

*П.І. Баштанник, І.І. Маляревич, О.В. Черваков, М.В. Андріянова, К.О. Герасименко,
Т.Г. Філінська*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАСТИФІКАЦІЇ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ БІОПЛАСТИФІКАТОРАМИ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Досліджено вплив біопластифікатора на основі відновлюваної сировини рослинного походження на низку фізико-механічних властивостей полівінілхлоридного (ПВХ) пластикату. У якості такого біопластифікатора було використано нефталатні продукти на основі похідних жирних кислот рослинних олій. Встановлено вплив технологічних параметрів процесу вальцювання (температури вальців та часу вальцювання) на фізико-механічні властивості ПВХ пластикату. Знайдено раціональні параметри вальцювання: температура вальців – 160–170°C; час вальцювання – 3–5 хв. Виявлено, що введення альтернативного пластифікатора призводить до збільшення фізико-механічних властивостей ПВХ пластикату. Проведено модифікацію полівінілхлоридного пластикату частковою заміною найбільш широковживаного промислового пластифікатора діізододецилфталату на біопластифікатор – епоксидовані похідні метилових естерів жирних кислот (ЕЕЖК). Досліджено вплив ЕЕЖК на фізико-механічні характеристики та горючість ПВХ пластикату. Встановлено, що зі збільшенням кількості біопластифікатора у складі ПВХ пластикату зростають його фізико-механічні характеристики. Виявлено, що найбільш перспективним і економічно доцільним є використання суміші традиційного і біопластифікатора, зокрема ЕЕЖК та діізододецилфталату. Такий підхід дозволяє одержувати плівки на основі ПВХ пластикату зі зниженою собівартістю при збереженні високих механічних властивостей.

Ключові слова: полівінілхлорид, пластикат, біопластифікатор, модифікація, механічні властивості.

Вступ

Полівінілхлорид (ПВХ) на сьогоднішній день є одним із поширеніших серед полімерних матеріалів. Попит на нього забезпечується доступністю сировини, прийнятною вартістю і високими експлуатаційними характеристиками. ПВХ широко використовується для виготовлення труб, профілів, покриттів для підлоги, кабельної ізоляції, будівельних матеріалів, хімічно стійких матеріалів для захисту від корозії і безлічі інших виробів [1]. Основні споживачі полівінілхлориду – будівництво (50–69%), виробництво тари і упаковки (18%), кабельна промисловість, а саме: кабельні пластикати (10%) [2].

Основним технологічним прийомом модифікації властивостей ПВХ є пластифікація низькомолекулярними речовинами. Пластифікатори – органічні сполуки, що вводяться у полімерний матеріал для надання йому еластичності, морозостійкості, пластичності при переробці і експлуатації. Вони можуть знижувати темпера-

тури текучості і склування, деякі також можуть підвищувати світло-, вогне- і термостійкість полімерів [3].

Найбільше промислове застосування знайшли пластифікатори на основі складних естерів. Такі пластифікатори використовують для модифікації ПВХ з метою надання матеріалу еластичності, стійкості до водних і органічних середовищ, термічної стабільності, стабільності при низьких температурах [4].

Відомо, що використання фталатних пластифікаторів у складі сучасних ПВХ пластикатів обмежується з кожним роком. Це обумовлено тим, що фталати, які синтезовані на основі нафтохімічної сировини, незважаючи на високу пластифікуючу дію, негативно діють на людину (мають значну мутагенну дію і є токсичними для організму людини). Звідси актуальним є пошук нових екологічних пластифікаторів, які б дозволили досягти високі фізико-механічні властивості пластикатів [5,6].

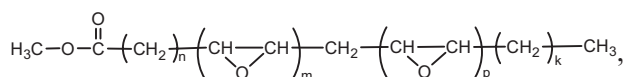
Зважаючи на це актуальним є часткова або

повна заміна найбільш широкоживаного промислового пластифікатора діізододецилфталату (ДІДФ) на біопластифікатори типу епоксидованих похідних метилових естерів жирних кислот соняшникової олії (ЕЕЖК), які можна виготовляти на основі відновлюваної сировини вітчизняного походження.

Метою даної роботи є одержання пластикату для кабельно-провідникової продукції, що містить ЕЕЖК і має високий комплекс фізико-механічних властивостей.

Експериментальна частина

Досліджували пластикати на основі суспензійного полівінілхлориду Neralit 652 (Чехія). Як пластифікатори використовували діізододецилфталат та нефталатні продукти на основі похідних жирних кислот (епоксидовані похідні метилових естерів жирних кислот соняшникової олії), загальної структурної формули



де $n=1-2$; $m=1$; $p=1$; $k=2-5$; епоксидне число=16%; кислотне число=1 мг КОН/г.

