

УЎК: 541.64:536.7

ЧИЗИҚЛИ ПОЛИЭТИЛЕН ВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИД АСОСИДАГИ ПОЛИМЕР АРАЛАШМАЛАРИ ТЕРМОПАРЧАЛАНИШ БАРҚАРОРЛИГИГА КОМПАТИБИЛИЗАТОР ТУРИНИНГ ТАЪСИРИ

Ҳақбердиев Элшод Олмосович

докторант, кичик илмий ходим;

Ашуров Нурбек Шодиевич

ф.-м.ф.н., катта илмий ходим;

Содиқов Шухрат Ғофурович

к.ф.н., етакчи илмий ходим;

Ашуров Нигмат Рустамович

тех.ф.д., проф., лаборатория мудури

ЎзР ФА Полимерлар кимёси ва физикаси институти

Аннотация. Полимерлар асосидаги буюмларнинг эксплуатацион хусусиятлари кенгайиши полимер материалларга бўлган талаб ортишига олиб келмоқда. Олинган материалларга юқори эксплуатацион характеристикалар берувчи, наноструктуравий морфологияга эга янги материаллар олиши йўлларида бири компатибилизатор иштирокида полимерлар аралашмаларини олишдан иборат. Ушбу тадқиқот ишида поливинилхлорид/қуйи зичликдаги полиэтилен (ПВХ/ҚЗЧПЭ) полимер аралашмаларининг таркиби ва композициянинг термопарчаланиши деструкциясига компатибилизатор турининг таъсири ўрганилди. Тадқиқот шуни кўрсатдики, компатибилизаторни ўз ичига олган композицияда бир нечта термик парчаланиши босқичлари, аралашмада ҚЗЧПЭ концентрацияси миқдори оширилганда кузатилди. Термик парчаланишининг ҳар бир босқичи ПВХ ва ҚЗЧПЭ радикалларининг рекомбинация реакциялари туфайли ҳосил бўлган пайвандли сополимери тузилишининг термобарқарорлиги учун жавобгардир. Композицияларда хлорланган полиэтиленни компатибилизатор сифатида қўллаш орқали термобарқарорликнинг ошиши аниқланди.

Таянч тушунчалар: поливинилхлорид, қуйи зичликли полиэтилен, полимер аралашмалар, хлорланган полиэтилен, пайвандли сополимер, компатибилизатор, термобарқарорлик, полиен ва карбонил индекслар.

ВЛИЯНИЕ ТИПА КОМПАТИБИЛИЗАТОРА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ҳақбердиев Элшод Олмосович

докторант, младший научный сотрудник;

Ашуров Нурбек Шодиевич

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Садыков Шухрат Ғофурович

к.х.н., ведущий научный сотрудник;

Ашуров Нигмат Рустамович

д.т.н., профессор, заведующий лабораторией

Институт химии и физики полимеров АН РУз

Аннотация. Возрастающие требования к полимерным материалам способствуют расширению эксплуатационных характеристик изделий на основе полимеров. Одним из путей получения новых материалов является смешение полимеров в присутствии компатибилизатора, который способствует созданию наноструктурной морфологии и приданию высоких эксплуатационных характеристик полученным материалам. В работе исследовано влияние состава полимерных смесей ПВХ/ЛПЭНП и типа компатибилизатора на термоокислительную деструкцию композиции. Показано, что в композициях, содержащих компатибилизатор, наблюдается термическое разложение в несколько стадий, количество которых растет с увеличением концентрации ЛПЭНП в смеси. Установлено, что для каждой стадии термического разложения ответственным за термостабильность композиции является привитой сополимер, образующийся за счет реакции рекомбинации радикалов как ПВХ, так и ЛПЭНП. Выявлено, что использование хлорированного полиэтилена в качестве компатибилизатора способствует увеличению термостабильности композиции.

