вала 50 об/мин)

Далее полученные композиции исследовали на капиллярном вискозиметре, для определения их текучести. На рисунке 30 приведены зависимости объемного расхода композиций с различным содержанием наполнителя и органосилоксана САГ-14. Как и ожидалось, объемный расход Q при течении уменьшался с

увеличением содержания наполнителя [245]. Причем падение текучести расплавов с мелом ($d = 1,5$ мкм) меньше, чем в композициях с менее дисперсным шунгитом ($d = 10$ мкм), диатомитом ($d = 5$ мкм) или цеолитом ($d = 3$ мкм). С увеличением содержания наполнителя уменьшается и эффективность действия органосилоксана САГ-14. Наибольшая эффективность органосилоксана наблюдается в ненаполненных композициях. Для композиций с мелом действие САГ-14 проявляется до самых высоких концентраций (рисунок 30а). В тоже время, композиции с шунгитом, диатомитом, цеолитом показывали концентрационные границы эффективного применения САГ-14.

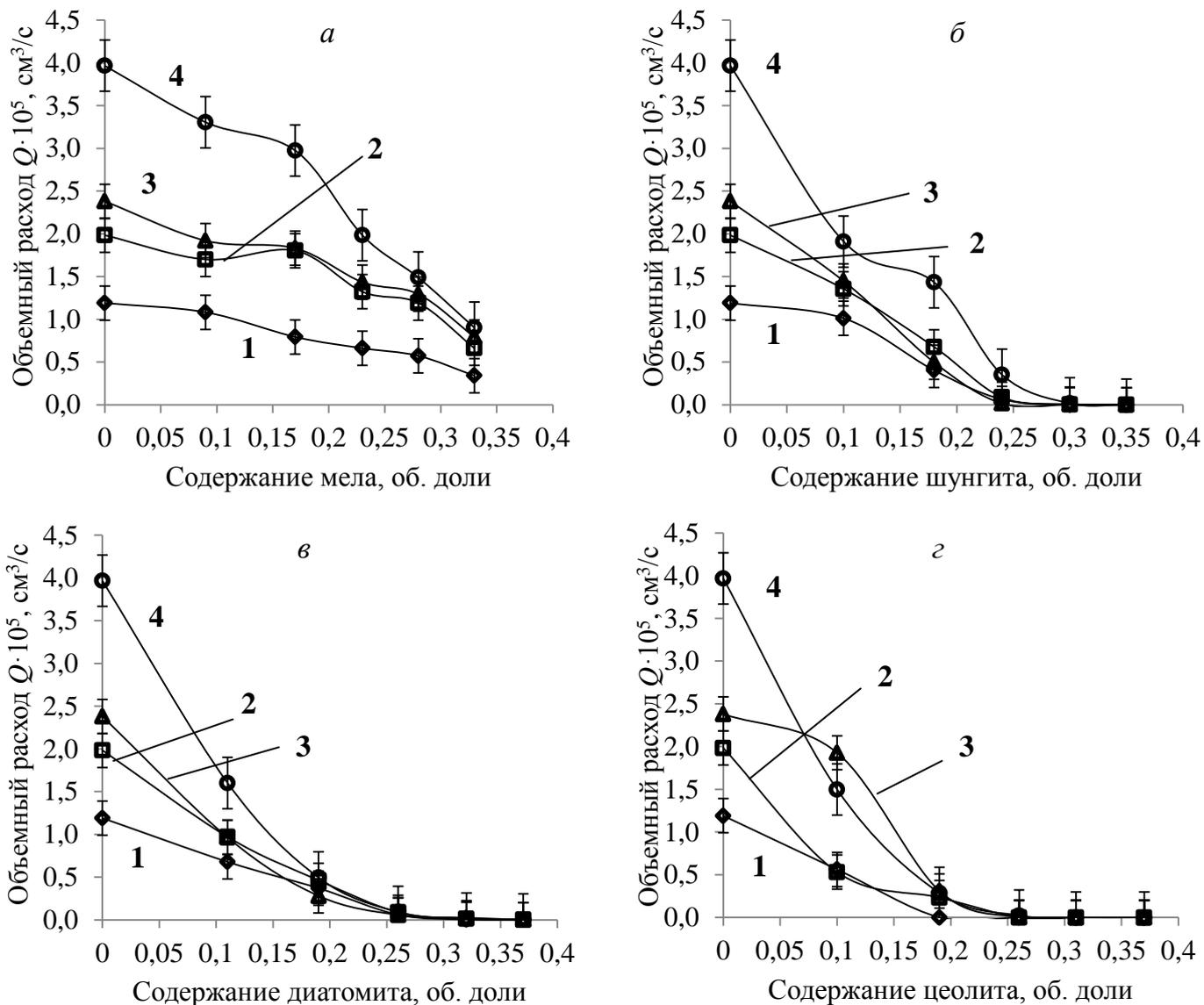


Рисунок 30. Зависимость объемного расхода Q ПВХ композиций от содержания наполнителя. Содержание САГ-14: 1 - 0 м.ч., 2 - 0,25 м.ч., 3 - 0,5 м.ч., 4 - 1 м.ч. Наполнитель: (а) мел; (б) шунгит; (в) диатомит; (г) цеолит. ($T = 190$ °С, груз 21,6 кг)

В композициях с шунгитом, органосилоксан САГ-14 влияет на текучесть композиций при содержании наполнителя не более 18 % об. (40 м.ч.). При больших концентрациях, только введение относительно больших количеств органосилоксана оказывает эффект на течение расплава. В композициях с диатомитом и цеолитом влияние САГ-14 на реологию расплавов проявляется до концентрации не более 10 % об. (20 м.ч.) наполнителя. Таким образом, при исследовании реологии композиций содержащих САГ-14 методом капиллярной вискозиметрии и пластограмм на смесителе Брабендера, мы наблюдаем схожие по характеру явления, в частности появление концентрационных границ эффективного влияния органосилоксана на течение расплава для одних наполнителей и его отсутствие для других (мела). Это требует объяснения.

Как уже было показано выше, САГ-14 является внешней смазкой, увеличивающей скорость пристенного скольжения ПВХ композиций. Потому важно рассмотреть влияние наполнителя на пристенные скорости скольжения расплавов композиций содержащих САГ-14. В качестве наполнителя для этих исследований был выбран диатомит, как один из наиболее дисперсных наполнителей с необработанной поверхностью. Результаты определения скоростей скольжения ПВХ композиций представлены на рисунке 31.

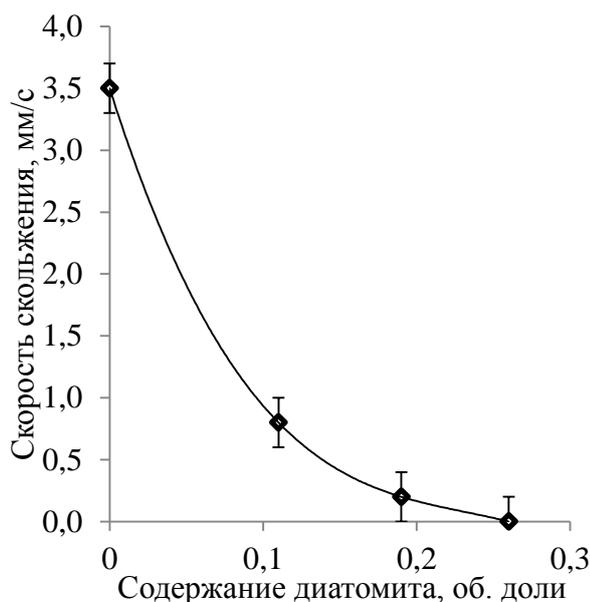


Рисунок 31. Зависимость скорости пристенного скольжения ПВХ композиций по стенке капилляра от содержания диатомита. ($T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 190\text{ кПа}$, состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 1 м.ч. САГ-14)

Зависимость на рисунке 31 характеризуется резким падением скорости пристенного скольжения при наполнении. Это свидетельствует о невозможности органосилоксана выходить на поверхность раздела металл-полимер.

Не смотря на широкое применение внешних смазок при переработке ПВХ, в литературе отсутствуют публикации относительно механики процессов выхода смазки на поверхность «полимер-металл». Каким образом она выходит на поверхность и образует смазывающий слой?

Несовместимые с полимером компоненты (которыми и являются силоксановые олигомеры) будут образовывать эмульсию в матрице полимера, как показано на рисунке 32а [13, 20]. Выходить на поверхность раздела самопроизвольно она не будет. Часть смазки, которая все-таки окажется на поверхности «полимер-металл», не будет находиться в состоянии пленки, а примет структуру, показанную на рисунке 32б (о чем упоминалось в работе [13]). Эта схема также не противоречит классическим представлениям о гетерогенных структурах в полимерных смесях [244].

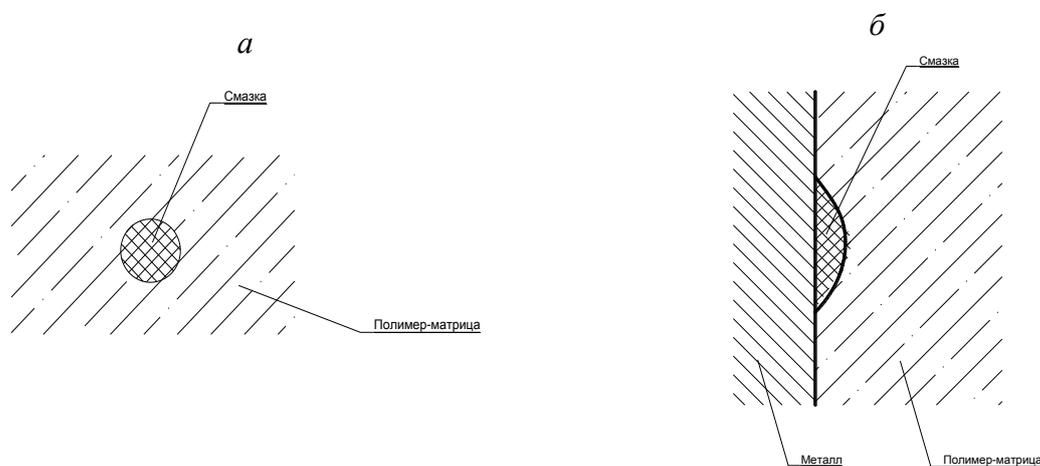


Рисунок 32. Схематическое изображение гетерогенных структур образующихся в системе полимер-смазка (а) и полимер-смазка-металл (б) в статических условиях.

Образование скользящей пленки на поверхности раздела происходит в тот момент, когда материал начинает течь и реализуются сдвиговые напряжения (рисунок 33). При этом материал смазки, находящийся в объеме полимера, также начинает деформироваться под действием разности сдвиговых напряжений на противоположных сторонах эмульсионной капли, пытаясь принять наиболее

энергетически выгодное положение – т. е. уменьшить разность сдвиговых напряжений. За счет этой разницы сферическая капля растягивается и стремится сблизиться со стенкой капилляра. При этом возникает возможность выхода смазки на поверхность металла. Похожие явления наблюдаются и для смесей полимеров, когда более низковязкий полимер выталкивается более вязким полимером к границам расплава [245].

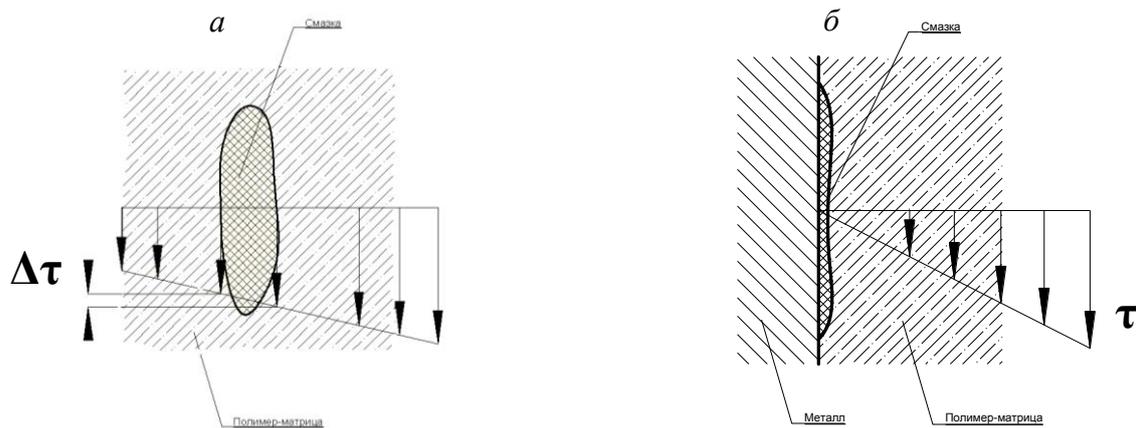


Рисунок 33. Схематическое изображение гетерогенных структур образующихся в системе полимер-смазка (а) и полимер-смазка-металл (б) при сдвиговом течении расплава.

Таким образом, на эффективность внешней смазки будет влиять как её термодинамическая несовместимость с полимером, так и способность быстро мигрировать к поверхности раздела полимер-металл. Если времена течения расплава по оборудованию малы, то только небольшая часть смазывающих компонентов успеет выделиться на поверхность. Поэтому важно, чтобы смазка имела возможность быстрее выходить к поверхности металла.

Введение наполнителя затрудняет выход внешней смазки на границу с металлом, что связано с образованием структуры из агломератов частиц матрицы полимера, которая с увеличением наполнения становится всё более и более устойчивой. Поэтому стоит ожидать уменьшение эффективности действия смазок при наполнении, что наблюдалось в проведённых экспериментах.

Также в случае наполненных композиций смазка может находиться не только на поверхности раздела «полимер-металл» или в массе полимера, но и сорбироваться на границе между наполнителем и полимером, а также на поверхности наполнителя. Могут наблюдаться следующие эффекты:

- Сорбция молекул смазки на поверхности наполнителя – на границе «полимер-наполнитель»;
- Затекание смазки внутрь агломератов частиц наполнителя и сорбция на поверхность наполнителя вне границ контакта с полимером.

Смачивание поверхности наполнителя происходит как результат энергетического взаимодействия поверхности наполнителя и жидкой смазки. Высокоэнергетическая поверхность наполнителя [246] смачивается низкоэнергетической жидкостью, в нашем случае органосилоксаном [247]. При этом эффективность внешнего смазывания падает, т.к. смазка задерживается наполнителем и теряет свою подвижность.

Гетерогенные структуры, которые могут образовываться в системе наполнитель-олигосилоксан-полимер, схематично представлены на рисунке 34.

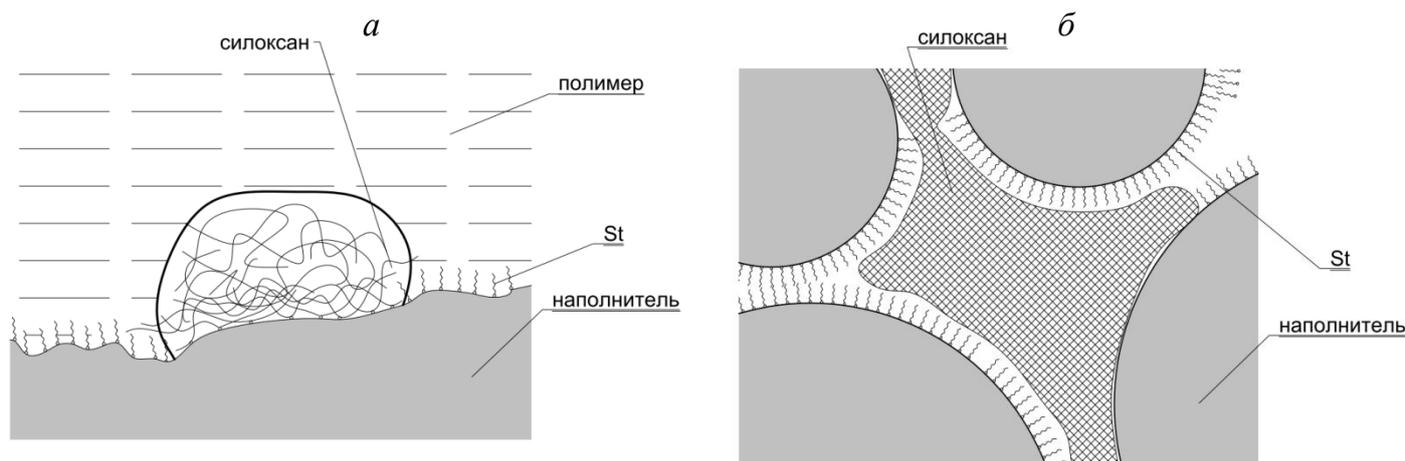


Рисунок 34. Схематическое изображение структуры олигосилоксана сорбированного на поверхности раздела наполнитель-полимер (а) и находящегося внутри агломератов наполнителя (б).

Важно учитывать влияние обработки поверхности наполнителя. Поверхность используемого нами мела была гидрофобизирована стеариновой кислотой, что отражено на рисунке 34. Поэтому сорбция органосилоксана на ней была затруднительна, что способствует сохранению подвижности смазки. Этот факт не исключает возможность нахождения силоксана внутри агломератов наполнителя (рисунок 34б), хотя вероятность образования агломератов частиц обработанного наполнителя существенно ниже, чем у необработанного. Высказанные выше идеи,

требуют более глубоких исследований и в данной работе не будут рассмотрены подробно.

Таким образом, можно объяснить ряд явлений, наблюдавшихся при смешении и течении наполненных композиций. В таблице 35 приведены основные параметры применяемых наполнителей.

Таблица 35. Основные характеристики наполнителей

Наполнитель	Форма	$D_w \cdot 10^6$, м	$S_{уд}$, м ² /кг*	Наличие обработки
Мел	сфера	1,5	1481,5	+
Шунгит	сфера	10,0	240,0	-
Диатомит	сфера	5,0	521,7	-
Цеолит	сфера	3,0	851,1	-

*рассчитано по формуле $S_{уд} = 6/(D_w \cdot \rho)$, без учета пористости

Большая склонность необработанных наполнителей (шунгита, диатомита, цеолита) к агломерации и сорбции макромолекул полимера определяет повышенные крутящие моменты на валу смесителя и ускоренное уменьшение текучести расплавов при наполнении, по сравнению с композициями, содержащими мел (с обработанной поверхностью). Не смотря на то, что мел обладает меньшим размером частиц, по сравнению с остальными наполнителями и должен сильнее влиять на течение расплава

Так становятся понятными причины уменьшения эффективности САГ-14 при увеличении содержания наполнителя в композиции. Наполненные композиции имеют большую вязкость и содержат агломераты частиц, что затрудняет миграцию органосилоксана к поверхности полимер-металл. С точки зрения адсорбции органосилоксана на поверхности наполнителя (как на границе полимер-наполнитель, так и внутри агломератов наполнителя) можно объяснить появление концентрационных пределов эффективности добавки. Органосилоксан сорбируется на поверхности необработанного наполнителя (шунгита, диатомита, цеолита – которые известны своей сорбционной активностью (см. главу 2)), теряет подвижность и не проявляет смазывающих свойств. В тоже время композиции содержащие мел имеют меньшее количество агломератов, их вязкость меньше, а сорбция органосилоксана на поверхности наполнителя затруднена, т.к. все сорбционные участки уже прикрыты молекулами стеариновой кислоты.

Далее была проведена серия физико-механических испытаний. Определяли прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, ударную вязкость образцов. На рисунке 35 приведены зависимости прочности при растяжении образцов композиций от содержания наполнителя и органосилоксана САГ-14.

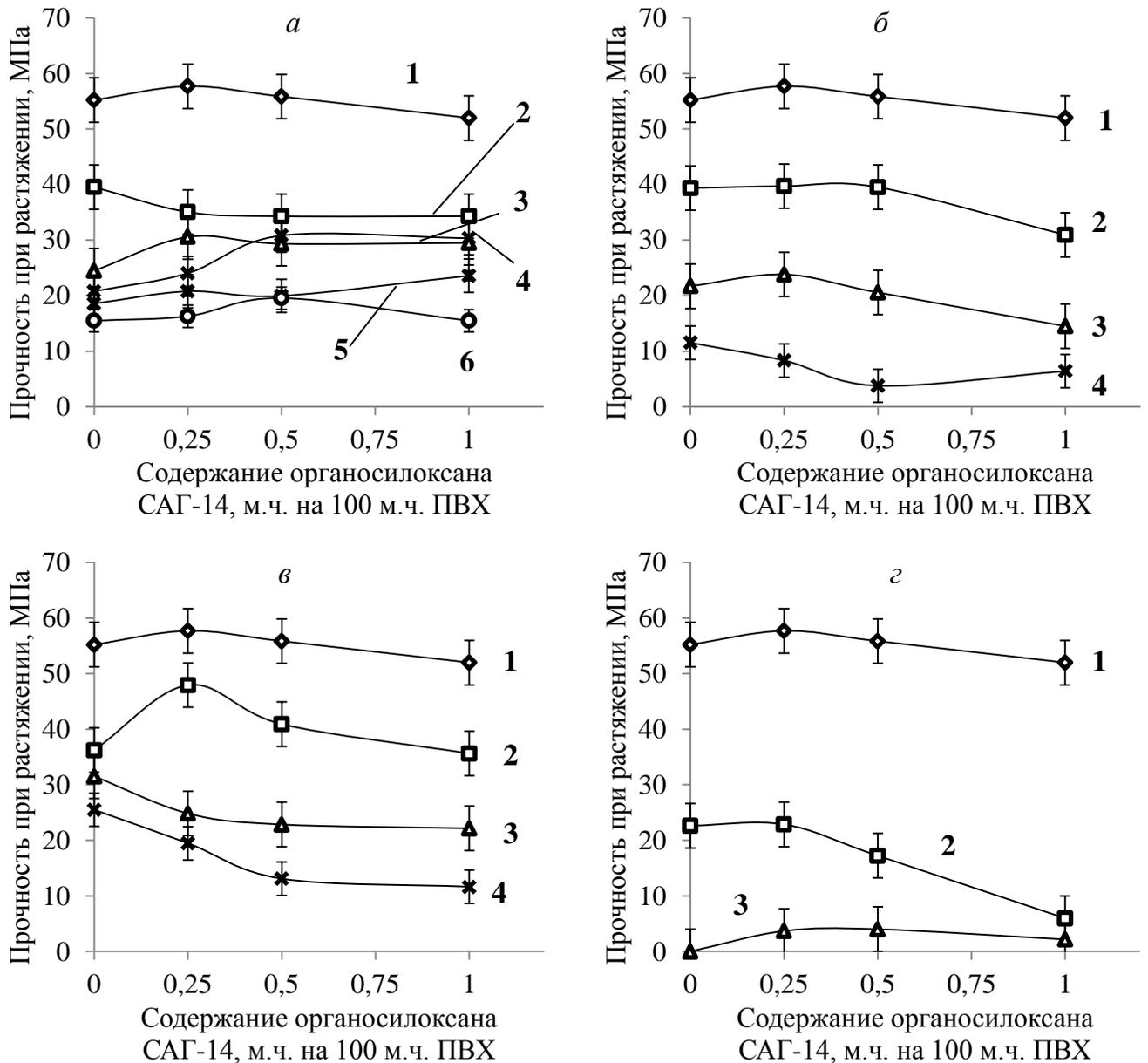


Рисунок 35. Зависимость прочности при растяжении образцов из ПВХ композиций от содержания органосилоксана САГ-14. Содержание наполнителя: 1 - 0 м.ч., 2 - 20 м.ч., 3 - 40 м.ч., 4 - 60 м.ч., 5 - 80 м.ч., 6 - 100 м.ч.

Наполнитель: (а) мел; (б) шунгит; (в) диатомит; (г) цеолит.

Из этих зависимостей следует, что при увеличении содержания органосилоксана САГ-14 в композициях с мелом прочность практически не

изменяется (рисунок 35а). В тоже время для других наполнителей наблюдается некоторое уменьшение этого показателя при увеличении наполнения. Так же можно отметить более значительное уменьшение прочности образцов при использовании шунгита, цеолита, диатомита, чем при использовании в качестве наполнителя мела. И это при том, что мел более дисперсный наполнитель. Такое поведение может быть объяснено гидрофобизацией поверхности мела, которая способствует уменьшению склонности образования агрегатов частиц наполнителя. Таким образом, структура композиции оказывается менее дефектной, что и приводит к сохранению прочностных качеств.

На рисунке 36 представлены зависимости относительного удлинения при разрыве образцов композиций от содержания САГ-14 для композиций с различными наполнителями. Эти зависимости являются более сложными по характеру хода кривых зависимостей. Для композиций, не содержащих САГ-14, увеличение количества наполнителя приводит к монотонному снижению деформационных способностей. Причем, композиции с мелом показывают наименьшее влияние наполнителя на этот показатель, что может быть объяснено, как и в случае с прочностью, обработкой поверхности мела стеариновой кислотой. Однако при введении органосилоксановой добавки ситуация несколько изменяется. Композиция, содержащая 20 м.ч. (9 % об.) мела, показывает значительный рост удлинения при разрыве (рисунок 36а, зависимость 2) при введении САГ-14. В целом, наблюдается общая тенденция к увеличению способности к деформации композиций при росте содержания органосилоксана САГ-14, для всех степеней наполнения. Данное утверждение справедливо для композиций с мелом и шунгитом. При наполнении диатомитом или цеолитом, при введении САГ-14, роста относительного удлинения при разрыве не наблюдается (рисунок 36 в и г).

