

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКСИДНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПВХ СОЛЯМИ ПРОДУКТА-Т

С.Ш.Лутфуллаев

Доцент, Каршинский инженерно-экономический институт

М. Ф.Дустмуродова

Ассистент, Каршинский инженерно-экономический институт

ARTICLE INFO.

Ключевые слова: ПВХ, поливинилхлорид, термическая стабилизация, термоокислительная стабилизация, соли продукта-Т, стабилизаторы, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термическая стойкость, термоокислительная стойкость.

Аннотация:

В данной работе рассматриваются процессы термической и термоокислительной стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) с использованием солей продукта-Т. исследуются механизмы взаимодействия стабилизаторов с ПВХ, их влияние на свойства материала при повышенных температурах и в условиях воздействия кислорода. Оцениваются эффективность и стабилизирующие свойства различных солей продукта-Т в сравнении с традиционными стабилизаторами. Приводятся результаты термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и испытаний на прочность. Работа демонстрирует потенциал солей продукта-Т как эффективных стабилизаторов для улучшения термической и термоокислительной стойкости ПВХ.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl> / © 2024 LWAB.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее распространенных и широко используемых полимеров в современной промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим

свойствам и относительно низкой стоимости. Однако, как и многие другие полимеры, ПВХ подвержен термическому и термоокислительному разложению, что значительно ограничивает его применение, особенно в условиях высоких температур. Термическая и термоокислительная стабилизация ПВХ является важной задачей для обеспечения долговечности и надежности материалов на его основе.

Одним из перспективных методов стабилизации ПВХ является использование солей Продукта-Т, который представляет собой комплексный стабилизатор, способный эффективно ингибировать процессы деструкции полимера. Данное исследование направлено на изучение механизмов термической и термоокислительной стабилизации ПВХ с применением солей Продукта-Т, а также на оценку эффективности их использования в сравнении с традиционными стабилизаторами.

Основная часть

Термическая деструкция ПВХ – это сложный комплекс различных химических процессов, протекающих одновременно по нескольким направлениям. Основой является реакция элиминирования HCl, приводящая к формированию в составе макромолекул полиеновых систем и сопровождающаяся изменением окраски и ухудшением эксплуатационных свойств полимера.

Внутримолекулярное дегидрохлорирование ПВХ, включающее процесс отщепления HCl, катализирует реакцию элиминирования параллельно [1]. Для устранения этих нежелательных явлений своеобразную роль играют металлические соли органических кислот, их основной функцией которых является связывание HCl.

Исходя из вышеуказанного, нами было изучена термостабилизирующая роль металлических солей технологического отхода производства капролактама - продукта-Т. Термостабилизирующий эффект солей продукта-Т оценивали сравнительным изучением кинетики термического дегидрохлорирования ПВХ при 175⁰С.

Интересной особенностью этого процесса при высоких температурах является наличие значительных периодов автоускорения, так, например, при 175⁰С время автокатализа составляет около 10 минут. Аналогичное явление было обнаружено и в работах [2]. Опираясь на литературные данные [3], можно предположить, что разветвляющим продуктам реакции являются образовавшийся радикалы при дегидрохлорировании ПВХ, распад которых приводит к добавочному образованию свободных радикалов. С этой целью была проведена термическая деструкция ПВХ стабилизированными солями продукта-Т.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости процесса термического (175⁰С) дегидрохлорирования ПВХ и ее стабилизация.

Видно, что для всех изученных солей продукта-Т наблюдается заметное уменьшение количество выделяющегося при термодеструкции полимера хлористого водорода. Из полученных кинетических зависимостей были вычислены значения скоростей процесса брутто-дегидрохлорирования ПВХ при различных содержаниях солей продукта-Т.

