

На правах рукописи

Мазина Людмила Александровна

**Металлсодержащие лубриканты для ПВХ на основе глицерина
и органических монокарбоновых жирных кислот**

05.17.06 –Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2008

Работа выполнена в Стерлитамакском открытом акционерном обществе «Каустик» и
ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дебердеев Рустам Якубович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Навроцкий Валентин Александрович

кандидат химических наук, доцент
Фахрутдинова Венсра Хафизовна

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится « 24 » сентября 2008 года в 10 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном
технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68
(зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан 19 августа 2008 года

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000466036

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н.Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поливинилхлорид (ПВХ) занимает одно из ведущих мест среди промышленных многотоннажных полимеров. В 2007г объем его производства составил порядка 35 млн.т и от года к году возрастает, что обусловлено практически неограниченной возможностью его модификации и переработки в широкий ассортимент материалов и изделий.

Наряду со многими достоинствами поливинилхлорид обладает существенным недостатком – низкой стабильностью, ограничивающей его практическое использование при переработке, хранении и эксплуатации. Для предохранения ПВХ от вредного воздействия тепла, света, механических, химических и др. факторов в процессе переработки полимера и при эксплуатации изделий используются различные целевые добавки – стабилизаторы, которые увеличивают срок службы полимерных материалов, повышают качество и долговечность. Их основные функции - связывание выделяющегося при распаде ПВХ хлористого водорода и ослабление разрушающего действия механохимических напряжений, особенно интенсивных при переработке ПВХ. В частности, введение лубрикантов (смазок) снижает температуру переработки, обеспечивает высокую технологичность формования материалов из ПВХ, улучшает текучесть композиций, уменьшает внутреннее трение и, как следствие, уменьшает деформацию ПВХ.

В настоящее время в общем объеме производства изделий из ПВХ увеличивается доля непластифицированных - профилей, труб, окон, в рецептурах которых для регулирования механохимических процессов обязательно используются лубриканты. Известно большое число лубрикантов, применяющихся при переработке ПВХ, однако исследования, направленные на поиск соединений, обеспечивающих необходимые свойства полимера, не прекращаются, поскольку требования к полимерным материалам постоянно растут. В связи с этим создание новых типов лубрикантов для ПВХ позволяющих эффективно перерабатывать его в современные изделия, является актуальной задачей.

Цель работы. Создание новых типов высокоэффективных лубрикантов, дополнительно обладающих термостабилизирующим действием. Одним из путей решения этой проблемы является одностадийный синтез металлсодержащих лубрикантов - моноэфиров глицерина на основе олеиновой, стеариновой и альфа-разветвленных монокарбоновых кислот $C_{10}-C_{22}$ (ВИК), содержащих в составе карбоксилаты двухвалентных металлов.

Поставленная цель достигается решением следующих конкретных задач:

1. Оценка влияния катализаторов - оксидов и смеси оксидов Zn, Mg, Ca, Ba, Pb на процесс взаимодействия альфа-разветвленных монокарбоновых, олеиновой и стеариновой кислот с глицерином. Определение оптимальных условий одностадийного синтеза металлсодержащих лубрикантов, позволяющие получать продукты с высоким выходом.
2. Исследование совместимости металлсодержащих лубрикантов с ПВХ, влияния их на текучие свойства, термическую и термоокислительную стабильность полимерных композиций.
3. Разработка прикладных аспектов использования металлсодержащих лубрикантов при переработке ПВХ - композиций.

Научная новизна. Созданы новые целевые добавки для ПВХ - металлсодержащие лубриканты, обладающие термостабилизирующим действием. Разработан ресурсосберегающий и экологически безопасный метод получения металлсодержащих лубрикантов - моноэфиров глицерина на основе олеиновой, стеариновой, альфа-разветвленных монокарбоновых кислот в одну стадию с включением в состав целевого продукта катализаторов процесса - оксидов Zn, Mg, Ca, Ba, Pb в виде соответствующих карбоксилатов. Найден кинетические закономерности процесса и оптимальные условия количественного выхода конечного продукта.

Установлено, что металлосодержащие лубриканты способствуют повышению текучести расплава поливинилхлоридных композиций, снижают температуру плавления и тепловые нагрузки на перерабатываемый материал.

Показано, что наличие в составе металлосодержащих лубрикантов карбоксилатов Zn, Mg, Ca, Ba, Pb - традиционных стабилизаторов акцепторов HCl, способствует повышению термостабильности ПВХ при термомеханической переработке и эксплуатации.

Практическая ценность. Одностадийный способ получения металлосодержащих лубрикантов - моноэфиров глицерина на основе олеиновой, альфа-разветвленных монокарбоновых кислот внедрен в промышленное производство на Стерлитамакском ОАО «Каустик».

Металлосодержащие лубриканты испытаны с положительным результатом при переработке ряда промышленных ПВХ композиций. Способ получения металлосодержащих смазок и разработанные полимерные композиции с их использованием защищены патентами Российской Федерации.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г, Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности», Уфа, 2004 г., Девятой Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Одесса, 2005 г, научно-практической конференции «Полимерные материалы XXI века», Москва, 2006 г., Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров», Уфа, 2006 г, Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия – 2006», Уфа, 2006 г., XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 2007 г.