Ключевые слова: поливинилхлорид, линейный полиэтилен низкой плотности, полимерные смеси, хлорированный полиэтилен, привитой сополимер, компатибилизатор, термостабильность, полиеновый и карбонильный индексы.

THE INFLUENCE OF THE TYPE OF COMPATIBILIZER ON THE THERMAL OXIDATIVE STABILITY OF POLYMER BLENDS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE AND LINEAR POLYETHYLENE

Khakberdiev Elshod Olmosovich

Doctoral student, Research assistant

Ashurov Nurbek Shodievich

PhD in Physical-Mathematical sciences

Sadikov Shukhrat Gafurovich

PhD in Chemical sciences, leading researcher

Ashurov Nigmat Rustamovich

D.Sc. in Technical sciences, professor. Head of the laboratory

Academy of Sciences of Uzbekistan, Institute of Polymer Chemistry and Physics

Annotation. The increasing requirements for polymeric materials contribute to the expansion of the performance characteristics of products based on polymers. One of the ways to obtain new materials is the mixture of polymers in the presence of a compatibilizer, which contributes to the creation of nanostructure morphology and imparting high performance characteristics to the materials obtained. The study deals with the influence of the composition of the polymer blends of PVC / LLDPE and the type of compatibilizer on the thermo-oxidative destruction of the composition. It is shown that in compositions containing a compatibilizer, thermal decomposition occurs in several stages, the number of which increases in line with the concentrations of LLDPE in the blend. The graft copolymer formed by the reaction of radical recombination as PVC and LLDPE is responsible for the thermal stability of the composition in each stage of thermal decomposition. The role of the usage of chlorinated polyethylene as the compatibilizer, which contributes to the thermal stability of the composition has been demonstrated.

Key words: polyvinyl chloride, linear low-density polyethylene, polymer blends, chlorinated polyethylene, graft copolymer, compatibilizer, thermal stability, polyene and carbonyl indices.

Введение

Несмотря на широкое использование поливинилхлорида (ПВХ) в разных сферах нашей жизнедеятельности, данный полимер обладает низкой термической стабильностью [1].

Дегградация ПВХ обуславливается процессом дегидрохлорирования, в результате которого образуются длинные полисопряженные двойные связи, т.е. полиеновые последовательности $(-CH=CH-)_n$, сопровождающиеся изменением цвета образца от белого до желто-коричневого. Этот процесс проходит значительно быстрее в присутствии кислорода, с образованием карбонильной группы. В свою очередь полиеновые последовательности склонны к сшиванию и деструкции макромолекул ПВХ [2].

Известно, что области применения ПВХ возможно расширить путем формирования полимерных смесей, в частности, с полиэтиленом (ПЭ). Для таких систем представляет интерес выявление типа компатибилизатора на термоокислительную стабильность и эксплуатационных характеристик композиции. Изучению данной проблемы посвящен ряд работ [3, 6].

Выводы по результатам этих исследований вкратце можно сформулировать следующим образом: экспериментально доказано наличие взаимодействий между компонентами из-за продуцируемых радикалов, приводящее к формированию привитых и блоксополимеров, сшитых структур; при малых содержаниях ПЭ обнаружено снижение полиенового индекса и температуры стеклования; усиление термостабильности выражается увеличением начальной температуры декомпозиции ПВХ; подавление процесса дегидрохлорирования ПВХ конкурентной реакцией рекомбинации формирующихся макрорадикалов ПВХ и ПЭ.

В настоящей работе приводятся результаты термического поведения смеси ПВХ с линейным сополимером полиэтилена с буте-

ном-1 (ЛПЭНП) в широком диапазоне соотношений ПВХ/ЛПЭНП в присутствии двух типов компатибилизаторов – привитого сополимера ПВХ/ЛПЭНП (ПС) и хлорированного полиэтилена (ХП), содержащего 35 мас. % хлора.

