

На правах рукописи



Файзуллина Галия Фатыховна

**РАЗРАБОТКА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ
ПВХ-ПЛАСТИКАТОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ
НЕСИММЕТРИЧНЫХ ФТАЛАТНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2018

Работа выполнена на кафедре «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Габитов Азат Исмагилович

Официальные оппоненты: **Абдрахманова Ляйля Абдулловна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» /
кафедра «Технология строительных материалов, изделий и конструкций»
Института строительных технологий и инженерно-экологических систем,
профессор

Мазина Людмила Александровна
кандидат химических наук,
ООО «ПКФ Полипласт» / лаборатория по разрушающему контролю, заместитель начальника лаборатории по науке

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «21» июня 2018 года в 12:00 на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.123.02 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.

Полетаева Ольга
Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Пластикаты на основе поливинилхлорида применяются в различных областях для изготовления широкого ассортимента материалов и изделий. Это обусловлено доступностью сырья, достаточно низкой стоимостью и беспрецедентными возможностями модификации их свойств. Целенаправленное изменение характеристик поливинилхлорида (ПВХ) достигается введением добавок различного функционального назначения: пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и др. Выбор вида и дозировки исходных компонентов определяются условиями переработки полимерной композиции и необходимым комплексом эксплуатационных свойств получаемых изделий.

В настоящее время в нефтяной, химической и пищевой отраслях растет потребность в маслобензостойких ПВХ-пластикатах. Классические их составы существуют уже более 30 лет и имеют существенные недостатки, а именно: содержат токсичные стабилизаторы на основе свинца и отличаются высокой стоимостью, обусловленной применением импортных химикатов-добавок.

При разработке новых рецептов ПВХ-пластикатов, устойчивых к воздействию агрессивных сред, большое значение имеет подбор и получение как новых пластификаторов, так и добавок (термостабилизаторов и смазок), – отвечающих современным повышенным требованиям эксплуатации и экологической безопасности.

В России производство бутилбензилфталата – пластификатора, придающего ПВХ-пластикатам такие специфические свойства, как масло-, бензостойкость, низкую экстрагируемость водой, отсутствует. Это связано, с одной стороны, с дефицитом сырья (хлористого бензила), с другой – с отсутствием отвечающих современным требованиям технологий получения несимметричных эфиров фталевой кислоты. Поэтому разработка рецептов маслобензостойких ПВХ-пластикатов с использованием новых эффективных отечественных пластификаторов и нетоксичных многофункциональных стабилизаторов имеет важное научное и практическое значение.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов – «физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств» (п.2).

Степень разработанности темы

Разработке композиционных материалов на основе ПВХ посвящено много работ отечественных и зарубежных ученых: Штаркмана Б.П., Воскресенского В.А., Минскера К.С., Папкова С.В., Козлова П.В., Барштейна

Р.С., Гроссмана Ф., Саммерса Дж., Уилки Ч., Даниэлса Ч., Тиниуса К. и др. Фундаментальные исследования позволили выработать основные принципы составления рецептур ПВХ композиций, оценить влияние стабилизаторов, пластификаторов и других добавок на свойства полимерных материалов. Для повышения маслбензостойкости пластифицированного ПВХ предложено использовать полиэферы и бутилбензилфталаты. Однако в трудах этих ученых не рассматривается применение несимметричных фталатных пластификаторов.

Цель работы

Разработка маслбензостойких рецептур ПВХ-пластикатов различного назначения с использованием новых несимметричных фталатных пластификаторов и многофункциональных нетоксичных кальций-цинковых стабилизаторов, отвечающих современным эксплуатационным требованиям.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- получение новых пластификаторов – несимметричных бутоксиалкилфеноксилалкилфталатов и бензилоксиалкилбензилфталатов;
- исследование совместимости полученных несимметричных фталатов с ПВХ и эффективности их пластифицирующего действия;
- исследование влияния полученных несимметричных фталатных пластификаторов на технологические и эксплуатационные свойства ПВХ-пластикатов;
- подбор составов многофункциональных нетоксичных кальций-цинковых стабилизаторов для ПВХ композиций, обеспечивающих заданный уровень технологических и эксплуатационных свойств;
- разработка маслбензостойких ПВХ-пластикатов на основе новых несимметричных фталатных пластификаторов с применением многофункциональных нетоксичных стабилизаторов.

Научная новизна

Впервые показана возможность направленного изменения свойств маслбензостойких ПВХ-пластикатов, с использованием новых несимметричных фталатных пластификаторов-бутоксиалкилфеноксилалкилфталатов и бензилоксиалкилбензилфталатов. Установлено, что характер действия несимметричных фталатных пластификаторов на технологические и эксплуатационные свойства ПВХ определяется степенью оксиэтилирования и оксипропилирования. Исследовано и показано, что увеличение алкильной цепи в несимметричных фталатах снижает совместимость с ПВХ, а замена алкильных групп на арильные улучшает сольватацию, снижает экстракцию минеральными маслами и бензином.

Предложены решения актуальной научно-технической задачи – обеспечение отечественными пластификаторами и многофункциональными кальций-цинковыми стабилизаторами производства маслбензостойких ПВХ-пластикатов.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость заключается в том, что установлены

закономерности влияния химического строения новых несимметричных фталатных пластификаторов на совместимость их с ПВХ, – эффективность пластифицирующего действия, экстракцию минеральными маслами и бензином.

Практическая значимость заключается в том, что по результатам проведенных исследований разработаны рецептуры маслобензостойких ПВХ материалов – кабельного и обувного пластиката, верхнего слоя линолеума с использованием новых несимметричных фталатных пластификаторов и многофункциональных нетоксичных кальций-цинковых стабилизаторов.

Получены новые несимметричные фталатные пластификаторы поливинилхлорида, применение которых позволит заменить дорогостоящие импортные аналоги и снизить себестоимость маслобензостойких ПВХ материалов. Права защищены патентом № 2573571.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке задачи, получении основной части экспериментальных данных, обработке и анализе полученных результатов, изложенных в диссертации, обсуждении, написании и оформлении публикаций. При написании диссертации вклад автора является решающим.

Методология и методы исследования

Научную основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в поэтапном изучении условий получения несимметричных фталатных пластификаторов, выявлении влияния их химического строения на свойства ПВХ-пластикатов, зависимости эффективности многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов от их состава, в рассмотрении взаимосвязи рецептур и реологических, физико-механических, термических и эксплуатационных свойств ПВХ-пластикатов с привлечением современных методов исследования (оптической электронной микроскопии, тензометрии, спектрофотометрии, реологии) и разработке маслобензостойких ПВХ-пластикатов различного назначения.

