

## АНТИМИГРАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### ANTI-MIGRATION ADDITIVES FOR PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE MATERIALS

Ю.А. СОКОЛОВА, Р.М. АЛОЯН, М.В. АКУЛОВА, А.Г. СОКОЛОВА, Е.М.ГОТЛИБ  
YU.A. SOKOLOVA, R.M. ALOYAN, M.V. AKULOVA, A.G. SOKOLOVA, E.M. GOTLIB

(Ивановский государственный политехнический университет,  
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,  
Казанский национальный исследовательский технологический университет)  
(Ivanovo State Polytechnical University,  
National Research Moscow State University of Civil Engineering,  
Kazan National Research Technological University)  
E-mail: inep\_s@mail.ru

*Учитывая широкое распространение поливинилхлоридных (ПВХ) материалов в различных отраслях промышленности, в том числе в текстильной, предложен способ повышения долговечности этих материалов, а именно – исключение выделения из них токсичных веществ в процессе эксплуатации – снижение миграции пластификатора на поверхность изделия. Циклокарбонаты эпоксицированного соевого масла могут выполнять функцию антимиграционных добавок в ПВХ-материалах, пластифицированных ЭДОС.*

*Taking into account the fact that polyvinylchloride materials (PVC) are widely spread in various manufacturing sectors, including textile, in the present paper the authors proposed the method of improvement of service durability of these materials, that is elimination of release of toxic substance while in service – of migration of plasticizer to the surface of product. Cyclocarbonates of epoxidized soybean oil can exercise functions of anti-migration additives in PVC-materials plasticized with EDOS.*

**Ключевые слова:** ПВХ, пластификатор ЭДОС, миграция, антимиграционный эффект.

**Keywords:** PVC, plasticizer EDOS, migration, anti-migration effect.

Поливинилхлоридные (ПВХ) материалы в течение последних десятилетий занимают свою устойчивую нишу на рынке отечественных полимерных волокон, текстильных материалов: искусственной кожи, получаемой пропиткой тканей или нанесением на их поверхность одного или нескольких слоев полимерной композиции, тентов, подкладочного текстурита, солевой и электростатической замши, искусственной кожи на основе нетканых изделий и др. [1],[6], [7]. В связи с востребованностью этого вида материалов разработка эффективных методов модификации ПВХ-

композиций с целью направленного регулирования эксплуатационных, санитарно-гигиенических, технологических и экономических характеристик является актуальной. Особенно важно для придания долговечности этому материалу и исключения выделения из него токсичных веществ в процессе эксплуатации – снижение миграции пластификатора на поверхность.

Известно применение в ПВХ-композициях в качестве пластификатора ЭДОСа [2]. Он представляет собой смесь производных 1,3-диоксана, основным компонентом которой является симметричный формаль-4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана.

При использовании в рецептуре ПВХ-композиций ЭДОС этот фактор приобретает еще большее значение вследствие высокой летучести данной пластифицирующей добавки.

Для снижения миграции пластификатора ЭДОС из ПВХ-композиции апробированы циклокарбонаты эпоксицированного соевого масла (ЦКЭСМ) и, для сравнения, промышленный олигомер с циклокарбо-

натными группами Лапролат Л-803 (трициклокарбонатпропиловый эфир полиоксипропилентриола). Он имеет функциональность, равную 3, содержание циклокарбонатных групп – 21...31 %.

Циклокарбонаты эпоксицированного соевого масла (ЦКЭСМ) получены Милославским Д.Г. [3].

Характеристики циклокарбонатов эпоксицированного соевого масла представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование показателя	ЦКЭСМ-53	ЦКЭСМ-75	ЦКЭСМ-90
Массовая доля эпоксидного кислорода, % мас.	2,8	1,3	0,3
Массовая доля циклокарбонатных групп, % мас.	15,6	22,5	26,2

Данные [4] свидетельствуют о том, что на начальных этапах десорбции пластификатора из ПВХ - композиции при комнатной температуре (стадия набухания смолы в ЭДОС) определяющей является роль летучести пластификатора при его миграции в воздушную среду. При повышенных температурах (стадия желирования ПВХ - пасты при 130°C) миграция ЭДОС в воздушную среду лимитируется его диффузией в материале.

Установлено, что миграция легколетучих компонентов из пластифицированной

ЭДОС пасты на основе эмульсионного ПВХ при модификации как лапролатом, так и эпоксицированным соевым маслом (ЭСМ) и ЦКЭСМ различной функциональности на его основе заметно снижается (табл. 2 – влияние циклокарбонатных модифицирующих добавок на миграцию пластификатора ЭДОС из ПВХ-пасты). Это можно объяснить снижением летучести ЭДОС при введении циклокарбонатов, так как именно этот параметр определяет миграцию [5].