Экспериментальная часть

Синтез привитого сополимера ПЭ-ПВХ проводили следующим образом: в колбу с четырьмя отверстиями заливали: 300 мл м-ксилола и 20 мл циклогексанона, добавляли 4 г ЛПЭНП (F – 0320) и 4 г суспензионного ПВХ (Сн-70). Колбу нагревали до 130 °С и перемешивали до полного растворения полимеров в смеси растворителей. Далее температуру раствора снижали до ≈ 90 °С, и по каплям добавляли 0,08 г перекиси бензоила в растворе ксилола (~ 4 мл). После добавления перекиси бензоила температуру раствора постепенно поднимали до температуры кипения (~ 137 °С), и при интенсивном перемешивании реакцию продолжали в течение 2,5 часов, далее температуру поднимали до 139 °С и продолжали перемешивать еще 15 мин. По истечении реакции прививки раствор оставался прозрачным. После охлаждения до комнатной температуры образовавшийся осадок в виде набухшего полимера отделяли от растворителя методом фильтрации. Полученный продукт (привитой сополимер) сушили при 50 °С в термошкафу для удаления остаточной массы растворителя. Привитой сополимер использовали в качестве компатибилизатора при получении полимерных смесей.

Полимер-полимерные смеси получены в пластографе Брабендера (Plastic order Brabender OHGDUISBURG (Germany)) в течение 15 мин. при 50 об/мин и 180 ± 5 °С.

В работе использовали: ПВХ суспензионный марки С-7059-М (производитель – Bashkirsoda company, Joint Stock Company, Россия, Республика Башкортостан) и ЛПЭНП марки F-0320, $\rho=0,920$ г/см³, ПТР=2,5 г/10 мин. (2,16 кг) (производитель

– Шуртанский газохимический комплекс, Республика Узбекистан), *n*-диоктилфталат (ДОФ), $M=390,56$ г/моль; бесцветная маслянистая жидкость; $T_{\text{заст.}}=-54$ °С, $T_{\text{кип.}}=229$ °С/4,5 мм рт. ст.; $d_4^{20}=0.978$ г/см³.

Термический анализ полимерных смесей проводили в динамическом режиме на приборе Q500 [thermogravimetric analysis (TGA) simultaneous thermogravimetric analyzer] (в атмосфере воздуха) в диапазоне температур 20–1000 °С, руководствуясь требованиями, установленными стандартом ASTM E 1131. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, навеска образца для анализа – от 2 до 100 мг.

$$\text{Карбонильный индекс} = \frac{T_B - T_{1725}}{T_B - T_{2920}} \quad (1)$$

$$\text{Полиеновый индекс} = \frac{T_B - T_{1580}}{T_B - T_{2920}} \quad (2)$$

Морфологию полимерных смесей изучали с использованием атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп Agilent 5500), при комнатной температуре. В работе применялись кремниевые кантилеверы с жесткостью 9.5 Н/м, частотой 145 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X, Y составляет 15×15 мкм², по Z – 1 мкм.

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что состав полимерной смеси включает ПВХ и ПЭ, целесообразно изначально рассмотреть термическое разложение каждого компонента в отдельности. Так, для термического дегидрохлорирования ПВХ инициирование происходит в результате отрыва атома Cl от лабильной структурной группы. Предполагается, что атомы хлора в основном реагируют с атомами водорода соседней метиленовой группы с образованием сопряженных ненасыщенных связей. Обрыв цепи происходит по реакции рекомбинации атомов хлора [8].