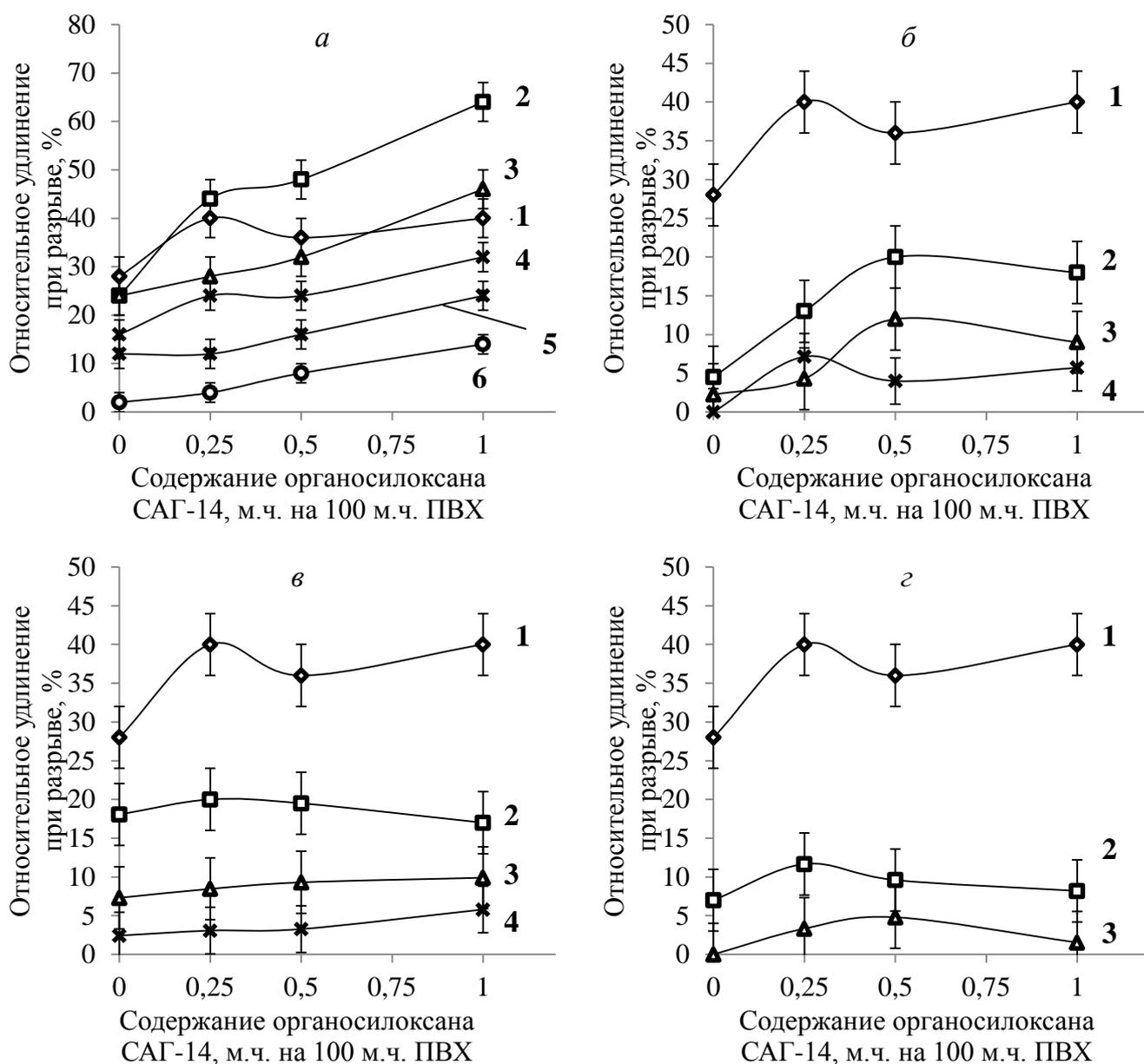


Рисунок 36. Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов из ПВХ композиций от содержания органосилоксана САГ-14. Содержание наполнителя: 1 - 0 м.ч., 2 - 20 м.ч., 3 - 40 м.ч., 4 - 60 м.ч., 5 - 80 м.ч., 6 - 100 м.ч.

Наполнитель: (а) мел; (б) шунгит; (в) диатомит; (г) цеолит.

По всей видимости, последнее связано, с уже упоминавшийся, адсорбцией органосилоксана на поверхности твердого наполнителя. Сорбированный органосилоксан способствует уменьшению взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы, что облегчает деформацию системы, но способствует уменьшению прочности. Эти не противоречат современным представлениям об обработке поверхности наполнителя. Известно [248], что наполнители с обработанной поверхностью облегчают деформацию материала по сравнению с

необработанными наполнителями. Это связано с уменьшением работы адгезии полимера при смачивании поверхности частичек [246]. Таким образом, объясняется и уменьшение прочности композиций (рисунок 34) при использовании органосилоксана.

Отсутствие влияния САГ-14 на относительное удлинение при разрыве в композициях с диатомитом и цеолитом можно объяснить более высокой дисперсностью, по сравнению с шунгитом, а также пористой структурой этих наполнителей (глава 2). Органосилоксан сорбируется внутри пор частичек или внутри агломератов, поверхность которых не взаимодействует с полимером. Это приводит к выводу из зоны деформации части добавки, не давая ей проявить себя. Участки макромолекул ПВХ сорбируются на поверхности наполнителя так же, как и в случае отсутствия добавки.

Также отдельно следует упомянуть композиции с мелом. В них сорбция органосилоксана на поверхности частиц затруднена из-за обработки стеариновой кислотой. Поэтому можно предположить образование второго сорбционного слоя у поверхности мела из молекул САГ-14, а также сорбцию органосилоксана на местах дефектов обработки наполнителя (рисунок 34а), что не будет существенным образом уменьшать прочность композиции. При этом можно ожидать увеличение равномерности распределения наполнителя по объёму матрицы, что также приведет к увеличению деформируемости материала.

На рисунке 37 приведены зависимости ударной вязкости образцов композиций от содержания САГ-14 для различных наполнителей. Для ненаполненных композиций данные не приводятся, так как образцы не разрушались при ударе. Несмотря на то, что введение органосилоксана САГ-14 способствует незначительному увеличению ударной вязкости, в целом большее влияние оказывает содержание наполнителя в композиции. При его увеличении ударная вязкость резко падает. Такое поведение характерно для всех рассмотренных наполнителей.

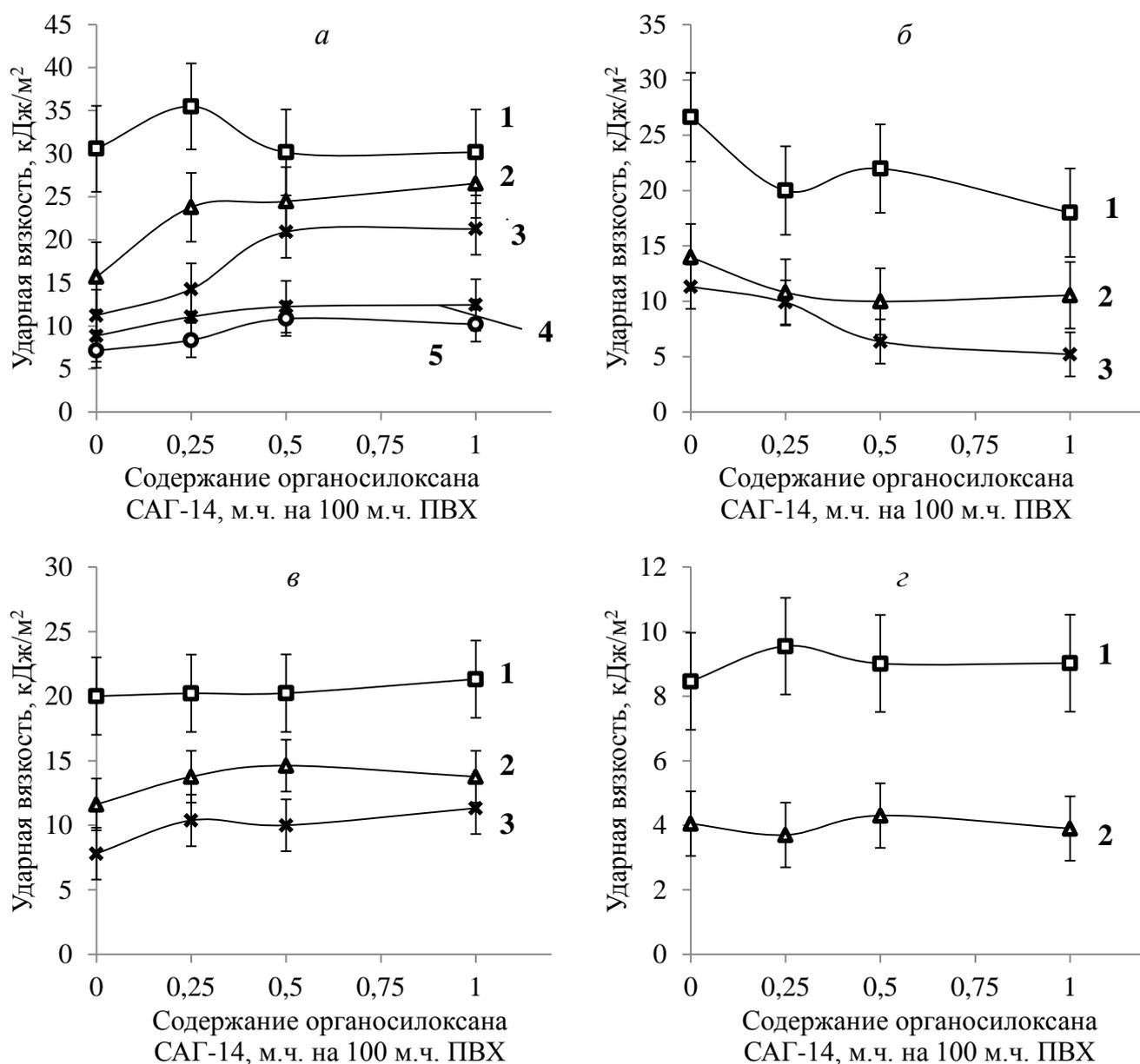


Рисунок 37. Зависимость ударной вязкости образцов из ПВХ композиций от содержания органосилоксана САГ-14. Содержание наполнителя: 1 - 20 м.ч., 2 - 40 м.ч., 3 - 60 м.ч., 4 - 80 м.ч., 5 - 100 м.ч.

Наполнитель: (а) мел; (б) шунгит; (в) диатомит; (г) цеолит.

3.1.2 Заключение к разделу 3.1

Большое влияние на технологические и эксплуатационные характеристики исследованных наполненных систем оказывает природа наполнителя и обработка поверхности наполнителя (гидрофобизации) на свойства композитов. Для повышения эффективности новой смазки САГ-14 в наполненных композициях целесообразно применять либо низкодисперсные наполнители, либо применять

наполнители с обработанной поверхностью. Таким в нашем случае является мел, гидрофобизированный стеариновой кислотой.

Наиболее важными процессами, на которые надо обращать внимание это:

- образование отдельной фазы органосилоксана в матрице полимера и на границе полимер-металл;
- адсорбция органосилоксана на поверхности наполнителя, в местах непосредственно контакта полимера и поверхности наполнителя;
- адсорбция органосилоксана внутри агломератов наполнителя и его порах;
- образование переходных слоев полимер-наполнитель;
- химические реакции на поверхности наполнителя (цеолита)

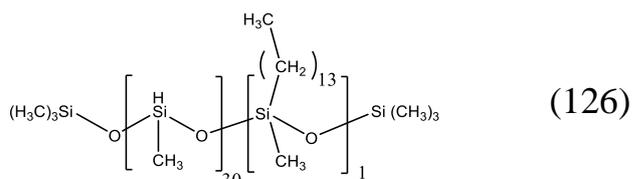
Все эти процессы влияют на смешение, течение и механические свойства ПВХ композиций. В зависимости от вклада каждого из них реализуется та или иная картина происходящих явлений.

Использование олигомерного органосилоксана с протяженными алкильными радикалами САГ-14 способно приводит к следующим эффектам:

- замедление времени пластикации композиций;
- уменьшение эффекта саморазогрева;
- уменьшение вращающих моментов на оборудовании при переработке (при пластикации в материальном цилиндре экструдера);
- увеличение скорости истечения композиций за счет внешнего смазывания (течение расплава в оснастке перерабатывающего оборудования);
- некоторое улучшение механических характеристик материала.

3.2 Поливинилхлоридные композиции, модифицированные олигомерным органосилоксановым гидридом

В главе 1.2.4 отмечено, что гидридные группировки в кремнийорганических соединениях способны оказывать стабилизирующее действие на ПВХ. Поэтому нами были проведены исследования влияния на термическую стабильность ПВХ композиций модифицированного органосилоксана с гидридными группами СГГ-30, строение которого выражается формулой(126).



Составы исследуемых композиций представлены в таблице 36.

Таблица 36. Композиции на исследование стабильности ПВХ композиций в динамическом режиме

Компонент	Содержание, м.ч.				
	К1	К2	К3	К4	К5
ПВХ	100	100	100	100	100
ТОСС	1	1	1	1	1
СГГ-30	0	0,5	1	1,5	2

На рисунке 38 приведены пластограммы, полученные при смешении компонентов этих композиций на смесителе Брабендера. На основании этих зависимостей были рассчитаны времена динамической термостабильности – время, при котором наблюдается увеличение установившихся крутящих моментов на валу смесителя. В этот момент начинается интенсивный процесс структурирования полимера, приводящий к увеличению вязкости расплава.

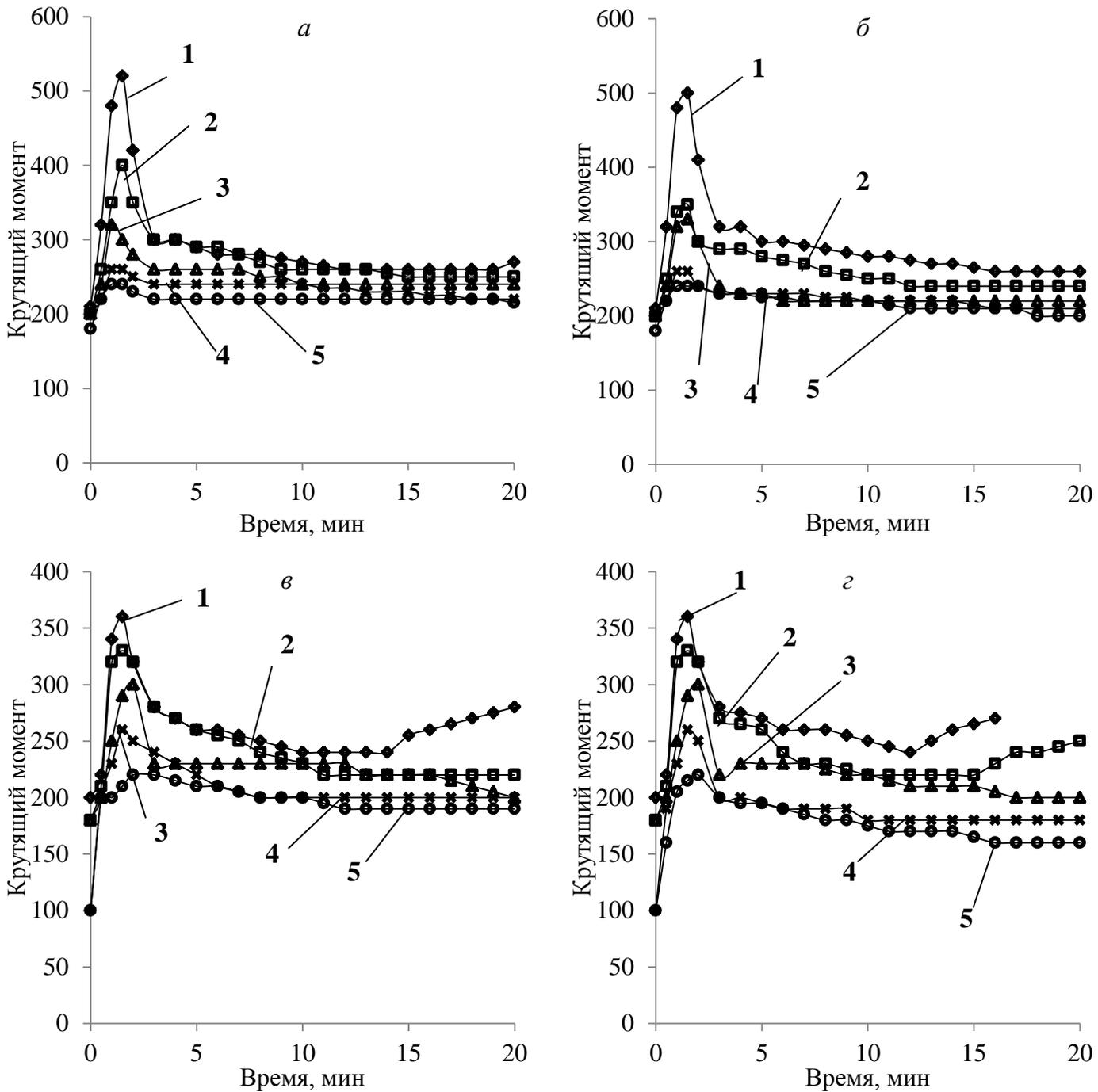


Рисунок 38. Пластограммы смешения ПВХ композиций с различным содержанием СГГ-30.
 1 - 0 м.ч., 2 - 0,5 м.ч., 3 - 1 м.ч., 4 - 1,5 м.ч., 5 - 2 м.ч.
 (а) 180 °С; (б) 190 °С; (в) 200 °С; (г) 210 °С.
 (скорость вращения вала 50 об/мин)

Однако, не на всех пластограммах заметны увеличения крутящих моментов. Так, на зависимостях полученных для температур 180 и 190 °С вообще не наблюдается увеличения крутящих моментов. Времена динамической термостабильности для них оказались больше времени проведения эксперимента (и технологических времен переработки). На пластограммах полученных при

температурах 200 и 210 °С мы уже можем наблюдать указанное возращание моментов, вызванное истощением термостабильности материала и его структурирование. Так для композиции содержащих 1 м.ч. ТОСС при 200 °С время динамической термостабильности равно 14 минутам, а при температуре 210 °С – 12 минутам.

Для композиций, модифицированных СГГ-30, увеличение крутящих моментов не характерно. Только при температуре 210 °С, у композиции с низким содержанием (0,5 м.ч.) СГГ-30, проявляется этот эффект, рассчитанное время термостабильности порядка 15 минут. У композиций содержащих СГГ-30 в количестве 1 м.ч. увеличение крутящих моментов не проявлялось, даже при проведении эксперимента в течение 60 минут и более. Однако композиции прошедшие столь длительные испытания представляют собой черную бесформенную массу. Это весьма примечательное наблюдение, так как мы можем сделать вывод о том, что увеличение вращающих моментов не может быть однозначным указанием на достижение времени термостабильности модифицированных ПВХ композиций. Это связано с проявлением побочных эффектов при течении модифицированного материала в камере смесителя. Логично предположить, что гидрид способен проявлять свойства внешней смазки, что маскирует влияние структурирования полимера на крутящие моменты на валу смесителя.

Также было замечено, что композиции, не содержащие гидрида, пригорают к стенкам камеры смесителя. Причем временами это пригорание было столь сильным, что требовалось применение специальных средств для удаления следов нагара. В тоже время, введение уже 0,5 м.ч. гидрида полностью устраняло пригорание, даже при смешении в течение 60 минут и более. Это является результатом особенности работы гидрида.

Отметим, что введение гидрида способствует значительному уменьшению критических моментов при смешивании. Введение 2 м.ч. добавки практически полностью устраняет пик на пластограммах. Также наблюдается падение

установившихся значений крутящих моментов. Таким образом, ведение СГГ-30 способно улучшать перерабатываемость ПВХ композиции.

Таким образом, применение описанного выше метода измерения времени термостабильности для систем с СГГ-30 оказалось невозможным. СГГ-30 оказался эффективной внешней смазкой. Низкие крутящие моменты ПВХ композиций с СГГ-30 сохранялись даже после интенсивного изменения цвета расплава (до коричневого), то есть и после глубокой термодеструкции расплава. Поэтому далее процесс термостабилизации оценивался по изменению цвета (ΔE) образцов получаемых в динамическом (на смесителе Брабендера) и статическом режимах (в прессе), относительно эталонной композиции, не подвергавшейся дополнительной термообработке. Условно считается, что композиция термостабильна, если ΔE не превышает 0,5.

Динамический метод исследований позволяет смоделировать поведение композиции и термостабилизатора в перерабатывающем оборудовании с учетом саморазогрева. Превышение температур расплава в сравнении с температурой поверхности камеры составляет 10-15 градусов, что сопоставимо с саморазогревом в реальном перерабатывающем оборудовании (рисунок 39).

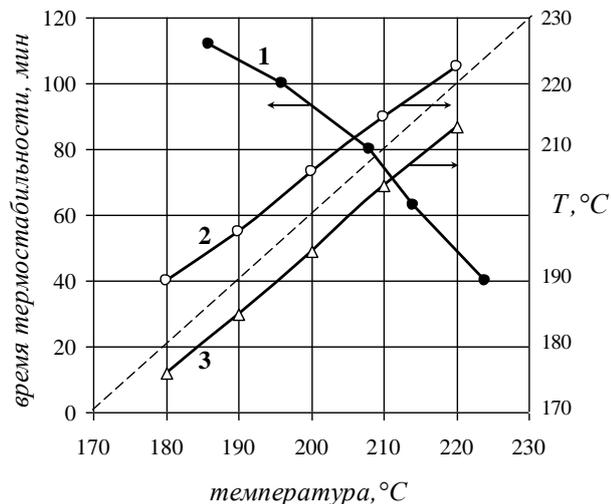


Рисунок 39. Влияние температуры расплава в рабочей камере пластиграфа Брабендер на время термостабильности (τ_t) ПВХ композиции (1) и температуры теплоносителя на температуру расплава (2) и температуру стенки рабочей камеры (3) при установившемся режиме

Результаты по фиксированию изменения цвета композиций при различных временах термовоздействия в динамических условиях представлены на рисунке 40. Базовые композиции, содержащие лишь 1 м.ч. ТОСС (рисунок 40, 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 ($\Delta E < 0,5$) при термообработке и повышает времена динамической термостабильности при 200-210 °С до 20 мин, что значительно превышает времена переработки на высокоскоростном оборудовании.

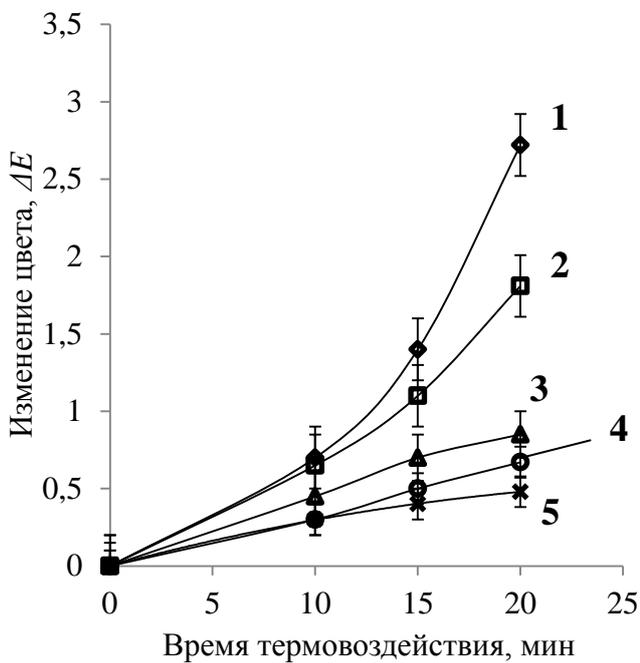


Рисунок 40 Зависимость изменения цвета ΔE , ПВХ композиций в динамических условиях, по сравнению с эталонной, от времени термовоздействия. Содержание СГГ-30: 1– 0 м.ч., 2 – 0,5 м.ч., 3 – 1 м.ч., 4 – 1,5 м.ч., 5 – 2 м.ч. ($T = 200$ °С). Содержание ТОСС во всех композициях 1 м.ч.

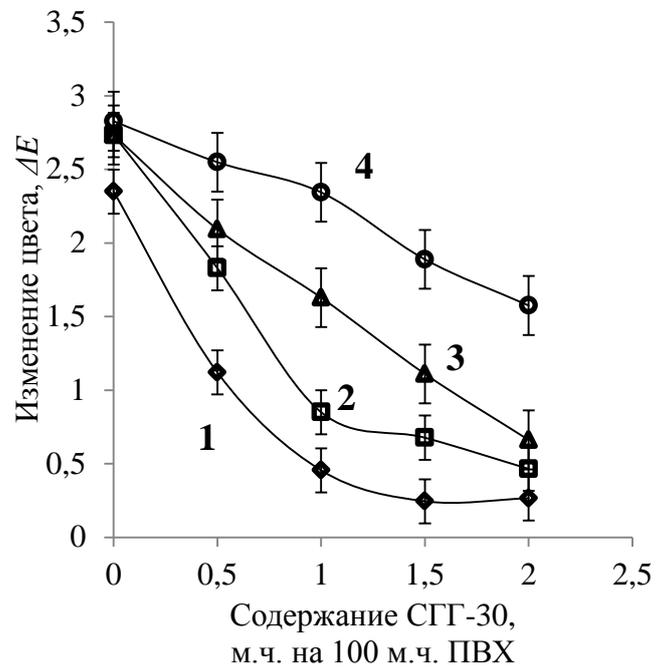


Рисунок 41 Зависимость изменения цвета ΔE ПВХ композиций, по сравнению с эталонной, в динамических условиях от содержаниях органосилоксана СГГ-30: 1– 180 °С, 2 – 190 °С, 3 – 200 °С, 4 – 210 °С (время термовоздействия 20 мин)

На рисунке 40 представлены зависимости изменения цвета композиций при различных температурах. Результаты по фиксированию изменения цвета образцов композиций представлены в таблице 37. При введении СГГ-30 заметно повышается термостабильность композиций. Так, в композициях не модифицированных СГГ-30 наблюдалась глубокая деструкция полимера, с образованием массы черного или темно-коричневого цвета. То есть, одного

свинцового стабилизатора было явно недостаточно для обеспечения стабильности полимера.

При введении органосилоксанового гидрида, уже при низких содержаниях (0,5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ), наблюдается значительное увеличение термостабильности композиций. Если при температуре 210 °С эта разница не столь ощутима, то при меньших температурах она весьма заметна. Постепенное увеличение содержания СГГ-30 приводит к значительному осветлению образцов.