Компоненти полімерної композиції суміщали методом механічного перемішування. Співвідношення ПВХ/пластифікатор=60/40 мас.ч. Далі проводили желатинізацію при температурі 90°C протягом 30–40 хв. Пластикацію одержаного матеріалу здійснювали на лабораторних вальцях. Одержували плівку пластикату, яка мала товщину 1 мм. Із неї вирізали стандартні зразки для дослідження властивостей пластикату. Властивості пластикату визначали згідно з відповідними стандартами для пластмас.

Обговорення результатів

Для визначення оптимального температурного режиму вальцювання були відвальцьовані плівки при температурах 150–180°C. Вплив температури вальцювання на властивості ПВХ пластикату наведено на рис. 1.

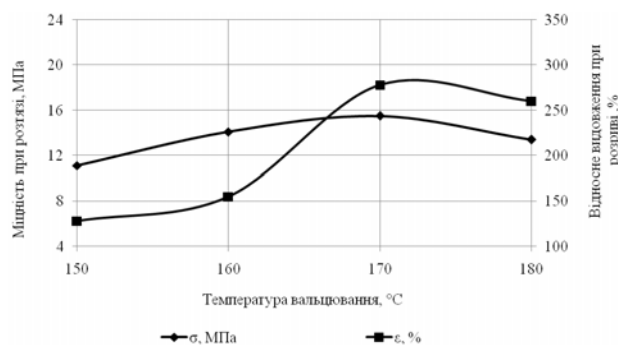


Рис. 1. Вплив температури вальцювання на властивості ПВХ пластикату, що містить 50% діізододецилфталату (час вальцювання 3 хв)

З даних рис. 1 видно, що при вальцюванні плівок при температурі від 150°C до 180°C фізико-механічні властивості пластикату значно зростають. Це, вірогідно, пов'язано з тим, що під час гомогенізації розплаву на вальцях відбувається орієнтація макромолекул, що, в свою чергу, призводить до зростання міцності пластикату. Але вальцювання в температурному діапазоні близькому до 180°C призводить до погіршення механічних властивостей пластикату за рахунок протікання процесів деструкції ПВХ.

Встановлено, що на властивості ПВХ пластикату значно впливає тривалість вальцювання. Тривалість вальцювання при температурі 170°C змінювалась в діапазоні від 2 до 13 хв. Результати досліджень тривалості вальцювання на властивості ПВХ пластикату наведено на рис. 2.

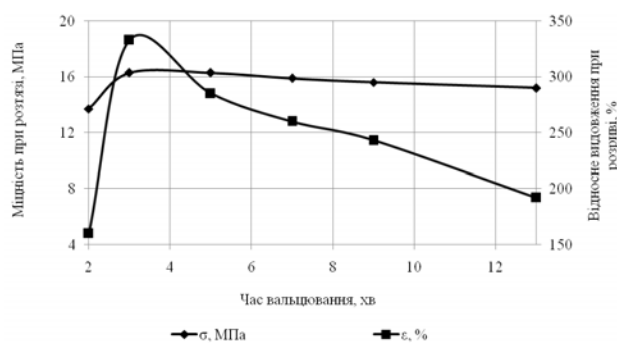


Рис. 2. Вплив тривалості вальцювання на властивості ПВХ пластикату, що містить 50% діізододецилфталату (температура вальцювання 170°C)

Як свідчать дані рис. 2, при вальцюванні протягом 3–5 хв відбувається достатня гомогенізація розплаву, що забезпечує високі механічні властивості пластикату. Подальше збільшення тривалості вальцювання призводить до деякого зменшення міцності при розтязі пластикату і до різкого зниження відносного видовження при розриві.

Таким чином, раціональним слід вважати технологічний режим вальцювання: температура вальцювання – 165–170°C, тривалість вальцювання – 3–5 хв. Визначені параметри вальцювання були використані у подальшому для виготовлення пластикатів, що містять в своєму складі нефталатний біопластифікатор ЕЕЖК.

Для дослідження впливу ЕЕЖК на властивості ПВХ пластикату було виготовлено низку композицій, що містили від 30 до 60% епоксидованих естерів жирних кислот. Результати досліджень наведено у табл. 1.

З даних табл. 1 можна констатувати, що використання ЕЕЖК в якості пластифікатора в кількості від 30 до 50 мас.% дозволяє одержати пластикати з високим комплексом фізико-механічних характеристик і горючістю в діапазоні

зоні 2–24 с.

