

Л. Б. Степанова, Р. Ф. Нафикова, Т. Р. Дебердеев,
Р. Я. Дебердеев

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ КАЛЬЦИЙ-ЦИНКОВЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПВХ

Ключевые слова: комплексный стабилизатор, поливинилхлорид.

Разработан способ получения жидких кальций-цинковых комплексных стабилизаторов ПВХ поэтапным взаимодействием 2-этилгексановой (олеиновой) кислоты со смесями оксидов кальция, цинка, олеиновой кислоты с глицерином в присутствии сложнэфирных пластификаторов (ДИНФ, ДОТФ) и фенольных антиоксидантов (ионол, ирганокс 1010). Исследованиями технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-пластиков установлены оптимальные соотношения компонентов, обеспечивающие получение жидких комплексных стабилизаторов с не менее 98%-ным выходами.

Key words: complex stabilizer, polyvinyl chloride.

A process for preparing liquid calcium-zinc stabilizers complex PVC stepwise reaction of 2-ethylhexanoic (oleic acid) with mixtures of oxides of calcium, zinc, oleic acid glycerin ester in the presence of plasticizers (DINP, DOTF) and phenolic antioxidant (ionol, Irganox 1010). Studies of technological and operational properties of PVC compounds, the optimal ratio of components, integrated systems producing liquid stabilizers with at least 98% yield.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых многотоннажных полимеров, производящихся как в России, так и за рубежом, мировое производство данного полимера достигло 50 млн. т/г. В России объем выпуска ПВХ за 2012г составил 642 тыс.т.[1]. В зависимости от способа получения, рецептуры и технологии переработки этот полимер дает большой ассортимент материалов и изделий, характеризующихся различными свойствами.

Между тем, отличительной особенностью поливинилхлорида является его аномально низкая термостабильность. Под действием многих химических, физических, биологических, механических факторов поливинилхлорид легко разлагается с выделением HCl [2]. С самого начала использования ПВХ возникла необходимость повысить его стабильность для переработки и эксплуатации.

Для стабилизации ПВХ-композиций, в процессе переработки, и повышения эксплуатационных и технологических характеристик ПВХ-материалов, вводят 4-5 видов целевых добавок: термостабилизаторов, смазок, антиоксидантов, фотостабилизаторов и другие [3].

Современный ассортимент стабилизаторов ПВХ весьма широк, основной удельный вес занимают металлсодержащие стабилизаторы. Их основные функции – связывание выделяющегося при распаде ПВХ хлористого водорода. При переработке ПВХ наиболее широко применяются барий, кадмий, свинец содержащие соединения, они являются эффективными стабилизаторами, однако ввиду токсичности данные металлсодержащие стабилизаторы не могут использоваться при производстве материалов и изделий, контактирующих с медицинскими и пищевыми продуктами [4].

В последние годы, из-за экологических соображений предпочтительнее использование нетоксичных кальций-цинковых (Ca/Zn) комплексных стабилизаторов, несмотря на то, что эти системы дороже. В России ассортимент комплексных стаби-

лизаторов весьма ограничен, их в основном закупают за рубежом. В связи с этим весьма актуальна работа, направленная на создание нетоксичных стабилизирующих систем для ПВХ-композиций.

Ранее нами для разработки простого экологически безопасного способа получения нетоксичных комплексных стабилизаторов ПВХ были изучены некоторые особенности протекания процесса взаимодействия жирных монокарбоновых кислот с глицерином в присутствии оксидов двухвалентных металлов (MgO, CaO, ZnO) и исследовано влияние полученного моноолеата глицерина на технологические свойства ПВХ-композиций [5-6].

Экспериментальная часть

Приготовление ПВХ – композиции и ПВХ – пленок для анализа. Ингредиенты ПВХ-композиции: полимер, стабилизаторы, пластификаторы, смазки, наполнители – перемешивали в двустадийном лабораторном смесителе ТГНК 5 в течение 60 минут для равномерного распределения компонентов в смеси.

Эксплуатационные характеристики ПВХ - материалов оценивали по стандартным методикам.

Время термостабильности ПВХ определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выделении HCl во время старения ПВХ (175 °С) по ГОСТ 14041-91 (Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе полимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго-красный) на термостате «LAUDA» PRO-LINE P 5.

Для оценки влияния комплексных стабилизаторов на технологические свойства ПВХ-композиций использовали пластограф «Brabender». Испытания проводили при температуре смесительной камеры 180°С и скорости вращения мешалки 35 об/мин. В камеру пластографа загружали 60 г предварительно приготовленной ПВХ композиции.