Положения, выносимые на защиту

Рецептуры маслобензостойких ПВХ-пластикатов с использованием новых несимметричных фталатных пластификаторов и многофункциональных нетоксичных кальций-цинковых стабилизаторов и результаты исследований их технологических и эксплуатационных свойств.

Результаты исследования влияния новых пластификаторов – бутоксиэтилфеноксипропилфталата, бутоксиэтилфеноксипропилфталата, бутоксипропилфеноксипропилфталата, бензилоксипропилбензилфталата на физико-механические, реологические свойства, а также на термостабильность, старение, маслобензостойкость ПВХ-пластикатов.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность проведенных исследований достигается использованием стандартизированных методов исследований с применением современного испытательного оборудования.

Апробация работы

Представленные в диссертации результаты были опубликованы в

материалах Межвузовской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2013-2016), Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Уфа, 2013-2016), XVII-XIX Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного комплекса России» (г. Уфа, 2013-2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 6 статей в ведущих рецензируемых журналах в соответствии с перечнем ВАК Минобрнауки и науки РФ, 11 тезисов докладов, 1 патент РФ и 7 статей в прочих изданиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка литературы. Содержит 38 таблиц, 26 рисунков. Список литературы включает 196 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность проведенного исследования, поставлена цель работы и сформулированы задачи, приведены научная новизна и практическая значимость результатов, а также данные о структуре, объеме и об апробации работы.

В **первой главе** приведен обзор литературных источников по современному состоянию вопроса разработки ПВХ композиций, рассмотрены основные добавки и влияние их на свойства ПВХ материалов, методы получения пластификаторов. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2017 г. включительно.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследований. В работе использовались промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида с константой Фикентчера от 58 до 70, в качестве стабилизаторов применяли стеарат бария, стеарат кальция, АрСтаб КЦ-317, STABIOL CZ 2818. Многофункциональные комплексные стабилизаторы получали взаимодействием пальмитиновой, 2-этилгексановой кислот с оксидами цинка, кальция и глицерином с добавлением в полученный продукт три-(*n*-нонилфенилфосфита), дипентаэритрита, ионола.

Несимметричные фталатные пластификаторы получали этерификацией фталевого ангидрида оксиалкилированными спиртами в присутствии катализатора тетрабутоксититана. Оксипропилированные спирты синтезировали взаимодействием бутилового спирта, фенола с окисями этилена, пропилена в присутствии катализатора гидроксида натрия.

В качестве эластомеров использовали бутадиен-нитрильные каучуки марок СКН-18, СКН-26, СКН-40.

Анализ физико-химических показателей несимметричных фталатных пластификаторов проводили в соответствии с ГОСТ 8728-88 по следующим показателям: плотность, кислотное число, эфирное число, содержание летучих веществ, показатель преломления, температура вспышки в открытом тигле.

Процесс адсорбции холодного пластификатора исследовали на поляризационном микроскопе Eclipse компании «Nikon», количественный анализ структуры ПВХ проводили с помощью математической программы «Stiman».

Совместимость пластификаторов с ПВХ оценивали по критической температуре растворения синтезированных пластификаторов в полимере и по коэффициенту термодинамической устойчивости.

Влияние разработанных многофункциональных стабилизаторов на свойства пластификаторов оценивали по изменению поверхностного натяжения. При этом использовали цифровой тензиометр К-9 фирмы KRÜSS, метод отрыва пластины Вильгельми.

Ингредиенты ПВХ композиций смешивали в двустадийном лабораторном смесителе TGHK 5 в течение 60 минут. Образцы пленок получали термопластикацией на двухвалковых вальцах «SCAMEX» при температурах 165-175 °С в течение 5-10 мин. в зависимости от состава композиции. Отвальцованные пленки прессовали на гидравлическом прессе.

Прочность и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине Testometrik M 350-5AT, твердость по Шору А по ГОСТ 24621-81, температуру хрупкости по ГОСТ 16782-92. Показатель текучести расплава определяли по ГОСТ 11645-73 на пластомере ИИРТ-5. Термоустойчивость ПВХ композиций оценивали по ГОСТ 14041-91 по показателю «время термостабильности». Цветостабильность ПВХ-пленок определяли по ГОСТ 11583-74. Степень белизны при старении ПВХ-пленок оценивали на спектрофотометре Spectro-guide 45/0. Измерение координат цвета проводили в системе CIELAB. Стойкость ПВХ-пластикатов к действию бензина и масла определяли по ГОСТ 60811-2-1-2006.

Процесс пластикации и динамическую термостабильность ПВХ композиций исследовали на пластографе «Brabender», технологичность при переработке ПВХ композиций – на двухшнековом экструдере МД 30-19.

ГЛАВА 3 Разработка маслобензостойких ПВХ пластикаторов на основе несимметричных фталатных пластификаторов

3.1 Получение несимметричных фталатов оксиалкилированных спиртов

Несимметричные фталаты оксиалкилированных спиртов синтезировали в три стадии:

- оксиалкилирование бутанола и фенола;
- этерификация фталевого ангидрида эквимолярным количеством оксиалкилированных спиртов с получением моноэфиров;
- этерификация полученных моноэфиров фталевой кислоты эквимолярным количеством оксиалкилированных спиртов с получением диэфиров.

Оксиалкилирование спиртов проводили по общеизвестным методикам реакцией их с оксидами этилена или пропилена при температуре 110-180 °С. В качестве катализатора применяли гидроксид натрия.

Синтез бутоксиалкилфеноксиалкилфталатов и бензилоксипропилбензилфталатов проводили методом последовательной этерификации с использованием полученных оксиэтилированных фенолов и бутанолов в присутствии в качестве катализатора терабутоксититана, позволяющего упростить процесс получения сложных эфиров, исключив стадии нейтрализации и отмывки эфира-сырца.

