

Л. Б. Степанова, Р. Ф. Нафикова, Т. Р. Дебердеев,  
Н. В. Улитин, Р. Я. Дебердеев

## СМЕШАННЫЕ СОЛИ КАРБОКСИЛАТОВ КАЛЬЦИЯ - АКЦЕПТОРЫ НСИ ПРИ СТАРЕНИИ ПВХ

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор, стеарат кальция.

В работе исследовано влияние смешанных солей карбоксилатов кальция на старение ПВХ композиций.

Keywords: polyvinylchloride, stabilizer, calcium stearate.

The influence of mixed calcium salts of carboxylates on the deterioration of PVC compounds.

### Введение

Объем производства галоидсодержащих полимеров, в первую очередь, полимеров винилхлорида, достигает, в настоящее время очень высокого уровня. Наряду со многими достоинствами, полимеры винилхлорида обладают серьезным недостатком - низкой стойкостью при его переработке и эксплуатации [1]. Поэтому большое значение придается синтезу и производству различных химикатов – добавок, вспомогательных веществ, без которых невозможна ни переработка полимеров винилхлорида в соответствующие материалы и изделия, ни их эксплуатация. К ним, в частности относятся металлосодержащие стабилизаторы - акцепторы НСИ.

В настоящее время в промышленности выпускаются различные соли металлов I-III групп, преимущественно карбоксилаты насыщенных кислот (прежде всего стеараты), а также комплексные (соосажденные) соли на их основе [2,3].

Практически не изучены смешанные карбоксилаты металлов  $\text{RCOOMeOOR}'$ , где R- фрагмент одной, а R'- другой кислоты. Нами получены смешанные карбоксилаты кальция общей формулы  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCaR}'$ , где R'-продукт взаимодействия фталевой и малеиновой кислот с моно-, ди- и триолами, и изучена их эффективность при стабилизации ПВХ, в сравнении с традиционным промышленным стабилизатором – стеаратом кальция.

### Экспериментальная часть

Смешанные соли кальция на основе производных малеиновой и фталевой кислот получали в две стадии. На первой стадии в реактор, снабженный обратным холодильником, мешалкой и термометром, вводили фталевый, или малеиновый ангидрид, и спирт (бутиловый спирт, этиленгликоль, глицерин), процесс проводили при  $65 \pm 5$  °C (при синтезе моноэфиров малеиновой кислоты) или  $110 \pm 5$  °C (при синтезе производных фталевой кислоты). Реакцию проводили до полной прозрачности содержимого в реакторе (0,5-1 час). На второй стадии, в тот же реактор, добавляли расчетное количество стеариновой кислоты и дисперсную фазу (водно-ацетоновая смесь 70:30мас.%), устанавливали температуру 50-55°C, после чего вводили, при интенсивном перемешивании, расчетное количество гидроокиси кальция. Процесс завершали по достижении кислотного числа, в реакционной смеси, не более 3 мгКОН/г. Продукт реакции фильтровали и сушили. Во всех случа-

ях получают продукты в виде непьющего мелкозернистого порошка с выходами  $98 \pm 1$  %. Некоторые характеристики смешанных карбоксилатов кальция приведены в таблице 1.

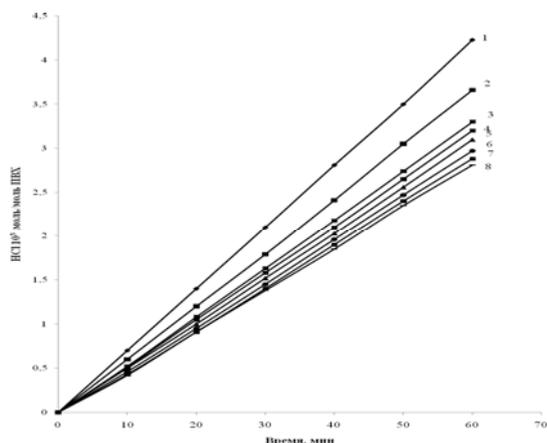
Таблица 1- Некоторые характеристики смешанных карбоксилатов кальция

Стабилизатор	Сокращенное название	Наименование показателя				
		Кислотное число, мг КОН/г	Массовая доля воды, %	Содержание Са, %	Уд. эл. проводимость водной вытяжки при 25°C, См/м	Тем-ра начала плавления, °C
Этиленгликольфталат (стеарат) кальция	ЭФ (С)К	3,0	2,1	7,5	0,03	141
Глицеринфталат (стеарат) кальция	ГФ (С)К	1,2	1,6	7,2	0,02	142
Этиленгликольмалеинат(стеарат) кальция	ЭМ (С)К	2,4	1,9	8,3	0,04	140
Глицеринмалеинат(стеарат) кальция	ГМ (С)К	1,5	1,7	7,8	0,01	145
Бутилмалеинат (стеарат) кальция	БМ (С)К	1,3	1,4	8,0	0,01	140
Бутилфталат (стеарат) кальция	БФ (С)К	2,1	1,5	7,8	0,03	141