Т а б л и ц а 2

Тип модификатора	ЭСМ	ЦКЭСМ-90	ЦКЭСМ-75	ЦКЭСМ-53	Л-803	Стандартная рецептура
Миграция, %	3,9	3,7	3,3	3,4	4,0	4,1

П р и м е ч а н и е. Содержание модификаторов 5 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

При этом наименьший эффект оказывает применение Л-803, а наибольший (снижение миграции на 15...20%) – ЦКЭСМ со степенью превращения эпоксидных групп в циклокарбонатные 53...75%. ЭСМ оказывает промежуточный по величине антимиграционный эффект. Вероятно, циклокарбонатные группы в модификаторе активнее взаимодействуют с пластификатором ЭДОС, чем эпоксидные, независимо от их расположения в цепи. Это говорит, на наш взгляд, о большой роли природы функциональных групп модификатора, чем о его вязкости, в уменьшении миграции пластификатора.

На основании этих данных не прослеживается однозначной корреляции между величиной антимиграционного эффекта и содержанием циклокарбонатных (ЦК) или эпоксидных групп в модификаторах. Так, концентрация ЦК-групп в лапролате Л-803 и ЦКЭСМ -75 практически одинакова, а эффективность их влияния на миграцию ЭДОС существенно отличается.

Очевидно, свой вклад вносит вязкость модифицирующих добавок и строение их основной цепи (стерические факторы). Так, лапролат имеет более разветвленную молекулу, чем циклокарбонаты эпоксицирован-

ного соевого масла, что может затруднять его взаимодействие с пластификатором ЭДОС. ЦКЭСМ-90 оказывает меньший антимиграционный эффект, очевидно, из-за высокой вязкости и, следовательно, худшей

совместимости с ПВХ-пастой (табл. 3 – вязкость при 20°C ЦКЭСМ с различным соотношением эпоксидных и циклокарбонатных групп).

Т а б л и ц а 3

Циклокарбонат	ЦКЭСМ -53	ЦКЭСМ-75	ЦКЭСМ-90
Вязкость, Па·с	6,73	27,74	71,59

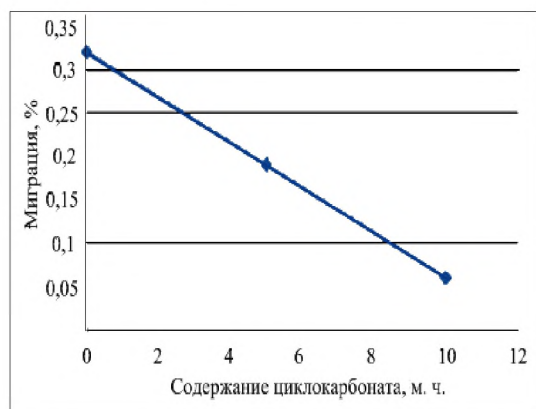


Рис. 1

Из сравнения данных рис. 1 (зависимость миграции легковолетучей фракции пластификатора ЭДОС из готового изделия от содержания ЦКЭСМ-90 в ПВХ - пасте) и табл. 2 следует, что миграция ЭДОС из готового изделия значительно ниже, чем из ПВХ - пасты. Это связано, вероятно, с тем, что большая часть летучих компонентов ЭДОС уже мигрировала в процессе терможелеирования пасты, а их остаточные количества выделяются на поверхность уже готового ПВХ-изделия на ее основе.

Причем необходимо также учитывать, что на этой стадии получения изделия миграция ЭДОС на поверхность лимитиру-

ется диффузией пластификатора в материале. Очевидно, на этот фактор взаимодействие ЭДОС с модификаторами оказывает большее влияние.

С ростом концентрации циклокарбоната эпоксидированного соевого масла миграция ЭДОС закономерно снижается. Введение более чем 10 масс. ч. этого модификатора в ПВХ-композицию не рационально из-за существенного роста ее вязкости, что ухудшает технологические характеристики.

Таким образом, модификация циклокарбонатами дает явно выраженный антимиграционный эффект как в ПВХ - пасте, так и в материале на ее основе, что показано на примере ЦКЭСМ-90. Причем снижение миграции за счет введения циклокарбонатов существенно выше в готовом материале, чем в ПВХ-пасте. Вероятно, это связано с более полным взаимодействием ЦКЭСМ и ЭДОС.

Действительно, ЦКЭСМ хорошо совместимы с ЭДОС, образуя с ним однородные смеси, характеризующиеся меньшей летучестью и более высокой температурой вспышки, чем пластификатор (табл. 4 – физико-химические показатели смесей: ЭДОС – ЦКЭСМ-75 (в числителе) и ЦКЭСМ-53 (в знаменателе)).

Т а б л и ц а 4

Показатель	ЭДОС-5% ЦКЭСМ	ЭДОС-10% ЦКЭСМ	ЭДОС
Летучесть, % масс.	0,49/0,52	0,43/0,54	0,60
Кислотное число, мг КОН/г	0,30/0,29	0,28/0,30	0,34
Температура вспышки, °С	149/147	153/151	146

Это указывает на наличие взаимодействия между ними.

