

УДК 678.049;678.049.91

П.І. Баштаник, С.М. Кузьменко, М.Я. Кузьменко, К.С. Рубан, Я.І. Євтушенко

АЦИЛАТОКСИПОХІДНІ ОРТОТИТАНОВОЇ КИСЛОТИ В ЯКОСТІ МОДИФІКАТОРА КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

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

Проведені дослідження по модифікації полівінілхлоридної (ПВХ) композиції електротехнічного призначення ацилатоксипохідними ортотитанової кислоти і продуктами її гідролітичної конденсації. Показано, що найкращий комплекс властивостей мають плівки, якщо до складу полімерної композиції вводять тетра(стеаратокси)титанат у кількості до 2,0 мас.% ПВХ (оптимум при 1,0 мас.%). При цьому еластичність плівок зберігається на рівні базового зразка, міцність дещо збільшується та значно підвищується стійкість до горіння (практично забезпечений перехід матеріалу від категорії „важкогорючий” до категорії „негорючий”). З використанням ацилоксипохідних на основі продуктів гідролітичної конденсації тетрабутоксититанату, які мають у своїй структурі внутрішньоциклізовані і драбиноподібні ланки, спостерігається зростання як міцності отриманих плівок, так вогнестійкості, але одночасно падає еластичність плівок.

Полівінілхлорид на сьогоднішній день є найбільш поширений серед полімерних матеріалів, що виробляються промисловістю. Попит на нього забезпечується як доступністю сировини, так і низькою вартістю і високими експлуатаційними характеристиками, а за об'ємами світового виробництва він займає друге місце після поліетилену [1]. Маючи високі міцносні характеристики та хімічну стійкість, ПВХ є основою для виготовлення: хімічно стійких лаків та емалей у лакофарбовій промисловості та у машинобудуванні; для облицювальних панелей – у будівництві; для спінених хімічно стійких панелей – у хімічній, машинобудівній галузях; для електроізоляційних плівкових матеріалів – в електротехніці.

Швидкому і постійному зростанню виробництва полівінілхлориду сприяє також його здатність до модифікації за рахунок введення у композицію при переробці спеціальних добавок (пластифікаторів, стабілізаторів, антипіренів). У якості пластифікаторів використовують різноманітні класи хімічних сполук. Біля 90% з них відносяться до групи естерних. Домінуючу частину цієї групи, більше, ніж 80% ринку, складають естери фталевої кислоти. У якості стандартного пластифікатора, який використовують як еталон при оцінці пластифікуючої дії інших сполук, найбільш поширений ді(2-етилгексил)фталатний пластифікатор [2].

Однак, великі сили міжмолекулярної когезійної взаємодії у ПВХ обумовлюють високу

в'язкість розплаву цього полімеру, у якого перехід у в'язкотекучий стан практично лежить дещо вище температури деструкції; утруднюють гомогенізацію з пігментами, добавками, наповнювачами, що обмежує кількість їх введення.

Із патентних джерел відомо [3], що для зниження дії таких негативних факторів з успіхом використовують ацилоксипохідні естерів ортотитанової кислоти у кількості 0,5–5,0 мас.%, які водять у композицію. Однак, такі відомості не розкривають вплив структури та кількості введених сполук на закономірність зміни властивостей ПВХ композиції та характеристики отриманих матеріалів на їх основі.

Було цікавим оцінити такий взаємозв'язок на прикладі виготовлення плівок електротехнічного призначення на основі ПВХ пластикату. У вигляді модифікаторів вихідної ПВХ композиції використовували повністю заміщені тетраацилоксититанати та ацилоксититаноксанати – продукти часткового різного ступеню гідролітичної конденсації тетрабутоксититанату, які додатково вводили до складу пластикату.

У якості базового зв'язувача використовували полівінілхлорид марки Neralit 652. У якості ацильної складової ацилортотитанатів застосовували насичені монокарбонові кислоти (гексилу та стеаринову), ненасичену (олеїнову), а самі ацилортотитанати вводили у склад пластикату додатково, одночасно з дізодецилфталатом. Термостабілізатором у ПВХ композиції слугував кальцій-

цинковий стабілізатор; як внутрішнє мастило – стеаринова кислота.

Технологічний процес виготовлення стандартних зразків із полімерного композиційного матеріалу на основі суміші термопластів як для базового зразка, так і для дослідних, складався із стадій: підготовка вихідних речовин, приготування композиції, вальцювання підготовленої композиції. У процесі досліджень визначали механічні, теплофізичні властивості отриманих пластикатів, а саме: міцність при розтягу, у МПа (за ГОСТ 11262-86); відносне видовження при розриві, у % (за ГОСТ 11262-86); час горіння, у с (за ГОСТ 28157-89); густина, у кг/м³ (за ГОСТ 15139-69); вміст летких речовин, у мас.% (за ГОСТ 25336-82).