Основные физико-химические свойства полученных несимметричных фталатов оксиалкилированных спиртов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства несимметричных фталатов оксиалкилированных спиртов

Наименование пластификатора	№ образца	Степень оксиэтилирования спирта, n	Плотность, d_{4}^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Молекулярная масса, найдено	Температура застывания, °С	Массовая доля летучих веществ (100 °С, 6 час.), %
Бутоксиэтилфеноксиэтилфталаты	1	1,5	1,1054	1,5190	0,2	271	415	-39	0,10
	2	2,0	1,1081	1,5183	0,2	257	436	-40	0,10
	3	2,2	1,1110	1,5180	0,2	252	444	-40	0,10
	4	2,4	1,1119	1,5176	0,2	247	454	-40	0,10
	5	3,0	1,1145	1,5170	0,2	233	480	-39	0,10
Бутоксипропилфеноксипропилфталаты	6	1,5	1,1034	1,5184	0,2	201	558	-40	0,10
	7	2,0	1,1062	1,5178	0,2	211	514	-39	0,12
	8	2,2	1,1078	1,5175	0,2	214	524	-40	0,10
	9	2,4	1,1091	1,5172	0,2	218	531	-39	0,10
	10	3,0	1,1125	1,5167	0,2	226	495	-40	0,10
Бутоксиэтилфеноксипропилфталаты	11	1,5	1,1034	1,5184	0,2	201	558	-40	0,10
	12	2,0	1,1062	1,5178	0,2	211	514	-39	0,12
	13	2,2	1,1078	1,5175	0,2	214	524	-40	0,10
	14	2,4	1,1091	1,5172	0,2	218	531	-39	0,10
	15	3,0	1,1125	1,5167	0,2	226	495	-40	0,10
Бутоксипропилфеноксиэтилфталаты	16	1,5	1,1014	1,5187	0,2	257	435	-38	0,12
	17	2,0	1,1042	1,5183	0,2	241	464	-37	0,10
	18	2,2	1,1060	1,5178	0,2	235	476	-40	0,10
	19	2,4	1,1074	1,5174	0,2	230	486	-36	0,12
	20	3,2	1,1089	1,5169	0,2	210	534	-35	0,10
Бензилоксипропилбензилфталаты	21	1,1	1,1075	1,5189	0,20	271	413	-38	0,11
	22	1,7	1,1098	1,5178	0,15	250	448	-40	0,10
	23	2,4	1,1122	1,5168	0,20	229	489	-40	0,11
	24	2,7	1,1136	1,5163	1,15	222	505	-38	0,12
	25	3,2	1,1141	1,5159	0,10	209	535	-37	0,12

3.2 Оценка совместимости несимметричных фталатов с ПВХ и эффективности их пластифицирующего действия.

Результаты исследований степени совместимости с ПВХ полученных нами несимметричных сложных эфиров, оцененной по критической температуре растворения и коэффициенту термодинамической устойчивости показали, что наибольший интерес представляют бутоксиэтилфеноксипропилфталаты со степенью оксиэтилирования 2,0 (I) и 1,5 (II), бутоксипропилфеноксипропилфталат со степенью оксипропилирования 2,2 (III) и бензилоксипропил-бензилфталат со степенью оксипропилирования 1,1 (IV). Для этих пластификаторов характерна хорошая растворяющая способность ПВХ и низкая склонность к миграции из пластифицированной пленки.

Условные обозначения пластификаторов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Условные обозначения несимметричных фталатных пластификаторов

Условное обозначение пластификатора	Название пластификатора	Степень оксиалкилирования спирта
I	Бутоксиэтилфеноксипропилфталат	2,0
II	Бутоксиэтилфеноксипропилфталат	1,5
III	Бутоксипропилфеноксипропилфталат	2,2
IV	Бензилоксипропилбензилфталат	1,1

Изучена количественная эффективность пластифицирующего действия несимметричных фталатов, выраженная как фактор замещения (Φ_3) по влиянию концентрации пластификатора на изменение твердости по Шору А в сравнении с диоктилфталатом (рис.1).

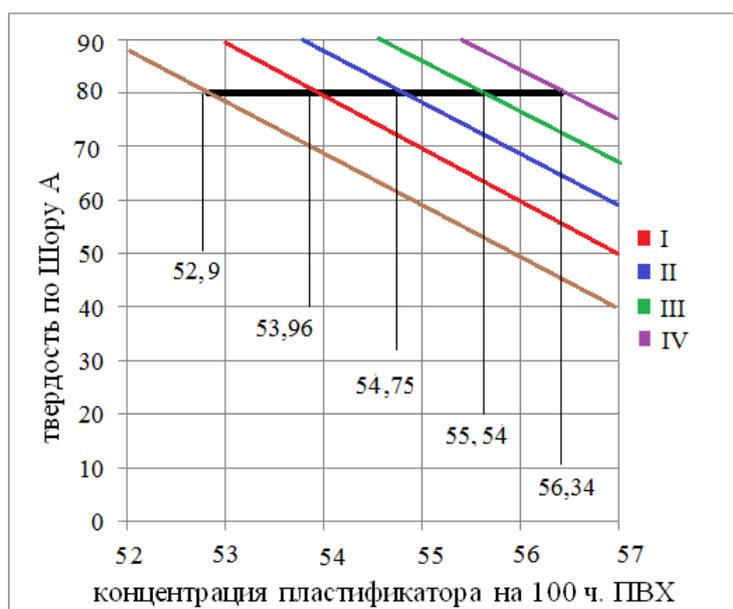


Рис. 1 Зависимость твердости по Шору А от концентрации пластификатора (I-IV – условные обозначения пластификаторов, см. табл. 2)

Приведенные данные показали, что для достижения значения твердости, обеспечиваемой ДОФ, новых пластификаторов требуется вводить в состав ПВХ композиции на 1,5-4,5% больше, что свидетельствует о несколько меньшей их эффективности. Для ДОФ твердость по Шору А = 80 получена при его содержании 52,9 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ. Для достижения такого же значения твердости в ПВХ-пластикат требуется добавить:

- 53,96 ч. бутоксиэтилфеноксипропилфталата (I);
- 54,75 ч. бутоксиэтилфеноксипропилфталата (II);
- 55,54 ч. бутоксипропилфеноксипропилфталата (III);
- 56,34 ч. бензилоксипропилбензилфталата (IV).

Оценка влияния несимметричных фталатных пластификаторов на эксплуатационные характеристики ПВХ-пластикатов проведена на базовой композиции следующего состава, масс.ч.: ПВХ – 100, пластификатор – 50, ТОСС – 2,5, стеарат кальция 1,5, дифенилолпропан – 0,25.