Основными химическими превращениями, протекающими при деструкции полимеров ВХ, и соответственно, ухудшающими их качество, являются процессы элиминирования НСИ и структурирования макромолекул. В этой связи одной из задач стабилизации полимеров ВХ является снижение скоро-

сти элиминирования HCl и ингибирование процесса структурирования макромолекул [4].

Введение смешанных карбоксилатов приводит к снижению скорости термического дегидрохлорирования ПВХ. Кинетические кривые термического дегидрохлорирования полимера, в присутствии смешанных карбоксилатов кальция, имеют линейный вид (рис.1). Максимальное снижение скорости дегидрохлорирования ПВХ получено при введении ГМ(С)К(в), ЭГМ(С)К, БФ(С)К.



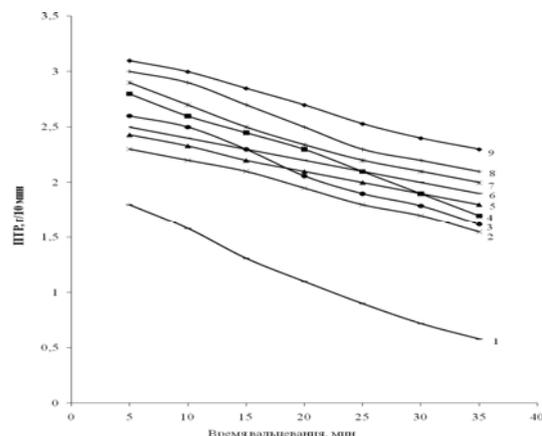
**Рис. 1 - Элиминирование HCl при термической деструкции ПВХ в присутствии смешанных карбоксилатов кальция (3 мас.ч на 100 мас.ч ПВХ): 1- стеарат кальция (промышл.); 2- БМ(С)К; 3- ЭГФ(С)К; 4- ЭГМ(С)К (ва); 5- ГФ(С)К; 6 -БФ(С)К; 7 - ГМ(С)К(в); 8 – ЭГМ(С)К (в)**

Также, эффективность полученных стабилизаторов, была оценена по изменению показателя текучести расплава (ПТР) в условиях термомеханической переработки композиций, на вальцах при температуре 165 °С в течение 35 мин. Исследования проводили на модельной композиции состава, мас.ч.: ПВХ–100; ДОФ– 45; стабилизатор–3. Образцы пленки, для анализа, отбирали через каждые 5 минут вальцевания. Получено, что при стабилизации ПВХ - композиций смешанными карбоксилатами кальция, в сравнении с промышленным образцом стеарата кальция, текучесть ПВХ - композиций во всех случаях выше (рис.2).

По результатам испытания видно, что смешанные карбоксилаты кальция в большей степени обладают смазывающим эффектом, и тем самым способствует лучшему распределению тепла перерабатываемой полимерной массе. Ослабление разрушающего действия механических напряжений при переработке ПВХ, как правило, приводит к повышению термостабильности поливинилхлоридных композиций в динамических условиях.

Эффективность стабилизирующего действия новых стабилизаторов, в сравнении со стеаратом кальция, оценивали, также, по перерабатываемости и ряду эксплуатационных характеристик полученных пленок, с использованием базовой рецептуры. Термопластикацию ПВХ - композиций проводили на лабораторных вальцах в течение 7 мин. при температуре валков 160-165 0С. Эксплуатационные характе-

ристики и их изменение при искусственном старении в термостате оценивали по стандартным методикам. Можно констатировать, что при получении ПВХ – пленок, с новыми стабилизаторами, вальцеванием



**Рис. 2 - Влияние стабилизаторов на текучесть расплава полимерной композиции: 1- стеарат кальция (промышл.); 2- БМ(С)К (ва); 3- ГФ(С)К; 4- БФ(С)К; 5- ГМ(С)К(ва); 6 - ГМ(С)К(в); 7- ЭГМ(С)К (ва); 8 –ЭГМ(С)К (в); 9 - ЭГФ(С)К**

технологических трудностей не отмечено. Технологические показатели ПВХ пленок, а именно термостабильность и текучесть расплава с новыми стабилизаторами практически во всех случаях выше, чем у пленок, полученных со стеаратом кальция (табл.2). Анализ физико-механических свойств пленок, полученных с использованием новых стабилизаторов, показывает повышение относительного удлинения образцов при растяжении.