У табл. 1 наведені структурні формули різних ацилоксититанатів, які використовувались в якості добавки у складі ПВХ композицій, їх кількість та експериментальні дані з впливу вмісту використаних ацилоксититанатів на властивості отриманих полімерних плівкових композиційних матеріалів. Серед них структурні формули повністю заміщених на ацильні залишки етерів тетрабутоксититану (сполуки № 1–2) та продуктів його часткової гідролітичної конденсації (сполуки № 3–6).

Як бачимо з результатів дослідів 2.1–2.7, в яких у якості добавки в ПВХ композиції використовували тетра(стеаратокси)титанат, зі збільшенням кількості такої добавки від 0 мас.% (базовий зразок № 2) до 1 мас.% (зразок 2.1) спостерігається зростання міцності плівок при розтягу від 20,2 МПа до 21,3 МПа. При цьому, відносне видовження при розриві зразка дещо зменшується (від 230 до 208%). Однак стійкість модифікованих плівок до горіння різко зростає (горючість зменшується від 15 с до 7 с, більше як у 2 рази). На рис. 1 показано вплив кількості добавки ацилатоксипохідного ортотитанової кислоти на відносне видовження та міцність при розтягу полівінілхлоридного пластикату.

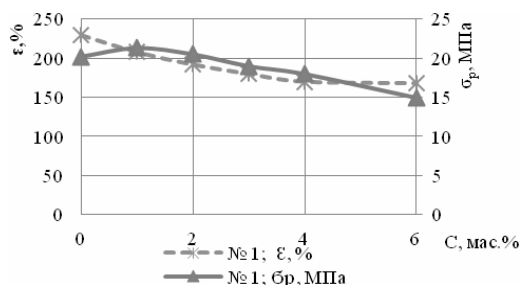


Рис. 1. Залежність зміни σ_p і ϵ дослідних плівок на основі ПВХ композиції, модифікованої тетра(стеаратокси)титанатом (зразки 2,1–2,8), від його концентрації

Подальше збільшення кількості такої добавки у ПВХ композиції призводить до стабільного синхронного падіння як показника «міцність плівок

при розтягу», так і «відносне видовження при розриві». Цей факт можна пояснити наступним:

– при введенні у ПВХ композицію тетра(стеаратокси)титану у кількості до 1 мас.% за рахунок реалізації атомом титану з електроноакцепторними атомами хлору у структурі ПВХ додаткових, більш міцніших за водневі, фізичних координаційних зв'язків, посилюються когезійні взаємодії у полімерній матриці, що стимулює зростання міцності плівок при розтягу. Одночасно, це впливає на відносну рухливість макромолекул полімеру при силових навантаженнях. Відносне видовження плівок зменшується, однак не набагато;

– при подальшому збільшенні частки модифікатора кількість реалізованих координаційних зв'язків зростає. Одночасно зменшується рухливість макромолекул ПВХ одна відносно іншої у силовому полі розтягуючих зусиль (величина « σ , МПа» зменшується), еластичність падає, зростають внутрішні напруження та, як наслідок, монотонно зменшується міцність при розтягу від 21,3 МПа (дослід 2.1) до 8,6 МПа (дослід 2.8);

– одночасно, збільшення у матриці полімеру частки реалізованих координаційних зв'язків за рахунок відволікання атомом титану частини електронної хмари від атому електроноакцепторного хлору, призводить до зниження поляризації зв'язку $\equiv C-Cl$ та підвищення опору самого матеріалу до термоокиснювальних процесів, до дії вогню (тобто до підвищення вогнестійкості) (рис. 2).

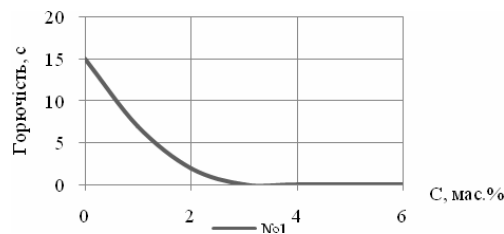


Рис. 2. Вплив кількості добавки ацилатоксипохідного ортотитанової кислоти (досліди 2,0–2,8) у складі ПВХ композиції на горючість одержаного полівінілхлоридного пластикату

Найбільш оптимальною кількістю такої добавки можна вважати 1 мас.% (дослід 2.1; $\sigma_p = 21,3$ МПа, $\epsilon = 208\%$). Однак, при цьому у 2 рази підвищився опір плівок горінню. Подальше збільшення частки модифікатора у композиції іще в більшій кількості призводить до реалізації координаційних зв'язків такого роду; рухливість молекул ПВХ у полімерній матриці під дією зовнішніх сил знижується, що призводить до зменшення показників « ϵ , %», зростанню внутрішніх напружень і поступовому падінню «міцності плівок при розтягу» від 21,3 МПа (дослід 2.1) до 8,6 МПа (дослід 2.8).