В таблице 38 сравниваются цвета образцов композиций с 1 м.ч. ТОСС и различным содержанием СГГ-30 с композицией содержащей 3 м.ч. ТОСС. Образцы получали при смешении при 190 °С в течении 20 мин. Видно, что введение 0,5 м.ч. СГГ-30 приводит к осветлению термообработанных образцов ПВХ композиций, аналогичному достигаемому при введении дополнительно 2 м.ч. ТОСС.

Таблица 37. Изменение цвета ПВХ композиций при испытаниях в динамических условиях.

Температура в камере смесителя, °С	Содержание кремнийорганического стабилизатора, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ				
	0	0,5	1	1,5	2
180					
190					
200					
210					

Таблица 38. Сравнение цвета ПВХ композиции содержащей 3 м.ч. ТОСС с композициями, содержащими 1 м.ч. ТОСС и различное количество СГГ-30.

Температура в камере смесителя, °С	Содержание кремнийорганического стабилизатора, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ				
	0	0,5	1	1,5	2
190					
			Композиция содержащая 3 м.ч. ТОСС		

Для устранения эффектов, связанных стечением материала в камере смесителя (наличие механических напряжений, перегрева), был проведен аналогичные эксперименты по оценке влияния СГГ-30 на термостабильность в статических условиях. Для этого использовали порошкообразные композиции, состав которых приведен в таблице 39. Диоктилфталат был необходим для лучшей формуемости смеси в процессе прессования.

Таблица 39. Композиции на исследование стабильности ПВХ композиций в статическом режиме

Компонент	Содержание, м.ч.				
	К6	К7	К8	К9	К10
ПВХ	100	100	100	100	100
ТОСС	1	1	1	1	1
СГГ-30	0	0,5	1	1,5	2
ДОФ	10	10	10	10	10

На рисунке 42 представлены зависимости изменения цвета композиций при различных температурах. Результаты по фиксированию изменения цвета образцов композиций представлены в таблице 40.

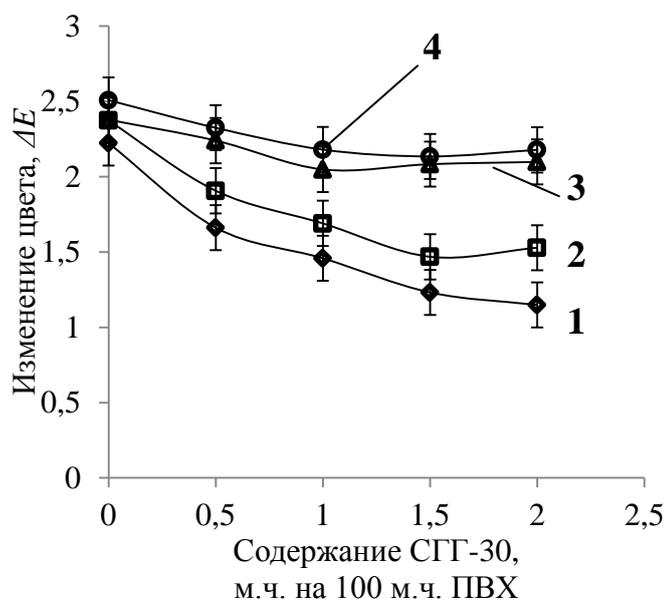


Рисунок 42 Зависимость изменения цвета ΔE ПВХ композиций, по сравнению с эталонной, в статических условиях от содержаниях органосилоксана СГГ-30: 1– 180 °С, 2 – 190°С, 3 – 200 °С, 4 – 210 °С (время термовоздействия 20 мин)

Таблица 40. Изменение цвета ПВХ композиций при испытаниях в статических условиях.

Температура пластин пресса, °С	Содержание кремнийорганического стабилизатора, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ				
	0	0,5	1	1,5	2
180					
190					
200					
210					

Введение СГГ-30 приводит к существенному осветлению композиций, что говорит о высокой термостабилизирующей эффективности СГГ-30. Однако, эффективность осветления ПВХ композиций в статических условиях гораздо меньше, чем в динамическом режиме. Большая термостабилизирующая

эффективность СГГ-30 при 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, уменьшая влияние этих неблагоприятных факторов.

Влияние СГГ-30 на изменение цвета композиций в статических условиях позволяет говорить о прохождении специфических химических реакций, ответственных за термостабилизацию полимера. Далее был исследован механизм этой термостабилизации. Он является многофакторным. Например, в литературе уже имеются сведения о возможности прививки этого класса веществ к ПВХ [250, 251], которые могут влиять на его термостабильность.

С целью исследования этих процессов и их влияния на термостабилизирующую способность СГГ-30 был проведен ряд дополнительных экспериментов: оценка вязкости растворов ПВХ композиций, ИК-спектроскопия этих растворов, оценка количества нерастворимой фракции в них.

На рисунке 43 представлены зависимости вязкости растворов ПВХ композиций от содержания СГГ-30 при различных скоростях сдвига во время эксперимента. В результате экспериментов было установлено, что вязкость увеличивается с увеличением времени прессования и при увеличении скорости сдвига.

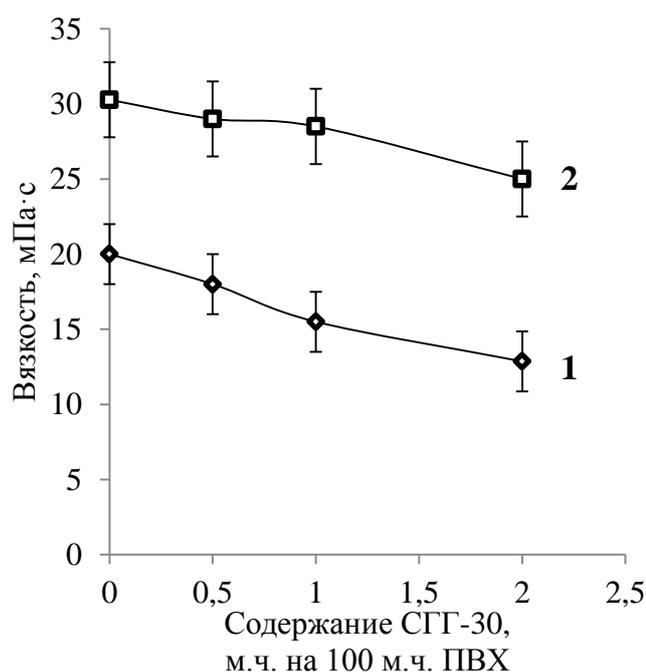


Рисунок 43. Зависимость вязкости растворов композиций ПВХ содержания СГГ-30. Время термовоздействия 1 – 5 мин, 2 – 10 мин. (скорость сдвига 100 c^{-1} , температура растворов $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Увеличение вязкости растворов ПВХ композиций, при увеличении времен термовоздействия, объясняется более глубокой деструкцией ПВХ при длительном воздействии высоких температур. Однако более важным является изменение вязкости растворов композиций при введении СГГ-30. Растворы композиций, содержащие гидриды, имеют меньшее значение вязкости, чем выше содержание гидрида в исходной композиции, тем меньше вязкость полученного из неё раствора. Заметим, что отбор проб для проведения испытаний осуществлялся из массы раствора, при этом осадок, который образовывался из нерастворимых частей композиции, не затрагивался. Этот осадок состоит из стабилизатора

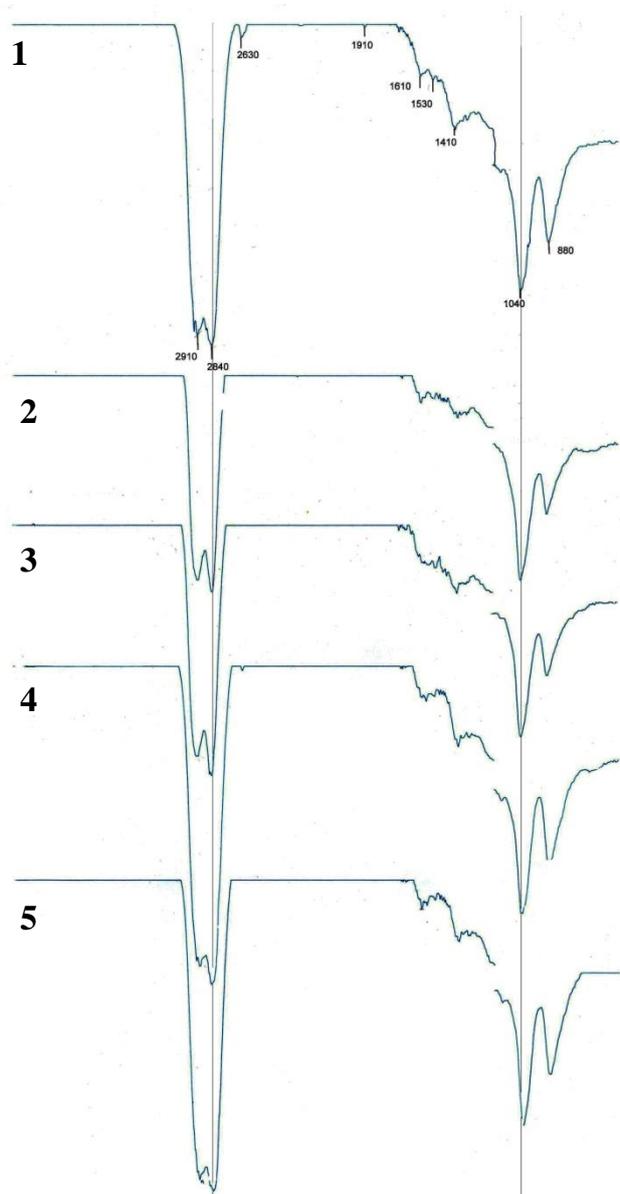


Рисунок 44. ИК-спектры растворов ПВХ композиций в ТГФ с различным содержанием гидрида. 1 – чистый ПВХ; 2 – 0 м.ч. СГГ-30, 5 минут выдержки; 3 – 0 м.ч. СГГ-30, 10 минут выдержки; 4 – 2 м.ч. СГГ-30, 5 минут выдержки; 5 – 2 м.ч. СГГ-30, 10 минут выдержки. ($T_{\text{раствора}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(ТОСС) и, возможно, нерастворимой фракции полимера. Если гидрид СГГ-30 является термостабилизатором и предотвращает структурирование ПВХ, вязкость этого раствора должна снижаться, что и наблюдается на практике.

Анализ растворов методом ИК-спектроскопии, показал уменьшение интенсивности полос поглощения ответственных за Si-H связи при термообработке образцов. Характеристические полосы поглощения Si-H связей наблюдаются в районе $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ [252]. На полученных ИК-спектрах (рисунок 44), растворов ПВХ композиций после прогрева, указанный диапазон полностью прозрачен, что говорит об отсутствии гидридных групп в растворе. Это

свидетельствует о протекании химических реакций с участием гидридных групп олигомера.

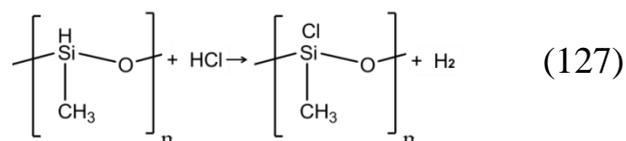
Дополнительно было проведена оценка количества нерастворимой в ТГФ фракции ПВХ. Результаты представлены в таблице 41.

Таблица 41. Количество нерастворимой в ТГФ фракции ПВХ композиции при различных условиях.

Содержание СГГ-30, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ	Время термовоздействия, мин	Содержание нерастворимой фракции, % масс.
0	5	4,1
	10	4,7
2	5	5,2
	10	8,5

Представленные данные указывают на появление небольшого количества нерастворимой фракции при наличии гидроксида в составе композиции. Это говорит о сшивании ПВХ макромолекул и потери их растворимости. Нужно отметить, что порядка 3% композиции состоит из нерастворимого стабилизатора (ТОСС) и соответственно он также входит в состав нерастворимой части композиции.

Химизм термостабилизации СГГ-30 может заключаться в связывании HCl .



Однако скорость этой реакции невелика и по нашему мнению этот механизм не является единственным. В работе [179] рассматривается возможность стабилизации ПВХ кремнийорганическими гидроксидами. В ней утверждается, что кремнийорганические гидриды строения (128), не оказывают влияния на процессы термостабилизации ПВХ. Однако в работах [251, 252] получены противоположные результаты.



Здесь важно обратить внимание на различные условия проведения экспериментов. Так в работе [179] исследования проводили в условиях эффективного удаления хлороводорода – т.е. в отсутствие автокатализа реакций разрушения ПВХ. В работах [250, 251] и в ходе данных исследований



Наличие нескольких атомов водорода определяет возможность взаимодействие гидрида с несколькими молекулами ПВХ и их сшивку. Подавление макромолекулярных бирадикалов, приводит к уменьшению скорости автокатализа и обуславливает термическую стабилизацию полимера.

Дальнейшие исследования должны представить более точную картину, но в рамках данной работы они излишни.

Все предыдущие исследования СГГ-30 проводились в композициях с термостабилизатором на основе свинца (ТОСС). Однако, в промышленности находят применения и другие стабилизаторы – оловоорганические и кальций/цинковые. В ходе работы эти стабилизаторы приводят к образованию хлоридов олова и цинка. Известно [179], что данные соединения являются сильными кислотами Льюиса и катализаторами Фиделя-Крафтса и могут приводить к сшиванию кремнийорганических гидридов [254]. Поэтому важно проверить работоспособность СГГ-30 в присутствии данных типов катализаторов.

Возможность совмещения СГГ-30 с этими термостабилизаторами оценивали при смешении на смесителе Брабендера композиций, состава представленного в таблице 42.

Таблица 42. Композиции для исследования совместимости СГГ-30 с другими термостабилизаторами.

Компонент	Содержание, м.ч.	
	К11	К12
ПВХ	100	100
ТОСС	3	3
СГГ-30	0,5	0,5
ДОФ	10	10
ООС		1
Ca/Zn стаб.	1	

Кальций/цинковый стабилизатор представлял собой порошкообразную смесь CaSt_2 и ZnSt_2 в соотношении 3:1 соответственно. Результаты экспериментов показали, что гидрид нельзя использовать с Ca/Zn и оловоорганическими стабилизаторами. Композиции изменяли цвет (чернели) и уже через несколько

минут смешения значительно деструктурировали. Таким образом, применение гидридов с указанными типами стабилизаторов затруднено. Дальнейшие исследования технологических и эксплуатационных свойств этих композиций не проводились.

Описанные выше химические процессы влияют на текучесть расплава ПВХ композиций. Для оценки этого влияния был измерен объемный расход композиций и скорости пристенного скольжения расплавов. Составы композиций представлены в таблице 39. Зависимости объемного расхода и скорости пристенного скольжения композиций от содержания гидрида СГГ-30 представлены на рисунке 45.

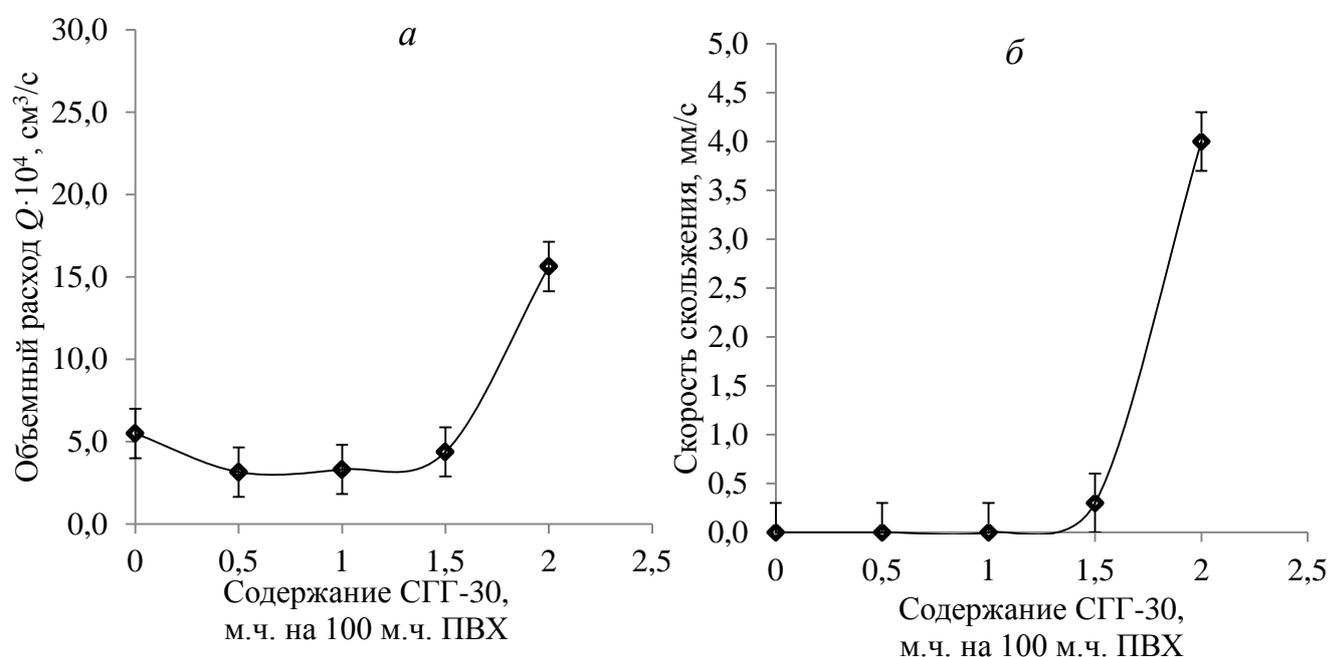


Рисунок 45. Зависимость объемного расхода (а) и скорости пристенного скольжения (б) ПВХ композиций от содержания СГГ-30 ($T = 190$ °С, груз 21,6 кг, $\tau = 190$ кПа).

Было установлено, что текучесть расплавов композиций, содержащих 0,5 и 1 м.ч. гидрида оказывается несколько ниже текучести расплавов композиции, не содержащей СГГ-30. Это может быть связано с процессом прививки СГГ-30 к молекулам ПВХ, в результате чего становится невозможным выход части этого органосилоксана на поверхность полимер-металл и эффективность его действия, как внешней смазки, снижается. Это подтверждается характером изменения пристенных скоростей скольжения (рисунок 45б). При больших концентрациях, появляется излишек «свободного» органосилоксанового гидрида и

он действует как внешняя смазка, что позволяет увеличить текучесть расплава модифицированных композиций.

Далее было рассмотрено влияние СГГ-30 на физико-механические свойства композиций. Составы используемых композиций представлены в таблице 39. Результаты испытаний представлены на рисунке 46.

Можно заметить некоторое увеличение модуля упругости, с увеличением содержания СГГ-30. При введении 0,5 м.ч. гидрида наблюдается 5-10%-ное падение прочности, в то время как введение 2 м.ч. снижает прочность на 25%. Снижается и относительное удлинение при разрыве.

Таким образом, применение органосилоксанового гидрида влияет на физико-механические показатели. Причем сложно понять положительно или отрицательно это воздействие. С одной стороны, увеличивается модуль упругости, с другой, падает прочность и способность к деформации.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, было выяснено, что силоксан с гидридными боковыми группами СГГ-30 способен проявлять термостабилизирующие свойства в ПВХ композициях. Также было установлено, что он, являясь дополнительно внешней смазкой, положительно влияет на перерабатываемость композиций и некоторые механические свойства получаемых материалов.

Сделано предположение, о возможных механизмах термостабилизации. В связи со сложностью протекающих в композициях процессов, не удалось, в рамках данной работы, полностью исследовать все процессы. Поэтому точные механизмы действия гидридов остаются неизвестны.

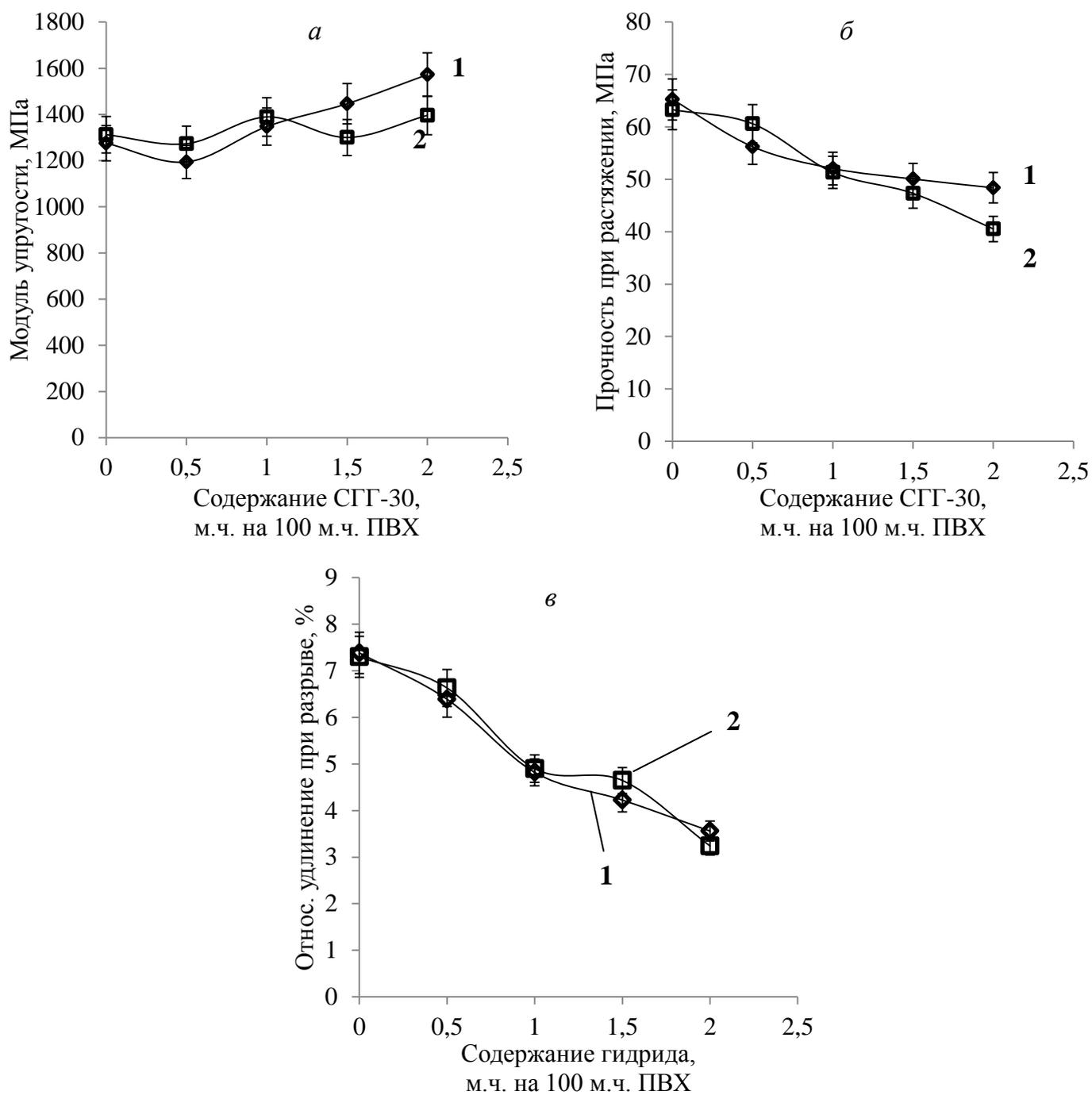


Рисунок 46. Зависимость физико-механических характеристик композиций от содержания гидрида СГГ-30 в композиции. Времена прессования образцов: 1 – 5 мин, 2 – 10 мин. (а) Модуль упругости; (б) Прочность при растяжении; (в) Относительная деформации при разрыве.

4. Поливинилхлоридные композиции, модифицированные смесями органосилоксановых олигомеров различной молекулярной структуры с полиэтиленовым воском и диоктилфталатом

ПВХ композиции обычно содержат комплекс различных технологических внешних и внутренних смазок, поэтому в данном разделе исследуется эффективность использования смесей органосилоксанов с другими модификаторами переработки – ПВ и ДОФ.

4.1 Жесткие ПВХ композиции, модифицированные смесями олигомерного диметилсилоксана с полиэтиленовым воском и диоктилфталатом

При изучении комплексных (смесевых) технологических смазок их эффективность, как и ранее, оценивалась по способности увеличивать текучесть, или объемный расход расплава, вытекающего через капилляр вискозиметра и скорость пристенного скольжения. На рисунке 47 представлены результаты измерения объемного расхода модифицированных расплавов жестких ПВХ композиций.

Сравнительные исследования были начаты с изучения эффективности олигомерного диметилсилоксана (ПМС-50) и полиэтиленового воска (ПВ300). Как видно из представленных на этом рисунке экспериментальных данных, ПМС-50 оказывается менее эффективной смазкой, чем полиэтиленовый воск. Смесь ПМС с полиэтиленовым воском также оказывается менее эффективной, чем полиэтиленовый воск (рисунок 47а). Однако, совмещение указанных добавок с диоктилфталатом (рисунок 47в) делает такую тройную смесь намного эффективнее, чем каждый индивидуальный компонент. Это позволяет говорить о возможности создания синергических смесей смазок на основе олигодиметилсилоксанов, при этом снижается стоимость таких добавок и увеличивается эффективность их применения. Также можно сделать вывод о том, что ДОФ принимает активное участие в работе смазывающей системы. Из представленных результатов видно, что заметный эффект синергизма можно наблюдать при концентрации ДОФ 3-5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ (рисунок 47б, в).