Для определения динамической термоста-

бильности полученную смесь загружали в смесительную камеру пластографа «Brabender» при температуре расплава 190°C и скорости вращения кулачков 35 об/мин. Из пластогаммы определяют динамическую термостабильность и величину крутящего момента в установившемся режиме.

Результаты и обсуждение

На практике все большее применение находят жидкие металлсодержащие стабилизаторы, которые обычно получают взаимодействием карбоновых кислот с оксидами и гидроксидами металлов в среде растворителя или пластификатора при повышенных температурах [7].

Однако данный способ синтеза стабилизаторов имеет существенный недостаток. При температурах синтеза происходит гидролиз сложноэфирных пластификаторов, с накоплением кислых продуктов, ускоряющих, впоследствии, при переработке ПВХ-композиций термораспад пластификатора и полимера.

Между тем, эффективность кальций-цинковых стабилизаторов во многом определяет и возможность их использования совместно с известными синергистами. Среди них особый интерес представляют собой смазки, поскольку смазывающие стабилизаторы позволяют повысить технологичность переработки ПВХ композиций, увеличивают производительность технологических линий и уменьшают необходимость использования отдельных смазок и снижают общую стоимость стабилизирующей системы. Здесь может иметь важное значение количественные соотношения компонентов в смеси, поскольку непластифицированные ПВХ композиции имеют жесткие ограничения по содержанию первичных пластификаторов.

Вышеизложенное определяло необходимость исследования процесса поэтапного взаимодействия жидких органических монокарбоновых кислот со смесями оксидов кальция, цинка на первой стадии с получением соосажденных солей Me^{2+} – термостабилизаторов, на второй – олеиновой кислоты с глицерином, с получением механохимического стабилизатора.

Для создания жидких комплексных кальций-цинковых стабилизаторов ПВХ использовали коммерчески доступные нетоксичные сырьевые компоненты: олеиновая кислота; 2-этилгексановая кислота; глицерин; тринонилфенилфосфит (фосфит НФ); эпоксицированное соевое масло (ЭСМ); дипентаэритрит (ДПЭТ); ионол; ирганокс 1010.

Соосажденные кальций-цинковые соли олеиновой (2-этилгексановой) кислоты получали при эквимолярных соотношениях органической кислоты и оксидов кальция, цинка. В начальный период синтеза, в обоих случаях, в течение определенного времени, происходит резкое снижение кислотного числа, вследствие образования солей органических кислот, одновременно наблюдается нарастание вязкости реакционной массы. Для снижения вязкости реакционной массы добавляли пластификатор (ДИНФ, ДОТФ) и антиоксидант (Ионол, Ирганокс 1010). Антиоксиданты ингибируют термораспад пластификатора в процес-

се синтеза, затем в ПВХ композициях способствует повышению термостабильности полимера.

Отложенное добавление пластификатора и введение антиоксиданта на стадии синтеза кальций-цинковых солей на основе олеиновой (2-этилгексановой) кислоты позволяет интенсифицировать процесс солеобразования и повысить качество стабилизатора за счет снижения степени гидролиза и термоокислительного разложения сложноэфирного пластификатора.

Основываясь на выявленных особенностях синтеза, были получены кальций-цинковые соли олеиновой (2-этилгексановой) кислоты при различном молярном соотношении оксидов кальция и цинка. Результаты приведены в табл.1–2.

Таблица 1 – Получение кальций-цинковых солей на основе олеиновой кислоты в присутствии пластификатора ДОТФ при температуре 130 °С

Время реакции, мин.	Молярное соотношение CaO:ZnO					
	1:1	1,25:0,75	1,5:0,5	1:1	1,25:0,75	1,5:0,5
	Кислотное число, мг КОН/г			Выход солей, %		
10	148,6	140,6	144,6	23,4	27,5	25,5
20	108,9	101,6	104,3	43,9	47,6	46,2
30*	69,5	64,2	67,6	64,2	66,9	65,2
40	32,9	25,3	27,6	83,0	87,0	85,8
50	8,8	5,6	7,6	95,5	97,1	96,1
60	4,6	4,7	3,6	97,6	97,6	98,1

Примечание: * ввод в реакционную массу ДОТФ (в количестве 50% масс от массы олеиновой кислоты), ионол (0,5% от масс ДОТФ)

Таблица 2 – Получение кальций-цинковых солей на основе 2-этилгексановой кислоты в присутствии пластификатора ДОТФ при температуре 140°C