При введенні у композицію кількості моди-

Ацилатоксиподібні ортотитанової кислоти в якості модифікатора композиції на основі полівінілхлориду

фікатора більше 8 мас.% отримати плівки стає неможливо із-за труднощів при вальцюванні такої композиції.

Було цікаво у якості модифікатора використати повністю замінені стеаратоксититаноксидати на основі продуктів часткової гідролітичної конденсації тетрабутоксититанату (ТБТ) різною кількістю води [5] з наступною повною заміною у процесі переетерифікації всіх бутоксигруп на стеаратоксильні (сполуки 3–6).

Оскільки при гідролізі ТБТ, у залежності від кількості води, яку вводять у реакційну суміш, формуються макромолекули різної молекулярної маси, а також різного типу структури ланки (лінійна, внутрішньомолекулярноциклізована або

драбиноподібна) і їх частки в молекулі, то зі зростанням кількості води синхронно зростає молекулярна маса отриманого олігомера (частка у ньому лінійних ланок падає, а поступово зростає частка внутрішньомолекулярноциклізованих та драбиноподібних). Було цікаво простежити вплив на властивості одержаних дослідних зразків ПВХ плівок молекулярної маси використаного модифікатора (при однокровій його кількості 1 мас.%, досліди 2.1, 3.1, 4.1, 5.1, 6.1).

Аналізуючи експериментальні дані табл., бачимо, що при використанні повністю стеаратозаміщеного найбільш низькомолекулярного продукту гідролітичної конденсації ТБТ (продукт 3), у молекулі якого переважають, в основному, лінійні

Експериментальні дані властивостей ПВХ-композиційних плівкових матеріалів у залежності від природи та

кількості використаного ацилоксититанату загальної формули: $[(R_fCOO)-\frac{TiO_{2-x}}{2}-(OOCR_f)_x]_n$

| Структурна формула | R _f , залишок монокарбонової кислоти | № досліду | Кількість ацилоксититанату, мас.% ПВХ | Густина, кг/м ³ | σ _p , МПа | ε, % | Горючість, с |
|---|---|-----------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------|------|--------------|
| Ti(OOCRf) ₄ (м.м. 568,16) | гексилової | 1.0 | 0 | 1252 | 20,2 | 230 | 15 |
| | | 1.1 | 1,0 | 1220 | 21,1 | 179 | 10 |
| | | 1.2 | 2,0 | 1222 | 17,9 | 118 | 5 |
| | | 1.3 | 3,0 | 1219 | 15,2 | 125 | 2 |
| | | 1.4 | 4,0 | 1210 | 14,0 | 140 | 0 |
| | | 1.5 | 8,0 | 1205 | 9,9 | 124 | 2 |
| Ti(OOCRf) ₄ (м.м. 1180,60) | стеаринової | 2.0 | 0 | 1252 | 20,2 | 230 | 15 |
| | | 2.1 | 1,0 | 1246 | 21,3 | 208 | 7 |
| | | 2.2 | 1,5 | 1237 | 20,5 | 194 | 2 |
| | | 2.3 | 2,0 | 1233 | 18,8 | 186 | 0 |
| | | 2.4 | 3,0 | 1228 | 18,0 | 148 | 0 |
| | | 2.5 | 4,0 | 1219 | 13,5 | 135 | 0 |
| | | 2.6 | 5,0 | 1218 | 12,3 | 87 | 0 |
| | | 2.7 | 6,0 | 1217 | 9,0 | 79 | 0 |
| | | 2.8 | 8,0 | 1215 | 8,6 | 68,0 | 0 |
| | | 2.9 | 10,0 | Композиція не вальцюється | | | |
| 2.10 | 15,0 | | | | | | |
| $[(R_fCOO)TiO_{0,565}(OOCR_f)_{1,87}]_{2,59}$ (м.м. 1663,48) | стеаринової | 3.1 | 1,0 | 1236 | 22,35 | 235 | 5 |
| $[(R_fCOO)TiO_{0,705}(OOCR_f)_{1,59}]_{3,16}$ (м.м. 1857,95) | стеаринової | 4.1 | 1,0 | 1231 | 21,5 | 222 | 4 |
| $[(R_fCOO)TiO_{0,94}(OOCR_f)_{1,02}]_{4,04}$ (м.м. 2324,37) | стеаринової | 5.1 | 1,0 | 1221 | 16,0 | 187 | 7 |
| $[(R_fCOO)TiO_{1,15}(OOCR_f)_{0,7}]_{5,84}$ (м.м. 2418,2) | стеаринової | 6.1 | 1,0 | 1214 | 15,3 | 162 | 10 |
| Ti(OOCRf) ₄ (м.м. 1172,60) | олеїнової | 7.0 | 0 | 1252 | 20,2 | 230 | 15 |
| | | 7.1 | 1,0 | 1256 | 25,6 | 208 | 15 |
| | | 7.2 | 2,0 | 1239 | 22,7 | 197 | 19 |
| | | 7.3 | 3,0 | 1233 | 20,6 | 190 | 14 |
| | | 7.4 | 4,0 | 1230 | 17,6 | 160 | 12 |
| | | 7.5 | 8,0 | 1225 | 13,7 | 148 | 10 |
| | олеїнової+5% пероксиду бензоїла | 7.6 | 1,0 | 1257 | 25,8 | 207 | 24 |
| | | 7.7 | 2,0 | 1242 | 23,1 | 200 | 18 |