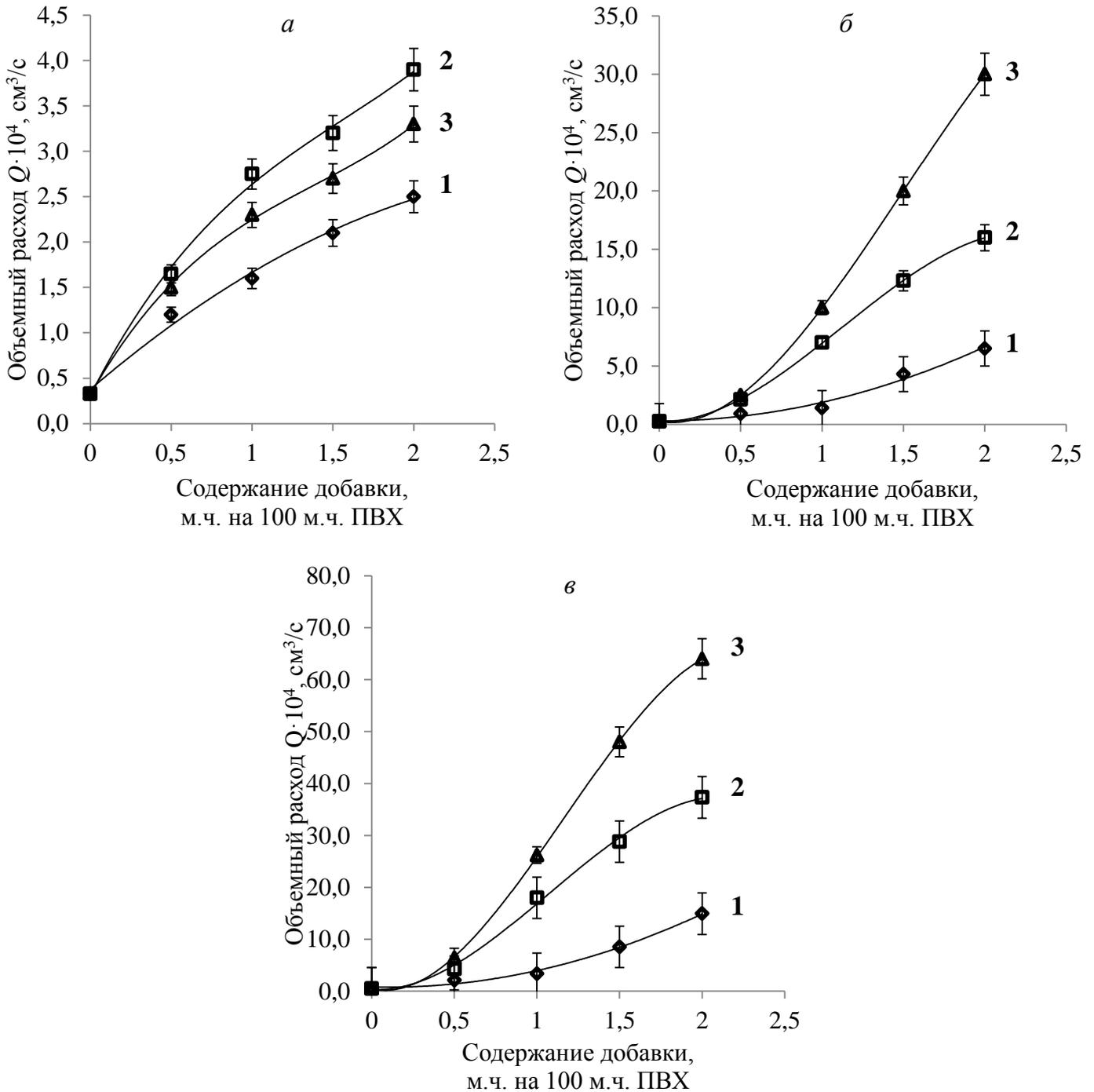


Рисунок 47. Зависимость объемных расходов ПВХ композиций от содержания добавок: 1 - ПМС-50, 2 - ПВ 300, 3 - ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%).

Содержание ДОФ: (а) 1 м. ч., (б) 3 м. ч., (в) 5 м. ч.

(состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, $T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 21,6 \text{ кг}$)

Для более наглядной иллюстрации сказанного выше, приведены зависимости объемных расходов расплавов ПВХ композиций от содержания ДОФ в композиции при различных содержаниях смеси смазок в системе (рисунки 48 и 49, соотношение ПМС-50/ПВ300 = 1/1).

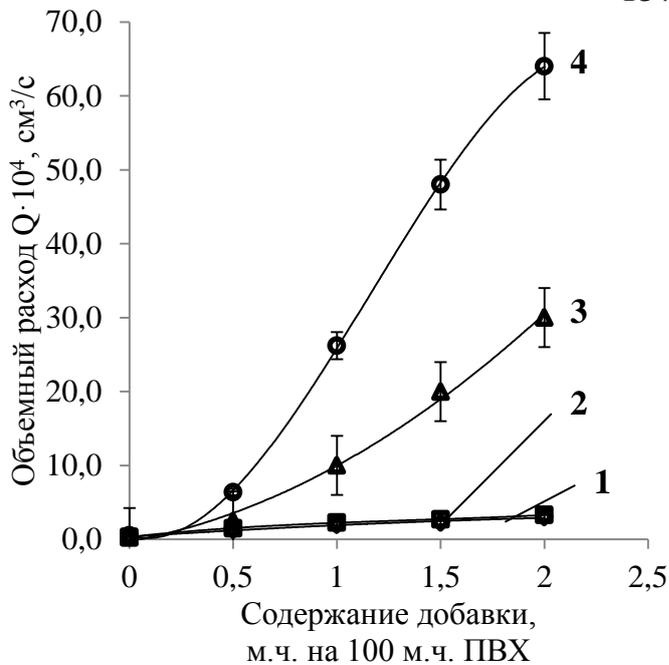


Рисунок 48. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от содержания смеси смазок ПМС/ПВ. Содержание ДОФ: 1 - 0 м.ч., 2 - 1 м.ч., 3 - 3 м.ч., 4 - 5 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, состав смеси ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%), $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 21,6\text{ кг}$)

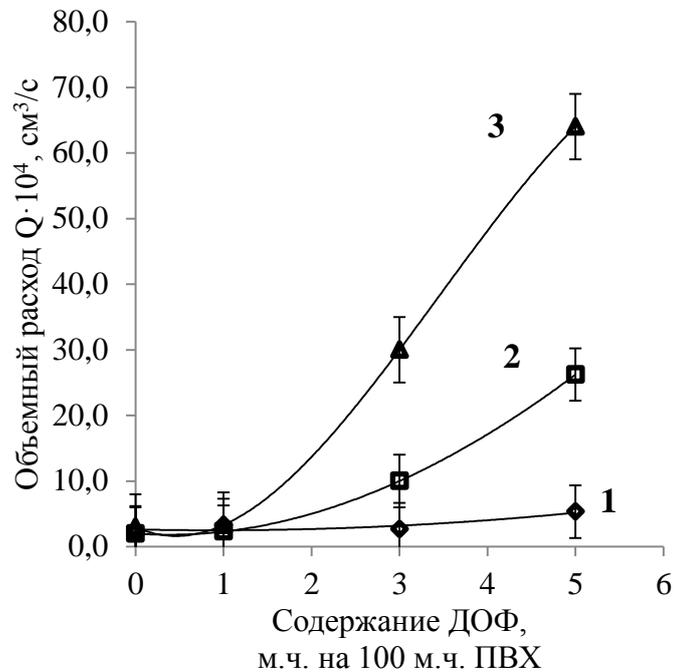


Рисунок 49. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от содержания ДОФ: Содержание смеси смазок ПМС/ПВ: 1 - 0 м.ч., 2 - 1 м.ч., 3 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, состав смеси ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%), $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 21,6\text{ кг}$)

На рисунке 49 отчетливо проявляется «усиливающее» влияние увеличения содержания ДОФ на эффективность применения смеси ПМС-50/ПВ300.

Для оценки влияния химической природы пластификатора, было проведено исследование жестких ПВХ композиций, содержащих различные пластификаторы. Были выбраны следующие соединения: диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилсебацат (ДОС), триоктилтримеллитат (ТОТМ), Оксаль Т-92. Результаты измерения объемных расходов представлены на рисунке 50. Отчетливо видно, что все пластификаторы (кроме Т-92) одинаково влияют на активность смазывающей системы (с учетом погрешности измерения). Можно сделать вывод о том, что роль природы пластификатора в явлении синергизма не так важна, как сам факт наличия пластификатора. Далее исследования проводились с композициями, содержащими ДОФ.

На следующем этапе было изучено влияние соотношения компонентов ПМС-50/ПВ300 в смазывающей системе, на проявление эффекта синергизма. Для этого было проведено измерение объемных расходов расплавов ПВХ композиций, содержащих различное соотношение ПМС-50/ПВ300. Результаты представлены на рисунке 51.

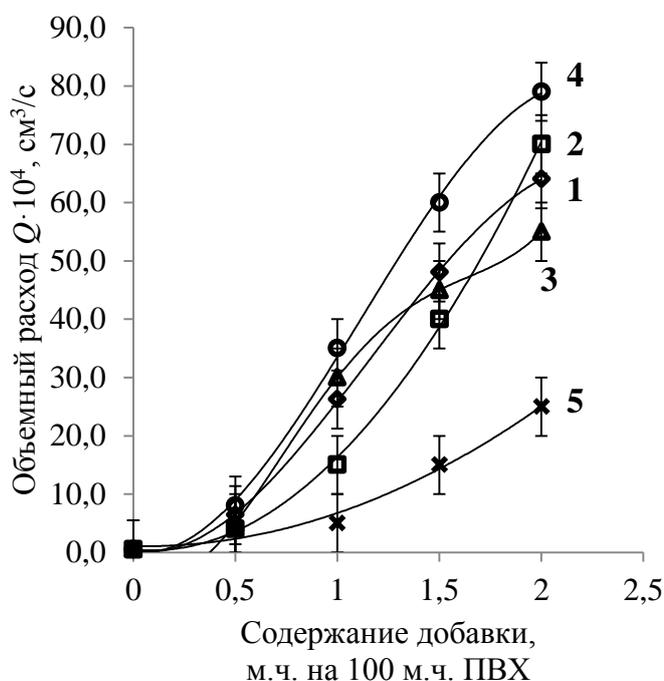


Рисунок 50. Зависимость объемных расходов ПВХ композиций от содержания смеси смазок ПМС/ПВ. Пластификаторы: 1 - ДОФ, 2 - ДБФ, 3 - ДОС, 4 - ТОТМ, 5 - Т-92 (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, состав смеси смазок ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%), количество пластификатора - 5 м.ч. $T = 195^\circ\text{C}$, $m = 21,6 \text{ кг}$)

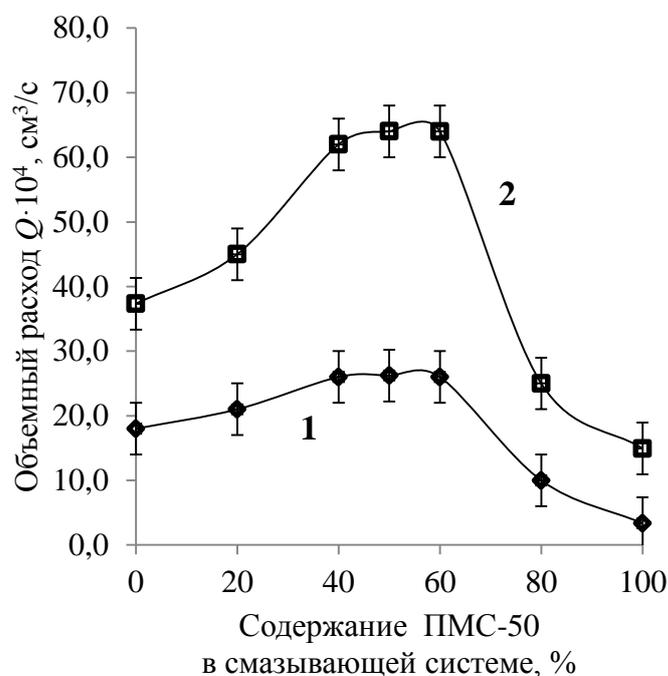


Рисунок 51. Зависимость объемных расходов ПВХ композиций от содержания ПМС-50 в смазывающей системе: 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ, $T = 195^\circ\text{C}$, $m = 21,6 \text{ кг}$)

Видно, что наибольший синергический эффект наблюдается при соотношении ПМС-50/ПВ300 = 50%/50%. Это соотношение наиболее эффективно, и его можно считать оптимальным.

Далее было исследовано влияние температуры и напряжений сдвига на стенке капилляра на объемный расход расплава (рисунок 52). При увеличении температуры текучесть композиций, содержащей смесь смазок увеличивается быстрее, чем композиций, содержащих только полиэтиленовый воск. Так, если объемные расходы композиций сосмесью смазок и композиций с ПВ300, при

температурах ниже 190 °С (463 °К), практически идентичны, то при температурах выше 205 °С (478 °К), характерной для высокоскоростных процессов переработки, наблюдается существенно большая текучесть композиций со смесью смазок. Увеличение эффективности смазывания при увеличении температуры может быть связано с увеличением подвижности компонентов. Смесью смазок может активно повлиять на саморазогрев расплава по схеме: возникновение локальных перегревов → повышение температуры → увеличение активности смазки → уменьшение сдвиговых напряжений. Смазка на основе смеси ПМС/ПВ будет повышать свою активность в локальных областях перегрева.

Далее было рассмотрено поведение расплавов жестких ПВХ композиций сосмесью смазок при различных напряжениях сдвига. Из приведенных на рисунке 52б данных, видно, что при увеличении напряжений сдвига эффективность смазывающего комплекса возрастает. Эти результаты сходны по характеру с температурной зависимостью. Это позволяет утверждать, что при увеличении

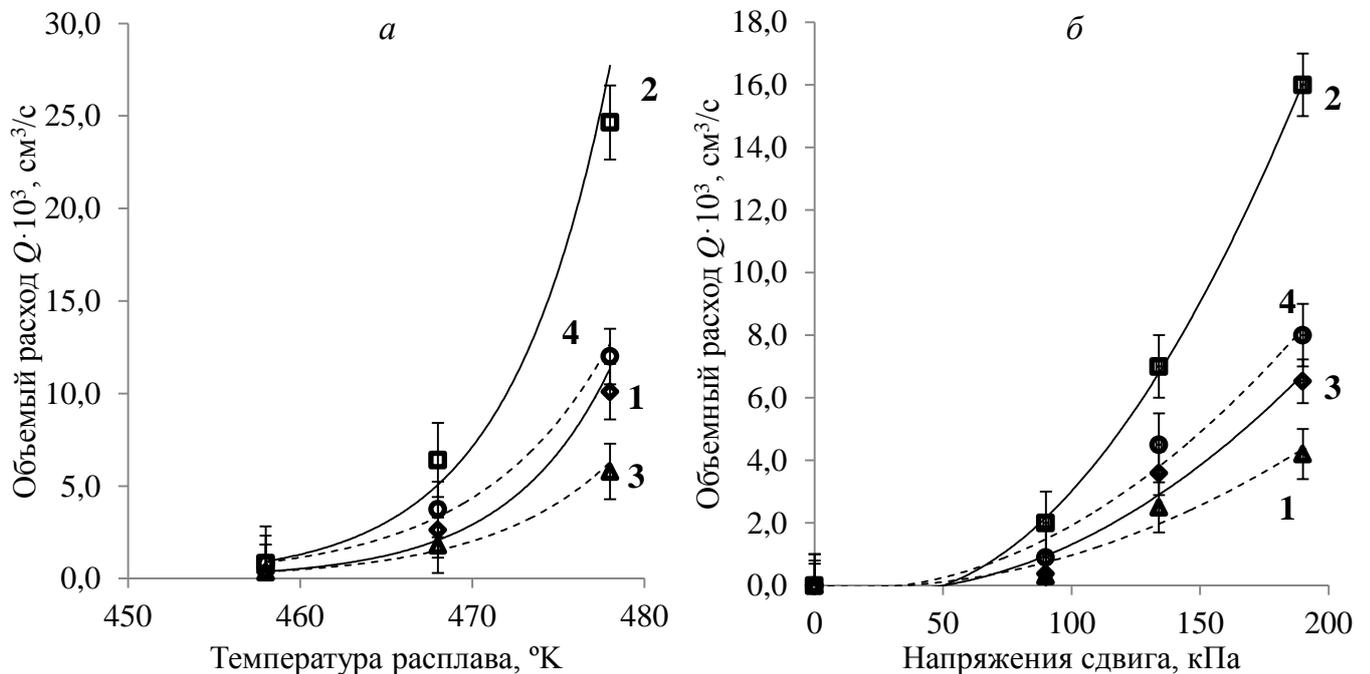


Рисунок 52. Зависимость объемных расходов ПВХ композиций от температуры расплава (а) ($\tau = 190$ кПа) и напряжения сдвига на стенке капилляра (б) ($T = 195$ °С). Содержание смазок: 1 - 1 м.ч. добавки, 2 - 2 м.ч. добавки, 3 - 1 м.ч. ПВ300, 4 - 2 м.ч. ПВ300.

Сплошной линией отмечены данные для смесевой добавки (ПМС-50/ПВ 300=50%/50%), штриховой линией отмечены данные для композиции содержащей только ПВ 300.

(состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ, $m = 21,6$ кг)

напряжений сдвига и температур смазывающий комплекс также начинает работать эффективнее.

Таким образом, смесь смазок может активно влиять на процессы переработки ПВХ. Изменяя свою эффективность в локальных зонах с наибольшими нагрузками на расплав, она позволяет уменьшить местные перегревы. Уменьшая местные перегревы, мы увеличиваем термическую стабильность полимера и тем самым уменьшаем количество необходимого термостабилизатора.

На следующем этапе было исследовано влияние смазывающей системы на течение расплава наполненных жестких ПВХ композиций. В качестве наполнителя использовали мел без поверхностной обработки. Результаты представлены на рисунке 53.

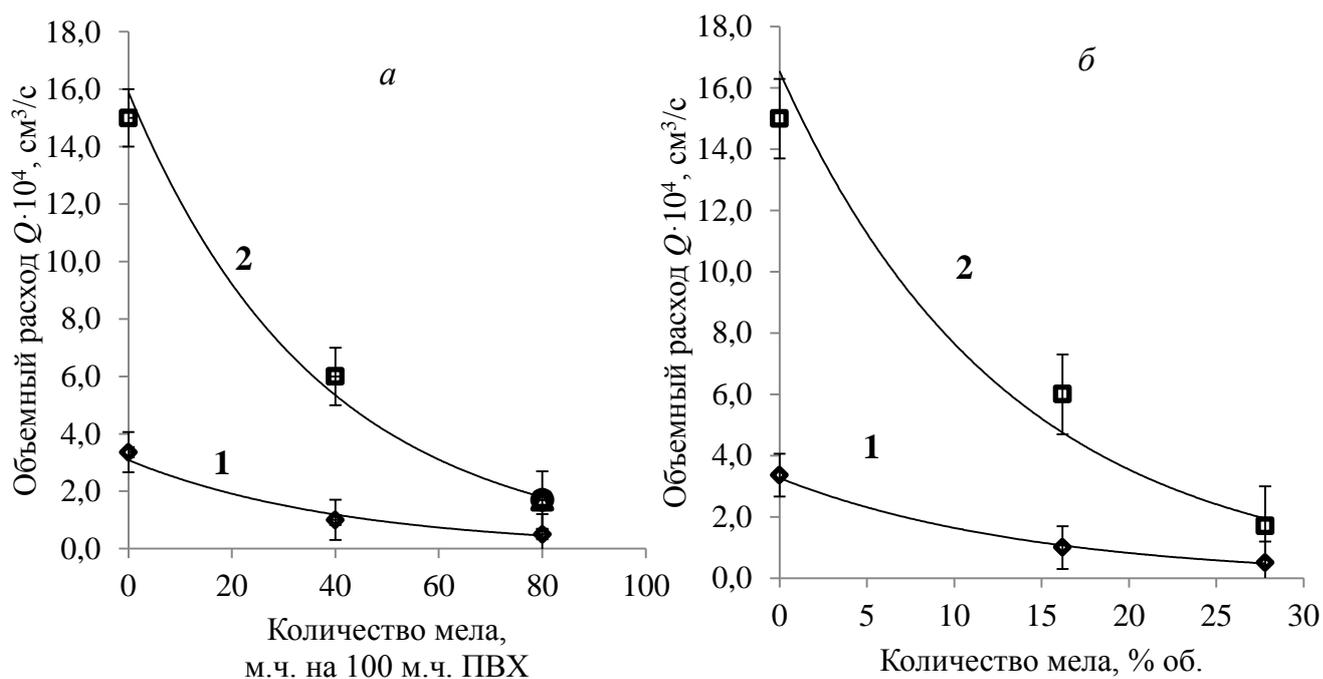


Рисунок 53. Изменение объемных расходов ПВХ композиций в зависимости от наполнения мелом. (а) м.ч. на 100 м.ч. ПВХ, (б) % об.

Содержание смазывающей системы (ПМС-50/ПВ 300=50%/50%): 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч.

(состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ, $T = 195^\circ\text{C}$, $m = 21,6 \text{ кг}$)

При увеличении содержания мела эффективность смазывающей системы снижается. При содержании мела порядка 15 % об. (~40 м.ч.) его

работоспособность невелика. Однако, при обычно используемых степенях наполнения (до 15 % об.) смесевая смазка эффективна.

Можно предположить, что основной причиной повышенной эффективности смесевых добавок является увеличение скорости пристенного скольжения расплава. На рисунке 54 показаны зависимости пристенных скоростей скольжения расплавов от содержания смазывающих добавок. Видно, что композиции сосмесью смазок ПМС/ПВ показывают более высокие скорости скольжения, чем композиции содержащие отдельно ПВ300 или ПМС-50. Это приводит к резкому увеличению объемного расхода расплава. Таким образом, механизм работы смазывающей системы сводится к уменьшению трения на поверхности металл-полимер и проскальзыванию расплава по стенке капилляра, т.е. он действует как высокоэффективная внешняя смазка.

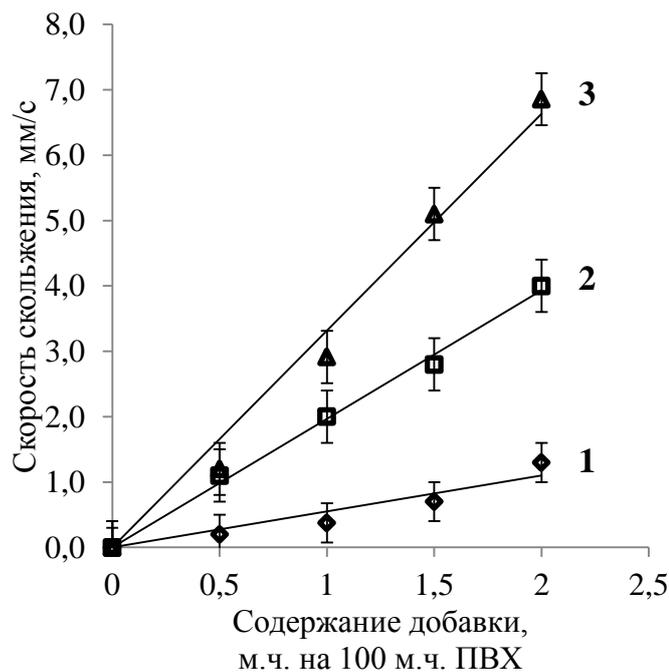


Рисунок 54. Зависимость скорости скольжения ПВХ композиций по стенке капилляра от содержания смазывающей добавки: 1 - ПМС-50, 2 - ПВ 300, 3 - ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%). (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ, $T = 195$ °С, $\tau = 190$ кПа)

На рисунке 55 приведены результаты исследования скоростей скольжения композиций, содержащих систему смазок с различным соотношением ПМС-50/ПВ300. Полученные зависимости аналогичны данным, представленным на рисунке 51. Как видно, оптимальным соотношением компонент ПМС-50/ПВ300 является соотношение близкое к 50%/50% масс.

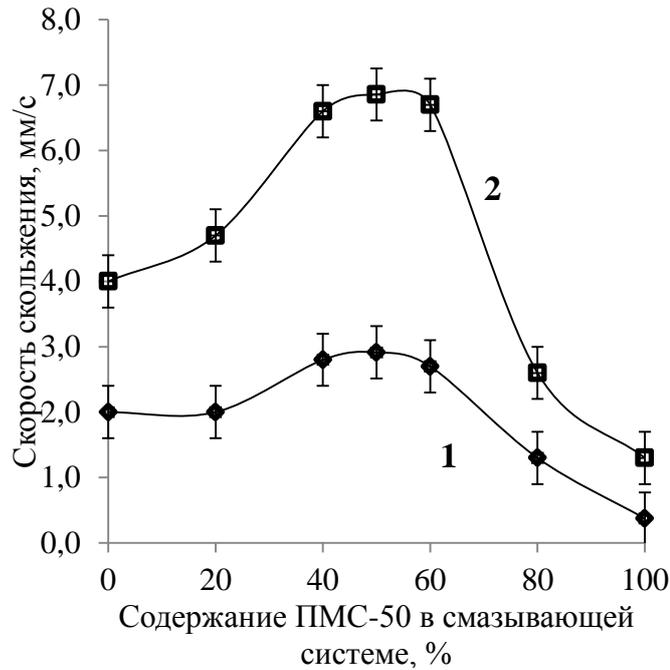


Рисунок 55. Зависимость скорости скольжения ПВХ композиций по стенке капилляра от содержания ПМС-50 в смазывающей системе: 1 - 1 м.ч. добавки, 2 - 2 м.ч. добавки. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ, $T = 195$ °С, $\tau = 190$ кПа)

На рисунке 56 показана зависимость скорости скольжения композиций содержащих смесь смазок от температуры расплава и напряжения сдвига на стенке капилляра.