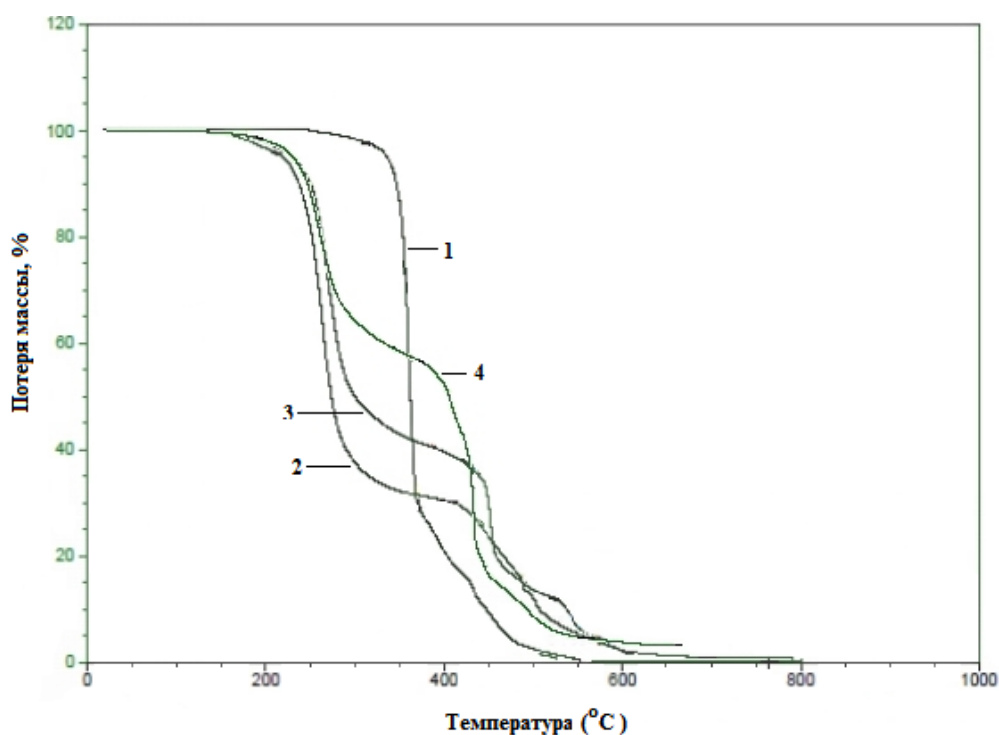


Рис 1. ТТ-кривые для образцов: ЛПЭНП-1, ПВХ-2, ПВХ/ЛПЭНП (80/20) -3, ЛПЭНП/ПВХ (50/50) – 4

Для оценки степени деградации ПВХ определяли полиеновый и карбонильный индексы с использованием ИК-спектроскопии. Спектроскопический анализ исследуемых композиций проводили на приборе Thermo Nicolet 6700 ATR/FTIR в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. Для анализа использовали образцы в виде пленок со средней толщиной 80 мкм, которые готовили прессованием при 190 °С в течение 3 мин. Карбонильный и полиеновый индексы рассчитывали в соответствии с методикой по пикам с тремя различными волновыми числами: а) 2920 см⁻¹ соответствующая валентным колебаниям группы -CH₂-; б) 1725 см⁻¹ для карбонильных групп и в) 1580 см⁻¹ для полиеновых последовательностей, как показано в уравнениях 1 и 2 [7]:

Термоокислительная деструкция ПВХ (рис. 1) протекает в две стадии, а именно: при нагревании полимера выше 100 °С (не выше 350 °С) на первой стадии в основном выделяется HCl (энергия активации 20-39 ккал/моль) и весьма небольшие количества (менее 3 %) ароматических углеводородов; одновременно образуются сопряженные связи -C=C-, распределенные в цепях различным образом [9]. Особенности окислительного разложения ПВХ, очевидно, связаны с гетеролитическим разложением гидроперекисей под действием HCl в момент их образования.

При достижении некоторого порогового количества двойных связей влияние кислорода на процесс элиминирования HCl зна-

чительно усиливается в результате окисления ненасыщенных связей и образования карбонильных, гидроксильных, эфирных и др. кислородсодержащих групп.