Публикации. По теме диссертации имеется 21 публикация, в том числе 7 статей, 9 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях и 5 патентов Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 141 странице и включает разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты экспериментов и их обсуждение, некоторые практические следствия и выводы. Работа содержит 20 таблиц и 32 рисунка. Список использованной литературы включает 137 наименований.

В приложении представлены документы, подтверждающие использование в промышленности выданных рекомендаций и разработок.

Автор хранит в душе светлую память о профессоре Карле Самойловиче Минскере, который был вдохновителем этой работы.

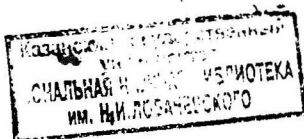
Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. Нафиковой Р.Ф. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней освещено современное состояние промышленности ПВХ, изложены проблемы, стоящие при переработке этого полимера, а также достижения в области синтеза и производства лубрикантов, в частности сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и органических кислот. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2007г включительно.

Вторая глава содержит описание исходных веществ, а также методов получения, анализа и способов испытаний металлосодержащих лубрикантов.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и их обсуждение.



Одностадийный синтез моноэфиров глицерина на основе монокарбоновых жирных кислот

Известные промышленные способы синтеза сложных эфиров, основанные на реакции этерификации высших жирных кислот спиртами, как правило, включают стадии нейтрализации остаточной кислоты и катализатора, фильтрации, отмывки, осветления, осушки эфира от влаги. Это предопределяет образование большого количества сточных вод, что не оптимально с экономической и экологической точек зрения. Среди используемых катализаторов этерификации особый интерес представляют амфотерные соединения. Они позволяют исключить стадии нейтрализации эфира-сырца и водные промывки от солей нейтрализации. Однако при этом не исключаются стадии удаления катализаторов после этерификации путем осаждения, гидролиза водой, обработки сорбентами, фильтрацией. В научно-технической литературе практически отсутствуют сведения о возможности одностадийного синтеза сложных эфиров, с включением используемых катализаторов этерификации в состав конечного продукта.

Была сделана попытка получения моноэфиров глицерина на основе олеиновой, стеариновой и альфа-разветвленных монокарбоновых кислот в отсутствии катализатора.

Однако, проведение процесса этерификации без катализатора требовало высоких (выше 200 °C) температур, процесс протекал длительно, а выход образующихся эфиров не превышал $86 \pm 1\%$.

Проведена серия опытов по получению моноэфиров взаимодействием альфа-разветвленных монокарбоновых кислот с глицерином в присутствии в качестве катализаторов процесса оксидов Zn, Mg, Ca, Ba, Pb в количестве 0,4-2 % от общей реакционной массы при температуре от 150 °C до 200 °C. При этом использовался специально подобранный режим постепенного подъема температуры со скоростью 15 °C/ч после достижения температуры 150 °C. Оксиды двухвалентных металлов во всех случаях практически сразу после начала процесса переходили в раствор, с образованием соответствующего карбоксилата металла и реакция протекала в гомогенной фазе. При оптимальном их количестве выход готового продукта составил 97-98 % за 6-9 часов.

Синтез моноэфиров глицерина на основе ВИК протекал с максимальной скоростью в присутствии ZnO, наименьшую каталитическую активность проявлял оксид бария. Полный ряд активности катализаторов: $ZnO > MgO > CaO > PbO > BaO$. Установлено, что при получении моноэфиров глицерина с кислотным числом не менее 3 мгКОН/г (в случае оксида магния) и не менее 5 мгКОН/г (для оксидов цинка, кальция, бария и свинца) катализаторы этерификации оставались в составе целевого продукта в виде карбоксилатов металлов. При меньшем значении кислотного числа реакционной массы катализатор восстанавливался и выпадал в осадок. Получение моноэфиров глицерина с кислотным числом выше 10 мгКОН/г нецелесообразно, из-за снижения выхода и ухудшения эксплуатационных свойств целевого продукта.

Моноэфиры глицерина, полученные в присутствии оксидов Pb и Ba, заметно хуже по качеству, в частности, по цвету (коричневый цвет).

Элементный анализ моноэфира глицерина, полученного в присутствии оксида цинка: эксперимент, % C – 76,8; H – 12,9; O – 10,3; теоретически, % C – 76,90; H – 12,82; O – 10,28.

ИК-спектры моноэфира глицерина на основе ВИК свидетельствовали о наличии сильной полосы поглощения $C=O$ в области 1745 cm^{-1} . Отнесение этой полосы к эфирной группировке подтверждалось также сильной полосой в области 1200 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $C-C(=O)-O$. В области 3200-3600 cm^{-1} и 1420 cm^{-1} наблюдались соответственно валентные и деформационные колебания группы OH, что подтверждало образование неполных эфиров глицерина. В области 2800-3000 cm^{-1} отмечались валентные колебания CH_2 и CH_3 групп, а при 1400 cm^{-1} - полоса поглощения характерная для солей органических кислот, указывающая на присутствие в составе смазок карбоксилатов металлов.

Основываясь на выявленных особенностях одностадийного синтеза моноэфиров глицерина на основе альфа-разветвленных монокарбоновых кислот, получали моноэфиры глицерина на основе олеиновой, стеариновой кислот в присутствии оксидов Zn, Mg, Ca, варьируя количество катализатора в пределах 0,4 – 1,2 % масс. Олеиновая и стеариновая кислоты вступали в реакцию с глицерином при более низкой температуре - процесс начинался уже при 130 °С и интенсивно протекал при 150-160 °С. При этом количественные выходы продуктов достигались за 3-6 часов. Оптимальное количество катализаторов во всех случаях составляло 0,8 % мас. Процесс протекал в гомогенной среде. Реакцию завершали при значениях кислотного числа в пределах 5-10 мгКОН/г (для моноолеатов) и 3-5 мг КОН/г (для моностеаратов).