Для объяснения характера модифицирующего действия ЦКЭСМ в пластифицированных ПВХ-композициях было изучено взаимодействие их с пластификатором

ЭДОС в условиях, моделирующих терможелеирование пасты для производства изделия (5 мин при 130°C).

Оценка вязкости (при комнатной температуре) смесей ЭДОС – ЦКЭСМ-75 (в соотношении 1:1) до и после прогрева при

130°C в течение 5 мин показала, что она изменяется по закону, отличному от аддитивности. Так, вязкость ЦКЭСМ при смешении

с ЭДОС на порядок уменьшается (табл. 5 – вязкость ЭДОС, ЦКЭСМ-75 и их смесей до и после прогрева).

Т а б л и ц а 5

Состав	Вязкость, Па·с	
	до прогрева	после прогрева
ЭДОС	71	71
ЦКЭСМ-75	19996	14437
ЭДОС – ЦКЭСМ-75	866	770

Полученные данные по изменению вязкости при нагреве описываемых компонентов и их смесей указывают на совместимость пластификатора ЭДОС и ЦКЭСМ на молекулярном уровне. Действительно, при хранении этих смесей при комнатной температуре в течение нескольких месяцев расслаивания их не происходит.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, циклокарбонаты эпоксицированного соевого масла с оптимальным соотношением оксидных и циклокарбонатных групп и относительно невысокой вязкостью (ЦКЭСМ - 75 и -53) могут выполнять функцию эффективных антимиграционных добавок для ПВХ - композиций, пластифицированных ЭДОС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С.799...802.
2. Готлиб Е.М., Соколова А.Г. Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом. – М.: Палеотип, 2012.
3. Милославский Д.Г., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Буркин К.Е., Готлиб Е.М. Циклокарбонаты на основе эпоксицированных растительных масел // Вестник Казанского гос. технолог. ун-та. – 2013. Т.16, № 9. С. 138...141.
4. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Беркута Б.А., Дегтярев С.И., Прусский М.И. Изучение процесса миграции из пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида // Прикладная химия. – 2006, № 6. С.1018...1024.
5. Кожневников Р.В., Готлиб Е.М., Милославский Д.Г., Соколова А.Г., Шайхутдинов Р.Ф. Модификация ПВХ-композиций для изготовления линолеума циклокарбонатами эпоксицированных растительных масел // Вестник Казанского гос. технолог. ун-та. – 2014. Т.17, № 8. С. 139...140.
6. Федосов С.В., Акулова М.В., Кокшаров С.А., Метелева О.В. Теоретические основы тепломассопереноса в перспективных технологиях производ-

ства материалов текстильной и строительной отраслей промышленности // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, № 6. С. 157.

7. Федосов С.В., Акулова М.В., Таничев М.В., Козлова О.В. Влияние низкотемпературной плазмы на эффективность окрашивания и прочностные характеристики рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, № 4. С.112...116.

## REFERENCES

1. Jenciklopedija polimerov. – М.: Sovetskaja jenciklopedija, 1974. Т. 2. S.799...802.
2. Gotlib E.M., Sokolova A.G. Kompozicionnye materialy, plastificirovannye JeDOSom. – М.: Paleotip, 2012.
3. Miloslavskij D.G., Liakumovich A.G., Ahmed'janova R.A., Burkin K.E., Gotlib E.M. Ciklokarbonaty na osnove jepoksidirovannyh rastitel'nyh masel // Vestnik Kazanskogo gos. tehnolog. un-ta. – 2013. T.16, № 9. S. 138...141.
4. Lirova B.I., Ljutikova E.A., Safronov A.P., Terzijan T.V., Berkuta B.A., Degtjarev S.I., Prusskij M.I. Izuchenie processa migracii iz plastificirovannyh kompozicij na osnove polivinilhlorida // Prikladnaja himija. – 2006, № 6. S.1018...1024.
5. Kozhevnikov R.V., Gotlib E.M., Miloslavskij D.G., Sokolova A.G., Shajhutdinov R.F. Modifikacija PVH-kompozicij dlja izgotovlenija linoleuma ciklokarbonatami jepoksidirovannyh rastitel'nyh masel // Vestnik Kazanskogo gos. tehnolog. un-ta. – 2014. T.17, №8. S. 139...140.
6. Fedosov S.V., Akulova M.V., Koksharov S.A., Meteleva O.V. Teoreticheskie osnovy teplomassoperenosa v perspektivnyh tehnologijah proizvodstva materialov tekstil'noj i stroitel'noj otraslej promyshlennosti // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, № 6. S. 157.
7. Fedosov S.V., Akulova M.V., Taniehev M.V., Kozlova O.V. Vlijanie nizkotemperaturnoj plazmy na jeffektivnost' okrashivaniya i prochnostnye harakteristiki rulonnyh stenovyh materialov na flizelinovoj osnove // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, № 4. S.112...116.

Рекомендована кафедрой строительного материаловедения, специальных технологий и технологических комплексов ИВГПУ. Поступила 01.08.17.