Время реакции, мин.	Молярное соотношение CaO:ZnO					
	1:1	1,25:0,75	1,5:0,5	1:1	1,25:0,75	1,5:0,5
	Кислотное число, мг КОН/г			Выход солей, %		
10	268,8	258,3	267,3	27,4	30,2	27,8
20*	184,2	168,1	183,6	50,2	54,6	50,4
30	132	116,2	128,3	64,3	68,6	65,3
40	84	68,9	79,3	77,3	81,4	78,6
50	43,5	28,9	37,4	88,2	92,2	89,9
60	11,2	7,6	8,6	97,0	97,9	97,7
70	4,2	4,2	3,7	98,9	98,9	99,0

Примечание: * ввод в реакционную массу ДОТФ (в количестве 70% масс от массы олеиновой кислоты), ионол (0,5% от масс ДОТФ)

Результаты экспериментов показывают, что высокие выхода кальций-цинковых солей органических кислот достигаются во всех случаях. Между тем,

известный синергический эффект по термостабильности смесей Ca–Zn, связанный вовлечением соли кальция в реакцию обмена лабильных атомов Cl вследствие каталитического действия хлоридов цинка, определяется количественным соотношением солей кальция и цинка. Оценка термостабильности ПВХ-композиции (ПВХ С 7059М 100 мас.ч.; кальций-цинковый стабилизатор 1 мас. ч.) по ГОСТ 14041-91 в изотермических условиях показывает, что все исследованные образцы повышают термостабильность ПВХ. Установлено, что максимально высокие значения термостабильности ПВХ-композиции получили при молярном соотношении солей кальция и цинка 1,5:0,5 (рис.1), поэтому для дальнейшего применения использовали именно указанное соотношение.

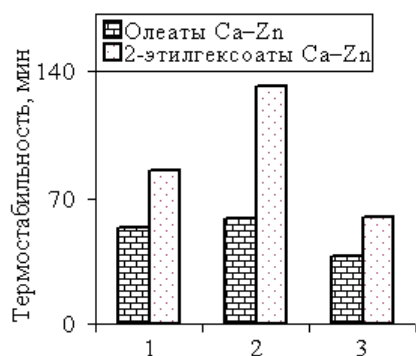


Рис. 1 - Влияние молярного соотношения солей кальция и цинка на термостабильность ПВХ при 160°C: 1 – соли Ca: соли Zn = 1,25:0,75; 2 – соли Ca: соли Zn = 1,5:0,5; 3 – соли Ca: соли Zn = 1:1

Для повышения функциональности стабилизатора, в среде полученных на первой стадии кальций-цинковых солей олеиновой и 2-этилгексановой кислоты получали моноэфир глицерина (смазка). Использование смазки позволяет достичь максимальной эффективности при переработке ПВХ-композиций, поскольку процессы переработки связаны с механическим воздействием на полимер, с вероятностью разрыва химической связи с выделением HCl и образованием межмолекулярных сшивок.

Установлено, что процесс этерификации олеиновой кислоты с глицерином в присутствии кальций-цинковых солей протекает более интенсивно, чем при их отсутствии, что позволяет судить об их каталитическом эффекте (рис.2). При этом показано, что в присутствии олеатов Me^{2+} процесс идет эффективнее, через 4 ч. кислотное число снижается до 5–10 мг КОН/г, выход моноэфира составляет более 98%, при прочих равных условиях в присутствии 2-этилгексоатов кальция, цинка высокие выходы достигаются через 5 ч. Исследование реакции этерификации олеиновой кислоты с глицерином при их молярном соотношении 1:1, в присутствии кальций-цинковых солей олеиновой (2-этилгексановой) кислоты показало, что процесс эффективно протекает при температуре 165°C.

В процессе этерификации олеиновой кислоты глицерином в ИК спектрах постепенно исчезают полосы поглощения с максимумом при 1700 см^{-1} , характерные для карбоновых кислот. В продуктах появляются новые характеристические полосы по-

глощения в областях $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и 1420 см^{-1} наблюдаются соответственно валентные и деформационные колебания группы OH, что подтверждает образование неполных эфиров глицерина. В области 1400 см^{-1} имеются полосы поглощения характерные для солей органических кислот.

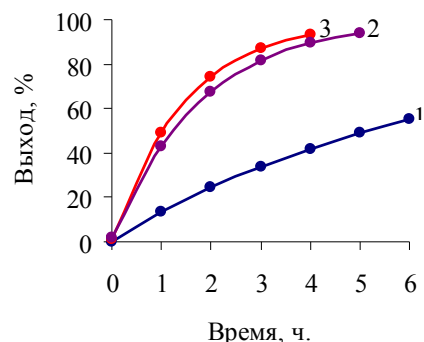


Рис. 2 - Влияние солей кальция-цинка на выход моноолеата глицерина при температуре 165 °С. 1 – соли Me^{2+} отс.; 2 – синтез моноолеата глицерина в присутствии 2-этилгексоатов кальций-цинка; 3 – синтез моноолеата глицерина в присутствии олеатов кальций-цинка

Кинетические закономерности реакции этерификации жирных органических кислот глицерином определяли по расходованию кислоты при 2-х разных температурах. Реакция этерификации кислоты глицерином в присутствии кальций-цинковых солей относится первому порядку по кислоте (рис.3, табл.3).