Таблиця 1
Вплив вмісту ЕЕЖК на властивості ПВХ пластикату

Властивості	Вміст у пластикаті ЕЕЖК, мас.%			
	30	40	50	60
Густина, кг/м ³	1256	1260	1270	1260
Міцність при розтязі, МПа	17,4	17,2	13,4	11,6
Відносне подовження при розриві, %	62	139	376	462
Горючість, с	2	18	24	29

Максимального значення міцність при розтязі в досліджених пластикатах досягла при введенні ЕЕЖК 30 мас. % (17,4 МПа). Але введення до композиції малої кількості пластифікатора не доцільне. Це призводить до зниження відносного подовження при розриві. Тому раціональним є введення у пластикат 50 мас. % ЕЕЖК, що відповідає значенню міцності при розтязі пластикату – 13,4 МПа. Відносне подовження при розриві зі збільшенням у пластикаті ЕЕЖК зростає і досягає максимуму при введенні до пластикату 60% пластифікатора. Це свідчить про високу сумісність компонентів композиції.

Здійснені дослідження показали, що достатньої міцності при розтязі і високого відносного видовження при розриві досягнуто при вмісті ЕЕЖК у пластикаті 50 мас. %.

Слід зазначити, що використання ЕЕЖК у якості первинного пластифікатора без термостабілізуючих добавок, дозволяє одержувати безбарвні продукти, що свідчить про високу термостабілізуючу дію епоксидних груп.

Для встановлення сумісності ЕЕЖК із фталатними пластифікаторами було одержано низку композицій, що сумісно містили ЕЕЖК і ДІДФ. Загальний вміст пластифікаторів обрано як 50% від маси пластикату (табл. 2).

Встановлено, що часткова заміна ДІДФ альтернативним пластифікатором ЕЕЖК дозволяє одержати ПВХ пластикати з високим комплексом експлуатаційних характеристик. При заміні від 10 до 60% ДІДФ є можливим одержувати пластикати з достатніми фізико-механічними характеристиками на рівні 13,0–16,5 МПа, без зниження відносного видовження при роз-

риві та без зростання горючості.

Лабораторну апробацію нового епоксидованого пластифікатора ЕЕЖК виконували в складі кабельного ПВХ пластикату наступної рецептури: ПВХ Neralit 652 (суспензійний) – 50 г; кальцій-цинковий стабілізатор – 1,5 г; стеаринова кислота – 0,2 г; пластифікатор (ЕЕЖК/ДІДФ=40/60) – 20 г; хлорпарафін ХП 470 – 5 г; Sb₂O₃ – 2,5 г; наповнювач – 10 г.

Встановлено, що незважаючи на більшу горючість ЕЕЖК, кабельна композиція, що містить у якості пластифікатора суміш ЕЕЖК/ДІДФ=40/60 та додатково хлорпарафін і триоксид сурми, не горить, а також характеризується високими фізико-механічними характеристиками (міцність при розтязі – 9,1 МПа, відносне подовження – 360%, густина – 1260 кг/м³) та задовольняє вимогам ГОСТ 5960-72 для марок ОМБ-50, ОМН-60 та И60-12.

Таким чином, розроблені композиції, що містять суміш пластифікаторів діізододецилфталат та нового біопластифікатора ЕЕЖК, за своїми характеристиками не поступаються аналогічним пластикатам, що містять лише ДІДФ.

Окремо слід зазначити, що ЕЕЖК виготовляються виключно з сировини українського виробництва, є простими у виробництві, малотоксичним і можуть мати привабливу вартість за відношенням до імпортованих фталатних аналогів.

Висновки

В результаті здійсненої роботи:

- встановлено раціональні параметри вальцювання: температура – 160–170 °С; тривалість вальцювання – 3–5 хв;

- вивчено вплив вмісту нового вітчизняного біопластифікатора ЕЕЖК на механічні властивості (міцність при розтязі до 17,4 МПа, відносне видовження при розриві до 462%) та час горіння пластикатів (2–29 с);

- визначено, що пластикати на основі суміші ЕЕЖК/ДІДФ характеризуються високими фізико-механічними властивостями (міцність при розтязі до 16,5 МПа, відносне подовження при розриві до 377%);

- показано перспективність застосування композицій пластифікаторів ЕЕЖК/ДІДФ при виробництві негорючих пластикатів для кабельної промисловості марок ОМБ-50, ОМН-60 та И60-12.