Поперечные связи в макромолекулах обычно образуются при длительном нагревании ПВХ (2-4 ч, при 175 °С). В продуктах пиролиза ПВХ (вторая стадия разложения, 400 °С, 30 мин.) кроме карбонизированного и частично графитизированного ПВХ и HCl обнаружены углеводороды. Термодеструкция ПЭ (рис. 1) приводит к снижению молекулярной массы, образованию олигомеров и низкомолекулярных углеводородов. При сравнительно невысоких температурах образуются соединения с ненасыщенными связями, которые накапливаются непрерывно в ходе всего периода процесса [10]. В присутствии кислорода параллельно с этими процессами происходит окисление макромолекул полиэтилена, которые состоят из соединений, содержащих карбонильную группу – кетоны и альдегиды. Концентрация этих соединений увеличивается при 270 °С и уменьшается при 300 °С. При температурах выше 300 °С обнаруживаются соединения, содержащие α-эпоксидную группу, образование которой начинается с гидропероксидного ОО-макрорадикала [11].

В ходе процесса термодеструкции компонентов смеси ПВХ/ПЭ происходит реакция рекомбинации макрорадикалов ПВХ и ПЭ по схеме (рис. 2) [12].

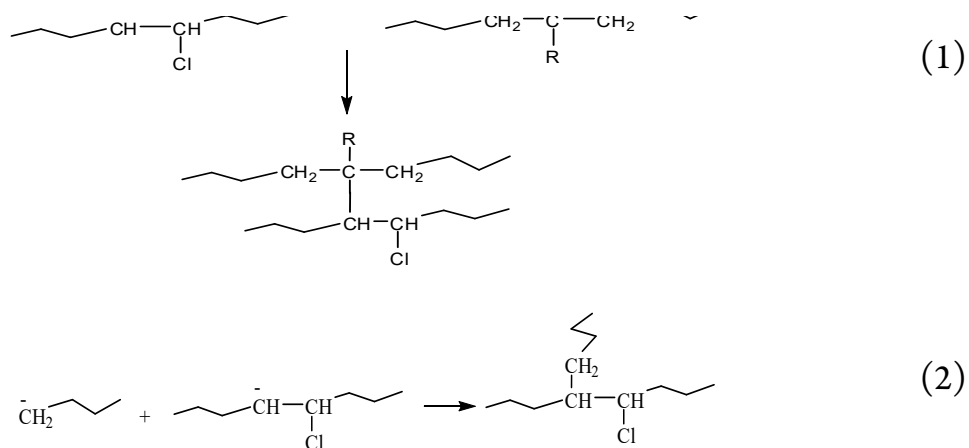


Рис. 2. Реакции рекомбинации макрорадикалов ПВХ и ПЭ

Как видно из приведенной схемы, в процессе дегидрохлорирования наблюдается формирование макрорадикалов ПВХ, а в ПЭ – в результате дегидрирования, причем, как отмечается в работах [13, 14], последнее по сравнению с ПВХ происходит значительно быстрее, завершаясь разрывом длинных цепей ПЭ на короткие. На начальной стадии конкуренция между процессом дегидрохлорирования ПВХ, внутримолекулярного сшивания макроцепей ПВХ и реакцией между макрорадикалами ПВХ и ПЭ складывается в пользу последней, т.е. реакцией с образованием привитого сополимера из компонентов, приводящей к усилению термостабильности ПВХ (реакции 1, 2).

Исходя из этих соображений, рассмотрим данные результатов термического анали-

за исследуемых полимерных смесей, представленных на рисунке 1 и в таблице.

Из рисунка 1 видно, что декомпозиция ПВХ и ЛПЭНП до потери массы 60-65% происходит в одну стадию, причем, как отмечалось выше, у ПЭ этот процесс происходит с высокой скоростью. Введение ЛПЭНП до 20% замедляет процесс деградации ПВХ.

При термическом разложении полимерных смесей на основе ПВХ и ЛПЭНП можно наблюдать несколько стадий с начальной температурой разложения 220 °С, присущей ПВХ. Температурное положение и количество последующих переходов обусловлено продуктами реакции между макрорадикалами ПВХ и ЛПЭНП, которые определяются исходным составом смеси.