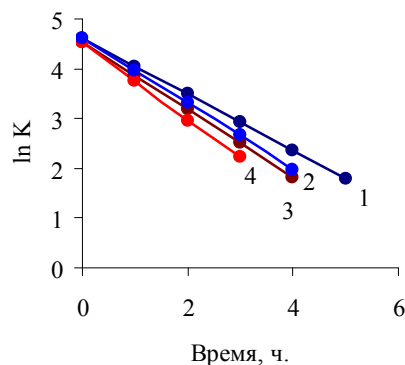


Рис. 3 - Зависимость $\ln K$ от времени реакции этерификации кислоты глицерином: олеат кальций-цинка: 1 – 165 °С; 2 – 175°C; 2-этилгексоат кальций-цинка: 3 – 165 °С; 4 – 175 °С

Таблица 3 – Кинетические параметры реакции этерификации олеиновой кислоты глицерином в присутствии органических солей кальций-цинка

Соли органических жирных кислот	Температура, К	Константа скорости реакции, c^{-1}	Энергия активации E, кДж/моль
Олеат Ca–Zn	438	0,000189	21,56
	448	0,000215	
2-этилгексоат Ca–Zn	438	0,000157	25,81
	448	0,000184	

Процесс этерификации олеиновой кислоты глицерином протекает легче в присутствии олеатов кальция–цинка.

Создание комплексных стабилизаторов ПВХ требовало соблюдения баланса между металл-содержащими стабилизаторами и моноолеатом глицерина, так как смазки способствуют изменению реологических свойств расплава полимера. При превышении уровня дозировки смазки, определенных критических значений, ухудшаются физико-механические и эксплуатационные характеристики готового продукта.

Для определения влияния содержания моноолеата глицерина на технологические свойства ПВХ-композиций проведена серия экспериментов на лабораторном пластографе «Brabender». По пластограммам определяли крутящие моменты, которые характеризуют условную вязкость расплава, и динамическую термостабильность, т.е. время от начала термомеханического воздействия до протекания в ПВХ термодеструкции.

При проведении исследований в качестве эталона была выбрана промышленная непластифицированная композиция оконного профиля на основе ПВХ С 6669 ПЖ, содержащая гидрофобный мел, термостабилизатор, диоксид титана, смесь технологических смазок, модификаторов перерабатываемости, текучести в сбалансированных соотношениях. Для подбора оптимального содержания моноолеата глицерина в кальций–цинковом стабилизаторе, в эталонном образце заменяли термостабилизаторы и технологические смазки на кальций–цинковый стабилизатор с различным содержанием моноолеата глицерина.

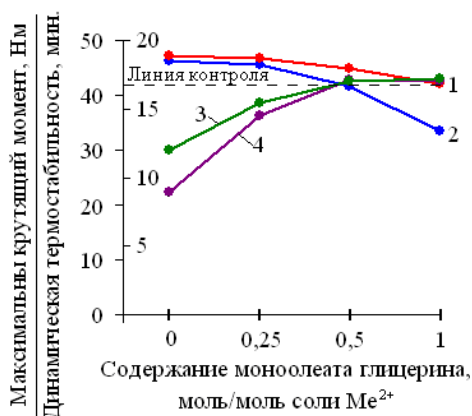


Рис. 4 - Зависимость максимального крутящего момента и динамической термостабильности ПВХ-композиции от содержания в комплексном стабилизаторе моноолеата глицерина. Максимальный крутящий момент ($T = 180^{\circ}C$; $N = 35$ об/мин): 1 – 2-этилгексоат кальция–цинка; 2 – олеат кальция–цинка. Динамическая термостабильность ($T = 190^{\circ}C$; $N = 35$ об/мин): 3 – 2-этилгексоат кальция–цинка; 4 – олеат кальция–цинка

Полученные зависимости максимального крутящего момента и динамической термостабильности, от содержания в составе комплексного стабилизатора моноолеата глицерина, показывают, что