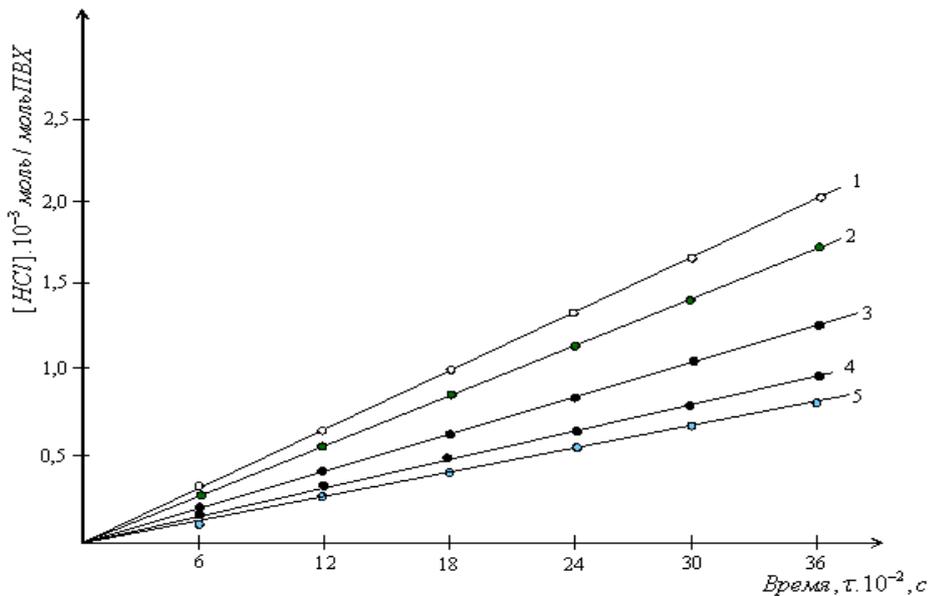


Рис. 1. Кинетика элиминирования HCl при термической деструкции ПВХ (1) и стабилизированных образцов, содержащих $2,0 \cdot 10^{-2}$ кг/кг ПВХ солей продукта-Т (в токе N₂); 2 – натриевая соль; 3 – кальциевая соль; 4 – бариевая соль; 5 – свинцовая соль.

Эффективность действия этих соединений определяется в первую очередь их химической природой и содержанием в полимере. Природа катиона синтезированных стабилизаторов оказывает существенное влияние на термостабилизацию ПВХ.

Как видно из представленных данных на рис. 2, введение в него исследуемых добавок уже в количестве 0,5 масс. ч. приводит к существенному замедлению скорости термической деструкции.

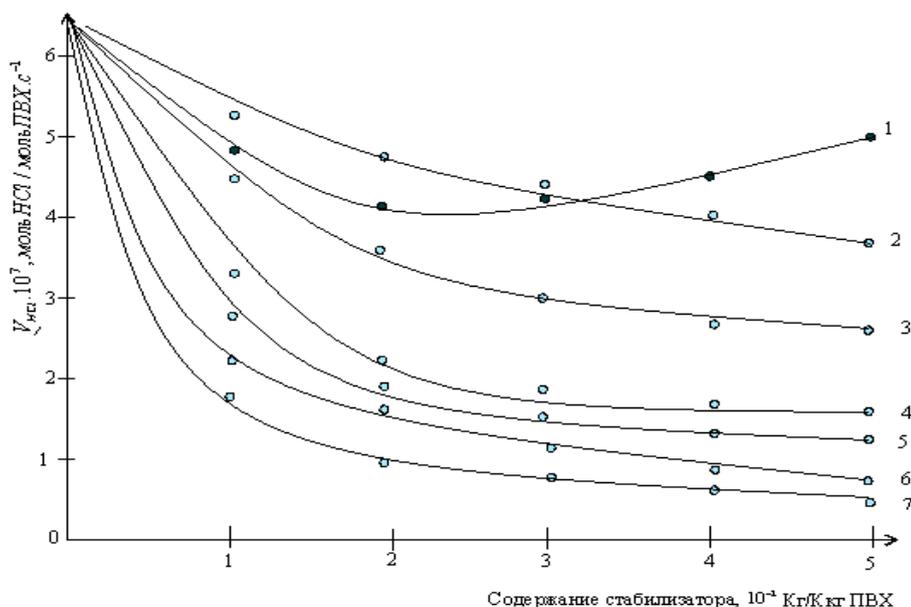


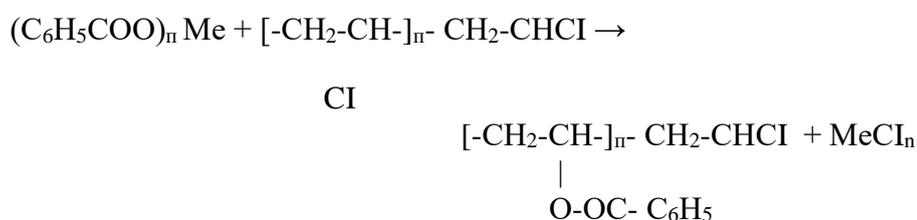
Рис. 2. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от содержания солей продукта-Т цинковая соль (1), натриевая соль (2), кальциевая соль (3), бариевая соль (4),

свинцовая соль (5), кальциевой и свинцовой солей (6), бариевой-свинцовой солей (7) при температуре 175⁰С (атмос. N₂).

Наибольший эффект ингибирования достигается в присутствии смешанных солей продукта-Т. При этом минимальное выделение HCl наблюдается при применении кальций-свинцовых, барий-свинцовых солей продукта-Т.