Таблица

Данные результатов термического анализа исследуемых полимерных смесей*

Наименование и состав образца	Потеря массы от температуры, %				ПИ	КИ	Размер дисперсной частицы
	Начальная температура декомпозиции $T_H, ^\circ\text{C} (*)$	5	10	20			
		$T, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$			
ПВХ-П	222,19 (4,62%)	222,0	244,0	259,8	0,100	0,775	-
ПВХ-П/ ЛПЭНП (80/20)	220,68 (3,06%)	239,56	256,3	270,3	0,028	0,633	2,5-5 мкм
ПВХ-П/ЛПЭНП /ХПЭ (80/20/5)	238,20 (4,24%)	241,8	261,1	275,2	-	-	-
ПВХ-П/ЛПЭНП /ПС (80/20/9)	237,91 (8,77%)	217,6	239,1	256,7	-	-	-
ПВХ-П/ ЛПЭНП (50/50)	206,57 (1,50%)	245,3	261,5	276,9	-	0,329	1,5-5 мкм
ПВХ-П/ ЛПЭНП /ПС (50/50/3)	229,02 (2,12%)	252,2	262,2	278,6	-	-	-
ЛПЭНП	316,52 (2,43%)	337,4	345,5	354,5	0,118	-	-

*Примечание: ПВХ-П – ПВХ пластифицированный 25 мас.% ДОФ; ПИ и КИ – полиеновый и карбонильный индексы определяли согласно [15];

(*) – в скобках указана потеря массы, % при $T, ^\circ\text{C}$.

Для композиции с матрицей ПВХ каждая стадия сопровождается образованием радикалов как ПВХ, так и ЛПЭНП, и за счет реакции их рекомбинации завершается формированием привитых сополимеров. Так, при соотношении ПВХ-П/ЛПЭНП – 80/20 наблюдается термическое разложение в 3 стадии. Как

видно из таблицы, по отношению к ПВХ: на первой стадии соответственно наблюдается увеличение температуры разложения, 5 %, 10 % и 20 % (T_5, T_{10} и T_{20}) потери массы образцов; пиролиз ПВХ (карбонизация и частично графитизация ПВХ) начинается при меньших потерях массы; на второй стадии наблюдает-

ся дальнейшее разложение продуктов смеси уже с большей скоростью; на третьей стадии также наблюдается разложение продуктов деструкции, но уже с меньшей скоростью до полного разложения смеси.

Увеличение термостабильности композиции при малых содержаниях ЛПЭНП (до 20% веса) происходит благодаря преимущественному формированию привитого сополимера с короткими цепями ЛПЭНП по сравнению с процессом дегидрохлорирования и внутримолекулярной сшивки ПВХ. В подтверждение данной картины свидетельствуют и величины карбонильного и полиенового индексов, которые для состава, содержащего 20% ЛПЭНП, снижаются на 18 и 72% соответственно (табл.).

Как видно из рисунка 1, при соотношении ПВХ-П/ЛПЭНП – 50/50 наблюдается термическое разложение аналогично ПВХ во второй стадии со смещением (на 20 °С) стадии коксования в сторону меньших потерь массы, которое обусловлено реакцией рекомбинации образовавшихся макрорадикалов ПВХ и ЛПЭНП. Введение привитого сополимера в качестве компатибилизатора приводит к еще большему смещению стадии коксования в сторону меньших потерь массы и появлению дополнительного перехода в виде плеча при больших потерях массы.

При равных содержаниях компонентов наблюдается сосуществование двух непрерывных фаз (рис. 3), при этом (по отношению к ПВХ) T_n снижается на 16 °С, тогда как T_s , T_{10} и T_{20} увеличиваются на 23, 17,7 и 17,7 °С соответственно.