моноолеат глицерина приводит к существенному снижению максимального крутящего момента и повышению динамической термостабильности (рис.4). Среди исследованных образцов, комплексный стабилизатор, полученный на основе олеата кальция–цинка в большей степени способствует снижению максимального крутящего момента, вероятно, этому способствует смазывающие свойства олеатов кальция–цинка. При введении в ПВХ-композицию комплексного стабилизатора (КСО), полученного при молярном соотношении олеат кальция:олеат цинка:моноолеат глицерина равным 1,5:0,5:0,5 соответственно, и комплексного стабилизатора (КСЭ) – с молярным соотношением 2-этилгексоат кальция:2-этилгексоат:цинка моноолеат глицерина равным 1,5:0,5:1, значение максимального крутящего момента близка к уровню линии эталонного образца, содержащего оптимальное количество внешней и внутренней смазки, обеспечивающего максимальную производительность экструдера. Моноолеат глицерина в сочетании с кальций–цинковыми солями органических кислот при молярном соотношении олеат кальция:олеат цинка:моноолеат глицерина равным 1,5:0,5:0,5 соответственно, и комплексного стабилизатора (КСЭ) – с молярным соотношением 2-этилгексоат кальция:2-этилгексоат:цинка моноолеат глицерина равным 1,5:0,5:1, повышают динамическую термостабильность ПВХ-композиции более чем в 1,5 раза, в этом, прежде всего, видится отсутствие перегрева композиции, а также химическое связывание выделяющегося при деструкции ПВХ хлористого водорода.

Использование КСО (КСЭ) в рецептуре профильно-погонажных изделий не приводило к снижению его физико-механических характеристик, что подтверждает сбалансированность состава комплексного стабилизатора (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты испытаний профильно-погонажных изделий, полученных с применением комплексных стабилизаторов (Содержание стабилизатора 4 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ)

Наименование показателя	ТУ 5772-215-020-3312-02	Комплексный стабилизатор	
		КСО	КСЭ
Отклонение от массы, %	не более +15	13,8	13,5
Твердость, мм	не более 0,14	0,12	0,10
Упругость, %	не менее 50	76	74
Продольная усадка, %	не более 0,4	0,25	0,23
Водопоглощение, % по массе	не более 1	0,06	0,04
Температура хрупкости, $^{\circ}C$	не выше -40	Минус 41	Минус 41

Закключение

Установлены особенности синтеза жидких кальций–цинковых комплексных стабилизаторов:

– интенсификация образования соосажденных кальций–цинковых солей органических кислот, при добавлении сложноэфирного пластификатора (ДОТФ, ДИНФ) в количестве 50–70 мас.ч. от массы загружаемой органической кислоты;

– каталитическая активность соосажденных кальций–цинковых солей при этерификации олеиновой кислоты с глицерином на второй стадии синтеза;

– реакция этерификации олеиновой кислоты в присутствии олеатов (2-этилгексоатов) кальций–цинка имеет первый порядок по олеиновой кислоте.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность практической реализации процесса постадийного получения соосажденных олеата и 2-этилгексоата кальция–цинка и моноолеата глицерина с получением комплексных стабилизаторов ПВХ, обеспечивающих высокие технологические свойства ПВХ–композиций, при сохранении основных физико-механических и эксплуатационных характеристик ПВХ-изделий.

Литература

1. Доступно на <http://article.unipack.ru/38511/>.
2. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниелс - СПб.: Профессия, 2007.- 728 с.

3. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида – Химия, 1979, 272 с.
4. Горбунов Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслов.- Москва.: Химия, 1981.- 283 с.
5. Степанова, Л.Б. Разработка ресурсосберегающей технологии получения комплексных стабилизаторов для поливинилхлорида / Г.К. Аминова, А.Б. Нафиков, А.Т. Гильмутдинов, Л.А. Мазина, Л.Б. Степанова // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2010. – т.№3. – С. 18-21.
6. Степанова, Л.Б. Влияние моноэфиров глицерина на основе органических монокарбоновых жирных кислот на технологические свойства ПВХ / Л.А. Мазина, Ф.И.Афанасьев, Р.Я. Дебердеев, Л.Б. Степанова // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С.15-16.
7. А.с. 1325883 СССР. Стабилизирующая смесь для хлорсодержащих полимеров и способ ее получения / К.С. Минскер, М.И. Абдуллин, Ю.Д. Морозов, З.Г. Расулев, Н.В. Даведенко, Е.В. Шурупов, И.Н. Муллахметов, Р.З. Биглова; заявитель и патентообладатель СПО «Каустик».

© **Л. Б. Степанова** – инженер 1 категории ИПЦ ОАО «БСК»; **Р. Ф. Нафикова** – д.т.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Т. Р. Дебердеев** – д.т.н., проф. той же кафедры; **Р. Я. Дебердеев** – д.т.н., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.