низькомолекулярні ланки (дослід 3.1), спостерігається зростання міцності плівок від 21,3 МПа (дослід 2.1) до 22,4 МПа (дослід 3.1) при практично однаковому відносному подовженні. Використовуючи у якості модифікатора (при тій же кількості) стеаратацетилпохідних продуктів гідролітичної конденсації ТБТ більшою кількістю води (тобто більш високої молекулярної маси, що спонукає у процесі росту макромолекули формування у ній більшої частки внутрішньомолекулярно-циклізованих і драбинчастих ланок; їх кількість регулюється показниками «x» та «n» у структурній формулі), призвело до того, що міцність отриманих плівок і їх відносьне подовження поступово знижуються (досліди 4.1, 5.1, 6.1, у порівнянні з дослідом 3.1, рис. 3). Одночасно така заміна спонукає ще більше підвищення вогнестійкості (показник «горючість» зменшується за абсолютною величиною від 7 с до 5 с) (рис. 4).

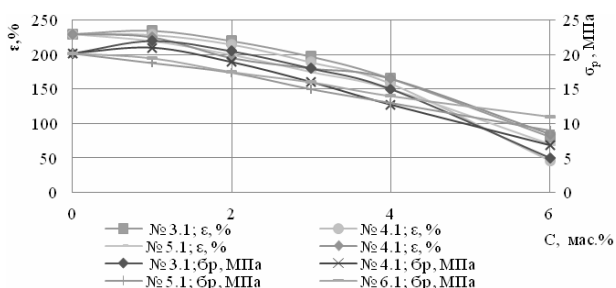


Рис. 3. Вплив кількості добавок ацилатоксипохідних на основі продуктів конденсації ортотитанової кислоти на міцність при розтягу та відносьне подовження при розриві полівінілхлоридного пластикату (дослід 3.1–6.1)

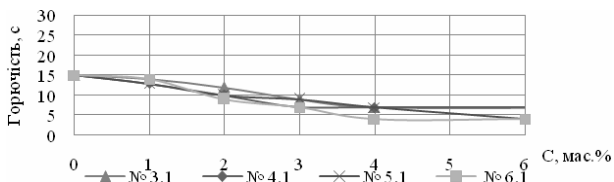


Рис. 4. Вплив добавки ацилатоксипохідних продуктів гідролітичної конденсації ортотитанової кислоти на горючість полівінілхлоридних плівок

Якщо у якості кислотної складової ацилатоксипохідних використовувати ненасичену олеїнову монокарбонову кислоту (досліди 7.1–7.5) з однаковою довжиною вуглецевого ланцюга у порівнянні з стеариною, то особливої різниці у фізико-механічних показниках отриманих плівок з таким модифікатором не спостерігається.

А якщо одночасно до такого модифікатора, у структурі якого присутній ненасичений зв'язок, ввести ініціатор радикальної полімеризації (наприклад, пероксид бензоїлу у кількості 5 мас. % від маси модифікатора, досліди 7.6; 7.7 у порівнянні з дослідом 7.1 та 7.2), то вдається досягти найбільш високого рівня міцносних характеристик на рівні 25,8 і 23,1 МПа проти 23,8 та

22,7 МПа відповідно. Так, не надто високе зростання міцносних властивостей плівок свідчить про те, що процеси радикальної полімеризації у ПВХ композиції, при її гарячому вальцюванні (при 160°C) ідуть, однак короткий термін вальцювання (5 хв) іще не дає гарантії повноти їх реалізації.