Несимметричные фталаты в сравнении с ДОФ улучшают комплекс свойств пластифицированного ПВХ, а именно: повышают прочность и эластичность, термостабильность и цветостабильность, снижают потери массы при нагреве и меньше экстрагируются бензином и маслом (табл. 3).

Таблица 3 – Характеристика базовых ПВХ композиций

Наименование показателя	ДОФ	Несимметричные фталаты			
		I	II	III	IV
Напряжение при удлинении 100 %, МПа	8,6	12,1	12,5	12,7	13,0
Разрушающее напряжение, МПа	18,5	23,3	23,8	23,9	24,4
Потеря массы при 130 °С, за 6 ч., %	15,3	2,6	2,4	2,3	1,9
Экстрагируемость водой, %	0,283	0,253	0,255	0,256	0,259
Водопоглощение, %	0,412	0,401	0,402	0,404	0,407
Экстрагируемость бензином, %	4,95	1,55	1,33	1,40	1,07
Экстрагируемость маслами, %	15,2	10,2	10,3	10,5	9,6
Показатель текучести расплава, г/10 мин.	65,4	38,1	39,7	40,1	40,3
Термостабильность при 175 °С, мин	95	115	119	114	123
Цветостабильность пленки из ПВХ при 180 °С, мин	25	50	45	39	36

Таким образом, несимметричные фталаты I-IV являются эффективными пластификаторами ПВХ и могут применяться в составах маслобензостойких материалов и изделий.

3.3 Получение и исследование свойств многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов для ПВХ-композиций

Для стабилизации маслобензостойких пластикатов проведены исследования по созданию нетоксичных многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов.

Термостабилизаторы, представляющие собой смесь кальций-цинковых солей пальмитиновой или 2-этилгексановой кислот с монопальмитатами или 2-этилгексаноатами глицерина, получали в две стадии. На первой стадии взаимодействием эквимолярного количества пальмитиновой или 2-этилгексановой кислоты с оксидами металлов CaO, ZnO синтезировали

соосажденные карбоксилаты металлов, затем в реактор добавляли глицерин и органические кислоты в мольном соотношении 1:1 и получали моноэфиры глицерина при температуре 130 °С.

Соотношения моноэфир глицерина : карбоксилат металла в полученных стабилизаторах оказывают существенное влияние на термоустойчивость ПВХ (рис. 2) и эффективную вязкость расплава (рис.2, 3).

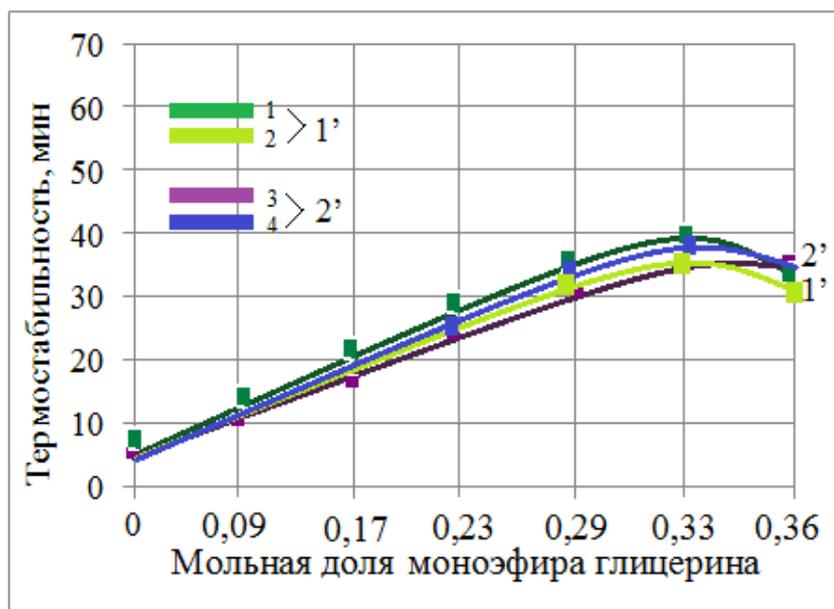


Рис. 2 Зависимость термостабильности ПВХ-композиции от мольной доли моноэфира (моно-2-этилгексоата (1, 3), монопальмитата (2, 4)) глицерина, $T = 190 \cdot 0 \text{ C}$: 1' – 2-этилгексоат кальция-цинка; 2' – пальмитат кальция-цинка.

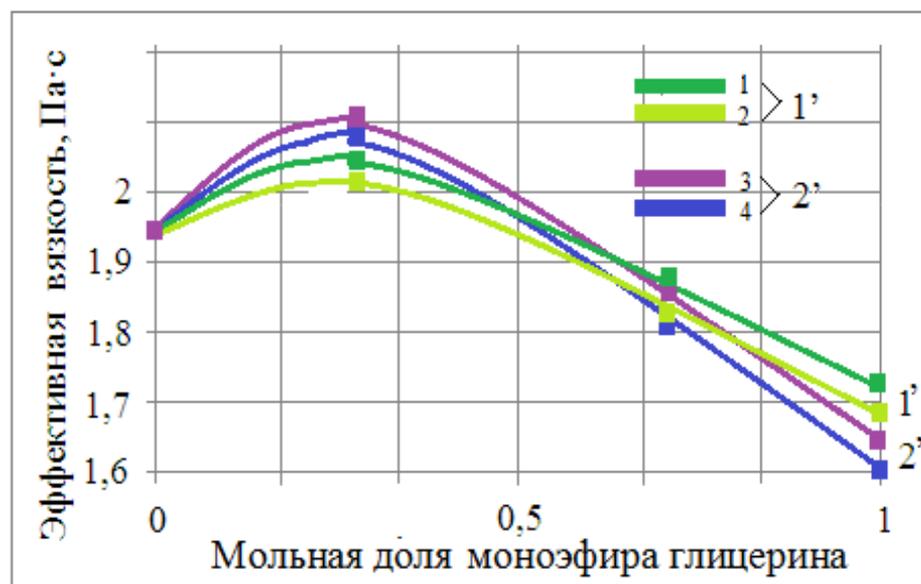


Рис. 3 Зависимость эффективной вязкости ПВХ-композиции от содержания в многофункциональном стабилизаторе моноэфира (моно-2-этилгексоата (1, 3), монопальмитата (2, 4)) глицерина, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$: 1' – 2-этилгексоат кальция-цинка; 2' – пальмитат кальция-цинка

Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показал, что наиболее высокую термоустойчивость обеспечивают стабилизаторы, полученные при мольном соотношении моноэфир глицерина : карбоксилат (кальция : цинка) 1:(1,5:0,5). Смесь моноэфиров глицерина и солей пальмитиновой кислоты в большей степени снижают эффективную вязкость полимерного расплава, по сравнению с 2-этилгексановой кислотой.