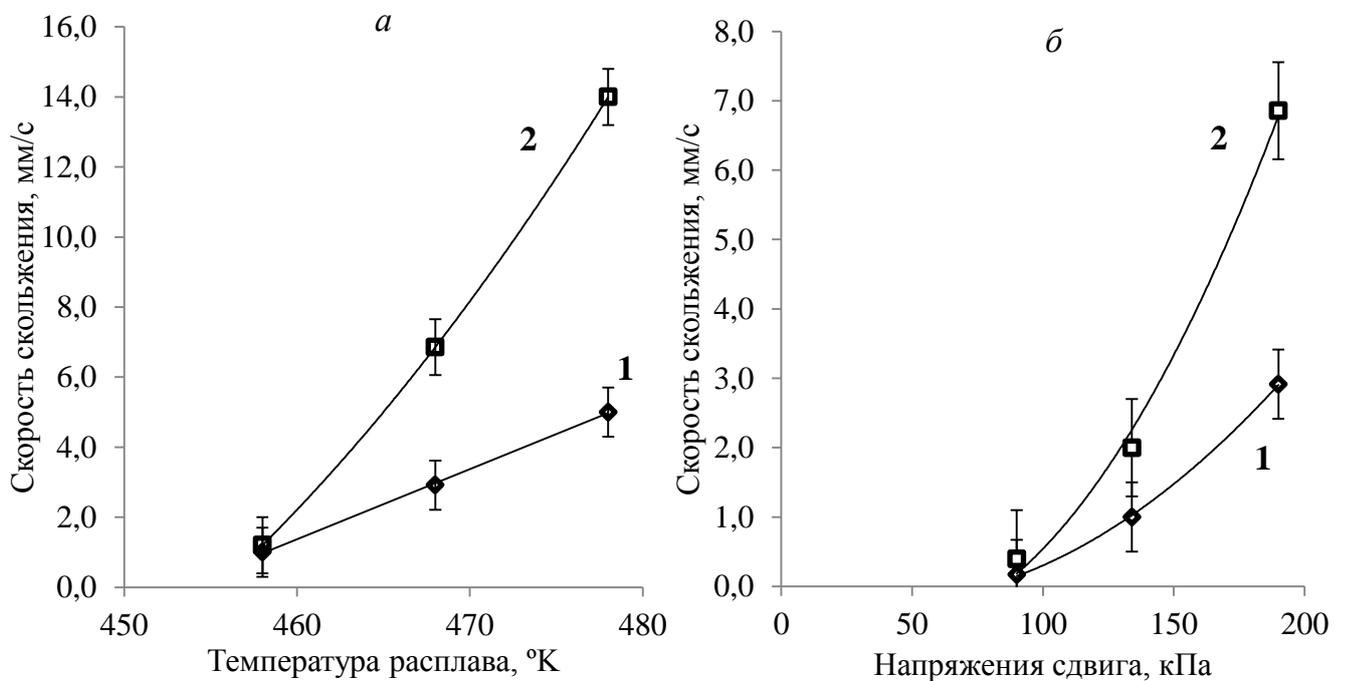


Рисунок 56. Зависимость скорости пристенного скольжения ПВХ композиций от температуры расплава (а) ($\tau = 190$ кПа) и напряжения сдвига на стенке капилляра (б) ($T = 195$ °С). Содержание смазки ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%): 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м.ч. ДОФ)

Из этих данных следует, что скорость скольжения серьезно увеличивается при увеличении температуры, и является причиной возрастания текучести расплавов композиций при больших температурах. Скорость пристенного скольжения существенно возрастает при увеличении напряжений сдвига (рисунок 56б), что свидетельствует о чувствительности смазывающей системы к механическим напряжениям и объясняет изменение объемных расходов рассмотренных ранее. Такое поведение позволяет утверждать, что при увеличении напряжений сдвига и температуры смазывающий комплекс также начинает работать эффективнее. Можно предположить, несовместимые между собой добавки, мигрируя на поверхность расплава, образуют устойчивый смазывающий слой с развитой поверхностью раздела фаз и структурой, чувствительной к сдвиговому воздействию (микрогетерогенной слоистостью). При этом пластификатор ускоряет миграцию смазок (ПМС и ПВ-300) на смазываемую поверхность, а также играет роль диспергатора, способствующего их равномерному распределению.

Таким образом, синергизм в поведении композиций с системой смазок связан именно с ростом скоростей пристенного скольжения расплава полимера.

4.1.1 Рассмотрение эффективности смеси смазок в композициях промышленного состава

Для исследования воспроизводимости полученных результатов и повышения эффективности разработанной смазывающей системы в промышленных композициях ПВХ, были изготовлены композиции, использующиеся в настоящее время в реальных процессах переработки: экструзия, литье под давлением.

Для сравнения эффективности промышленно применяемых смазок и разработанной нами системы ПМС/ПВ, оценивали текучесть расплава композиций промышленного состава, модифицированные различными типами

смазок. Состав смазывающей системы представлен в таблице 43. Составы сравниваемых композиций представлены в таблице 44 и 45.

Таблица 43. Состав смазывающей системы.

Компонент	Содержание компонентов смеси смазок, % масс	Содержание, м.ч.
ПМС-50	14	1
ПВ300	14	1
ДОФ	72	5

Результаты исследований приведены на рисунке 57. Можно сделать вывод, что эффективность смазывающей системы не уступает по эффективности промышленно применяемым смазкам. В случае экструзионных композиций, эффект применения данной системы оказывается небольшим и сравним с эффектом применения обычных смазок. В случае литевой композиции, наблюдается гораздо большая эффективность предлагаемой смеси, по сравнению с промышленно применяемыми. Это может быть связано с меньшим содержанием мела в композиции, который существенно уменьшает эффективность применения комплексной смазки ПМС/ПВ.

Также отмечено, что эффективность новой смазывающей системы увеличивается с ростом температурой сильнее, чем у обычных смазок.

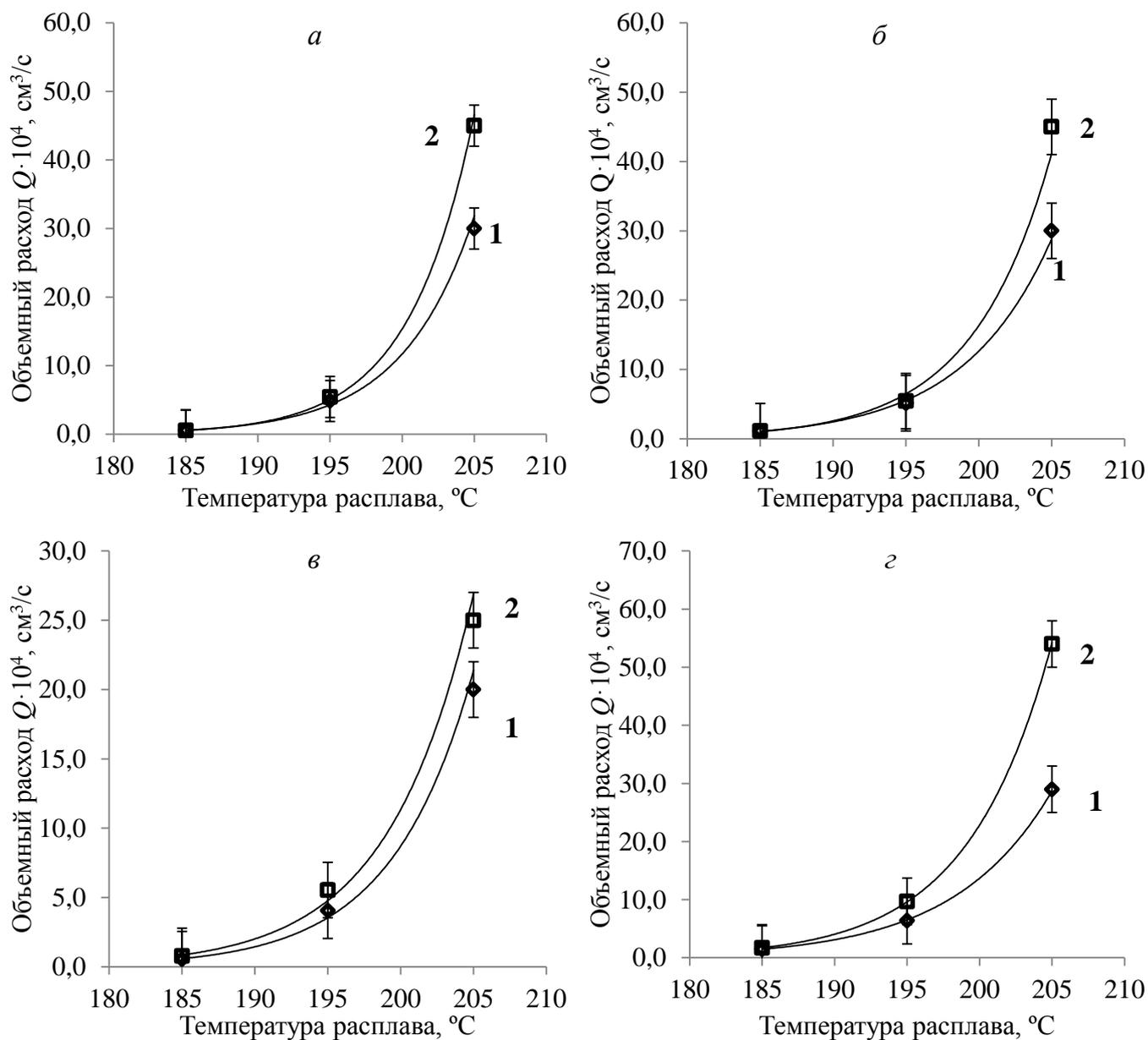


Рисунок 57. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от температуры расплава 1 - композиция без новой смазки; 2 - композиция с новой смазкой.

(а) - трубная композиция для одношнекового экструдера; (б) - трубная композиция для двухшнекового экструдера; (в) - композиция для сайдинга; (г) - композиция для фитингов.

($m = 21,6$ кг)

Таблица 44. Составы промышленных композиций.

Процесс переработки	Композиция	Обозначение	Состав, м.ч.								
			ПВХ	ТОСС	CaSt ₂	ПВ	ОПВ	мел	Оксид титана	Акриловый модификатор переработки	Модификатор ударопрочности
Экструзия	Трубная, для одношнекового экструдера	Ж.1	100	2	1,5	0,9	0,1	20	1	2	
	Трубная, для двухшнекового экструдера	Ж.2	100	2	0,8	1,2	0,2	20	1	2	
	Для сайдинга	Ж.3	100	2	1,4	1,1		35	0,5	0,75	4
Литье под давлением	Композиция для фитингов	Ж.4	100	2	1,5	1,5		5	1	0,5	

Таблица 45. Составы промышленных композиций с системой смазок.

Процесс переработки	Композиция	Обозначение	Состав, м.ч.						
			ПВХ	ТОСС	Смазывающий комплекс	мел	Оксид титана	Акриловый модификатор переработки	Модификатор ударопрочности
Экструзия	Трубная, для одношнекового экструдера	Ж.1м	100	2	2,5	20	1	2	
	Трубная, для двухшнекового экструдера	Ж.2м	100	2	2,2	20	1	2	
	Для сайдинга	Ж.3м	100	2	2,5	35	0,5	0,75	4
Литье под давлением	Композиция для фитингов	Ж.4м	100	2	3	5	1	0,5	

4.2 Жесткие ПВХ композиции, модифицированные олигомерными органосилоксанами САГ-14 и СГГ-30 совместно с полиэтиленовым воском и диоктилфталатом

Как было показано в разделе 4.1, ПМС и ПВ300 в присутствии ДОФ проявляют эффект синергизма. Было бы интересно исследовать аналогичные смеси органосилоксана САГ-14 с ПВ300 в присутствии ДОФ. Для этого использовали базовые композиции, состав которых представлен в таблице 46.

Таблица 46. Базовая композиция для исследования эффекта синергизма смеси САГ-14/ПВ300

Компонент	Содержание, м.ч.
ПВХ	100
ТОСС	3
ДОФ	5

В состав композиции вводили различное количество смазывающих добавок. Результаты измерений объемных расходов и скоростей пристенного скольжения представлены на рисунке 58.

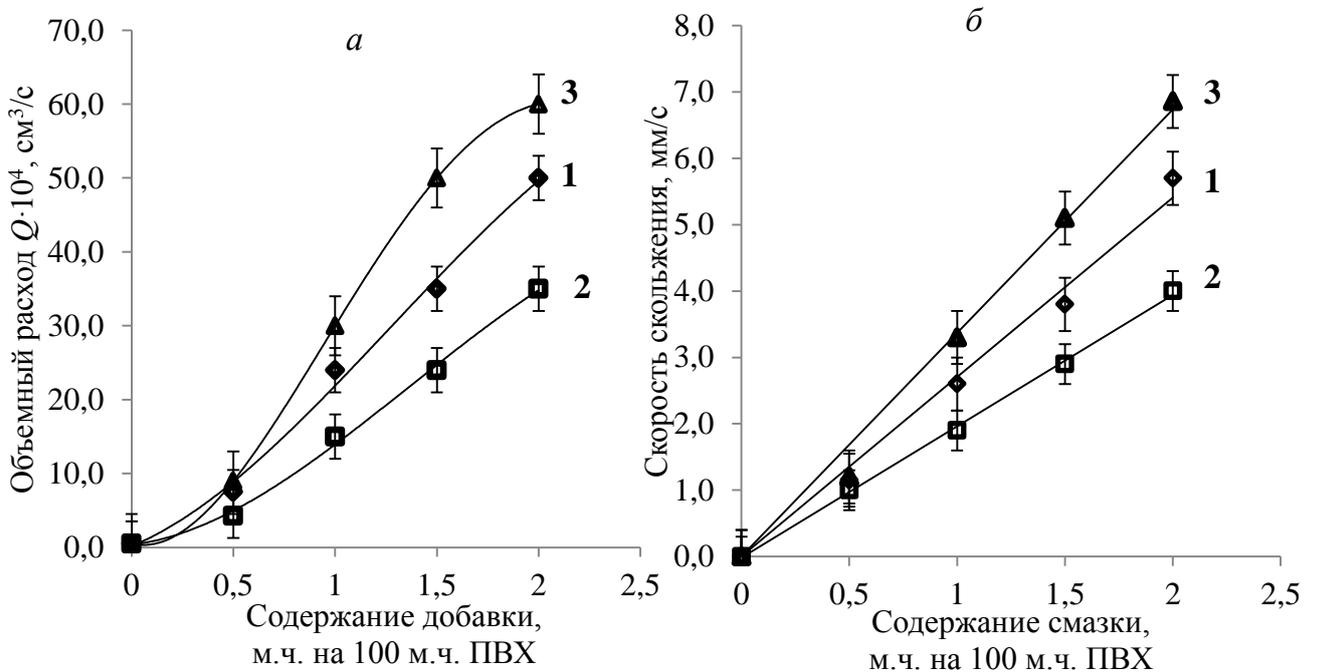


Рисунок 58. Зависимость объемного расхода (а) и скорости пристенного скольжения (б) ПВХ композиций от содержания добавок: 1 - САГ-14, 2 - ПВ 300, 3 - САГ-14/ПВ 300 (50%/50%). (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м. ч. ДОФ, $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 190\text{ кПа}$)

Из представленных зависимостей следует, что олигомерный органосилоксан с протяженными боковыми алкильными радикалами является более эффективной смазкой, чем полиэтиленовый воск. При совмещении органосилоксана САГ-14 с полиэтиленовым воском также есть эффект синергизма.

Измерения скоростей пристенного скольжения, представленных выше композиций (рисунок 58б) показали, что скорость скольжения композиций с ПВ300 меньше скоростей скольжения композиций с органосилоксаном САГ-14, а смесь полиэтиленового воска с САГ-14 дает наибольшую скорость скольжения. Такое поведение подобно описанному выше для смесей с ПМС.

Несколько иное поведение демонстрирует система смазок на основе органосилоксана СГГ-30. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 59. Наблюдается уже знакомая картина, до содержания 1,5 м.ч. гидрида объемный расход композиций с гидридом оказывается меньше этого показателя для композиции без него.

При концентрации 1,5 м.ч. и выше смазывающих компонентов ПВ300/СГГ-30 имеется увеличение эффективности работы системы по сравнению с композицией содержащей только гидрид. При этом содержании СГГ-30 имеется некоторый избыток гидрида в системе, который не успевает прореагировать с ПВХ и синергически взаимодействует с ПВ300 и ДОФ. Таким образом, органосилоксановому гидриду СГГ-30 также свойственно проявлять синергизм с ПВ300 и ДОФ. Данный эффект связан со скольжением в пристенной области расплава, о чем свидетельствуют данные рисунка 59б. Таким образом, олигомерный органосилоксановый гидрид также способен проявлять синергические свойства в смеси с ПВ300 и ДОФ, однако требуются его более высокие концентрации, что связано с химическими процессами, протекающими с его участием.

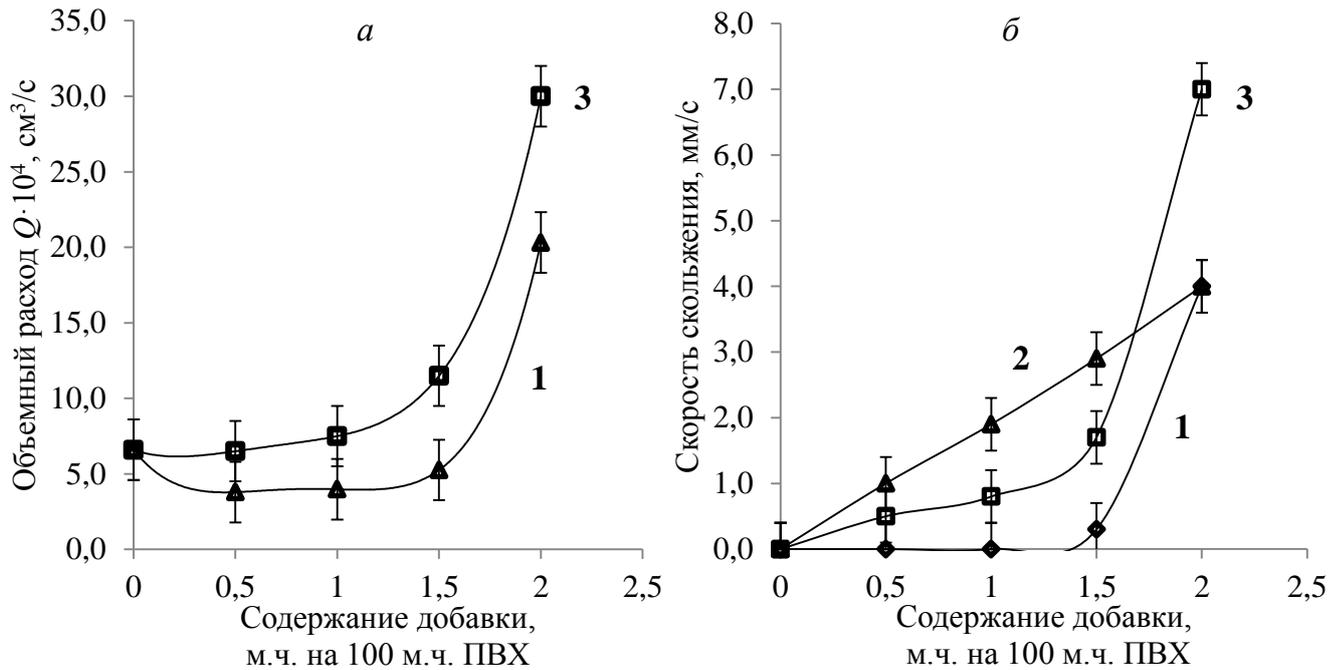


Рисунок 59. Зависимость объемного расхода (а) и скорости пристенного скольжения (б) ПВХ композиций от содержания смазывающей добавки: 1 - СГГ-30, 2 – ПВ-300, 3 – СГГ-30/ПВ 300 (50%/50%).(состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 5 м. ч. ДОФ, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 21,6 \text{ кг}$, $\tau = 190 \text{ кПа}$)

4.3 Пластифицированные ПВХ композиции, модифицированные смесями ПМС с полиэтиленовым воском

Так как синергизм смеси олигодиметилсилоксанов и полиэтиленового воска в жестких ПВХ композициях проявляется лишь в присутствии пластификатора, можно предположить, что в пластикатах ПВХ, с большим содержанием ДОФ, должен наблюдаться похожий эффект. Результаты измерения текучести расплавов пластикатов представлены на рисунке 60.

Полиэтиленовый воск и олигодиметилсилоксан отдельно практически не влияют на увеличение текучести расплава пластикатов, однако резкое увеличение объемного расхода наблюдается при совмещении полиэтиленового воска с олигодиметилсилоксаном. Эффект ещё более выражен, чем у жестких композиций.

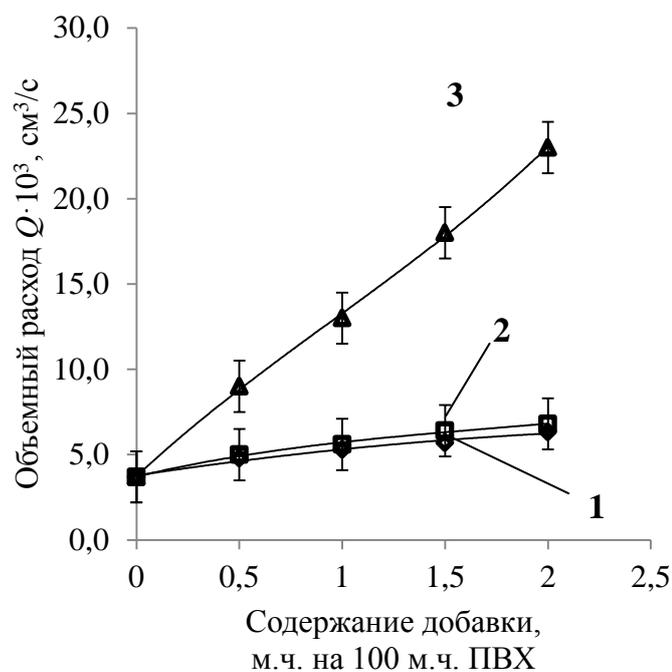


Рисунок 60. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от содержания добавок: 1 - ПМС-50, 2 - ПВ 300, 3 - ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%).
(состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170$ °С, груз 5,5 кг)

Далее было изучено влияние состава смазывающей системы и величины напряжения сдвига на эффективность действия смазки. Результаты представлены на рисунках 61 и 62. Состав смеси смазок, как следует из рисунка 61, влияет на эффективность её действия. По сравнению с аналогичной зависимостью для жестких композиций, нет четко выраженного плато, на котором наблюдается синергизм. Вместо него присутствует плавное изменение объёмных расходов течения расплава в широкой области составов смазывающего комплекса. Это связано, по всей видимости, с большим содержанием пластификатора.

Зависимость объемного расхода от напряжения сдвига (рисунок 62) сходна с такой же зависимостью для жестких ПВХ композиций, но расположена в области более низких напряжений, что связано с более низкой вязкостью расплава пластифицированных композиций.

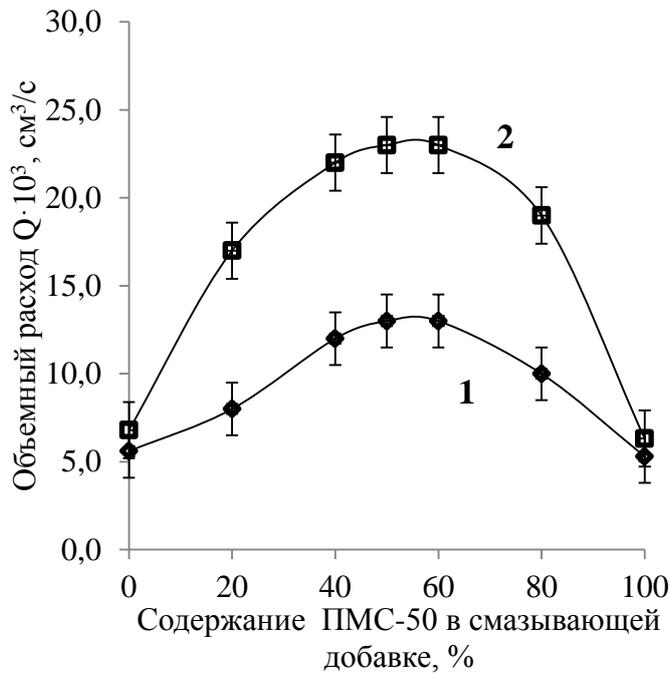


Рисунок 61. Зависимость объемных расходов ПВХ композиций от содержания ПМС-50 в смазке ПМС/ПВ: Содержание смазки: 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170^\circ\text{C}$, груз 5.5 кг)

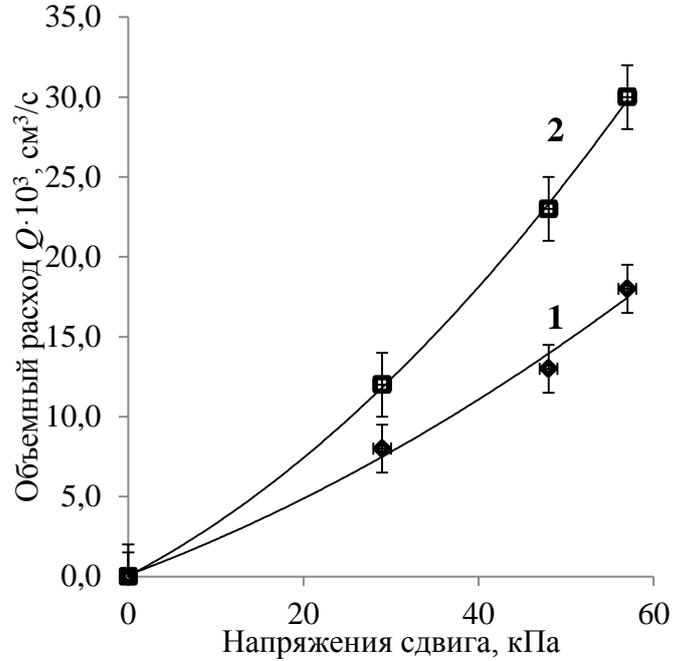


Рисунок 62. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от напряжений сдвига на стенке капилляра: Содержание смазки ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%): 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч.. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170^\circ\text{C}$)

На рисунке 63 приведена зависимость объемного расхода композиций от температуры расплава при различном содержании смазывающей системы.