Моноэфиры глицерина на основе олеиновой кислоты представляют собой однородные прозрачные жидкости светло-желтого цвета. Элементный анализ: эксперимент, %: С-70,81; Н-11,34; О-17,85; теоретически, %: С-70,90; Н-11,6; О-17,5.

Моноэфиры глицерина на основе стеариновой кислоты - твердые продукты от белого до светло-бежевого цвета. Элементный анализ: эксперимент, %: С-70,6; Н-11,78; О-17,62; теоретически, %: С-70,38; Н-11,84; О-17,78.

ИК-спектры указанных моноэфиров глицерина показывали наличие сильной полосы поглощения С=О в области 1745 см⁻¹. Как и для моноэфиров глицерина на основе ВИК наблюдалась сильная полоса в области 1200 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям С-С(=О)-О. В области 3200-3600 см⁻¹ и 1420 см⁻¹ наблюдались валентные и деформационные колебания группы ОН, соответственно. В области 1400 см⁻¹ имелась полоса поглощения характерная для солей органических кислот.

Кинетические закономерности реакции этерификации монокарбоновых жирных кислот глицерином в присутствии оксидов двухвалентных металлов

Кинетические кривые расходования монокарбоновых жирных кислот определяли в изотермическом режиме, температуру выдерживали с точностью до ±1 °С (рис.1,2).

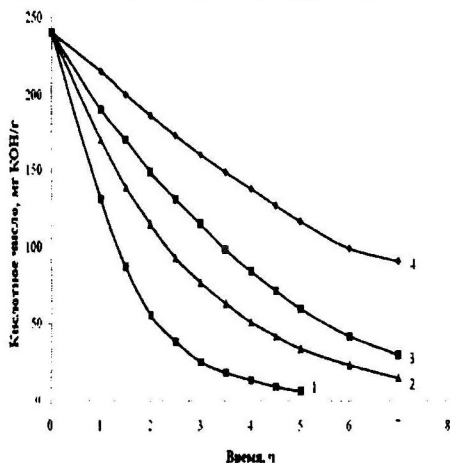


Рис. 1 Кинетические кривые расходования ВИК:

- 1- катализатор MgO (215° С);
- 2 – катализатор MgO (195° С);
- 3- без катализатора (215° С);
- 4- без катализатора (195° С).

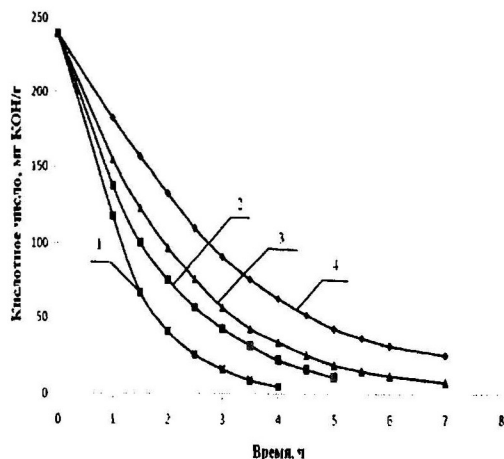


Рис. 2 Кинетические кривые расходования ВИК:
 1 - катализатор ZnO (215 °C);
 2 - катализатор ZnO (195 °C);
 3 - катализатор CaO (215 °C);
 4 - катализатор CaO (195 °C).

Графическим способом установлено, что реакция этерификации монокарбоновых жирных кислот глицерином подчиняется первому порядку по карбоновой кислоте, поскольку экспериментальные данные линеаризуются в координатах $\ln(a-x)$ - время (рис. 3).

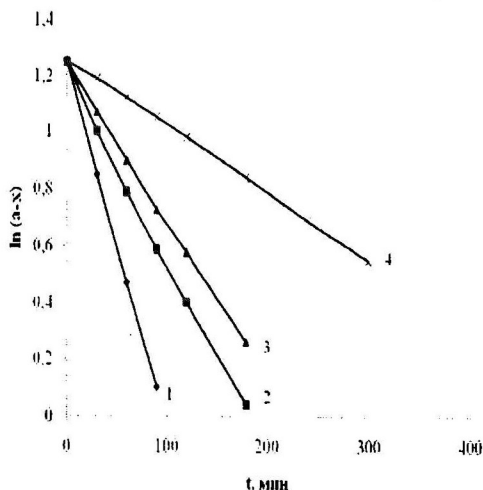


Рис.3 Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой этерификации ВИК глицерином:
 1 - катализатор MgO (215 °C);
 2 - катализатор MgO (195 °C);
 3 - без катализатора (215 °C);
 4 - без катализатора (195 °C).