Для повышения эффективности многофункциональных стабилизаторов подобраны синергетические добавки, действующие по различным механизмам, а именно: дипентаэритрит (ДПЭТ) – акцептор хлороводорода; фосфит НФ – ингибирующий термическую деструкцию ПВХ.

Установлено, что наиболее высокая термостабильность ПВХ достигается при введении в состав кальций-цинковых стабилизаторов 2 % фосфита НФ и 3 % дипентаэритрита.

Состав многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов приведен в табл. 3.

Таблица 3 – Состав многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов

Обозначение	Компоненты	Соотношение	Добавка
A ¹	монопальмитат глицерина : пальмитат кальция : пальмитат цинка	0,5:1,5:0,5	2% фосфита НФ, 3% дипентаэритрита
B ¹	моно-2-этилгексоат глицерина : 2-этилгексоат кальция : 2-этилгексоат цинка	0,5:1,5:0,5	
C ¹	моно-2-этилгексоат глицерина : пальмитат кальция : пальмитат цинка	0,5:1,5:0,5	
D ¹	монопальмитат глицерина : 2-этилгексоат кальция : 2-этилгексоат цинка	0,5:1,5:0,5	

Таким образом, в результате проведенных исследований подобраны соотношения компонентов многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов, обеспечивающие высокие технологические свойства ПВХ композиций.

3.4 Разработка маслобензостойких ПВХ пластикаторов на основе несимметричных фталатных пластификаторов и многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов

Сравнительные испытания пластификаторов в рецептуре кабельного пластика О-40 показали, что несимметричные фталатные пластификаторы обеспечивают более высокую устойчивость пластика к действию минеральных масел и бензина, чем ДОФ. Наибольшее сохранение эластичности пластика среди испытанных пластификаторов наблюдается для образца, пластифицированного бензилоксипропилбензилфталатом (IV). Пластикат, содержащий оксиэтилированные алкилфталаты, более стоек к действию бензина, чем масла: сохранение относительного удлинения при разрыве после выдержки в бензине превышает 80 % и соответствует

установленным требованиям.

При введении в состав кабельного пластика бутадиен-нитрильных каучуков марок ПБНК-26, ПБНК-28 и ПБНК-33 и увеличении их дозировки, устойчивость к действию минеральных масел повышается. Наибольшую эффективность проявляет ПБНК-33. При его содержании 11 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ и выше, в сочетании с бензилоксипропилбензилфталатом, обеспечивается сохранение относительного удлинения пластика после выдержки в масле более 65 %.

Каучук ПБНК-33 оказывает пластифицирующее действие на ПВХ – его введение в состав пластика приводит к снижению твердости, повышению эластичности и морозостойкости, что требует подбора оптимальной дозировки сложноэфирного пластификатора.

Показано, что снижение содержания пластификатора с 47,9 до 46 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ при введении 11 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ позволяет нивелировать влияние каучука на физико-химические свойства пластика (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние каучука ПБНК-33 и содержания бензилоксипропилбензилфталата на физико-механические свойства кабельного пластика

Наименование показателей	без каучука*	Бензилоксипропилбензилфталат**, масс.ч./ 100 массч. ПВХ			
		47,9	47	46	45
Прочность при разрыве, кгс /см ²	140	131	137	139	143
Относительное удлинение при разрыве, %	289	325	319	305	278
Температура хрупкости, С	- 41	-43	-42	-41	-39
Твердость, кгс/см ² при 20 °С	1,6	1,8	1,7	1,6	1,5
Температура размягчения, °С	171	169	170	171	173
ПТР, г/10 мин Т=190 °С, Р=10 кгс/см ²	102,4	99,6	97,3	93,2	89,5
Миграция, %	1,71	1,69	1,67	1,63	1,64

Примечание: содержится, на 100 масс.ч. ПВХ:

*47,9 масс.ч. бензилоксипропилбензилфталата,

**11 масс.ч. каучука ПБНК-33.

Установлено, что многофункциональные стабилизаторы при дозировке 3 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ и выше обеспечивают термостабильность пластика на уровне свинецсодержащей системы, защищают пластик от потерь в массе при прогреве и не оказывают отрицательного влияния на его устойчивость к маслу и бензину. Среди испытанных стабилизаторов образцы С' и Д' показали себя наиболее эффективными (табл.5).

На основании проведенных исследований с использованием несимметричных фталатных пластификаторов и многофункциональных стабилизаторов разработана безсвинцовая рецептура маслостойкого ПВХ-пластика для оболочки кабелей, соответствующего техническим требованиям (табл. 6).

Таблица 5 – Влияние стабилизаторов на свойства ПВХ-пластикатов

Содержание стабилизатора мас.ч./100 ПВХ		Наименование показателя						
		Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Потери в массе при 160 °С, в течение 6 ч, %	Термостабильность при 180 °С, ч	ПТР, Т=190 °С, Р=10 кгс/см ² , г /10 мин	Сохранение относительного удлинения при разрыве, %	
							бензине	масле
ТОСС	3	139	305	1,5	3 ч 15 мин	93,2	84,4	69,1
Стеарат кальция	1,8							
ДФП	0,4							
А´	3	135	313	1,60	3 ч 13 мин	97,2	83,9	67,8
	4	138	322	1,40	3 ч 35 мин	101,3	84,1	69,4
	5	143	318	1,35	3 ч 49 мин	104,8	84,6	70,1
В´	3	139	317	1,40	3 ч 22 мин	99,4	82,9	68,2
	4	134	328	1,41	3 ч 41 мин	102,2	83,1	69,2
	5	141	331	1,33	3 ч 55 мин	107,5	82,6	69,7
С´	3	137	314	1,20	3 ч 29 мин	100,6	84,2	70,3
	4	140	328	1,19	3 ч 47 мин	104,1	84,4	69,2
	5	139	332	1,21	4 ч 15 мин	106,2	83,6	69,8
D´	3	138	327	1,10	3 ч 26 мин	101,3	84,3	69,7
	4	142	331	0,97	3 ч 59 мин	105,7	83,9	70,2
	5	141	327	1,00	4 ч 21 мин	108,1	84,4	68,5