**Таблица 2- Результаты испытаний ПВХ пленок (базовая рецептура: ПВХ - 100 м.ч. : ДОФ- 40 м.ч.: карбоксилат кальция - 3 мас.ч.)**

Наименование показателя	Стабилизатор						
	ЭГФ(С)К	ГФ(С)К	ЭГМ(С)К	ГМ(С)К	БМ(С)К	БФ(С)К	Стеарат Са, пром.
Время термостабильности, мин (175 °С)	30	28	31,5	27	29	30	24
Показатель текучести расплава, г/ 10 мин, при 180°С (10 кг)	2,1	1,9	1,7	2,3	2,0	1,9	1,1
Прочность при разрыве, МПа	14,4	15,5	17,9	15,4	15,2	16,4	14,0
Относительное удлинение при разрыве, %	106	101	117	114	120	104	100
Начальная степень белизны, %	78	78,5	79,5	80	78	80	78
Конечная белизна, % (ч/з 0,5 ч при 175 °С)	71	73	73,5	74,5	73	73	68
Относительная потеря степени белизны, %	8,9	7,0	7,5	6,8	6,4	8,7	12,8

Некоторые новые стабилизаторы были испытаны в промышленных рецептурах верхнего слоя линолеума и ленты ПВХ липкой. При приготовлении ПВХ - композиций и их вальцевании затруднений не возникло. Полученные образцы материалов соответствовали техническим требованиям, при этом было отмечено улучшение физико-механических свойств, повышение термостабильности и текучести расплава (табл. 3,4).

**Таблица 3 - Результаты испытаний смешанных стабилизаторов в рецептуре ленты ПВХ липкой**

Наименование показателей	ТУ 6-01-02003314 - 122-91	Стеарат Са	ЭГМ(С)К	ГМ(С)К	БМ(С)К
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , н.м.	170	174	183	192	180
Относительное удлинение, %, н.м.	190	212	224	219	227
Температура хрупкости, °С, н.в.	- 30	30	30	31	30
Технологические показатели					
Термостабильность, τ, при 170 °С, мин.		240	269	258	265
Показатель текучести расплава, г/10 мин.		4,8	7,4	6,7	6,4

**Таблица 4 - Результаты испытаний смешанных солей кальция в рецептуре верхнего слоя линолеума**

Наименование показателей	ГОСТ 7251-77	Стабилизатор			
		Стеарат Са	ЭГМ (С)Б	ГМ(С)Б	БМ (С)Б
Изменение линейных размеров, % н.б.	0,8	0,7	0,5	0,5	0,5
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, н. б.	5·10 <sup>15</sup>	1·10 <sup>12</sup>	4,6·10 <sup>12</sup>	5,8·10 <sup>12</sup>	4,8·10 <sup>12</sup>
Абсолютная остаточная деформация, мм, не более	0,45	0,38	0,29	0,27	0,27
Истираемость, мкм, н. б.	90	82	49	50	55

Использование смешанных солей кальция в рецептуре верхнего слоя линолеума, взамен про-

мышленного образца стеарата кальция, способствует повышению износостойкости пленки. Истираемость образцов линолеума, полученных со смешанными стабилизаторами заметно ниже. Вероятно, смешанные стабилизаторы, в большей степени, концентрируются в поверхностных слоях пленок, и работают как смазка в местах контакта изделия с истирающей поверхностью.

В целом, смешанные соли кальция стеариновой кислоты с производными фталевой или малеиновой кислот обладают достаточно высокой эффективностью, как стабилизаторы-акцепторы HCl для поливинилхлорида и рекомендуются для использования в промышленных ПВХ рецептурах.

### Заключение

По результатам испытания видно, что смешанные карбоксилаты кальция в большей степени обладают смазывающим эффектом, и тем самым способствует лучшему распределению тепла перерабатываемой полимерной массе. Ослабление разрушающего действия механических напряжений при переработке ПВХ, как правило, приводит к повышению термостабильности поливинилхлоридных композиций в динамических условиях.

### Литература

1. Minsker, K.S. Degradation and stabilization of vinylchloride based polymers/ K.S.Minsker, S.V. Kolesov, G.E.Zaikov.:NY. Pergamon Press. 1988.508 P.
2. Химические добавки к полимерам (справочник). М.: Химия, с.84-113.
3. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов/Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова, М.: Химия, 1981,368.
4. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида/ К.С.Минскер, Г.Т. Федосеева/ М.: Химия,1979.-272 с