

Л. Б. Степанова, Р. Ф. Нафикова, Л. А. Мазина, Н. В. Улитин,
К. А. Тершенко, Т. Р. Дебердеев, Р. Я. Дебердеев

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СМАЗОК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Ключевые слова: ПВХ, термостабильность, моноэфиры глицерина.

Описана разработка нового одностадийного способа получения металлсодержащих смазок, в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой, стеариновой и высших α, α' -разветвленных изомерных монокарбоновых кислот и карбоксилаты двухвалентных металлов. Приведены результаты исследований направленных на выявление синергизма составляющих компонентов МСС и выбора оптимального их содержания. Определено, что максимальный синергический эффект достигается при молярном соотношении карбоксилата цинка и карбоксилата кальция или магния 1:1. Так же показано, что хлориды кальция и магния не влияют на ПВХ, в то время как хлорид цинка является сильной кислотой Льюиса и при образовании заметно ускоряет дегидрохлорирование ПВХ. Установлено, что стабилизирующая эффективность металлсодержащих смазок обусловлена наличием в составе карбоксилатов двухвалентных металлов и антиоксидантов. При этом наибольшую эффективность проявляют моноэфиры глицерина, содержащие смеси солей $Zn+Mg$ и $Zn+Ca$ в соотношении 1:1, а также дифенилпропан или серу.

Key words: PVC, thermal stability, monoethers of glycerin.

Development of a new one-stage method of metal-containing lubricants (MCL) synthesis as a part of which there is glycerin monoethers on the basis of oleic, stearic and the higher α, α' -branched isomeric monocarboxylic acids and carboxylates of bivalent metals is described. Results of researches directed on detection of a synergism of constituents of components of MCL and a choice of their optimum contents are given. It is defined that the maximal synergetic effect is reached in case of the molar ratio of zinc carboxylate and calcium or magnesium carboxylate 1:1. As it is shown that calcium and magnesium chlorides don't influence PVC while zinc chloride is Lewis's strong acid and in case of education noticeably accelerates dehydrochlorination of PVC. It is set that stabilizing efficiency of metal-containing lubricants is caused by existence in composition of carboxylates of bivalent metals and antioxidants. Thus the greatest efficiency is shown by monoethers of glycerin containing compounds of $Zn+Mg$ and $Zn+Ca$ salts in the ratio by 1:1, and also diphenylpropan or sulfur.

Низкая стойкость ПВХ к энергетическим воздействиям, высокая вязкость расплава, а также адгезия полимера к металлическим поверхностям оборудования при высокотемпературной переработке обуславливает необходимость применения многокомпонентных синергических смесей стабилизаторов, действующих по различным механизмам [1-5]. Получение соединений, совмещающих несколько функций, является одним из путей создания эффективных химикатов-добавок для ПВХ.

Известно, что одними из наиболее распространенных стабилизаторов ПВХ являются карбоксилаты двухвалентных металлов, которые представляют собой соли Ca, Zn, Ba, Mg насыщенных и ненасыщенных карбоновых, алкокси- и оксикарбоновых, ароматических кислот. Стабилизирующее действие этих солей сводится к связыванию HCl, однако наиболее активные соединения в дополнение к этому выполняют еще и другие функции: замещают лабильные атомы Cl, понижая тем самым число потенциальных точек иницирования дегидрохлорирования ПВХ и за счет этого ингибируют реакцию элиминирования HCl, ведущую к образованию полиенов, нарушают непрерывную цепь в полиенах и тем самым предотвращают углубление окраски ПВХ при его распаде [1].

Нами разработан новый одностадийный способ получения металлсодержащих смазок, в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой (МЭГО), стеариновой (МЭГС) и высших α, α' -разветвленных изомерных монокарбо-

новых (ВИК) кислот (МЭГВ) и карбоксилаты двухвалентных металлов [6,7].

В данной работе приведены результаты исследований направленных на выявление синергизма составляющих компонентов МСС и выбора оптимального их содержания.

Влияние состава металлсодержащих смазок (МСС) на их стабилизирующую эффективность определяли по времени термостабильности ПВХ– индукционному периоду до начала выделения HCl.

Специфический синергический эффект смесей карбоксилатов Ca-Zn, Mg-Zn, включенных в состав металлсодержащих смазок, во многом определяется количественным соотношением между индивидуальными карбоксилатами металлов (рис. 1).

Максимальный синергический эффект достигается при молярном соотношении карбоксилата цинка и карбоксилата кальция или магния 1:1. Синергический эффект этих соединений можно объяснить различным механизмом их действия.