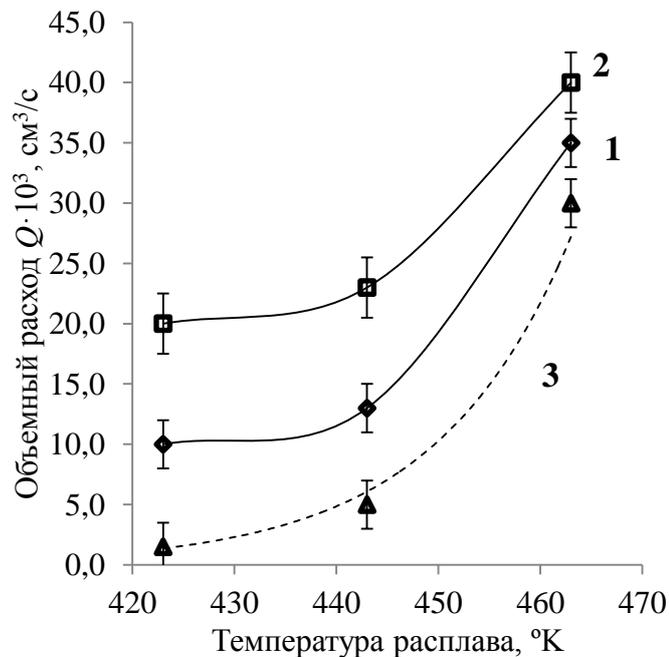


Рисунок 63. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от температуры расплава. Содержание смазки ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%): 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч., 3 - 0 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, груз 5,5 кг)

Наблюдается увеличение эффективности работы смазки при уменьшении температуры. Так при температуре 190 °С (463 °К) разница объёмных расходов композиций содержащих различное количество смазки невелика. В тоже время при температуре 150 °С (423 °К) введение системы смазок приводит к значительному росту текучести расплавов. Так, расход расплава для композиции содержащей 2 м.ч. смазывающей системы при температуре 150 °С превосходит тот же показатель для композиции без смазок на порядок! У тех же композиций этот показатель для температуры расплава 190 °С равен всего 1,33 раза. Это существенное отличие в поведении системы смазок в пластифицированных композициях, в сравнении с жесткими ПВХ композициями. Оно позволяет уменьшать температуры переработки при этом, не ухудшая условия течения расплава, не создавая дополнительные нагрузки на оборудование. Снижая термическое воздействие на полимер, мы тем самым получаем возможность уменьшить необходимое количество термостабилизатора, а также уменьшить расход электроэнергии и увеличить эффективность процесса охлаждения изделий, таким образом, повышается энергоэффективность производства.

На рисунке 64 приведены зависимости объёмного расхода при течении расплава композиций от содержания наполнителя (мела) при различном содержании смазывающей системы.

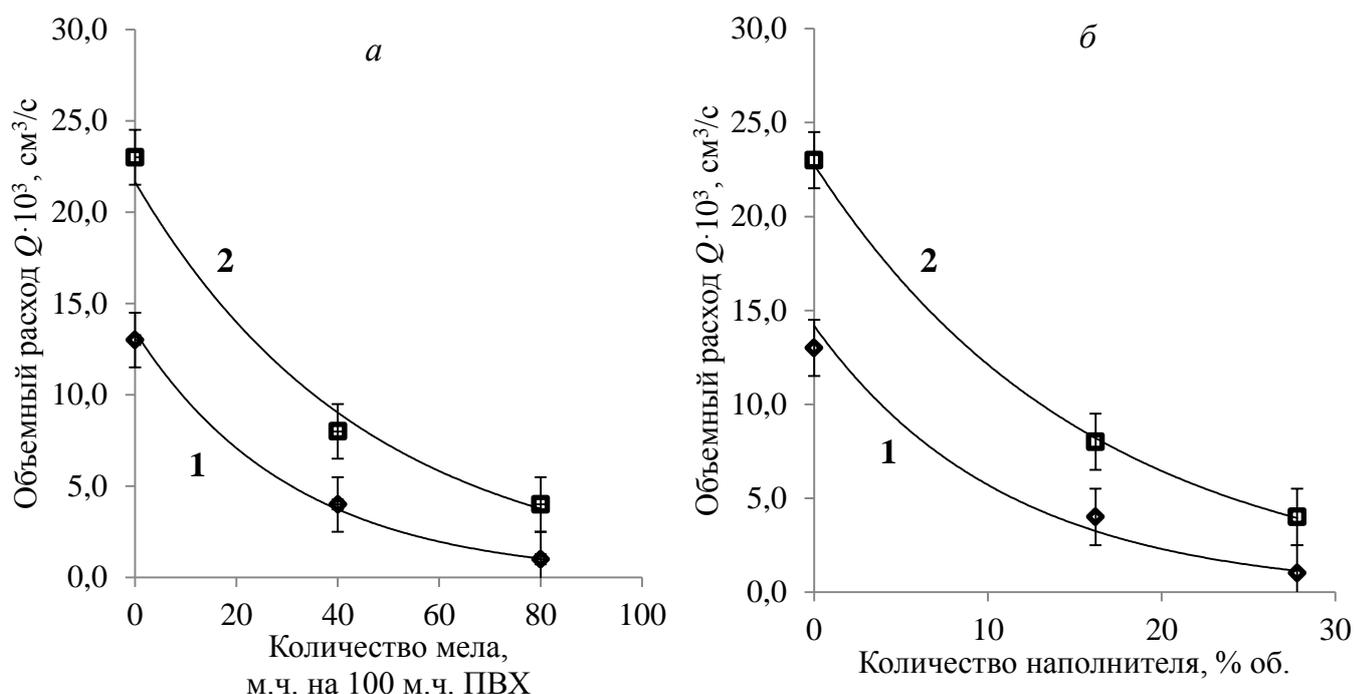


Рисунок 64. Зависимость объемного расхода ПВХ композиций от наполнения мелом. (а) м.ч. на 100 м.ч. ПВХ, (б) % об. Содержание смазки ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%): 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$)

Эти зависимости аналогичны полученным для жестких ПВХ композиций. Текучесть этих композиций уменьшается с увеличением количества наполнителя, что вполне ожидаемо. Однако, даже при высоких степенях наполнения, в пластикатах, смесь смазок сохраняет свою высокую эффективность.

Для уточнения особенностей механизма действия смесевых смазок в пластифицированных композициях были проведены эксперименты с измерением пристенных скоростей скольжения при различных условиях. Результаты представлены на рисунках 65-68. Ход экспериментальных кривых указывает на то, что поведение пластифицированных ПВХ композиций, содержащих смесь смазок ПМС/ПВ, может быть объяснено с позиций изменения именно скоростей пристенного скольжения, как и в случае жестких ПВХ композиций. Однако, в дополнительном комментарии нуждается зависимость скорости пристенного скольжения от температуры расплава.

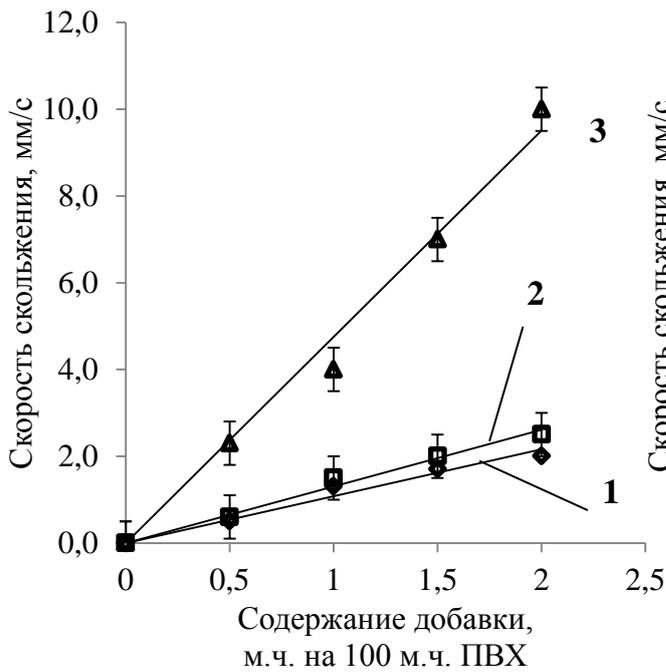


Рисунок 65. Зависимость скорости скольжения ПВХ композиций по стенке капилляра от содержания добавки: 1 - ПМС-50, 2 - ПВ 300, 3 - ПМС-50/ПВ300 (50%/50%). (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 48\text{ кПа}$)

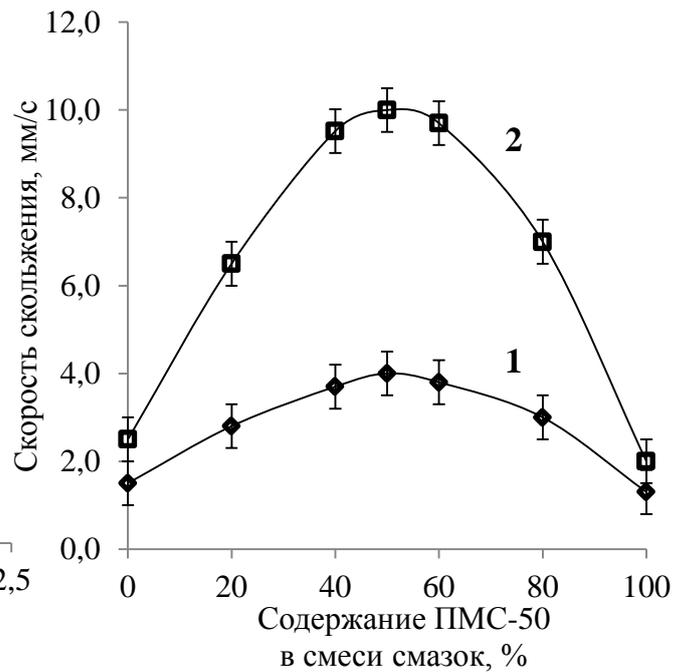


Рисунок 66. Зависимость скорости скольжения ПВХ композиций по стенке капилляра от содержания ПМС-50 в смазке ПМС/ПВ. Содержание смазки: 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 48\text{ кПа}$)

Как указывалось выше, эффективность смазывающей системы в пластикатах возрастает при уменьшении температуры. Это можно объяснить с позиций зависимости скорости пристенного скольжения от температуры. Если сравнить зависимость скорости скольжения от температуры для жестких и пластифицированных композиций, то можно заметить, что для жестких композиций скорость скольжения при уменьшении температуры расплава снижается быстрее, чем для пластикатов (рисунок 56 и 67 соответственно). На текучесть композиций влияет как вязкость расплава, так и скорость пристенного скольжения. В случае жестких ПВХ композиций небольшое изменение вязкости расплава сопровождается значительным уменьшением скорости пристенного скольжения, что приводит к быстрому падению и объёмного расхода.

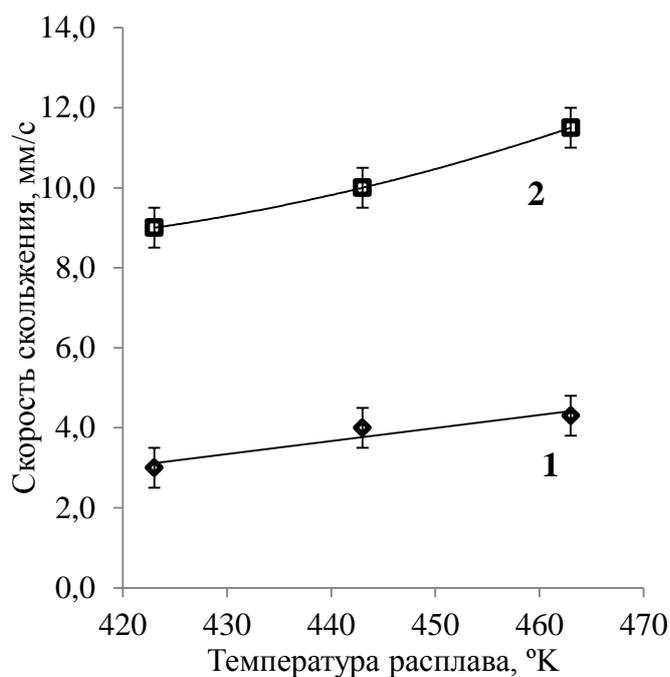


Рисунок 67. Зависимость скорости пристенного скольжения ПВХ композиций от температуры расплава. Содержание смазки ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%): 1 - 1 м.ч. добавки, 2 - 2 м.ч. добавки. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $\tau = 48$ кПа)

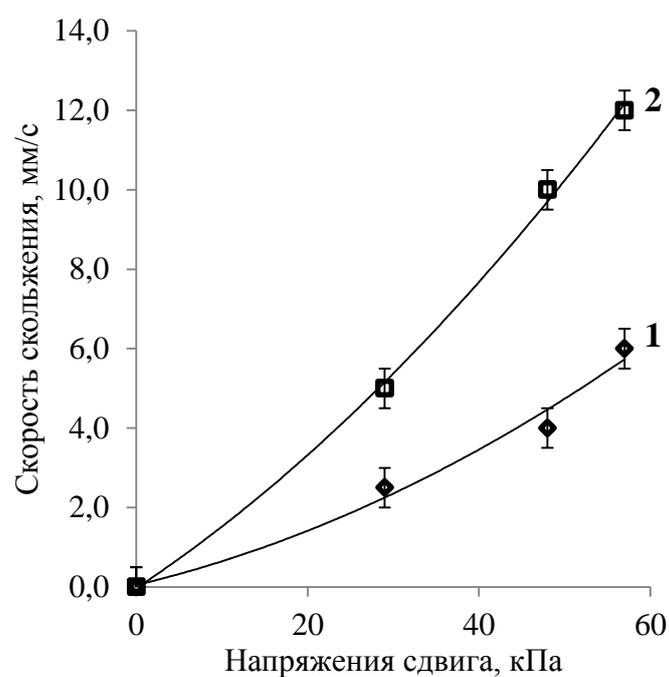


Рисунок 68. Зависимость скорости пристенного скольжения ПВХ композиций от напряжения сдвига. Содержание смазки ПМС-50/ПВ 300 (50%/50%): 1 - 1 м.ч., 2 - 2 м.ч. (состав базовой композиции 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. ТОСС, 50 м.ч. ДОФ, $T = 170^{\circ}\text{C}$, $\tau = 48$ кПа)

В случае пластифицированных композиций падение вязкости компенсируется малым падением скорости пристенного скольжения. Поэтому, изменение объемного расхода пластифицированных композиций, содержащих смесь смазок, менее заметно, чем у жестких композиций.

Далее исследования были продолжены на ПВХ композициях промышленного состава. В качестве базовых композиций выбрали композиции для изготовления кабельной изоляции, кабельной негорючей изоляции, кабельной негорючей высоконаполненной изоляции, для изготовления шлангов и обуви. Эти композиции перерабатываются как экструзией, так и литьем под давлением.

В состав модифицированных композиций вводили дополнительно 1 м.ч. смеси ПМС/ПВ. Состав смеси – 50% масс. ПМС-50, 50% масс. ПВ300.

Составы композиций представлены в таблицах 46, 47. Результаты представлены на рисунке 69.

Проверка показала, что эффективность разработанной системы сохраняется в пластикатах промышленного состава. В некоторых случаях объемный расход увеличивался на порядок, при введении 1 м.ч. смазывающего комплекса! Добавление 1 м.ч. смазывающей системы ПМС/ПВ позволяет достичь, такого объемного расхода, который возможен для композиций не содержащих комплекс при температурах на 10-15 °С выше. Эту способность можно использовать для уменьшения температуры переработки пластикатов, что приводит к экономии энергии. А также увеличить производительность процесса экструзии без повышения температуры расплава.

Таблица 47. Составы композиций без системы смазок.

Процесс переработки	Композиция	Обозначение	Состав, м.ч.											
			ПВХ	ДОФ	Т-92	ТОСС	CaSt ₂	Sb ₂ O ₃	Al(OH) ₃	ZnBO ₃	St	мел	ЭСМ	TiO ₂
Экструзия	Кабельная изоляция	П.1	100	55	10	2	1,5	1	-	-	0,3	45	1,5	1,5
	Кабельная негорючая изоляция	П.2	100	50	-	2	2	5	50	5	0,3	40	-	-
	Кабельная негорючая высоконаполненная изоляция	П.3	100	50	-	2	2	5	50	5	0,3	100	-	-
	Шланговая композиция	П.4	100	55	-	2	-	-	-	-	0,3	20	5	-
Литье под давлением	Обувная композиция	П.5	100	80	-	2	0,2	-	-	-	1	10	10	-

Таблица 48. Составы композиций с системой смазок.

Процесс переработки	Композиция	Обозначение	Состав, м.ч.												Система смазок
			ПВХ	ДОФ	Т-92	ТОСС	CaSt ₂	Sb ₂ O ₃	Al(OH) ₃	ZnBO ₃	St	мел	ЭСМ	TiO ₂	
Экструзия	Кабельная изоляция	П.1м	100	55	10	2	1,5	1	-	-	0,3	45	1,5	1,5	1
	Кабельная негорючая изоляция	П.2м	100	50	-	2	2	5	50	5	0,3	40	-	-	1
	Кабельная негорючая высоконаполненная изоляция	П.3м	100	50	-	2	2	5	50	5	0,3	100	-	-	1
	Шланговая композиция	П.4м	100	55	-	2	-	-	-	-	0,3	20	5	-	1
Литье под давлением	Обувная композиция	П.5м	100	80	-	2	0,2	-	-	-	1	10	10	-	1

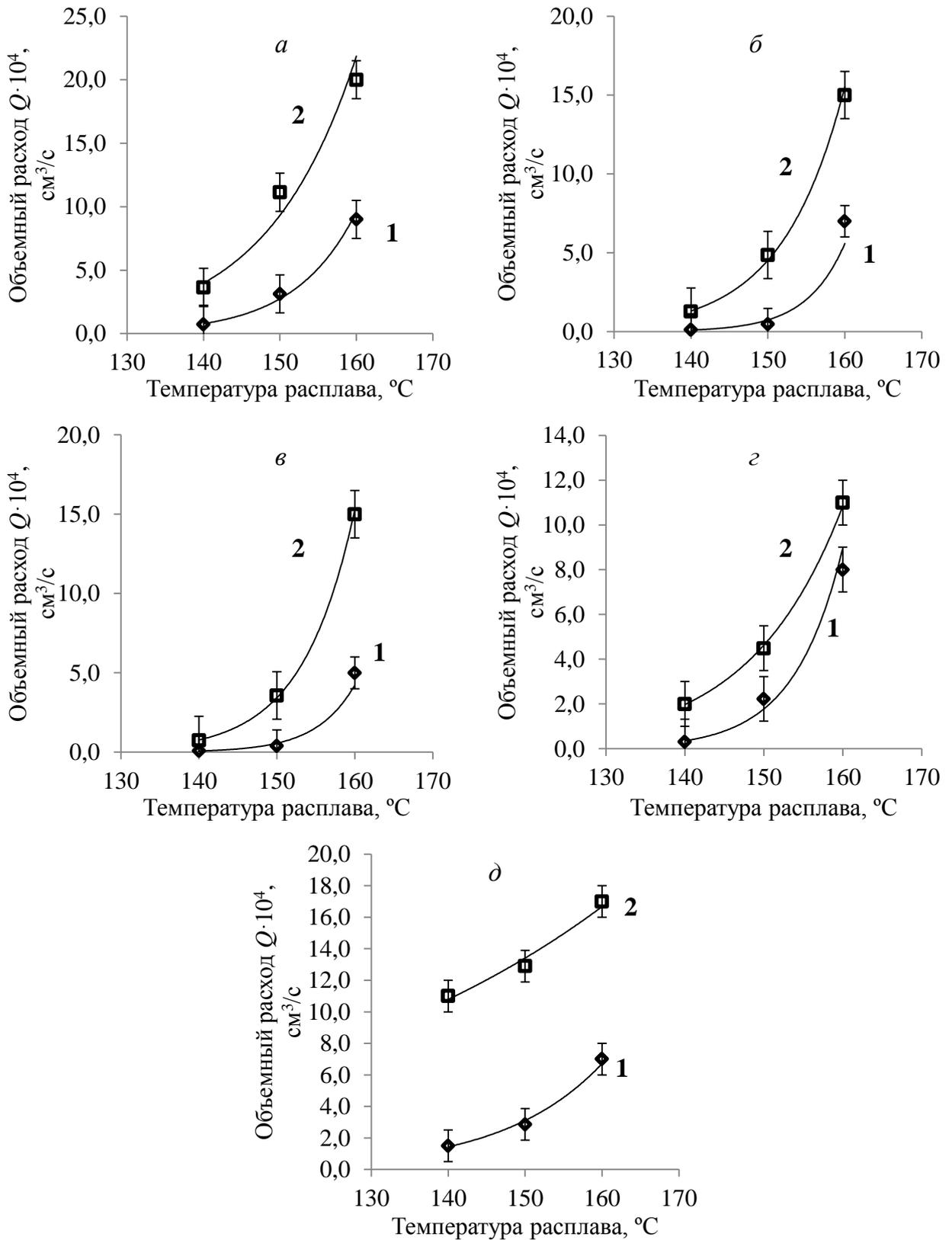


Рисунок 69. Зависимость объемных расходов ПВХ композиций от температуры расплава. 1 - композиция без системы смазок; 2 - композиция с системой смазок.

(а) - кабельная изоляция, (груз - 15,3 кг); (б) - кабельная негорючая изоляция, (груз - 15,3 кг); (в) - кабельная негорючая высоконаполненная изоляция, (груз - 15,3 кг); (г) - композиция для шлангов, (груз - 6,5 кг); (д) - композиция для подошвы обуви, (груз - 6,5 кг).

Заключение по разделу

В результате проведенных исследований было обнаружено 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 в жестких, в том числе наполненных, и пластифицированных ПВХ композициях.

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

Механизм работы этой смесевой системы смазок связан с повышением скоростей пристенного скольжения расплава. Высказана гипотеза о том, что несовместимые между собой смазки, мигрируя на поверхность расплава, образуют микрогетерогенный смазывающий слой.

5. 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 принятых сокращений

CAS – классификатор химических соединений Американского химического общества

АК – акрилонитрил

ДБФ – дибутилфталат

ДОС – диоктилсебацинат

ДОФ – диоктилфталат

ЖРП – «живая» радикальная полимеризация

ИК – инфракрасная спектроскопия

КАГ – карбоксилаллильные группировки

МАО – метилаллюминийоксид

ММР – молекулярно-массовое распределение

МО – молекулярные орбитали

ООС – оловоорганические стабилизаторы

ОПВ – окисленный полиэтиленовый воск

ПА – полиамид

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПВДФ – поливинилдентфторид

ПВХ – поливинилхлорид

ПММА – полиметилметакрилат

ПМС – олигодиметилсилоксановый олигомер

ПОСС – полиэдральные олигомерные силсексвиоксаны

ПП – полипропилен

ППС – полиеновые последовательности

ПЭ – полиэтилен

ПЭС – полидиэтилсилоксан

САГ-14 – силоксан спротяженными алкильными группами

СГГ-30 – силоксан с гидридными группами

ТГФ – тетрагидрофуран

ТОСС – трехосновной сульфат свинца

ТОТМ – триоктилтримеллитат

ХАГ – β -хлораллильные группировки

ХПЭ – хлорированный полиэтилен

ЭВА – сополимер этилена и винилацетата

ЭПР – электронные парамагнитный резонанс

ЭСМ – эпоксидированное соевое масло

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. W. Allsopp The development and importance of suspension PVC morphology // *Pure and Applied Chemistry* – 1981.–V. 53. – I. 2. – P. 449-466.
2. Endo K. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – V. 27. – I. 10. – P. 2021-2054.
3. E. A. Collins The rheology of PVC - An overview // *Pure and Applied Chemistry* – 1977.–V. 49. – I. 5. – P. 581-595.
4. E. A. Collins, A. P. Metzger Polyvinylchloride melt rheology II—the influence of molecular weight on flow activation energy. // *Polymer Engineering & Science* – 1970.–V. 10. – I. 2. – P. 57-65.
5. J. K. Lund, H. A. Pohl Anomalous flow behavior of polyisobutylene // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*– 1965.–V. 43. – I. 5. – P. 231–236.
6. M. Gonnu, V. Verney, A. Michel Rheological aspects in degradation and stabilization of poly(vinyl chloride) // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*– 1989.–V. 29. – I. 1. – P. 209–226.
7. D. E. Witenhafer Infrared studies of crystallinity in poly(vinyl chloride) // *Journal of Macromolecular Science, Part B Physics*– 1970. – V. 4. – I. 4. – P. 915-929.
8. L. L. Blyler Jr., A. C. Hart Jr. Capillary flow instability of ethylene polymer melts // *Polymer Engineering & Science*– 1970.–V. 10. – I. 4. – P. 193–203.
9. J. M. Lupton, H. W. Regester Melt flow of polyethylene at high rates // *Polymer Engineering & Science* – 1965.–V. 5. – I. 4. – P. 235–245.
10. Добавки к полимерам / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М.Шиллер и др.; под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. – пер.6-го англ.изд. – СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. – 1144 с.