Изучение кинетических закономерностей реакции этерификации монокарбоновых жирных кислот глицерином показало (табл. 2), что оксиды металлов заметно ускоряют процесс.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции этерификации альфа-разветвленных монокарбоновых, олеиновой и стеариновой кислот глицерином в присутствии различных катализаторов

Монокарбоновая жирная кислота	Условия опыта и показатели			
	Катализатор, 0,8 % масс.	Температура опыта, °C	Константа скорости реакции, мин ⁻¹	Кажущаяся энергия активации E _{акт} , Дж/моль
альфа-разветвленные монокарбоновые кислоты	отсутствует	195	0,0026	75,8
		215	0,0057	
	ZnO	195	0,0085	57,8
		215	0,017	
	CaO	195	0,0045	65,6
		215	0,0105	
	MgO	195	0,0068	61,5
		215	0,013	
Олеиновая кислота	отсутствует	140	0,0018	57,5
		160	0,0039	
	ZnO	140	0,008	41,6
		160	0,014	
	CaO	140	0,0049	49,2
		160	0,0095	
	MgO	140	0,006	45,1
		160	0,011	
Стеариновая кислота	отсутствует	140	0,0020	55,2
		160	0,0042	
	ZnO	140	0,0092	37,8
		160	0,0153	
	CaO	140	0,0054	46,5
		160	0,0101	
	MgO	140	0,0070	41,3
		160	0,0122	

Для достижения высокой степени превращения альфа-разветвленных монокарбоновых кислот в сложный эфир требовалось проведение процесса при более высоких температурах (150-200°C), чем в случае использования олеиновой и стеариновой кислот (130-160 °C). Вероятно, это обусловлено наличием двух метильных групп у альфа-углеродного атома ВИК, создающих стерические затруднения и значительно снижающих его реакционную способность в сравнении с кислотами нормального строения.

Подобранные условия синтеза позволяют получать моноэфиры глицерина на основе монокарбоновых жирных кислот (металлсодержащие лубриканты ПВХ) с высоким выходом, в одну стадию, без образования отходов, обеспечивают энерго- ресурсосбережение и экологическую безопасность технологии. Кинетические параметры использованы при реализации способа получения металлсодержащих лубрикантов в промышленных условиях.

Исследование совместимости металлсодержащих лубрикантов с поливинилхлоридом и их влияние на свойства ПВХ композиций

Термомеханическим методом изучено влияние металлсодержащих лубрикантов, полученных в присутствии оксида цинка, на температуру стеклования поливинилхлорида и опре-

делены концентрационные пределы их совместимости с полимером. Установлено, что наибольшую депрессию температуры стеклования ПВХ вызывал металлосодержащий лубрикант - моностеарат глицерина, наименьшую - моноолеат глицерина. При достижении предела совместимости металлосодержащих лубрикантов с ПВХ на кривой «температура-содержание лубриканта» наблюдался перегиб.

Изучение совместимости металлосодержащих лубрикантов с поливинилхлоридом термомеханическим методом, а также по помутнению прозрачной пленки показало, что предел совместимости для моностеаратов, моноолеатов глицерина и моноэфиров на основе ВИК составляет 1; 5 и 1,5 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ, соответственно (рис.4).

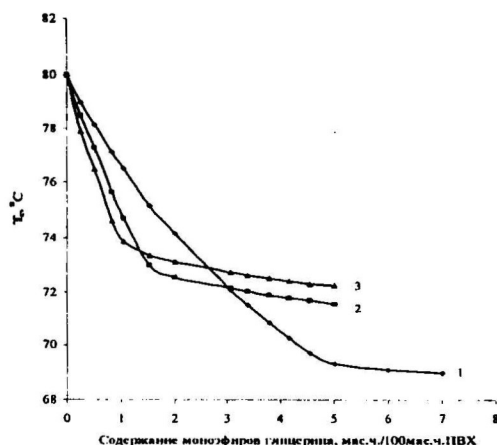


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования ПВХ от содержания лубрикантов (нагрузка—5 кг, скорость подъема температуры—1°С/мин):
1 — моноолеат глицерина;
2 — моноэфир глицерина на основе ВИК;
3 — моностеарат глицерина

Эти данные удовлетворительно подтверждены изучением молекулярной подвижности макромолекул полимера в присутствии моноэфиров глицерина методом ЯМР широких линий по величинам второго момента линии ЯМР ΔH_2^2 (табл. 3).

Таблица 3

Величины второго момента линии ЯМР ПВХ в присутствии металлосодержащих лубрикантов (содержание лубриканта - 0,8 мас.ч. /100 мас.ч. ПВХ)

№ п/п	Металлосодержащие лубриканты	$\Delta H_2^2, \text{з}^2$	Пластифицирующий эффект, %
1	моностеарат глицерина	14,1	2
2	моноолеат глицерина	13,0	9,7
3	моноэфир глицерина на основе ВИК	13,9	7
4	Отсутствует	14,4	-

Таким образом, определенные концентрационные пределы совместимости металлосодержащих лубрикантов с поливинилхлоридом позволяют отнести изученные добавки к смазкам смешанного внутренне-внешнего действия, при этом для моноолеата глицерина наблю-

дали более выраженный эффект смазки внутреннего действия, что необходимо учитывать при разработке полимерных композиций на основе ПВХ.

Влияние металлосодержащих лубрикантов на текучесть расплава (ПТР) непластифицированных ПВХ-композиций было изучено в интервале температур 190÷205 °С при постоянной нагрузке 21,6 кг. Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение моноэфиров глицерина во всех случаях приводит к возрастанию показателя текучести расплава. С увеличением их количества в составе ПВХ композиции и повышением температуры наблюдается закономерное повышение ПТР. Установлено, что текучесть расплава полимера в определенной мере зависит от химической природы используемого лубриканта. По влиянию на текучесть расплава полимера моноэфиры глицерина можно расположить в следующий ряд: моноолеат глицерина > моноэфир глицерина на основе ВИК > моностеарат глицерина.