Уменьшение скорости процесса брутто-дегидрохлорирования ПВХ в присутствии смешанных кальций-свинцовых и барий-свинцовых солей продукта-Т по сравнению с отдельно взятыми солями объясняется тем, что карбоксилаты данных металлов при совместном присутствии дают синергический стабилизирующий эффект, что обусловлено химическим взаимодействием смесей термостабилизаторов с HCl, так и взаимодействием карбоксилата металла с лабильными атомами хлора; результатом является снижение скорости дегидрохлорирования ПВХ.

Стабилизирующее действие соли продукта-Т также обусловлено связыванием HCl, выделяющее при термическом разложении ПВХ, которая протекает по следующей реакции:



Образующая эфирная группа термически более устойчива, чем исходная хлоридная группа. Поэтому уменьшается активность факторов, инициирующих отщепление HCl из полимера, и вместе с тем ослабевает реакция дегидрохлорирования.

Таким образом, результате исследований показали, что синтезированные соли продукта-Т позволяют повысить термическую стойкость ПВХ композиционных материалов, и дает возможность обеспечить производство полимерных материалов дешевым, доступным сырьем химического промышленности, удовлетворяющим требованиям.

Термическая деструкция ПВХ в присутствии кислорода ускоряется за счет окислительных процессов, приводящих к появлению в макромолекулах полимера в дополнение к уже имеющимся аномальным структурам новых радикалов, гидропероксидов и кислородсодержащих группировок. Следовательно, в условиях термоокислительной деструкции ПВХ первостепенное значение приобретают стабилизаторы, проявляющие ингибирующие свойства.

При термоокислительной деструкции исходного и стабилизированных образцов ПВХ при 175⁰С количество выделяющегося HCl больше, чем при термической деструкции. Стабилизирующие добавки с увеличением их концентрации от 1 до 5 масс.ч. существенно повышают термостабильность ПВХ (рис.3).

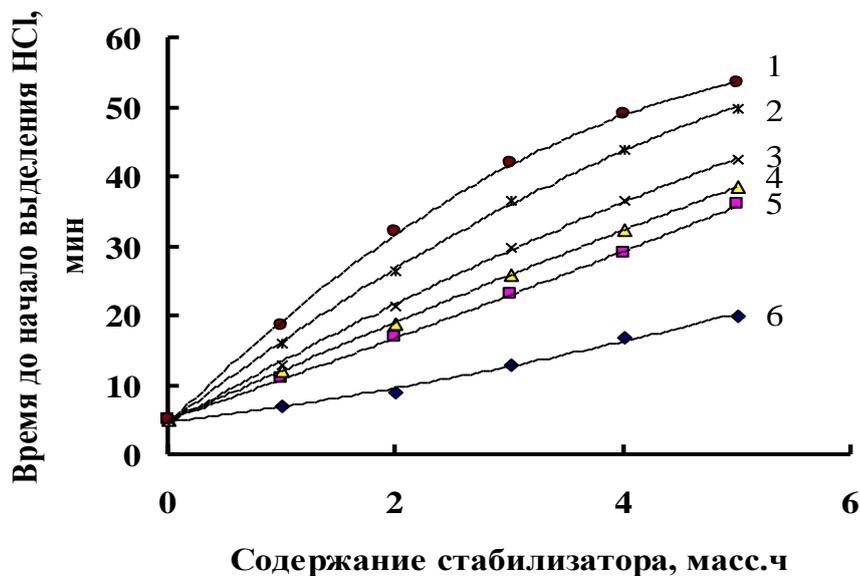


Рис.3. Зависимость времени до начала выделения HCl из ПВХ в атмосфере воздуха при 175⁰C от содержания солей продукта-Т барий-свинцовой соли (1), кальций-свинцовой соли (2), свинцовой соли (3), бариевой соли (4), кальциевой соли (5), натриевой соли (6).

Изучение кинетики термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии синтезированных добавок показало существенное замедление процесса элиминирования HCl из полимера по сравнению с исходным образцом (рис.4).

Количество HCl, выделяющегося при термоокислительной деструкции стабилизированных образцов ПВХ в 2 раза меньше, чем при термоокислительной деструкции исходного полимера.