11. J. E. Hartitz The effect of lubricants on the fusion of rigid poly(vinyl chloride) // *Polymer Engineering & Science*– 1974.–V. 14. – I. 5. – P. 392–398.
12. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Ф. Гроссмана – Пер. 2 изд. с англ. под ред. В.В. Гузеева – СПб.: ЦОП "Профессия", 2009. – 608 с.
13. E. B. Rabinovitch, E. Lacatus, J. W. Summers The lubrication mechanism of calcium stearate/paraffin wax systems in PVC compounds // *Journal of Vinyl Technology*– 1984.–V. 6. – I. 3. – P. 98–103.
14. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С Минскер, Г.Т. Федосеева– 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
15. L. F. King, F. Noël Characterization of lubricants for polyvinyl chloride // *Polymer Engineering & Science*– 1972.–V. 12. – I. 2. – P. 112–119.
16. W. Кнаппе, E. Krumböck Slip flow of non-plasticized PVC compounds // *Rheologica Acta*–1986.–V. 25. – I. 3. – P. 296–307.
17. А. Я. Малкин Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // *Высокомолекулярные соединения Сер. А*– 2009. – т. 51. – №. 1. – с. 106–136.
18. M. Fisch, R. Bacaloglu Study of additive compatibility with poly(vinyl chloride) (PVC). 2: Dynamic mechanical analysis of PVC lubrication by stearic acid and its derivatives // *Journal of Vinyl and Additive Technology*– 1998.–V. 4. – I. 1. – P. 4–11.
19. H. Nakamura, T. Fukuoka, T. Uesaka Upper critical solution temperature lubricants for CPVC// *Journal of Vinyl and Additive Technology*– 1993.–V. 15. – I. 1. – P. 29–33.
20. J.W. Summers, E.B. Rabinovitch, Joseph G. Quisenberry Polyvinyl chloride processing morphology: Part III—twin screw extrusion // *Journal of Vinyl Technology*– 1982.–V. 4. – I. 2. – P. 67–69.

21. M. Mondragón, A. C. Flores The effect of combining lubricants on fusion behavior of rigid PVC // *Journal of Vinyl Technology*– 1993.–V. 15. – I. 2. – P. 46–50.
22. C. H. Chen, R. D. Wesson, J. R. Collier, Y. W. Lo Studies of rigid poly(vinyl chloride) (PVC) compounds. IV. Fusion characteristics and morphology analyses // *Journal of Applied Polymer Science* – 1995.–V. 58. – I. 7. – P. 1107–1115.
23. G. Scott, M. Tahan, J. VyvodaThe effect of thermal processing on PVC—II. The effect of lubricants and stabilizers // *European Polymer Journal*– 1978.– V. 14. – I. 11. – P. 913-921.
24. N. Varshney, M. Gilbert, M. Walon, M. SchillerPlate-out in PVC extrusion. II. Lubricant effects on the formation of die plate-out in lead-based rigid PVC formulations // *Journal of Vinyl and Additive Technology*– 2012.–V. 18. – I. 4. – P. 209–211.
25. R. Bacaloglu, B. Hegranes, M. FischStudy of additive compatibility with poly (vinyl chloride). 1: Dynamic mechanical analysis (DMA) of impact modified rigid PVC containing ester lubricants // *Journal of Vinyl and Additive Technology*– 1997.–V. 3. – I. 2. – P. 112–117.
26. I. Jakubowicz, S.E. SvansonBroad line NMR investigation of the thermal mobility of some lubricants in rigid and in impact modified PVC // *European Polymer Journal*– 1985.–V. 21. – I. 3. – P. 233-237.
27. *Plastics Additives. An A-Z reference* / Ed. Geoffrey Pritchard. – London.: Chapman & Hall, 1998. – 633p.
28. S. G. Patrick *Practical guide to Polyvinyl Chloride* – Shawbury.:Rapra Tech. Lim., 2005. – 162 p.
29. Degussa debuts new processing aids and pigments at K 2007 // *Additives for Polymers*– 2007.–V. 2007. – I. 10. – P. 2.
30. Lubricants — what you need to know to improve your process // *Plastics, Additives and Compounding*– 2000.–V. 2. – I. 4. – P. 18-22.

31. New lubrication technology announced by Dow Corning // *Additives for Polymers*– 1999.–V. 1999. – I. 9. – P. 2.
32. Siloxane masterbatches improve filler dispersions in polyolefins // *Plastics, Additives and Compounding*– 1999.–V. 1. – I. 2. – P. 10.
33. Wacker presents universal silicone gum processing aid // *Additives for Polymers*– 2004.–V. 2004. – I. 8. – P. 5.
34. With the focus on productivity, processing aids come to the fore // *Plastics, Additives and Compounding*– 2000.–V. 2. – I. 1. – P. 12-17.
35. Акутин М.С., Тихонов Н.Н., Емельянова С.А. Модифицирование наполненного поливинилхлорида олигомерными силоксанами// *Пластические массы*– 1981. – №. 9. – с. 58.
36. G.P. Andrianova, V.A. KarginThe polypropylene melt viscosity modification by very small organometallic compound additions // *Polymer Science U.S.S.R.*– 1971.–V. 13. – I. 7. – P. 1755–1762.
37. V. HristovMelt Flow Instabilities of Wood Polymer Composites // *Composite Interfaces*– 2009.–V. 16. – I. 7-9. – P. 731-750.
38. V. Hristov, J. VlachopoulosThermoplastic silicone elastomer lubricant in extrusion of polypropylene wood flour composites // *Advances in Polymer Technology*– 2007.–V. 26. – I. 2. – P. 100-108.
39. W. Zhou, J. OsbySiloxane modification of polycarbonate for superior flow and impact toughness // *Polymer*– 2010.–V. 51. – I. 9. – P. 1990-1999.
40. O. Kulikov, K. Hornung, M. WagnerSilanols cured by borates as lubricants in extrusion of LLDPE. Impact of elasticity of the lubricant on sliding friction // *Rheologica Acta*– 2007.–V. 46. – I. 5. – P. 741-754.
41. L. Yang, Y. Hu, H. Guo, L. Song, Z. Chen, W. FanToughening and reinforcement of rigid PVC with silicone rubber/nano-CaCO₃ shell-core structured fillers // *Journal of Applied Polymer Science*– 2005.–V. 102. – I. 3. – P. 2560–2567.

42. V. V. Zuev, A. V. Kalinin Synthesis of (Methyl- β -cyanoethyl)cyclosiloxanes // *Journal of Applied Polymer Science*– 2003.–V. 73. – I. 4. – P. 546-549.
43. Pat. 6194596 US, Intern. Class. C07F 7/08. Polysiloxanes containing carbonate groups and modified with linear polyesters and their use as additives in coatings.
44. C. Gordin, C. Delaite, S. Bistac, D. Rusu DSC studies of poly(vinyl chloride)/poly(ϵ -caprolactone)/poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) blends // *Journal of Applied Polymer Science*– 2009.–V. 63. – I. 4. – P. 517-529.
45. M. M. Gorelova, A. J. Pertsin, I. O. Volkov, L. V. Filimonova, L. I. Makarova, A. A. Zhdanov Surface behavior of dilute blends of poly(vinyl chloride) with siloxane–urethane–ethyleneoxide oligomers // *Journal of Applied Polymer Science*– 1995.–V. 57. – I. 2. – P. 227–231.
46. Shiao-Wei Kuo, Feng-Chih Chang POSS related polymer nanocomposites // *Progress in Polymer Science*– 2011.–V. 36. – I. 12. – P. 1649-1696.
47. Kai-Wei Huang, Li-Wei Tsai, Shiao-Wei Kuo Influence of octakis-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on the physical properties of their polymer nanocomposites // *Polymer*– 2009.–V. 50. – I. 20. – P. 4876-4887.
48. S. Y. Soong, R. E. Cohen, M. C. Boyce Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly(vinyl chloride) // *Polymer*– 2007.–V. 48. – I. 5. – P. 1410-1418.
49. J. N. Martins, T. S. Bassani, R. V.B. Oliveira Morphological, viscoelastic and thermal properties of poly(vinylidene Fluoride)/POSS nanocomposites // *Materials Science and Engineering: C*– 2012.–V. 32. – I. 2. – P. 146-151.
50. J. Gao, D. Hua, Y. Du, X. Li Rheology, Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of HDPE/Vinyl-POSS Nanocomposites // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*– 2011.–V. 50. – I. 14. – P. 1429-1437.

51. J. Gao, Y. Du, C. Dong Rheological Behavior and Mechanical Properties of Blends of Poly(vinyl chloride) with CP-POSS // *International Journal of Polymeric Materials*– 2009.–V. 59. – I. 1. – P. 15-24.
52. S. Y. Soong, R. E. Cohen, M. C. Boyce, A. D. Mulliken Rate-Dependent Deformation Behavior of POSS-Filled and Plasticized Poly(vinyl chloride) // *Macromolecules*– 2006.–V. 39. – I. 8. – P. 2900–2908.
53. Pat. 1019900000450 KR, IPC C08L 55/02 C08L 27/06. Thermoplastic resin composition.
54. Pat. 1376706 GB, IPC C08L 55/02 C08L 27/06. Polyvinyl chloride composition.
55. Pat. 1347152 GB, IPC C08J 9/00, C08F 47/08. Process for making PVC foams.
56. Pat. 1153966 GB, IPC B65D 1/10, C08G 79/04, C08L 27/06. Containers.
57. Pat. 836720GB, IPC C08J 9/00.Improvements in or relating to lubricants.
58. Pat. 2994663 US, IPC C08F 16/12, C08F 220/18, C10M 145/14. Lubricant containing copolymer viscosity index improver.
59. Pat. 2004068075 US, IPC C07F 7/08, C07 F7/21, C08G 77/20. Polyhedral oligomeric -silsesquioxanes, -silicates and -siloxanes bearing ring-strained olefinic functionalities.
60. Pat. 2000154328 JP, IPC C08F 293/00, C08L 101/00, C08L 101/16. Thermoplastic resin composition.
61. Pat. 1113121 GB, IPC C08F 255/02, C08F 283/06, C08F 283/12. New silicone organic polymer graft copolymers their production and use.
62. Pat. 887669 GB, IPC C08L 27/06, C08L83/04. Polyvinyl chloride compositions.
63. Pat. 4231909 US, IPC C08L 27/06, C08L 83/04, C08L 27/06. Polychloropropylsiloxane plasticized polyvinyl chloride compositions.

64. Yoshikatsu T., Kiyoshi E. Structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized by various polymerization catalyst. // *Polymer Degradation and Stability*.– 2011 –V. 96. – I. 7. – P. 1321-1326.
65. Bensemra N., Hoang T. V., Guyot A. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly(vinyl chloride) in solution: Part V. Influence of structural defects in the polymer. // *Polymer Degradation and Stability*.– 1990–V. 28. – I. 2. – P. 173-184.
66. Coelho J. F.J., Fonseca A.C., Gois J.R., Gonçalves P. M.O.F., Popov A. V., Gil M.H. Scaling-up of poly(vinyl chloride) prepared by single electron transfer degenerative chain transfer mediated living radical polymerization in water media: 1) Low molecular weight. Kinetic analysis. // *Chemical Engineering Journal*. – 2011 –V. 169. – I. 1-3. – P. 399-413.
67. Tacidelli A. R., Alves J. J. N., Vasconcelos L. G. S., Brito R. P. Increasing PVC suspension polymerization productivity—An industrial application. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2009–V. 48. – I. 1. – P. 485-492.
68. Coelho J. F.J., Fonseca A. C., Gonçalves P. M.F.O., Popov V. A., Gil M. H. Particle features and morphology of poly(vinyl chloride) prepared by living radical polymerisation in aqueous media. Insight about particle formation mechanism. // *Polymer*. – 2011–V. 52. – I. 14. – P. 2998-3010.
69. Tsuchiya Y., Nomaguchi T., Endo K. Bulk polymerization of vinyl chloride with half-titanocene/MAO catalyst. // *Polymer*. – 2008–V. 49. – I. 5. – P. 1180-1184.
70. Wieme J., Marin G.B., Reyniers M.F. Modelling the formation of structural defects during the suspension polymerization of vinyl chloride. // *Chemical Engineering Science*. – 2007–V. 62. – I. 18-20. – P. 5300-5303.
71. Ponce-Ibarra V.H., Benavides R., Cadenas-Pliego G., Maldonado H. Thermal degradation of PVC synthesized with a titanocene catalyst II. Complementary

- isothermal results. // *Polymer Degradation and Stability*.— 2007—V. 92. — I. 6. — P. 1133-1140.
72. Saeki Y., Emura T. Technical progresses for PVC production. // *Progress in Polymer Science*. — 2002—V. 27. — I. 10. — P. 2055-2131.
73. Поливинилхлорид / Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. — М.: Химия, 1992. — 288 с.
74. Braun D. PVC - Origin, Growth, and Future. // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. — 2001 — V. 7. — I. 4. — P. 168-176.
75. Получение и свойства поливинилхлорида. / Под ред. Е.Н. Зильбермана. — М.: Химия, 1968. — 432 с.
76. Braun D. Thermal degradation of polyvinyl chloride. // *Pure and Applied Chemistry*. — 1971 — V. 26. — I. 2. — P. 173-192.
77. Iida T., Nakanishi M., Gotō K. Investigations on poly(vinyl chloride). II. Pyrolysis of chlorinated polybutadienes as model compounds for poly(vinyl chloride) // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1975 — V. 13. — I. 6. — P. 1381–1392.
78. Mitani K., Ogata T., Awaya H., Tomari Y. Thermal and radiation-induced dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). II. Head-to-head structures. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1975 — V. 13. — I. 12. — P. 2813-2827.
79. Bezdadea E.C., Buruiană E.C., Caraculacu A. Unsaturated end groups in PVC—III. // *European Polymer Journal*. — 1971 — V. 7. — I. 12. — P. 1649-1660.
80. Минскер К.С. Формирование внутренних ненасыщенных β -хлораллильных группировок в макромолекулах ПВХ // *Пластические массы*. — 1976 — № 1. — с. 19-21.
81. Разуваев Г.А., Петухов Г.Г., Додонов В.А. К вопросу о механизме обрыва реакционных цепей при радикальной полимеризации хлористого

- винила с помощью инициаторов, меченных C^{14} // *Высокомолекулярные соединения А.* – 1961 – т. 3. – № 10. – с. 1549-1554.
82. Aso C., Itoyama K., Akiyoshi S. Studies on Polyvinyl Chloride III. The Effect of Redox-polymerization Temperature on the Structure of Polymer. // *Chemistry of high polymers. (Kobunshi ronbunshu).* – 1960 – V. 17. – I. 182. – P. 359-363.
83. Rigo A., Palma G., Talamini G. Investigation on branching of polyvinylchloride. // *Die Makromolekulare Chemie.* – 1972 – V. 153. – I. 1. – P. 219-228.
84. Darricades-Ilauro M. F., Michel A., Guyot A., Waton H., Petiaud R., Pham Q. T. High-Field 1H -NMR Study of Poly(Vinyl Chloride) Defects. // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry.* – 1986 – V. 23. – I. 2. – P. 221-269.
85. Benedikt G. M., Cozens R. J., Goodall B. L., Rhodes L. F., Bell M. N. Kembal A. C., Starnes W. H. Jr., New Structural and Mechanistic Chemistry in Polymerizations of Vinyl Chloride Initiated by Di-tert-alkylmagnesiums. // *Macromolecules.* – 1997 – V. 30. – I. 1. – P. 10-21.
86. Achhammer B. G. Polymer Degradation Studies by Absorption and Mass Spectrometry. // *Analytical Chemistry.* – 1952 – V. 24. – I. 12. – P. 1925-1930.
87. Зильберман Е.Н. Влияние условий полимеризации на образование дефектов в строении макромолекул поливинилхлорида // *Пластические массы.* – 1975 – №3. – с. 9-11.
88. Гетманенко Е.Н., Переpletчикова Е.М. Определение малого содержания карбонильных групп в полимерах // *Журнал аналитической химии.* – 1974 – т. 29. – №4. – с. 830-832.
89. Carrega M. E. Characterisation of poly(vinylchloride). // *Pure and Applied Chemistry.* – 1977 – V. 49. – I. 5. – P. 569-579.

90. P. Hildenbrand, W. Ahrens, F. Brandstetter, P. Simak. The Formation of Terminal Double Bonds in Vinyl Chloride Polymerization. // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. – 1982 – V. 17. – I. 7. – P. 1093-1106.
91. Starnes W. H. Jr. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). // *Progress in Polymer Science*. – 2002 – V. 27. – I. 10. – P. 2133-2170.
92. Guyot A. Defects in the molecular structure of polyvinylchloride and their relation to thermal stability. // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985 – V. 57. – I. 6. – P. 833-844.
93. Caraculacu A. A. Chemical and molecular structure of poly(vinyl chloride). // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2. – P. 385-400.
94. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида/ Минскер К.С., Колесов С.В., Зайков Г.Е. – М.: Наука, 1982. – 272с.
95. Guyot A., Bert M., Burille P., Llauro M.-F., Michel A. Trial for correlation between structural defects and thermal stability in polyvinylchloride // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2. – P. 401-410.
96. Янборисов В. М. Связь строения и термической устойчивости некоторых хлорсодержащих полимеров: Дис. докт. хим. наук / Башкирский гос. универ. – Уфа, 2003. – 217 с.
97. Минскер К. С., Колесов С. В., Берлин А. А., Абдразакова А. С., Расулев З. Г., Олифиренко Р. П., Зайков Г. Е. Формирование карбонилаллильных группировок в поливинилхлориде в процессе его получения. // *Пластические массы*. – 1990 – №4. – с. 8-9.
98. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблеев Р. И., Казаков В. П. Хемилюминесценция при термодеструкции поливинилхлорида. // *Высокомолекулярные соединения Б*. – 1984. – т. 26. – № 8. – С. 613-617.
99. Abbas K. B. Branching characteristics of poly(vinyl chloride) // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2. – P. 411-420.

100. Bovey F. A. The configuration, conformation and degradation of polyvinyl chloride. // *Pure and Applied Chemistry*. – 1971 – V. 26. – I. 2. – P. 193-208.
101. Martínez G., Mijangos C., Millán J. Selective Substitution Reactions on PVC. Lability of Some “Normal” Structures. // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. – 1982 – V. 17. – I. 7. – P. 1129-1148.
102. Martínez G., Millán J., Bert M., Michel A., A. Guyot. Initial Steps in Thermal Degradation of Fractions of PVC with Different Tacticities. // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. – 1978 – V. 12. – I. 4. – P. 489-501.
103. Millan J., Madruga E. L., Bert M., Guyot A. Initial steps of thermal degradation of PVC prepared at various temperatures. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1973 – V. 11. – I. 12. – P. 3299–3307.
104. Summers J. W. The nature of poly (vinyl chloride) crystallinity—the microdomain structure. // *Journal of Vinyl Technology*. – 1981 – V. 3. – I. 2. – P. 107–110.
105. Handbook Of Polymer Synthesis. Second Edition. /Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G. – N.-Y.: Marcel Dekker, 2005. – 671p.
106. *Handbook of transition metal polymerization catalysts* / Ed. Hoff R., Mathers R. T. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. – 575p.
107. Polymer Yearbook 12 /Ed. Pethrick R. A. – Amsterdam: Harwood Academic Publishers, 1995. – 332p.
108. Troitskii B. B., Troitskaya L. S. Some Aspects of the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). // *International Journal of Polymeric Materials*. – 1998 – V. 41. – I. 3-4. – P. 285-324.
109. Polymer Yearbook 16 /Ed. Pethrick R. A. – Amsterdam: Harwood Academic Publishers, 1999. – 375p.
110. Troitskii B. B., Troitskaya L. S. Mathematical models of the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). I. The thermal degradation of the low molecular weight models of macromolecules of poly(vinyl chloride)

- having no abnormal fragments. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.— 1990 – V. 28. – I. 10. – P. 2695-2709.
111. Troitskii B. B., Troitskaya L. S. Mathematical models of the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)—IV. Influence of stereoisomery. // *European Polymer Journal*.— 1997 – V. 33. – I. 8. – P. 1289-1294.
112. Rånby B., Rabek J. F., Canbäck G. Investigation of PVC Degradation Mechanism by ESR. // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*.— 1978 – V. 12. – I. 4. – P. 587-608.
113. *Plastics additives handbook*. 5th ed. / Ed. Zweifel H. – Cincinnati.: Hanser Gardner, 2001. – 1148 p.
114. Haynie S. L., Villacorta G. M., Plitz I. M., Starnes W. H. Jr. // *Polymer preprints. American Chemical Society*. – 1983 – V. 24. – I. 2.
115. Mary G. P., Gilberto M. V., William H. S. Jr. Thermolysis rates and products of the putative ketochloroallyl groups in poly(vinyl chloride), as inferred from the behavior of analogous model compounds. // *Macromolecules*.— 1985 – V. 18. – I. 5. – P. 1040–1041.
116. Wojciechowski B. J., Starnes W. H. Jr., Benedikt G. M. *Abstracts, 43rd Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Abstract No. 375*. / Richmond, Virginia, November 1991.
117. Chatterjee N., Basu S., Palit S. K., Maiti M. M. A reexamination of the degradation of polyvinylchloride by thermal analysis. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.— 1994 – V. 32. – I. 7. – P. 1225–1236.
118. Minsker K. S., Kolesov S. V., Zaikov G. E. *Degradation and Stabilization of Vinylchloride Based Polymers*. – New York.: Pergamon Press, 1988. – 508 p.
119. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В., Колесов С. В., Корнева Р. С. О связи термической стабильности окисленного поливинилхлорида с химическим строением его молекул. // *Доклады АН СССР*.— 1977 – т. 232. – № 1. – с.93-96.

120. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б. Эффект соседних звеньев при деструкции гомо- и сополимеров на основе винилхлорида. // *Доклады АН СССР.*— 1980 — т. 255. — № 6. — с.1419-1422.
121. Minsker K. S., Lisitsky V. V., Kolesov S. V., Zaikov G. E. New Developments in Degradation and Stabilization of Polymers Based on Vinyl Chloride. // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews.*— 1980 — V. 20. — I. 2. — P. 243-308.
122. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). I. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). // *Polymer Degradation and Stability.*— 1994 — V. 45 — I. 3. — P. 301-313.
123. Degradation and stabilization of polymers, vol. 2. / Ed. Kachi H. — New-York.: Elsevier, 1989. — 719p.
124. Boyd R. H., Kesner L. Conformational properties of polar polymers. I. Poly(vinyl chloride) // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition.*— 1981 — V. 19. — I. 3. — P. 375–391.
125. Smith G. D., Ludovice P. J., Jaffe R. L., Yoon D. Y. Conformations of 2,4-Dichloropentane and 2,4,6-Trichloroheptane and a Force Field for Poly(vinyl chloride) Based upon ab Initio Electronic Structure Calculations // *The journal of physical chemistry A.*— 1995 — V. 99. — I. 1. — P. 164–172.
126. Raghavachari K., Haddon R. C., Starnes Jr. W. H. Primary event in the thermal dehydrochlorination of pristine poly(vinyl chloride): intermediacy of a cyclic chloronium ion. // *Journal of the American Chemical Society.*— 1982 — V. 104. — I. 19. — P. 5054–5056.
127. Mayer Z. Thermal Decomposition of Polyvinyl Chloride) and of Its Low-Molecular-Weight Model Compounds. // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews.*— 1974 — V. 10. — I. 2. — P. 263-292.
128. Martínez G., Gómez-Elvira J.M., Millán J. Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC. Part 7—Further approaches to the

conformational mechanism through a temperature effect study. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1993 – V. 40. – I. 1. – P. 1-8.

129. Millán J.L., Martínez G., Gómez-Elvira J.M., Guarrotxena N., Tiemblo P. Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC: 8. A comprehensive study of the local isotactic GTTG⁻ conformation dependence of the mechanism of initiation. // *Polymer*. – 1996 – V. 37. – I. 2. – P. 219-230.
130. Milla'n J. L., Marti'nez G., Mijangos C., Go'mez-Elvira J. M. Configurational and conformational control of chemical modification and thermal degradation of poly(vinyl chloride). // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. – 1989 – V. 29. – I. 1. – P. 185–196.
131. Milla'n J., Marti'nez G., Jimeno M. L., Tiemblo P., Mijangos C., Go'mez-Elvira J. M. Configurational and conformational effects in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. – 1991 – V. 48-49. – I. 1. – P. 403–417.
132. Rogestedt M., Hjertberg T. Structure and degradation of commercial poly(vinyl chloride) obtained at different temperatures. // *Macromolecules*. – 1993 – V. 26. – I. 1. – P. 60-64.
133. Flory P. J., Pickles C. J. Stereochemical equilibrium in 2,4,6-trichloro-n-heptane with applications to poly(vinyl chloride). // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1973 – V. 69. – I. 0. – P. 632-642.
134. Smith G. D., Ludovice P. J., Jaffe R. L., Yoon D. Y. Conformations of 2,4-Dichloropentane and 2,4,6-Trichloroheptane and a Force Field for Poly(vinyl chloride) Based upon ab Initio Electronic Structure Calculations. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995 – V. 99. – I. 1. – P. 164–172.
135. Behnisch J., Zimmermann H., Anders H. The influence of tacticity on the thermal degradation of PVC. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1985 – V. 13. – I. 2. – P. 113-119.

136. Scott G. Initiation processes in polymer degradation. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1995 – V. 48. – I. 3. – P. 315-324.
137. Starns W. H., Edelson D. Mechanistic Aspects of the Behavior of Molybdenum(VI) Oxide as a Fire-Retardant Additive for Poly(vinyl chloride). An Interpretive Review. // *Macromolecules*. – 1979 – V. 12. – I. 5. – P. 797–802.
138. Troitskii B. B., Troitskaya L. S. Degenerated branching of chain in poly(vinyl chloride) thermal degradation. // *European Polymer Journal*. – 1999 – V. 35. – I. 12. – P. 2215-2224.
139. Doering W. v. E., Sarma K. Stabilization energy of polyenyl radicals: all-trans-nonatetraenyl radical by thermal rearrangement of a semirigid {4-1-2} heptaene. Model for thermal lability of beta.-carotene. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992 – V. 114. – I. 15. – P. 6037–6043.
140. Montaudo G., Puglisi C. Evolution of aromatics in the thermal degradation of poly(vinyl chloride): A mechanistic study. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1991 – V. 33. – I. 2. – P. 229-262.
141. James C. W. C., Peter C. U., Fan J.-L. Pyrolysis of polyacetylene. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1982 – V. 20. – I. 8. – P. 2159–2167.
142. CRC handbook of chemistry and physics, 82nd ed. / Ed. Lide D. R. – Colorado: CRC Press; 2001. – 2588 p.
143. Knoll K., Schrock R. R. Preparation of tert-butyl-capped polyenes containing up to 15 double bonds. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989 – V. 111. – I. 20. – P. 7989–8004.
144. Arlman E. J. Thermal and oxidative decomposition of polyvinyl chloride. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1954 – V. 12. – I. 1. – P. 547–558.