Изучены свойства модельных ПВХ композиций в присутствии металлосодержащих лубрикантов на пластографе «Брабендер» (табл. 4). Введение металлосодержащих лубрикантов снижает температуру плавления с 170 °С до 152-155 °С, что свидетельствует о снижении выделения диссипативного тепла при сдвиговых деформациях расплава и увеличении температурного интервала переработки ПВХ композиций. При этом металлосодержащий лубрикант - моноолеат глицерина вызывает наибольшее понижение температуры расплава в сравнении с металлосодержащими лубрикантами - моноэфирами ВИК и стеариновой кислоты. Снижение показателей максимального и равновесного крутящего момента с введением металлосодержащих лубрикантов также подтверждает повышение подвижности структурных элементов в расплаве.

Среди исследованных образцов металлосодержащих лубрикантов моноолеат глицерина способствовал более быстрому плавлению и увеличению значения ПТР, проявляя тем самым более выраженный эффект смазки внутреннего действия.

Таблица 4

Результаты испытаний непластифицированных ПВХ-композиций на пластографе Брабендера (содержание моноэфиров глицерина в композиции 0,8 мас.ч./ 100 мас.ч. ПВХ)

Наименование показателя	Без смазки	Моноэфир глицерина на основе ВИК	Моноолеат глицерина	Моностеарат глицерина
Время начала плавления, с	71	56	36	62
Время окончания плавления, с	130	120	82	126
Точка желирования, с	101	92	58	98
Скорость желирования, Нм/м	35,8	34,9	34,6	31,9
Время плавления, с	131	112	74	120
Максимальный крутящий момент, Нм	34	28,2	29,1	27,8
Равновесный крутящий момент, Нм	21,3	19,5	18,9	19,5
Температура плавления, °С	170	154	152	155

Таким образом, полученные одностадийным способом моноэфиры глицерина на основе монокарбоновых жирных кислот являются эффективными лубрикантами для ПВХ-композиций. Они снижают температуру расплава, уменьшая тепловые нагрузки на материал, а также увеличивают текучесть расплава ПВХ композиций, что в совокупности позволяет

улучшить технологичность процесса термомеханической переработки полимерных композиций.

Влияние металлсодержащих лубрикантов на термостабильность, термическую и термоокислительную деструкцию ПВХ

Изучение влияния металлсодержащих лубрикантов на термостабильность ПВХ показало, что они увеличивают индукционный период до начала выделения HCl в 5 – 10 раз, в сравнении с исходным ПВХ (табл.5). Наибольшее увеличение термостабильности обеспечивали лубриканты, содержащие карбоксилаты Ca-Zn и Mg-Zn. С увеличением дозировки металлсодержащих лубрикантов наблюдался закономерный рост термостабильности ПВХ.

Введение металлсодержащих лубрикантов в непластифицированные ПВХ композиции (0,8 мас.ч./100мас.ч. ПВХ) приводило к увеличению динамической термостабильности в 1,5 – 2 раза, в сравнении с полимерными композициями, содержащими моноэфиры глицерина, полученные в отсутствии катализатора. Среди исследованных образцов наибольшую стабилизирующую эффективность проявляли смазки, содержащие карбоксилаты Ca-Zn и Mg-Zn.

Таблица 5

Термостабильность ПВХ С -7059М в присутствии металлсодержащих лубрикантов (T=160 °C)

Лубриканты, содержащие карбоксилаты металлов		Время термостабильности, мин				Относительное изменение термостабильности $\Delta t/t_{д}$
		Содержание лубриканта, мас.ч./100 мас.ч.ПВХ				
		0,4	0,8	1,6	2,4	
Моноэфир глицерина на основе ВИК	отс.	5	7	8	8	0,5
	Zn	9	14	24	26	0,85
	Mg	11	18	30	36	0,89
	Zn-Mg	13	24	41	49	0,92
	Zn-Ca	12	23	40	47	0,91
Моноолеат глицерина	отс.	5	5	6	7	0,43
	Zn	9	13	22	25	0,84
	Mg	10	16	28	32	0,88
	Zn-Mg	11	21	37	44	0,91
	Zn-Ca	11	19	37	43	0,91
Моностеарат глицерина	отс.	5	5	5	6	0,33
	Zn	8	12	18	21	0,81
	Mg	9	16	22	29	0,86
	Zn-Mg	10	20	33	38	0,90
	Zn-Ca	10	19	32	36	0,89

Примечание: термостабильность исходного ПВХ - 4 мин.