Таблица 6 – Характеристика маслобензостойкого ПВХ-пластиката для оболочки кабелей

Наименование показателей	Норма по ГОСТ 5960-72 (1 сорт)	Результаты испытаний
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом см	не менее $10 \cdot 10^{10}$	$9,5 \cdot 10^{12}$
Прочность при разрыве, кгс /см ²	не менее 110	137
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 280	314
Температура хрупкости, С	не выше — 40	-41
Потери в массе при 160 °С, в течение 6 ч, %	не более 3,0	1,2
Твердость, кгс/см ² при 20 °С	0,88-1,96	1,91
Водопоглощение, %2	не более 0,45	0,07
Температура размягчения, °С	170±10	170
Плотность, г/см	не более 1,4	1,3745
Сохранение относительного удлинения при разрыве, %, после выдержки при (100±2)°С в течение 7 суток	не менее 75	86
Технологические свойства		
Термостабильность при 180 °С, ч	ГОСТ 14041-91	3 ч. 29 мин.
ПТР, г /10 мин Т=190 °С, Р=10 кгс/см ²	ГОСТ 11645-73	100,6
Дополнительные требования по стойкости к действию бензина и масла, ГОСТ 60811-2-1		
Сохранение относительного удлинения при разрыве, %, не менее: - после выдержки в бензине при (20±2)°С в течение 24 ч	не менее 80	84,2
- после выдержки в минеральном масле при (100±2)°С в течение 24 ч	не менее 65	70,3

В качестве базы сравнения при разработке маслобензостойкого обувного пластика использовали следующий состав, масс.ч.: ПВХ – 100, ДОФ-100, эпоксидированное растительное масло – 2, комплексный барий-кадмиевый стабилизатор – 2,5, стеарат кальция – 1,2, дифенилолпропан (ДФП) – 0,1.

Полученные результаты показали, что несимметричные фталаты в сравнении с ДОФ обеспечивают более высокую устойчивость обувного пластика к действию минеральных масел и бензина. Наименьшее изменение свойств после выдержки пластика в бензине и масле достигается при использовании бензилоксипропилбензилфталата, но и в этом случае изменение прочности после выдержки в масле превышает нормы технических условий (табл. 7).

Таблица 7 – Характеристика обувного пластика, полученного с несимметричными фталатами

Наименование показателей	Норма по ТУ 2242-002-97219573	образец с ДОФ	Опытные образцы с несимметричными фталатами			
			I	II	III	IV
Прочность при разрыве, МПа, не менее	6,4	8,2	9,3	8,7	8,5	9,9
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	350	411	401	389	386	407
Плотность, г/см ³ , не более	1,33	1,2559	1,2561	1,257	1,2566	1,2499
ПТР, Т= 170 °С, Р=5 кгс, г/10мин	-	3,2	4,1	4,3	5	5,2
Температура хрупкости, °С, не ниже	- 50	-52	- 53	- 53	- 54	- 53
Изменение объема образца после выдержки 24 ч в бензине, % не более	100	105	19,8	21,4	15,6	5,4
Стойкость к воздействию бензина. Изменение прочности до и после, н/мм ² , не более	2	8,4	1,9	1,4	1,5	0,9
Изменение объема образца после выдержки 24 ч в масле, % не более	100	112	68	65	54	49
Стойкость к воздействию масла. Изменение прочности до и после, н/мм ² , не более	2	6,6	4,2	3,8	3,8	3,2

При введении в ПВХ композицию, содержащую бензилоксипропилбензилфталат каучука ПБНК-33 в количестве 15 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ, достигается соответствие обувного пластика установленным техническим требованиям по показателю «стойкость к воздействию масла».

Замена токсичного термостабилизатора стеарата бария-кадмия на многофункциональные стабилизаторы позволяет получить обувной пластик с высокой термостабильностью, улучшенной текучестью расплава при сохранении достигнутой высокой устойчивости к действию масел и бензина. При испытаниях в обувном пластике среди испытанных

многофункциональных стабилизаторов также наиболее эффективными показали себя образцы С' и D'.

На основании проведенных исследований разработана нетоксичная рецептура маслобензостойкого обувного пластиката с применением бензилоксипропилбензилфталата и многофункциональных стабилизаторов, соответствующая всем установленным требованиям (табл. 8).

Таблица 8 – Характеристика маслобензостойкого обувного пластиката

Наименование показателей	Норма по ТУ 2242-002-97219573	Результаты испытаний
Прочность при разрыве, МПа, не менее	6,5	9,7
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	350	495
Плотность, г/см ³ , не более	1,33	1,2487
ПТР, Т= 170 °С, Р=5 кгс, г/10мин.	-	10,3
Температура хрупкости, °С, не ниже	- 50	-54
Изменение объема образца после выдержки 24 ч в бензине, % не более	100	2,8
Стойкость к воздействию бензина. Изменение прочности до и после, н/мм ² , не более	2	0,74
Изменение объема образца после выдержки 24 ч в масле, % не более	100	1,3
Стойкость к воздействию масла. Изменение прочности до и после, н/мм ² , не более	2	1,1

При разработке рецептуры верхнего слоя линолеума, устойчивого к действию бензина и масла, исследована эффективность несимметричных фталатных пластификаторов в сравнении с бутилбензилфталатом, а многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов – со стеаратом бария-кадмия.

Все испытанные образцы многофункциональных стабилизаторов позволяют получать прозрачные ПВХ-пленки.

Показано, что несимметричные фталатные пластификаторы в сравнении с ББзФ обеспечивают меньшее изменение линейных размеров (усадку) пленки и меньше экстрагируются бензином. Маслостойкость опытных образцов выше, чем у контрольного, однако полученные значения во всех случаях соответствуют установленным нормам.

Из исследованных несимметричных фталатов наиболее высокую стойкость к действию масла и бензина верхнему слою линолеума обеспечивает бензилоксипропилбензилфталат.

Несимметричные фталатные пластификаторы в значительно меньшей степени мигрируют из пленки, чем ББзФ, следовательно, способствуют лучшему сохранению свойств линолеума при его эксплуатации (рис. 4).