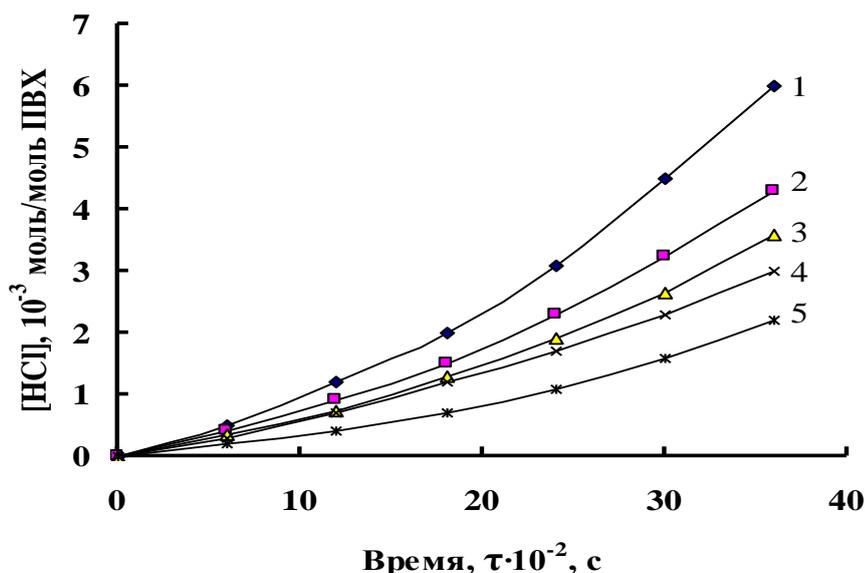


Рис.4. Кинетика элиминирования HCl при термоокислительной деструкции ПВХ (1) и его

стабилизированных образцов содержащих $2,0 \cdot 10^{-2}$ кг/кг ПВХ солей продукта-Т (в токе O_2) при $175^{\circ}C$; 2-натриевая соль; 3-кальциевая соль; 4-бариевая соль; 5-свинцовая соль.

Исследования показали, что введение в ПВХ соли продукта-Т приводит к значительному замедлению скорости процесса автокатализа, характерного для термоокислительного распада этого полимера - кинетика брутто дегидрохлорирования которого в смеси с синтезированными соединениями приобретает линейный характер.

Заклучение

В результате проведенного исследования было установлено, что соли Продукта-Т обладают высокой эффективностью в отношении термической и термоокислительной стабилизации ПВХ. Применение этих стабилизаторов позволяет значительно снизить скорость деструкции полимера, повысить его термостойкость и продлить срок службы готовых изделий на основе ПВХ.

Анализ экспериментальных данных показал, что соли Продукта-Т не только эффективно ингибируют разложение ПВХ при высоких температурах, но и способствуют сохранению его механических и физических свойств в течение длительного времени эксплуатации. Это делает их перспективным вариантом для использования в различных областях промышленности, где необходимы материалы с повышенной устойчивостью к термическим и термоокислительным воздействиям.

Таким образом, результаты данного исследования подтверждают целесообразность применения солей Продукта-Т в качестве стабилизаторов ПВХ и открывают новые возможности для расширения области применения этого полимера в условиях высоких температур. Дальнейшие исследования в этом направлении могут быть направлены на оптимизацию состава стабилизаторов и разработку новых, более эффективных систем стабилизации для ПВХ и других полимеров.

Литература:

1. Мирвалиев З.З. Изучение термодеструкции и стабилизация фторсодержащего каучука СКФ-32: Автореф. дисс... канд. хим. наук. –Ташкент. 1992. - С.26.
2. Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З. ПВХни физикавий модификациялаш усули // Химия и химическая технология, – Ташкент, 2007, №1. – С. 40-42.
3. Таджихаджаев З.А, Мирвалиев З.З., Лутфуллаев С. Разработка новых термостабилизаторов для композиции поливинилхлорида.// Тезисы докладов IX конференции. Москва, 2001, – С. 56.
4. Z. T. Ruzieva, M. F. Dustmurodova. Investigation of the Solubility of the Ternary System $KCl - K_2SO_4 - H_2O$. International journal on orange technology. Indonesia. <https://journals.researchparks.org/index.php/IJOT/article/view/2996>
4 |Apr 2022 pg 46-48.
5. З. Т. Рузиева, М. Ф. Дустьмуродова. Разработка получения азотных солей. Central Asian journal of theoretical and applied sciences. Volume: 04 Issue: 12 | Dec 2023 ISSN: 2660-5317.

<https://cajotas.centralasianstudies.org>. pg.1-7 Spain

6. З. Т. Рузиева, М. Ф. Дустмуродова. Получения Сульфата Калия Путем Конверсии Сильвина С Мирабилитом. International journal of Formal Education. Volume: 2 Issue: 3 | Mar – 2023 ISSN: 2720-6874. Country: Poland.

<http://journals.academiczone.net/index.php/ijfe/article/view/604>.

7. З. Т. Рузиева, М. Ф. Дустмуродова. Физико-Химические Основы Получения Сульфата Калия Из Хлорида Калия и Мирабилита. Vol. 33 (2023): International journal. Miasto Przyszłości pg 63-66. Country: Poland.

<https://miastoprzyszlosci.com.pl/index.php/mp/article/view/1186>