Скорость термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в среде азота (рис.5) и кислорода воздуха (рис.6) в присутствии металлсодержащих лубрикантов (0,2-1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ) уменьшалась в несколько раз по сравнению с нестабилизированным полимером. Введение в ПВХ моноэфиров глицерина, полученных в отсутствии катализатора не приводило к заметному снижению скорости дегидрохлорирования полимера. Минимальные значения скорости термического и термоокислительного дегидрохлорирования наблюдали при введении металлсодержащих лубрикантов - моноэфиров монокарбоновых жирных кислот в количестве 0,5 мас.ч./100 мас.ч. Зависимость скорости термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от количества смазок, содержащих карбоксилаты Ca, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn после достижения минимального значения V_{HCl} имеет линейный

вид, в отличие от смазок, содержащих карбоксилат Zn, для которых эта зависимость экстремальна. С повышением его концентрации скорость процесса дегидрохлорирования сначала снижалась, достигая минимального значения при содержании эфиров 0,5 мас.ч./100 мас.ч. полимера, а затем повышалась. Возможно, это связано с влиянием накапливающихся хлоридов Zn, образующихся в результате взаимодействия карбоксилатов Zn с HCl и являющихся сильными активаторами процесса дегидрохлорирования ПВХ. При совместном присутствии в составе металлосодержащих лубрикантов карбоксилатов Zn и карбоксилатов Ca или Mg, последние нивелируют активирующее действие хлоридов Zn на распад ПВХ.

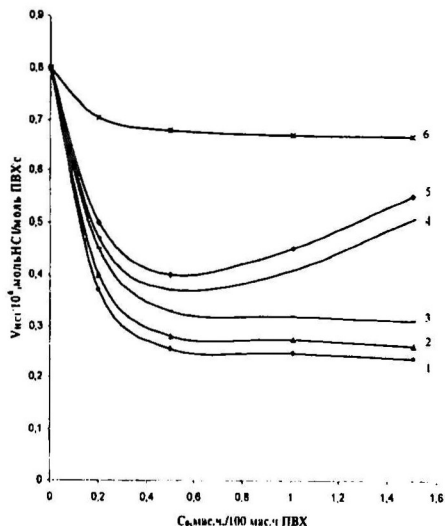


Рис.5 Влияние металлосодержащих лубрикантов на скорость термического дегидрохлорирования ПВХ:
1- Zn-Ca-содержащий лубрикант (моноэфир глицерина на основе ВИК);
2- Zn-Mg-содержащий лубрикант (моноолеат глицерина);
3 - Mg-содержащий лубрикант (моноэфир глицерина на основе ВИК);
4 - Zn-содержащий лубрикант (моноэфир глицерина на основе ВИК);
5- Zn-содержащий лубрикант (моноолеат глицерина);
6 - моноэфир глицерина на основе ВИК, полученный без катализатора (азот 3,3 л/ч, 175 °С).

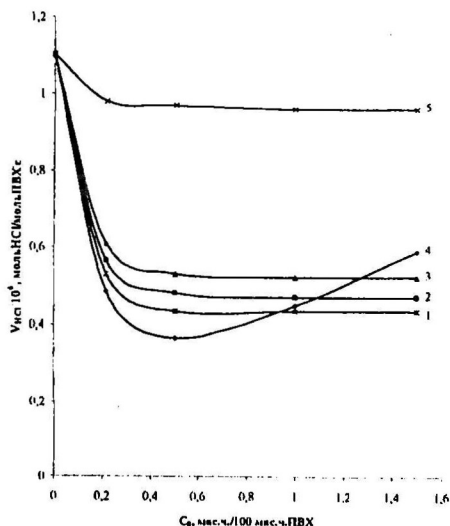


Рис.6. Влияние металлосодержащих лубрикантов на скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ:
1-Zn-Ca-содержащий лубрикант (моноэфир на основе ВИК);
2- Zn-Mg-содержащий лубрикант (моноэфир на основе ВИК);
3- Mg-содержащий лубрикант (моноэфир на основе ВИК);
4- Zn-содержащий лубрикант (моноэфир на основе ВИК);
5- моноолеат глицерина полученный без катализатора (воздух 3,3 л/ч, 175 °С).

Аналогичные закономерности наблюдались и при введении металлосодержащих лубрикантов в пластифицированный ПВХ. Как и в случае стабилизации термического и термоокислительного распада непластифицированного ПВХ, максимальное снижение скорости распада пластифицированного ПВХ, достигалось при введении металлосодержащих лубрикантов в количестве 0,5 мас.ч/100 мас.ч. ПВХ. При этом отмечалась более высокая скорость дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ, чем непластифицированного.

Таким образом, металлосодержащие лубриканты, наряду со смазывающим эффектом, оказывают и термостабилизирующее действие на ПВХ. Установлено, что стабилизирующее действие металлосодержащих лубрикантов обусловлено наличием в их составе карбоксилатов двухвалентных металлов - термостабилизаторов ПВХ.

Переработка поливинилхлорида в присутствии металлосодержащих лубрикантов на основе моноэфиров глицерина

Одностадийный способ производства металлосодержащих лубрикантов - моноэфиров глицерина на основе ВИК, олеиновой кислоты был использован на Стерлитамакском ОАО «Каустик».

Полученные металлосодержащие лубриканты испытаны в промышленных рецептурах профильно-погонажных изделий и непластифицированных труб электротехнического назначения. Полученные материалы полностью соответствовали всем техническим требованиям, предъявляемым к готовой продукции: ТУ 5772-215-020-3312-02 «Профильно-погонажные изделия», ТУ 2248-201-0203312-00 «Трубы поливинилхлоридные непластифицированные электротехнического назначения».

Испытанные образцы металлосодержащих лубрикантов по эффективности действия при переработке ПВХ не только не уступали промышленному образцу импортной смазки «Loxiol GH-4» фирмы Хенкель, но и способствовали заметному повышению термостабильности и увеличению текучести расплава, что улучшало перерабатываемость полимерных композиций (табл. 6, 7).