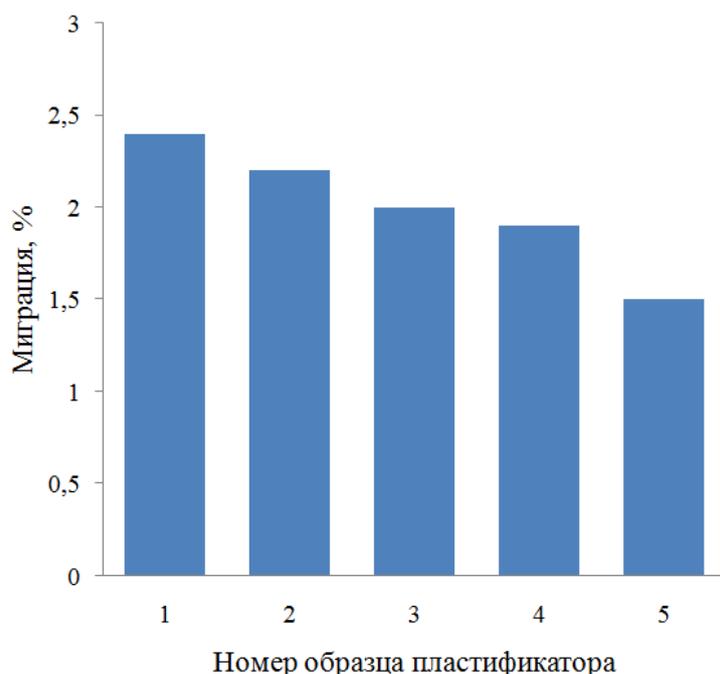


Рис. 4. Миграция пластификатора из верхнего слоя линолеума: 1 – бутилбензилфталат; 2 - бутоксиэтилфеноксипропилфталат (I); 3 - бутоксиэтилфеноксипропилфталат (II); 4- бутоксипропилфеноксипропилфталат (III); 5 - бензилоксипропилбензилфталат (IV).

Образцы верхнего слоя линолеума, полученные по разработанным рецептурам с несимметричными фталатами и стабилизированные многофункциональными стабилизаторами, соответствуют установленным техническим требованиям на материал (табл. 9).

Таблица 9 – Характеристика верхнего слоя линолеума

Наименование показателя	Условное обозначение				ББзФ	Нормы СТП 00203312-100-2006	
	I + A'	II + B'	III + C'	IV + B'			
Прочность при растяжении, кгс/см ²	вдоль	288	273	270	282	299	Не менее 175
	поперек	256	251	259	251	273	Не менее 175
Относительное удлинение при разрыве, %	вдоль	257	264	247	251	216	Не менее 100
	поперек	232	264	249	251	201	Не менее 100
Изменение линейных размеров, %	2,3	2,1	2,0	2,4	2,6	Не более 3,0	
Технологические показатели							
Термостабильность при 130 °С, мин	1 ч 42 мин	1 ч 43 мин	1 ч 44 мин	1 ч 41 мин	1 ч 05 мин	Контр, с ДОФ	1 ч 45 мин
ПТР, г /10мин T=170 -С, P=16,6 кгс	8,9	9,5	9,4	7,81	7,4		7,1
Температура хрупкости, °С	выдерживают						-25
Водопоглощение, %	0,473	0,499	0,502	0,498	0,204		0,195
Экстрагируемость бензином, %	1,51	1,76	1,53	1,19	2,72		13
Экстрагируемость маслами %	9,6	8,9	9,4	7,6	4,35		11

Таким образом, изученные закономерности изменения физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-пластиката в зависимости от состава позволили разработать рецептуры маслобензостойких материалов – кабельного и обувного пластикатов, верхнего слоя линолеума и обеспечить отечественными пластификаторами и многофункциональными кальций-цинковыми стабилизаторами их производство.

3.5 Применение разработанных стабилизаторов и новых несимметричных фталатных пластификаторов в промышленных рецептурах ПВХ материалов

Многофункциональные стабилизаторы и новые пластификаторы были испытаны в промышленных рецептурах ПВХ материалов – профильно-погонажных изделий, ленты липкой и безосновного линолеума.

Использование многофункциональных стабилизаторов взамен серийных в рецептуре профильно-погонажных изделий позволяет получить профиль, характеристики которого соответствуют техническим требованиям.

При использовании новых многофункциональных стабилизаторов из утвержденных промышленных рецептур ПВХ материалов были исключены свинец, барий, кадмий и созданы нетоксичные ПВХ-материалы.

Замена ДОФ в рецептуре ленты ПВХ липкой и безосновного линолеума на несимметричные фталатные пластификаторы проводилась с учетом фактором замещения.

Показано, что все испытанные образцы разработанных кальций-цинковых многофункциональных стабилизаторов и несимметричных фталатных пластификаторов обеспечивают соответствие ленты ПВХ липкой и безосновного линолеума техническим требованиям и могут быть использованы в промышленности.

Сравнительные испытания бензостойкости безосновного линолеума, показали, что бензилоксипропилбензилфталат экстрагируется бензином меньше, чем бутилбензилфталат.

Фотографии (рис. 5), полученные на растровом электронном микроскопе, наглядно показывают большую бензостойкость линолеума на основе бензилоксипропилбензилфталата в сравнении с промышленным пластификатором бутилбензилфталатом (ББзФ).