Таблиця 2

Вплив складу пластифікатора на властивості ПВХ пластикату

Властивості	Співвідношення ЕЕЖК/ДІДФ, мас. %							
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	100/0
Густина, кг/м ³	1260	1260	1270	1260	1250	1270	1260	1270
Міцність при розтязі, МПа	17,2	16,5	16,1	13,8	13,5	13,0	13,0	13,4
Відносне подовження при розриві, %	378	377	375	373	372	370	368	376
Горючість, с	11	10	10	11	11	10	11	24

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы. Обзор материалов научно-практического семинара // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С.4-7.
2. Уилки Ч., Саммерс Дж., Дниелс Дж. Поливинилхлорид. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
3. Штаркман, Б.П. Пластификация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1975. – 248 с.
4. Поливинилхлорид / В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Д. Гудкович, Г.А. Пишин. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
5. Влияние доступных фосфиноксидов на горючесть пластифицированного поливинилхлорида / Г.В. Плотникова, С.Ф. Малышева, А.В. Корнилов и др. // Пластические массы. – 2007. – № 11. – С.35-36.
6. Эпоксидированные эфиры жирных кислот в качестве заменителей традиционных фталатных пластификаторов, таких как ДОФ и ДБФ: [электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://www.chemie.ru/upload/SBK>.

Надійшла до редакції 6.10.2016

INVESTIGATION OF THE PLASTICIZING OF POLYVINYL CHLORIDE BY BIO-PLASTICIZERS

P.I. Bashtanyk, I.I. Malyarevych, O.V. Chervakov, M.V. Andriianova, K.O. Gerasimenko, T.G. Filinska

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The effect of bio-plasticizer based on renewable raw materials of vegetable origin on a number of physical and mechanical properties of polyvinyl chloride (PVC) plasticized was investigated. Non-phthalate products based on fatty acids derivatives of vegetable oils were used as such bio-plasticizers. The influence of technological parameters of rolling process (temperature and rolling time) on physical and mechanical properties of PVC plasticized was determined. We stated the rational parameters of rolling process to be as follows: rolling temperature of 160 to 170°C and rolling time of 3 to 5 minutes. The introduction of the alternative plasticizer increases physical and mechanical properties of PVC plasticized. We carried out the modification of PVC plasticized by partial replacement of the most widely-used industrial plasticizer – diisodecyl phthalate by another bio-plasticizer – epoxidized derivatives of fatty acid methyl esters (EFAME). The effect of EFAME on physical-mechanical properties and combustibility of PVC plasticized was investigated. With increasing amount of bio-plasticizer in the composition of PVC plasticized, its physical and mechanical characteristics improve. The application of a mixture of traditional plasticizer and bio-plasticizer, namely EFAME and diisodecyl phthalate, seems to be the most promising and cost-effective way. This approach allows obtaining films based on PVC plasticized with reduced cost, enhanced mechanical properties being maintained.

Keywords: polyvinyl chloride; plasticized; bio-plasticizer; modification; mechanical properties.

REFERENCES

1. Chalaya N.M. Proizvodstvo produktsii iz PVKh – real'nost' i perspektivy. Obzor materialov nauchno-practicheskogo seminaru [Current status and prospects of the manufacture of products from PVS: a survey of the proceedings of scientific and technical workshop]. *Plasticheskie Massy*, 2006, no. 1, pp. 4-7. (in Russian).
2. Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A., Berard M.T., *PVC Handbook*. Hanser, Munich, Cincinnati, 2005. 723 p.
3. Sharkman B.P., *Plastikatsiya polivinilkhlorida* [Plasticization of polyvinyl chloride]. Khimiya, Moscow, 1975. 240 p. (in Russian).
4. Ul'yanov V.M., Rybkin E.P., Gudkovich A.D., *Polivinilkhlord* [Polyvinyl chloride]. Khimiya, Moscow, 1983. 248 p. (in Russian).
5. Plotnikova G.V., Malysheva S.P., Kornilov A.V. Vliyanie dostupnykh fosfinoksidov na gor'yuchest' plastifitsirovannogo polivinilkhlorida [The effect of available phosphine oxides on combustibility of plasticized polyvinylchloride]. *Plasticheskie Massy*, 2007, no. 11, pp. 35-36. (in Russian).
6. Epoksidirovannye efiry zhyrnykh kislot v kachestve zamenitelei traditsionnykh ftalatnykh plastifikatorov, takikh kak DOP i DBP [Epoxidised fatty acid esters as substitutes for conventional phthalate plasticizers]. Available at: <http://www.nexxon.co.uk/ja/technology>. (in Russian).