При получении профильно-погонажных изделий, труб с использованием новых металлосодержащих смазок снижалась температура переработки на экструдере, улучшался внешний вид поверхности изделий: она становилась ровной, глянцевой, полностью устранялся эффект «меления».

Таблица 6

Результаты анализов ПВХ труб электротехнического назначения

Содержание лубриканта - 0,5 мас.ч/100мас.ч. ПВХ

Наименование показателя	Норма по ТУ 2248-201-0203312-2000	смазка	
		Loxiol GH-4	Зп-содержащий лубрикант - моноэфир ВИК
Внешний вид труб	-	матовые	глянцевые
Прочность при разрыве, кгс/см ²	не менее 40	54,7	69,8
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 25	42	35
Технологические показатели			
Термостабильность, Т=180°С, мин.		110	135
Показатель текучести расплава, г/10мин, Нагрузка 21,6 кг, Т= 190 °С		2,7	4,0

Таблица 7

**Результаты испытаний металлосодержащих лубрикантов
в рецептуре профильно-погонажных изделий**

содержание смазки 0,25 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ

Наименование показателя	Норма ТУ 5772-215-020-3312-02	Смазка Loxiol GN-4	Zn-содержащий лубрикант-моноэфир глицерина	
			моноэфир ВИК	моноолеат
Отклонение от массы, %	не более +15	14	13,5	14
Твердость, мм	не более 0,14	0,12	0,11	0,12
Упругость, %	не менее 50	70	76	73
Продольная усадка, %	не более 0,4	0,25	0,2	0,21
Водопоглощение, % по массе	не более 1	0,01	0	0
Температура хрупкости, °С	не выше -40	ниже -40	ниже -40	ниже -40
Технологические показатели				
Термостабильность, T=180°C, мин		118	136	131
ПТР, P=21,6 кгс, T= 180°C, г/10мин		0,8	1,56	1,49

Проведены испытания цинксодержащего лубриканта - моноэфира глицерина на основе ВИК в промышленных условиях в рецептуре кабельного пластиката марки О-40. Введение металлосодержащего лубриканта приводило к некоторому увеличению физико-механических показателей кабельного пластиката - прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве, что свидетельствует об улучшении распределения компонентов рецептуры в объеме ПВХ композиции. Использование металлосодержащих лубрикантов в рецептуре кабельного пластиката также позволило повысить технологичность при переработке (термостабильность и текучесть расплава), получить более однородные по размеру гранулы, уменьшить слипаемость их при пневмотранспортировке.

В Республиканском конкурсе «Изобретатель 2005» изобретение «Способ получения металлосодержащих смазок для ПВХ» отмечено первым местом в номинации «Химическая и нефтехимическая промышленность».

ВЫВОДЫ

1. Разработан одностадийный энерго- и ресурсосберегающий безотходный способ получения металлосодержащих лубрикантов поливинилхлорида, при взаимодействии олеиновой, стеариновой, альфа-разветвленных монокарбоновых кислот фракции C₁₀-C₂₂ с глицерином в присутствии в качестве катализатора оксидов Zn, Mg, Ca, Ba, Pb при температуре 130-200°C. Показана возможность включения в состав целевого продукта катализаторов процесса. Установлены параметры, при которых катализаторы этерификации остаются в составе целевого продукта в виде соответствующих карбоксилатов, что позволяет исключить традиционные при получении сложных эфиров операции нейтрализации, промывки, осветления и осушки.
2. Исследованы основные кинетические закономерности реакции взаимодействия олеиновой, стеариновой, альфа-разветвленных монокарбоновых кислот C₁₀-C₂₂ с глицерином в присутствии оксидов Zn, Mg, Ca. Установлено, что скорость реакции описывается уравнением первого порядка по карбоновой кислоте. Определены эффективные константы скорости реакции и энергия активации процесса. Найдены оптимальные условия взаимодействия органических монокарбоновых кислот с глицерином, позволяющие получать металлосодержащие лубриканты с высоким выходом.
3. Установлено, что металлосодержащие лубриканты - моноэфиры глицерина значительно снижают скорость термического и термоокислительного дегидрохлорирования, увеличивают индукционный период до начала выделения HCl. При этом наиболее эффективными термо-

механическими стабилизаторами являются лубриканты, содержащие кальций - цинковые или магний - цинковые соли монокарбоновых кислот.

4. Изучена совместимость металлсодержащих лубрикантов с поливинилхлоридом. Установлено, что их введение в ПВХ композиции снижает энергию активации вязкого течения расплава полимера, температуру плавления, уменьшает тепловые нагрузки на материал, что в совокупности позволяет улучшить технологичность процесса термомеханической переработки полимерных композиций.

5. Разработанный способ получения металлсодержащих лубрикантов внедрен в производство на Стерлитамакском ОАО «Каустик». Металлсодержащие лубриканты успешно прошли промышленные испытания и использованы в рецептурах непластифицированного ПВХ в производстве труб и других изделий.