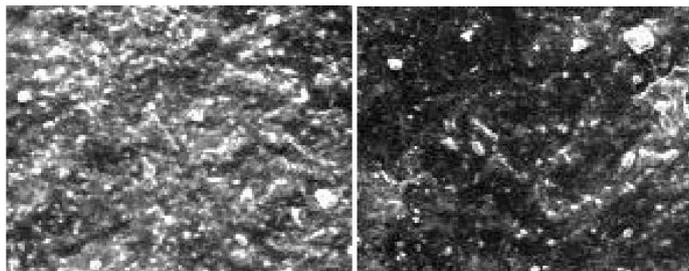


Рис. 5. Оптические микрофотографии образцов верхнего слоя линолеума с пластификатором (IV) и ББзФ (разрешение 500)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получены новые несимметричные фталатные пластификаторы—бутоксиалкилфеноксиалкилфталаты и бензилоксиалкилбензилфталаты и изучены их физико-химические свойства.
2. Проведены исследования ПВХ композиций, с использованием новых несимметричных бутоксиалкилфеноксиалкилфталатов, бензилоксиалкилбензилфталатов и многофункциональных кальций-цинковых стабилизаторов и установлены закономерности изменения физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств поливинилхлоридного пластика в зависимости от их дозировки.
3. Показано, что характер действия несимметричных фталатных пластификаторов на свойства ПВХ определяется, прежде всего, степенью оксиэтилирования и оксипропилирования. С увеличением алкильной цепи в несимметричных фталатах снижается совместимость с ПВХ, а замена алкильных групп на арильные улучшает сольватацию, снижает экстракцию минеральными маслами и бензином.
4. Определены составы многофункциональных стабилизаторов, включающих моноэфир глицерина, кальций-цинковые соли пальмитиновой кислоты, 2-этилгексановой кислоты и синергетические добавки дипентаэритрит и фосфит НФ, обеспечивающие высокие технологические свойства. Установлено, что наиболее высокая термостабильность ПВХ достигается в присутствии стабилизаторов, полученных при мольном соотношении моноэфир глицерина : карбоксилат (кальция : цинка) 1:(1,5:0,5).
5. Выявлено, что совместное применение в ПВХ композициях несимметричных фталатных пластификаторов и бутадиен-нитрильных каучуков марок ПБНК-26, ПБНК-28 и ПБНК-33 приводит к существенному увеличению устойчивости пластиков к действию минеральных масел. Наибольшее увеличение маслостойкости достигается при введении в состав пластика каучука ПБНК-33 в сочетании с бензилоксипропилбензилфталатом. Определено оптимальное содержание каучука ПБНК-33 в составе обувного и кабельного пластиков, обеспечивающее соответствие материалов техническим требованиям.
6. Разработаны маслобензостойкие ПВХ-пластики следующих марок: кабельного и обувного пластиков, верхнего слоя линолеума с использованием новых несимметричных фталатных пластификаторов и многофункциональных нетоксичных кальций-цинковых стабилизаторов, обеспечивающих заданный уровень технологических и эксплуатационных свойств материалов.

Основное содержание диссертации опубликовано в 25 научных трудах, в том числе в 6 статьях в ведущих рецензируемых журналах в соответствии с перечнем ВАК Министерства образования и науки РФ, 11 тезисах докладов, 1 патент РФ и 7 статей в прочих изданиях.

**Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах,
рекомендованных ВАК РФ:**

1. Файзуллина Г.Ф. Пластификация поливинилхлорида новыми пластификаторами / Г.Ф. Файзуллина, А.И. Габитов, А.Р. Маскова, И.И. Ахметова // Нефтегазовое дело. – 2017. – Т. 15, № 3. – С. 106-111.
2. Файзуллина Г.Ф. Стабилизация поливинилхлоридных композиций солями пальмитиновой кислоты / Г.Ф. Файзуллина, А.Р. Маскова, Г.К. Аминова, А.К. Мазитова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2017. – № 4. – С. 69-83.
3. Файзуллина Г.Ф. Поливинилхлоридные композиции отделочного назначения с улучшенными показателями термостабильности и цветостабильности / Г.Ф. Файзуллина, А.К. Мазитова, Л.Б. Степанова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2014. – № 3. – С. 457-475.
4. Файзуллина Г.Ф. Разработка новых пластификаторов поливинилхлорида / Г.Ф. Файзуллина, А.К. Мазитова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова, Б.Р. Хуснутдинов, А.М. Фаттахова // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 12-1. – С. 120-127.
5. Файзуллина Г.Ф. New composite PVC-material for finishing purposes, plasticized by butoxyalkylphenoxyalkyl phthalates / G.F. Faizullina, A.I. Gabitov, A.R. Maskova, G.G. Yagafarova, L.Z. Rolnik, M.S. Klyavlin // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2013. – № 5. – С. 353-362.
6. Файзуллина Г.Ф. Producing of linoleum with improved physical and mechanical properties / G.F. Faizullina, A.I. Gabitov, A.R. Maskova, B.R. Khusnutdinov, L.K. Abdrakhmanova, R.F. Nafikova // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2013. – № 6. – С. 508-537.

Патент:

7. Патент 2573571 РФ, МПК⁵¹ C07C 69/80 (2006.01) C08K 5/12 (2006.01). Пластификатор поливинилхлорида. Мазитова А.К., Маскова А.Р., Аминова Г.Ф., Азнабаев Ш.Т., Степанова Л.Б., Абдрахманова К.Н. Заяв-ль и патент-ль ООО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – № 2015108484/04; заявл. 11.03.2015; опубл. 20.06.2016.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

8. Ахтямова А.М. Фталатные пластификаторы для ПВХ-композиций строительного назначения / А.М. Ахтямова, И.И. Ахметов, Г.Ф. Файзуллина, Е.А. Буйлова // Материалы Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы естественных, технических и гуманитарных наук». – Уфа. – 2016. – С. 24-27.
9. Маскова А.Р. Испытание рецептур ПВХ-композиций строительного назначения на основе новых добавок / А.Р. Маскова, Л.Б. Степанова, Г.Ф.

Аминова, Л.З., Рольник, Л.К. Абдрахманова // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2015. – № 3. – С. 11-15.

10. Аминова Г.Ф. Изучение влияния комплексных стабилизаторов на технологические и эксплуатационные свойства ПВХ-композиций / Г.Ф. Аминова, Л.Б. Степанова, А.Р. Маскова, М.Д. Сулейманова, Е.А. Буйлова // В сборнике: Проблемы строительного комплекса России. XIX Международная научно-техническая конференция. – Уфа. – 2015. – С. 18-22.

11. Аминова Г.Ф. Получение линолеума повышенной стойкости к действию органических сред / Г.Ф. Аминова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова, Б.Р. Хуснутдинов, Р.Ф. Нафикова // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2014. – № 1. – С.40-44.

12. Мазитова А.К. Поливинилхлоридные композиции отделочного назначения с улучшенными показателями термостабильности и цветостабильности / А.К. Мазитова, Л.Б. Степанова, Г.Ф. Аминова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело» – 2014. – № 3. – С. 457-475.

13. Mazitova A.K. Development of new polyvinylchloride plasticizer / A.K. Mazitova, G.F. Aminova, A.I. Gabitov, A.R. Maskova, B.R. Khusnutdinov, A.M. Fattakhova // Neftegazovoe delo: scientific and technical journal petroleum engineering. – 2014. – Vol. 12. (1). – pp. 120-136.

14. Мазитова А.К. Поливинилхлоридные композиции изоляционного назначения на основе фталатов оксиалкилированных спиртов / А.К. Мазитова, Р.Ф. Нафикова, Г.Ф. Аминова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова, Б.Р. Хуснутдинов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2014. – № 2. – С. 36-39.