145. Winkler D. E. Mechanism of polyvinyl chloride degradation and stabilization. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1959 – V. 35. – I. 128. – P. 3–16.
146. Stromberg R. R., Straus S., Achhammer B. G. Thermal decomposition of poly(vinyl chloride). // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1959 – V. 35. – I. 129. – P. 355–368.
147. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1995 – V. 47.– I. 1. – P. 33-57.
148. Maccoll A. Heterolysis and the Pyrolysis of Alkyl Halides in the Gas Phase. // *Chemical Reviews*. – 1969 – V. 69.– I. 1. – P. 33–60.
149. Snee R. A., Carter J. V. Substitution at a saturated carbon atom. XVI. Supporting evidence for discrete, distinct allylically related ion pairs. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972 – V. 94.– I. 20. – P. 6990–6997.
150. Carbonium Ions Volume 2: Methods of Formation and Major Types (Reactive Intermediates in Organic Chemistry S.). / Olah G. A., Schleyer P. V. – John Wiley & Sons; 1970. – 500 p.
151. Haddon R. C., Starnes Jr. W. H. Molecular Orbital Theory of Polyenes Implicated in the Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride). // *Advances in Chemistry Series*. – 1978 – V. 169. – P. 333-362.
152. Iva'n B. Thermal Stability, Degradation, and Stabilization Mechanisms of Poly(vinyl chloride). // *Advances in Chemistry Series*. – 1996 – V. 249. – P. 19-32.
153. Iván B., Kennedy J. P., Kelen T., Tüdös F., Nagy T. T., Turcsányi B. Degradation of PVCs obtained by controlled chemical dehydrochlorination. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1983 – V. 21.– I. 8. – P. 2177–2188.

154. Yanborisov V. M., Borisevich S. S. Quantum-chemical modeling of the mechanism of autocatalytic dehydrochlorination of PVC. // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1995 – V. 41. – I. 6. – P. 352-358.
155. Starnes Jr. W. H., Wallach J. A., Yao H. Six-Center Concerted Mechanism for Poly(vinyl chloride) Dehydrochlorination. // *Macromolecules*. – 1996 – V. 29. – I. 23. – P. 7631–7633.
156. The Aldrich library of C¹³ and H¹ FT NMR spectra, vol. 1./ Pouchert C. J., Behnke J., - Milwaukee, Aldrich Chemical Co.; 1993.
157. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). III. Correlation of activation enthalpies and entropies for dehydrochlorination of chloroalkanes, chloralkenes and poly(vinyl chloride). // *Polymer Degradation and Stability*. – 1994 – V. 45. – I. 3. – P. 325-338.
158. Bacaloglu R., Fisch M. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. Molecular orbital calculations. // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 1995 – V. 1. – I. 4. – P. 241–249.
159. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). 6: Model studies on dehydrochlorination of 6(4)-chloro-4(5)-tetradecenes in the presence of alkyl phosphites and zinc di(dialkyl phosphites). // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 1999 – V. 5. – I. 4. – P. 205–217.
160. Bacaloglu R., Fisch M. Mechanism of poly(vinyl chloride) stabilisation. // *Plastics, Rubber and Composites*. – 1999 – V. 28. – I. 3. – P. 119-124.
161. The chemical thermodynamics of organic compounds. / Stull D. R., Westrum Jr. E. F., Sinke G. C. – New York.: Wiley, 1969. – 319 c.
162. Tran V. H. Polaron Mechanism in the Thermal Degradation and Stabilization of Poly(vinyl Chloride). // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1998 – V. 38. – I. 1. – P. 1-52.
163. Meier R. J., Kip B. J. A quantum chemical study of the degradation and the maximum polyene length in PVC. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1992 – V. 38. – I. 1. – P. 69-84.

164. Троицкий Б. Б., Троицкая Л.С., Разуваев Г.А. Некоторые особенности термического распада поливинилхлорида и поливинилиденхлорида // *Высокомолекулярные соединения А.* – 1971 – т. 13. – №. 5. – с. 1183-1189.
165. W. von E. Doering, G.H. Beasley. Delocalization resonance energy of the allylic radical from the geometrical isomerization of hexa-1,3,5-trienes // *Tetrahedron.* – 1973 – V. 29. – I. 15.– P. 2231-2243.
166. W. v. E. Doering, T. Kitagawa. Thermal cis-trans rearrangement of semirigid polyenes as a model for the anticarcinogen beta.-carotene: an all-trans-pentaene and an all-trans-heptaene // *Journal of the American Chemical Society.* – 1991 – V. 113. – I. 11.– P. 4288–4297.
167. W. von Doering, C. Sotiriou-Leventis, W. R. Roth. Thermal interconversions among 15-*cis*-, 13-*cis*-, and all-*trans*-beta-carotene: kinetics, Arrhenius parameters, thermochemistry, and potential relevance to anticarcinogenicity of all-*trans*-beta-carotene // *Journal of the American Chemical Society.* – 1995 – V. 117. – I. 10.– P. 2747–2757.
168. K. W. Egger, T. Ll. James. Thermal geometrical isomerization of 1,trans-3,trans-5-heptatriene and the concept of a biradical intermediate // *Transactions of the Faraday Society.* – 1970 – V. 66. – I. 1.– P. 410-420.
169. Troitskii B. B., Troitskaya L. S. Mathematical models of the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)—3. The thermal degradation of poly(vinyl chloride) in the presence of HCl. // *European Polymer Journal.* – 1995 – V. 31. – I. 6. – P. 533-539.
170. Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Yakhnov A. S., Lopatin M. A., Novikova M. A. Retardation of thermal degradation of PMMA and PVC by C₆₀. // *European Polymer Journal.* – 1997 – V. 33. – I. 10-12. – P. 1587-1590.
171. B.B. Troitskii, L.S. Troitskaya, A.S. Yakhnov, M.A. Novikova, V.N. Denisova, V.K. Cherkasov, M.P. Bubnov. Investigation of autocatalytic thermal degradation of poly(vinyl chloride) by ESR spectroscopy // *Polymer Degradation and Stability.* – 1997 – V. 58. – I. 1-2.– P. 83-89.

172. Hoang T., Guyot A. Thermal dehydrochlorination and stabilisation of poly(vinylchloride) in solution: Part II—Effects of HCl readdition reaction. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1988 – V. 21. – I. 2. – P. 165-180.
173. A. Michel, T. v. Hoang Recent advances in PVC stability with metal and organic compounds. // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2. – P. 567-576.
174. Zilberman E. N., Kulikova A. E., Meiman S. B., Okladnov N. A., Lebedev V. P. A study on the mechanism of polyvinyl chloride stabilization by lead salts. // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1970 – V. 8. – I. 9. – P. 2631–2635.
175. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / ред. Гроссман Р. Ф. – 2-е изд. – СПб.: НОТ, 2009. – 614 с.
176. Guo Y., Zheng Y., Qiu S., Zeng A., Li B. Metal lanolin fatty acid as novel thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). // *Journal of Rare Earths*. – 2011 – V. 29. – I. 5. – P. 401-406.
177. Fang L., Song Y., Zhu X., Chen S., Du P. Influence of lanthanum stearate and calcium/zinc stabilizers on stabilization efficiency of dibutyltin dilaurate to polyvinyl chloride. // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2010 – V. 28. – I. 4. – P. 637-645.
178. Добавки к полимерам. Справочник. / Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Перевод с англ. 6-го изд. (Plastic Additives Handbook), под. ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
179. Троицкий Б. Б. Исследование термического старения и стабилизации полимеров на основе винилхлорида и винилацетата. Дис. докт. хим. Наук / Институт химии РАН – Горький, 1976. – 387 с.
180. Минскер К. С., Колесов С.В., Коценко Л. М. Стабилизация поливинилхлорида оловоорганическими соединениями. // *Высокомолекулярные соединения А*. – 1980 – т. 22. – №. 10. – с. 2253-2258.

181. Pat.6156832 USA, IPC C08K 3/18. Composition based on organotin maleates which can be used to stabilize and lubricate thermoplastic polymers, Process for producing the said composition.
182. Pat.5985967 USA, IPC C08K 5/57; C07F 7/22. Composition based on high molecular weight organotin maleates which can be used to stabilize thermoplastic polymers, process for producing the said compositions.
183. Рзаев З. М., Кязимов Ш. К., Мамедов С. М., Мамедова С. Г. Оловоорганические эпоксидные смолы – стабилизаторы ПВХ. // *Пластические массы*. – 1975 – №. 3. – с. 66-68.
184. Патент 594133 SU, МПК C08K5/57.Полидиалкил (арил)-4,4-эпоксигептенилстаннаны как термостабилизаторы для поливинилхлорида
185. Патент 535326 SU, МПК C08K5/57.Полимерная композиция для получения прозрачных изделий.
186. Pat. Application Pub.2010/0267872 USA, IPC C08K 5/57. Stabilized polymer compositions.
187. Pat.4954546 USA, IPC C08K 5/58. PVC resin blend compositions stabilized with lauryltin compounds.
188. Pat. Application Pub. 2005/0215674 USA, IPC C08J 3/00. Stabilizer combination for halogen-containing thermoplastic resin compositions.
189. Pat.4062881 USA, IPC C08H 3/00; C07F 7/22. Sulfide containing tin stabilizers.
190. Pat.6919392 USA, IPC C08L 27/00; C08L 27/06. Stabilization of vinyl halide polymers.
191. Pat.3869487 USA, IPC C08K 5/00; C07F 7/00; C07F 7/22. Alkyltin polysulfide thioesters.
192. Pat.4118371 USA, IPC C08K 5/58; C07F 7/22. Organotin mercaptoalkanol ester sulfide stabilizers for PVC resins.

193. Pat.3502616 USA, IPC C08K 5/00; C08K 5/58. Organotin sulfide stabilizer composition and polymers stabilized therewith.
194. Pat.4001178 USA, IPC C08K 5/58. Organo-tin mercaptides with polysulphanediyl groups.
195. Pat.3654222 USA, IPC C08K 5/00; C08K 5/57; D06N 3/00; D06N 3/06. Novel organotin stabilizer compositions and resin compositions stabilized therewith.
196. Brecker L. R. Structure-performance relationships in organotin mercaptide stabilizers. // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2.– P. 577-582.
197. Degradation and Stabilization of PVC. / Owen E.D. – Elsevier Applied Science, London, 1984. – 320 p.
198. Rasuvaev G. A., Troitskaya L. S., Troitskiĭ B. B. Mechanism of action of some stabilizers in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1971 – V. 9. – I. 9.– P. 2673–2688.
199. Pat.2005/049715 WO, IPC C08F 14/00, C08K 5/13, C08K 5/372, C08L 27/00, C08L 57/08. Stabilizer compositions for halogen containing polymers.
200. Pat.2008/023249 WO, IPC C08K 5/00, C08K 5/3462. Polyvinylchloride composition.
201. Pat.5643501 USA, IPC C09K 15/06, C09K 15/10, C08K 5/05. Additives for polymer compositions.
202. Pat.5925696 USA, IPC C08K 5/34, C08K 3/00. Stabilizer combinations for chlorine-containing polymers.
203. Pat.0506617 EP, IPC C07D 303/16, C 09D 5/03, C09D 5/03, C 09D 167/00, C 08G 59/12, C 09D 163/00, C09D 167/02. Curing agent for powder coatings based on polyesters.

204. Hoang T. V., Michel A., Guyot A. Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle avec des molecules modeles—IV. Composes epoxydes. // *European Polymer Journal*. – 1976 – V. 13. – I. 6.– P. 347-356.
205. Зильберман Е. Н., Куликова А. Е., Померанцева Э. Г., Амнирование поливинилхлорида *N*-диалкилзамещенными амидами // *Высокомолекулярные соединения А*. – 1966 – т. 8. – №. 2. – с. 256-261.
206. Зильберман Е. Н. Стабилизация поливинилхлорида аминами // *Пластические массы* – 1968 – №. 1. – с. 6-8.
207. Sabaa M. W., Mohamed R. R., Yassin A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) VIII. Phenylurea and phenylthiourea derivatives. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003 – V. 81. – I. 1.– P. 37-45.
208. Sabaa M. W., Mohamed R. R., Yassin A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part X: N-acryloyl-*N'*-*p*-substituted phenylthiourea derivatives. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003 – V. 82. – I. 3.– P. 387–393.
209. Sabaa M. W., Mohamed R. R., Yassin A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) IX. N-Benzoyl-*N'*-*p*-substituted phenylthiourea derivatives // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003 – V. 81. – I. 3.– P. 431-440.
210. Pat.1694873 DE, IPC C08K5/3462; C08F45/60. Halogen-containing polymers and polyolefins stabilized with uracils.
211. Pat. 0967208 EP, IPC C07D239/545; C07D239/557; C08K5/15; C08K5/3462; C07D239/54; C07D239/54; C08K5/3462. In 5-position substituted 6-aminouracils as stabilisers for halogen-containing polymers.
212. Pat. 3436362 US, IPC C08K 5/00; C08K 5/3462. Halogen-containing polymers and polyolefins stabilized with uracils.
213. Pat.2039496 FR, IPCF16K1/48; F16K31/50.
214. Pat. 0286887 EP, IPC C07D211/90; C08K5/3432; C08L27/06; C08L67/02; C07D211/90; C08G63/68; C08K5/34; C08L27/06. Poly 1,4-dihydro-2,6-

dimethylpyridine-3,5-dicarboxylesters useful as thermal stabilizers for synthetic polymers.

215. Pat. 0362012 EP, IPC C08K3/22; C08K3/26; C08K3/34; C08K5/07; C08K5/09; C08K5/098; C08K5/34; C08K5/3432; C08L27/06. Stabiliser compositions for halogenated polymers containing beta-diketone, hydrotalcite and dihydropyridine, and polymers stabilized therewith.
216. Pat. 0024754 EP, IPC C08K5/3432; C08L27/06. Heat stabilized compositions based on PVC.
217. Bensemra N., Hoang T. v., Guyot A. Thermal dehydrochlorination and stabilisation of poly(vinylchloride) in solution: Part VI—Dihydropyridine as organic costabiliser with Zn-Ca stearates. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1990 – V. 29. – I. 2. – P. 175-189.
218. Sabaa M. W., Mohamed R. R., Oraby E. H. Vanillin–Schiff's bases as organic thermal stabilizers and co-stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). // *European Polymer Journal*. – 2009 – V. 45. – I. 11. – P. 3072-3080.
219. Sabaa M. W., Mohamed N. A., Khalil Kh. D., Yassin A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) II. Benzal thiobarbituric acid and some of its derivatives. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000 – V. 70. – I. 2. – P. 121-133.
220. Sabaa M. W., Mohamed N. A., Khalil Kh. D., Yassin A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) III. Crotonal and cinnamal thiobarbituric acids. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001 – V. 72. – I. 1. – P. 121-133.
221. Sabaa M. W., Mohamed N. A., Khalil Kh. D., Yassin A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) I. Barbituric and thiobarbituric acids. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000 – V. 70. – I. 1. – P. 5-10.
222. Pat. 6528566 USA, IPC C08K 5/36. Latent mercaptan as a heat stabilizer.
223. Pat. 7112622 USA, IPC C08K 5/34; C08K 5/48; C08G 18/80; C08G 73/10. Organic based thermal stabilizers and heat stabilized polymer compositions.

224. Pat.6232380 USA, IPC C08K 5/12; C09K 15/10; C09K 3/00. Latent mercaptan stabilizers for improved weatherability of clear halogen-containing polymer compositions.
225. Liu P., Zhu L., Fang Y., Zhang H., Chen D., Xu K., Chen M. Hydroxylbenzylthioethers as novel organic thermal stabilizers for rigid PVC. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007 – V. 92. – I. 3.– P. 503-508.
226. Brecker L. R. Structure-performance relationships in organotin mercaptide stabilizers. // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2.– P. 577-582.
227. Briggs G., Wood N. F. An investigation of mechanisms of synergistic interactions in PVC stabilization. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1971 – V. 15. – I. 1.– P. 25–37.
228. Pat.4029618 USA, IPC C08K 5/59. Vinyl halide stabilizer compositions of antimony organic sulfur-containing compounds and ortho-dihydric phenols.
229. Pat.5236981 USA, IPC C08K 5/57; C08K 3/26. Stabilized halogenated polymer compositions containing a lead or organotin compound.
230. Pat.4000100 USA, IPC C08L 91/00. Thermal and light stabilized polyvinyl chloride resins.
231. Pat.3674730 USA, IPC C08K 5/00; C08K 5/101. Polyvinyl chloride composition.
232. Троицкий Б. Б.
Исследование механизма синергического действия смесей цинковых солей органических кислот и полиолов при термическом распаде ПВХ // *Высокомолекулярные соединения А*. – 1982 – т. 24. – №. 12. – с. 2482-2489
233. Hoang T. V., Guyot A. The rôle of polyols as secondary stabilizers for poly(vinyl chlorides). // *Polymer Degradation and Stability*. – 1985 – V. 12. – I. 1. – P. 29-41.
234. Pat.4808649 USA, IPC C08K 5/24. Beta-ketoester substituted diorganopolysiloxanes and PVC stabilizers comprised thereof.

235. Bensemra N., Tran H. V., Guyot A., Gay M., Carette L. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly(vinylchloride) in solution: Part IV—Synergistic effects of β -diketone compounds and metal soap stabilizers. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1989 – V. 24. – I. 2. – P. 89-111.
236. Sabaa M. W., Mohamed R. R. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XIII: Eugenol (4-allyl-2-methoxy-phenol). // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007 – V. 92. – I. 4. – P. 587-595.
237. Braun D. Recent developments in degradation and stabilization. // *Polymer Pure and Applied Chemistry*. – 1981 – V. 53. – I. 2. – P. 549-566.
238. Патент 519446 SU, МПК С 08 К5/56. Стабилизирующая смесь.
239. Handbook of fillers / G. Wyruch - Toronto - New York, ChemTec Publishing, 2000. – 890 p.
240. Каланин Ю. К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование. Дис. докт. техн. наук, М., 2002. – 317 с.
241. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо – М., Мир, 1980, том 1. – 506 с.
242. Химия цеолитов / С.П.Жданов, Е.Н.Егорова - Л., Наука, 1968. – 158 с.
243. Mooney M. Explicit Formulas for Slip and Fluidity. // *Journal of Rheology*. – 1931 – I. 2. – P. 210-222.
244. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг – Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского – М.: Химия, 1979. – 440 с.
245. Основы технологии переработки пластмасс / 2 изд. под ред. В.Н. Кулезнева – М.: Мир, 2006. – 600 с.
246. Pukanszky B., Fekete E. Adhesion and Surface Modification. // *Advances in Polymer Science* – 1999 – V. 139 – P. 109-153.
247. H. W. Fox, E. F. Hare, W. A. Zisman. Wetting Properties of Organic Liquids on High-Energy Surfaces. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1955 – V. 59. – I. 10. – P. 1097–1106.
248. Функциональные наполнители для пластмасс / Под ред. М. Ксантоса – Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева – СПб.: Изд. НОТ, 2010. – 462 с.

249. Angell C.L., Schaffer P.C. Infrared Spectroscopic Investigations of Zeolites and Adsorbed Molecules. I. Structural OH Groups. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1965 – V. 69. – I. 10. – P. 3463–3470.
250. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Коробко Е.А., Рыбкина Т.И. Модифицирование ПВХ-пластика олигоэтилгидридсилоксаном // *Пластические массы*. – 2000 – № 9. – с. 14-15.
251. Сангалов Ю.А., Бендерский Л.Л., Горбачевская И.И., Левагина Л.В. Модифицирование поливинилхлорида кремнийорганическими соединениями. // *Пластические массы*. – 1972 – № 2. – с. 34-37.
252. Спутник химика/ Гордон А., Форд Р. – Пер. с англ. Розенберга Е.Л., Коппель С.И. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
253. Organosilanes in Radical Chemistry/ Chatgililoglu C. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 227p.
254. Chemistry of organic silicon compounds Part 1/ Ed. Patai S. & Rappoport Z. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1989. – 1668p.

Выражаю глубокую признательность за неоценимую помощь в работе
проф. Маркову Анатолию Викторовичу
Персицу Владимиру Григорьевичу,
проф. Копылову Владимиру Михайловичу,
Аншину Сергею Михайловичу,
сотрудникам и аспирантам каф. ХТППиПК МИТХТ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Состав опытно-промышленной композиции для высокоскоростной экструзии сайдинга.

Компоненты	Состав композиции внутреннего слоя сайдинга, м.ч.	Состав композиции внешнего слоя сайдинга, м.ч.
Поливинилхлорид суспензионный С-6359, высший сорт, ГОСТ 14332-78	100	100
Модификатор ударной вязкости. DMA-600	5,0	4,5
Модификатор перерабатываемости PRO-40	1,5	1,5
Модификатор текучести акриловый, Plastistrength P 770	0,6	0,8
Комплексный термостабилизатор STABILOX G-TU/157/8	3,7	0,0
Комплексный термостабилизатор EP 1022 20	-	4,2
Термостабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) Akstab PB KLSS	-	0,7
Кремнийорганический олигомерный стабилизатор СГГ-30	0,2	0,2
Стеарат кальция. Ceasit	-	0,3
Твердый окисленный полиэтиленовый воск, Stalo L 736 (Luwax OA2)	-	0,2
Стеариновая кислота, SA-5518	0,4	-
Нейтральный эфирный воск, Aklab K 60	0,3	-
Смазка гидростеариновая кислота, Stalo L 716	0,3	0,3
Кремнийорганический модификатор переработки САГ-14	0,3	0,3
Мел гидрофобный химически осажденный М-90Т	18,0	-
Мраморный мел гидрофобный. MIKROLINE 50S	-	4,5
Двуокись титана пигментная (рутильная форма) SumTitan R-202	1,2	4,2

ПРИЛОЖЕНИЕ 2**Технические акты о внедрении результатов работы.**

ЗАО "Терна Полимер"
 Россия, 141000, г. Мытищи, МО
 Проезд 4530, владение 4, строение 1
 тел.: (095) 771-67-99
 факс: (095) 771-67-88
 e-mail: polymer@terna.ru
 ИНН 5029077534

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

ЗАО «Терна Полимер»

Петров О.О.

2013 г

367 № 13.11.2013г.**ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ**

об использовании на ЗАО «Терна Полимер» результатов диссертационной работы Аншина В.С. при разработке новых ПВХ композиций для высокоскоростной экструзии.

Российский рынок фасадных систем начал развиваться с начала 2000-х годов, как и строительный рынок в целом, ускоренными темпами. В связи с чем, встает вопрос увеличения производительности технологических линий при сохранении должного уровня качества изделий.

Основным полимером для изготовления облицовочных панелей является поливинилхлорид, поэтому в рамках договора № 13.G.25.31.0090 с Минобрнауки России (постановление Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года), были выполнены работы по совершенствованию технологии производства изделий из жесткого ПВХ.

Изделие представляет собой сайдинг, для наружной облицовки строительных конструкций. Ширина изделия 245 мм, толщина стенки 1,2 мм. Изготовленный, из новой ПВХ композиции, сайдинг успешно прошел полный цикл испытаний и подтвердил соответствие необходимым требованиям.

Были использованы следующие результаты работы:

- в составе ПВХ композиции применен новый органосилоксан с протяженными алкильными радикалами, который позволил повысить технологичность переработки;
- в составе ПВХ композиции был использован новый органосилоксан с гидридными группами, который повысил термостабильность полимера при интенсивных термомеханических воздействиях.

ПВХ композиции, модифицированные новыми олигомерными органосилоксанами, позволили увеличить скорость экструзии сайдинга с 20 до 45 м/мин. Был реализован промышленный высокоскоростной технологический процесс экструзии сайдинга.

Работа выполнена в техническом содружестве с кафедрой Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. Ломоносова с использованием данных диссертационной работы Аншина В.С.

Главный технолог
 ЗАО «Терна Полимер»

Ганиев Э.Ш.

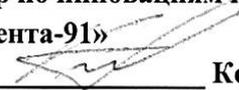


ООО "ПЕНТА-91"

Россия, 119501, г. Москва
ул. Матвеевская, д. 6, ком. правл.
тел./факс (495)730-05-30, 730-05-10
E-mail: penta@penta-91.ru
ИНН 7729134774

УТВЕРЖДАЮ

Директор по инновациям и развитию
ООО «Пента-91»


Ковязин А.В.

14.04 2014 г. № 257

«14» апреля 2014 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ

об использовании на ООО «Пента-91» результатов диссертационной работы
Аншина В.С. при разработке новых модификаторов переработки для ПВХ
композиций

Производство изделий из ПВХ является одним из основных и массовых направлений технологии переработки пластмасс. При этом получение качественных изделий с требуемым уровнем свойств и конкурентной производительностью процесса невозможно без использования большого количества добавок, в частности модификаторов переработки и термостабилизаторов.

Диссертационная работа Аншина В.С. была направлена на поиск возможных путей использования кремнийорганических соединений в качестве такого рода добавок в композициях ПВХ. Данный класс веществ находит ограниченное применение в технологии ПВХ, что вызвано их высокой стоимостью. Однако, в рамках работы, удалось показать, что можно повысить эффективность данного класса соединений посредством изменения их химической структуры. С другой стороны выяснилось, что можно уменьшить стоимость добавок, путем нахождения высокоэффективных смесей кремнийорганических соединений с другими модификаторами, что позволило создать ряд модификаторов переработки. Выпускаются модификаторы для переработки жесткого ПВХ – Пента®-1006 МХ, Пенталин® ПВХ-501, модификаторы пластифицированного ПВХ – Пенталин® ПВХ-601.

Работа по разработке модификаторов выполнена при технической поддержке кафедрой Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. Ломоносова с использованием данных диссертационной работы Аншина В.С.

Начальник отдела кремнийорганических жидкостей и добавок



Персиц В.Г.