Основное содержание работы изложено в публикациях

1. Нафикова, Р. Ф. Исследование влияния металлсодержащих смазок на свойства поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Э.И. Нагуманова, В.С. Минкин, Р.Я. Дебердеев // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79, № 2. – С. 337-339.
2. Нафикова, Р. Ф. Изучение влияния моновиколатов глицерина на термоустойчивость поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Ф.И.Афанасьев, Р.М. Ахметханов, Р.Я. Дебердеев // Пластмассы. – 2006. - № 11.-С. 42-43.
3. Нафикова, Р. Ф., Перспективные направления получения стабилизаторов поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Ф.И. Афанасьев, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Н. Загидуллин, В.У. Рысаев // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т.13, № 3. - С. 63-66.
4. Нафикова, Р. Ф. Синтез моноэфиров глицерина и изучение их совместимости с поливинилхлоридом / Р.Ф. Нафикова, Ф.И. Афанасьев, Л.А. Мазина, Р.М. Ахметханов, У.Ш. Рысаев, А.Б. Нафиков, Д.У. Рысаев // Башкирский химический журнал. -2007. – Т.14, № 5. – С.21-23.
5. Мазина, Л. А. Регулирование реологических свойств ПВХ- пластизолов металлсодержащими моновиколатами глицерина / Р.Ф. Нафикова, К.С. Минскер, Р.Н. Загидуллин, Р.Я. Дебердеев // Вестник Башкирского университета. – 2004. – № 2. –С.22-24.
6. Нафикова, Р. Ф. Металлсодержащие моновиколаты глицерина – эффективные механохимические стабилизаторы переработки непластифицированного ПВХ / Л.А. Мазина, К.С. Минскер, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин // Вестник Башкирского университета. – 2004. – № 2. –С.24-26.
7. Нафикова, Р. Ф. Одностадийный энерго- и ресурсосберегающий способ производства металлсодержащей смазки «Викол» для ПВХ / Л.А. Мазина, Ю.К. Дмитриев, Р.Н.Загидуллин // Химическая промышленность сегодня. – 2005. - № 8. – С. 32-34.
8. Пат. 2260020 РФ, МПК⁷ С 08 L 27/06, 27/24, С 08 К 5/103. Способ получения металлсодержащих смазок для получения материалов из хлорсодержащих полимеров / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Дебердеев Р.Я., Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков, З.Г. Расулев; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004102009/04; заявл. 22.01.2004; опубл.10.09.2005.
9. Пат. 2251557 РФ, МПК⁷ С 08 L 27/06, С 08 К 13/12. Полимерная композиция / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101991/0; заявл. 22.01.2004; опубл.10.05.2005.
10. Пат. 2251559 РФ, МПК⁷ С 08 L 27/06, С 08 К 13/12. Полимерная композиция для кабельного пластиката / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101994/04; заявл. 22.01.2004; опубл.10.05.2005.

11. Пат 2251558 РФ, МПК⁷ С 08 L 27/06, С 08 К 13/02. Пластизоль / Р.Ф. Нафикова, Р.Н. Загидуллин, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101992/04; заявл. 22.01.2004; опубл. 10.05.2005.
12. Пат 2263129, МПК⁷ С 09 J 127/06, С 08 L 27/06. Клеющая паста «Пластизоль» / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101993/04; заявл. 22.01.2004; опубл. 27.10.2005.
13. Минскер, К. С. Новые лубриканты для поливинилхлорида – моновиколаты глицерина / К.С. Минскер, Ю.К. Дмитриев, Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Г.В. Скоков // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. – Т.3, - С. 257.
14. Нафикова, Р. Ф. Эффективные химикаты-добавки для ПВХ на основе олигомерных высших изомерных кислот / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Ю.К. Дмитриев, Р.Я. Дебердеев // Сб. тез. докл. Девятой Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. - Одесса, 2005. – С. 334.
15. Нафикова, Р. Ф. Металлсодержащие моноэфиры глицерина – эффективные смазки ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Ф.И. Афанасьев, Г.М. Сидоров // Полимерные материалы XXI века: Материалы научно-практической конференции. -Москва, 2006. – С.18.
16. Мазина, Л. А. Влияние металлсодержащих смазок на реологические свойства ПВХ-композиций / Л.А. Мазина, Р.Ф. Нафикова // Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Уфа, 2006. – С. 153-157.
17. Мазина, Л. А. Получение металлсодержащих смазок и изучение их влияния на термостабильность поливинилхлорида / Л.А. Мазина, Р.Ф. Нафикова // Нефтепереработка и нефтехимия – 2006: Материалы Международной научно-практической конференции. – Уфа, 2006. – С. 155-156.
18. Нафикова, Р. Ф. Получение металлсодержащих смазок для ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Н. Загидуллин, З.Г. Расулев, Г.В. Скоков // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Уфа, 2004. – С. 42-46.
19. Мазина, Л. А. Использование отходов производства глицерина при получении металлсодержащей смазки ПВХ / Л. А.Мазина, Р.Ф. Нафикова, Р.Н. Загидуллин // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Уфа, 2004. – С. 151.
20. Мазина, Л. А. Получение новых лубрикантов для поливинилхлорида на основе изомерных кислот и изучение их свойств / Л. А. Мазина, А.Б. Нафиков, Р.Ф. Нафикова, Р.М. Ахметханов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Материалы Всероссийской школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых - Уфа, 2007. - С.41.
21. Афанасьев Ф. И., Модификация поливинилхлорида в процессе суспензионной полимеризации / Ф.И. Афанасьев, Р.Ф. Нафикова, А.В. Виноградов, Л.А. Мазина // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Москва, 2007. -Т.3. - С.297.

Соискатель

Л.А. Мазина

Заказ № 188

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г.Казань, ул.К.Маркса, 68