Наряду з цим слід відмітити, що наявність у структурі олеїнатицільного залишку ненасичених зв'язків (які, як відомо, менш стійкі до термоокислювальних процесів, а сам процес супроводжується виділенням тепла - екзотермічний) призводить до зниження стійкості плівок до горіння, а самі вони у процесі термостаріння при 160°C швидко темніють і стають крихкими (рис. 5).

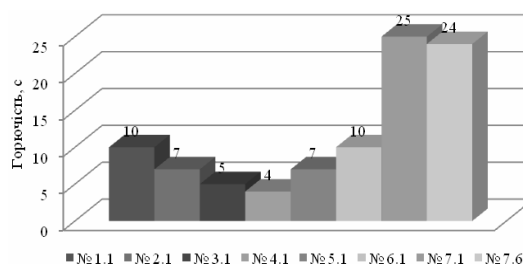


Рис. 5. Вплив природи добавок (ацилатоксипохідних ортотитанової кислоти) на горючість отриманого полівінілхлоридного пластикату. Вміст таких добавок у складі ПВХ композиції у всіх випадках – 1 мас. %

ПВХ плівки, які отримані на основі стеаратоксипохідних похідних ортотитанової кислоти у якості модифікатора, показують набагато кращі показники у процесі термостатування при 160°C і повільніше темніють та втрачають прозорість.

Не менш значим та цікавим було порівняти вплив довжини ланцюга залишку насиченої карбонової кислоти у молекулі модифікатора на кількісні показники отриманих ПВХ плівок. Для цього в якості модифікатора ПВХ композиції електротехнічного призначення використовували тетра(гексилокси)титанат, який отримали переетерифікацією тетрабутоксититанату (ТБТ) гексильовою кислотою.

Наведені у таблиці експериментальні дані показують, що отримані закономірності змін властивостей ПВХ плівок від кількості введеної добавки такого типу практично не відрізняється (досліди 1.1–1.5) від раніше розглянутих (досліди 2.1–2.7). Однак швидкість падіння значень показників зі збільшенням у композиції такого модифікатора іде скоріше. Крім того, вплив такої добавки на вогнестійкість плівки трохи менший, у порівнянні з використанням в якості модифікатора сполуки 2 (при тій же кількості), а також при термостатуванні таких плівок на повітрі при 160°C вони скоріше темніють, втрачають прозорість і швидше стають крихкими.

Таким чином, проведені дослідження показали:

– що введення у ПВХ композиційні матері-

али повністю заміщених ацилоксититанатів у малій кількості (до 2 мас.% від маси ПВХ) дозволяє отримувати цільові плівкові матеріали більш міцніші у порівнянні з матеріалами без таких до-бавок;

– на властивості кінцевих ПВХ плівок впливає природа та довжина ланки залишку карбонової кислоти в (ацилокси)титанатах, розмір і структура титаноксанового блоку у молекулі модифікатора, його кількість;

– використання (ацилокси)титанатів на основі насичених монокарбонових кислот дає можливість отримувати плівки більш стійкі до термодеструктивних процесів на повітрі та більш стійкі до горіння.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы. Обзор материалов научно-прак-

тического семинара // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С.4-7.

2. Brandstetter F. Kunststoffe – ein reifes Arbeitsgebiet? // Kunststoffe. – 2004. – № 8. – S.20-30.

3. Пат. США кл. 260/42.14, С08К 9/04. Использование алкоксититанатов в полимерных композициях / Monte Salvatore I., Suqerman N.Y. Gerald. Alkoxy titanate salts usefalas coupling agents [Kenrich Petrochemicals, Inc.] № 4122062; Заявл. 30.09.1975, № 618224, Опубл. 24.10.78. (РЖХим. – 1979. – 11Т81 П).

4. Заявка 58 – 160338, Япония. МКИ С08І 27/06, С08К3/18 Способ модификации поливинилхлорида / Ятамуро Косл, Мориока Акура, Таказу Сабуро: Нитто дэнки Козл К.К.. – Заявл. 18.03.82, № 57 – 44063, Опубл. 22.09.83. (РЖХим. – 1984. – 13Т 1240П).

5. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 1. – С.67-72.

Надійшла до редакції 3.06.2013