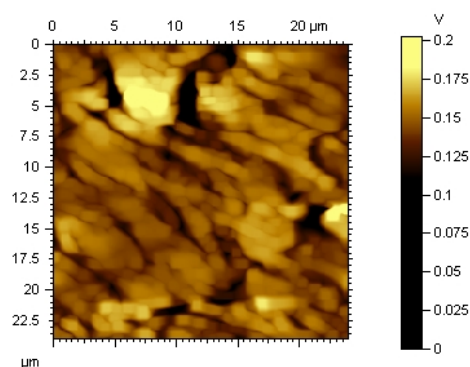


Рис. 3. АСМ микрофотография ПВХ / ЛПЭНП (50/50)

При введении в смесь полимеров ПВХ/ЛПЭНП компатибилизаторов термостабильность по отношению к ПВХ и исходной смеси полимеров усиливается, причем в случае хлорированного ПЭ значительно эффективнее.

Такой эффект можно объяснить следующим образом. При формировании полимер-полимерной смеси компатибилизатор в виде привитого сополимера ПВХ и ПЭ образуется на границе раздела фаз, и, в целом, общая картина терморазложения компонентов смеси практически не изменяется. В случае композиции с компатибилизатором в виде хлорированного полиэтилена макрорадикалы, образованные при терморазложении компатибилизатора, способны образовать в матрице дополнительно привитые сополимеры как ПВХ, так и ПЭ, что способствует формированию большего количества привитого сополимера и, соответственно, содействует термостабилизации композиции. Такой эффект проявляется больше с ростом концентрации ЛПЭНП в смеси (табл.).

Выводы

1. Для полимерных смесей состава ПВХ-П/ЛПЭНП наблюдается термическое разложение в несколько стадий. Для каждой стадии термического разложения ответственным за термостабильность композиции является привитой сополимер, образующийся за счет реакции рекомбинации радикалов как ПВХ, так и ЛПЭНП.

2. При малых содержаниях ЛПЭНП (до 20 мас. %) термостабильность ПВХ увеличивается благодаря преимущественному формированию привитого сополимера с короткими цепями ЛПЭНП по сравнению с процессом дегидрохлорирования и внутримолекулярной сшивки ПВХ.

3. Выявлено, что использование хлорированного полиэтилена в качестве компатибилизатора способствует увеличению термостабильности композиции.

Источники и литература

1. Saeedi M., Ghasemi I. and Karrabi M., *Iran. Polym. J.*, 20,424 (2011).
2. Yarahmadi N., Jakubowicz I. and Gevert T., *Polym. Degrad. Stab.*, 73, 93 (2001).
3. Maoui S., Meghezzi A., Nebbache N. and Meftah Y., *J. Vinyl Addit. Technol.*, 25, 8 (2019).
4. Minsker K. S., *Polym. Sci. Ser.*, B42, 44 (2000).
5. Pospisil J., Horak Z., Krulis Z., Nespurek S. and Kuroda S., *Polym. Degrad. Stab.*, 66, 405 (1999).
6. Kollár M., Zsoldos G., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, 107, 645 (2012).
7. Arnold J. C. and Maund B., *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1242 (1999)
8. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. – 446 с
9. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. – 424 с.
10. Ашууров Н.Р, Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты. Полимеры этилена, наполненные слоистым алюмосиликатом. Т.: Фан, 2016. – 184 с.
11. Едемская В.В., Миллер В.Д., Шляпников Ю.А., ДАН СССР, 196(5), 1121 (1971).
12. Конкин А.А., Зверев М.П. Полиолефиновые волокна. – М.: Химия, 1966. – 280 с.
13. Wang J., Tu H., Jiang Q., *J. Fire Sci.*, 13, 261 (1995).
14. Пудов В.С. Высокомолекулярные соединения. – Б, 14(9), 714 (1972).
15. Sombatsompor N., Sungsanit K. and Thongpin C., *Polym. Eng. Sci.*, 44, 487 (2004).

Рецензент:

Тошболтаев М., д.т.н., проф., заместитель директора по научной работе и инновациям Научно-исследовательского института механизации сельского хозяйства.