Известно [8], что карбоксилаты щелочноземельных металлов, таких кальций и магний, обладают ионным характером и функционируют как стабилизаторы ПВХ в первую очередь за счет нейтрализации HCl:



Они не замещают лабильные хлориды. Карбоксилат цинка также способен нейтрализовать HCl:



Однако он способен также работать как первичные стабилизатор по нуклеофильному механизму замещая лабильные хлориды:

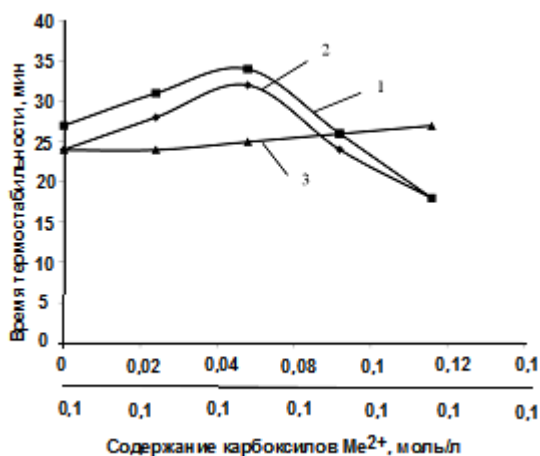
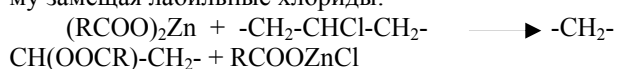


Рис. 1 - Зависимость времени термостабильности ПВХ от содержания карбоксилатов металлов в составе металлсодержащей смазки на основе ВИК: 1- карбоксилат Zn (А) : карбоксилат Ca (Б); 2 - карбоксилат Zn (А): карбоксилат Mg (В); 3 - карбоксилат Ca (А): карбоксилат Mg (В)

Хлориды кальция и магния не влияют на ПВХ, в то время как хлорид цинка является сильной кислотой Льюиса и при образовании заметно ускоряет дегидрохлорирование ПВХ. Синергизм, наблюдаемый между карбоксилатами цинка и карбоксилатами кальция или магния, является результатом реакции карбоксилатов кальция или магния с хлоридом цинка с регенерацией карбоксилата цинка и хлоридов кальция или магния, что препятствует накоплению продеградировавшего хлорида цинка:



Отсутствие синергизма стабилизирующего действия карбоксилатов кальция и магния (рис. 1), включенных в состав смазок, вероятно, объясняется вышеизложенным механизмом стабилизирующего действия металлических мыл.

Данные изучения влияния моноэфира глицерина, органических солей двухвалентных металлов и МСС, в составе которых присутствуют различные соединения, на индукционный период до начала выделения HCl показали, что наибольший эффект стабилизации достигается при добавке к ПВХ МСС содержащих смешанные соли Zn-Mg, Zn-Ca и антиоксиданты (рис. 2).

Моноэфиры глицерина, полученные в отсутствии катализатора несколько увеличивают время термостабильности ПВХ, вероятно за счет эффекта сольватационной стабилизации.

При индивидуальном применении органические соли цинка, магния, кальция проявляют слабый стабилизирующий эффект, их стабилизирующая эффективность возрастает в случаях нахождения их в составе МСС.

Таким образом, установлено, что компоненты МСС проявляют синергизм стабилизирующего действия на ПВХ.

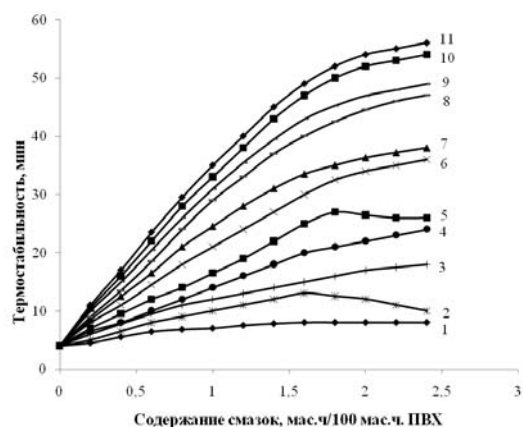


Рис. 2 - Зависимость времени термостабильности от содержания стабилизаторов: 1- МЭГВ, полученный без катализатора; 2- Zn соль ВИК; 3- Mg соль ВИК; 4- Ca соль ВИК; 5- Zn МЭГВ; 6 – Mg МЭГВ; 7 – Ca МЭГВ; 8 – Zn-Mg МЭГВ; 9- Zn-Ca МЭГВ; 10 - Zn-Ca МЭГВ + сера

Как видно из экспериментальных данных, образцы металлсодержащих смазок - моноэфиров глицерина, полученные на основе ВИК, олеиновой и стеариновой кислот, увеличивают индукционный период до начала выделения HCl из поливинилхлорида в 5 – 10 раз в сравнении с исходным ПВХ. Наибольшее увеличение термостабильности обеспечивают смазки, содержащие смеси карбоксилатов Ca+Zn; Mg+Zn, а также антиоксиданты. С увеличением дозировки металлсодержащих смазок наблюдается закономерное увеличение термостабильности ПВХ. Смазки, не имеющие в своем составе карбоксилатов металлов, заметного влияния на термостабильность ПВХ не оказывают (табл. 1).

Таблица 1 - Термостабильность ПВХ С –7059М в присутствии металл–содержащих смазок (T=160°C)

Металл–содержащая смазка (концентрация карбоксилата металла – 0, 096 моль/л)	Содержание смазки,				Относительное изменение термостабильности $\Delta\tau/\tau_{2,4}$
	0,4	0,8	1,6	2,4	
1	2				3
МЭГВ карбоксилат Me –отс.	5	7	8	8	0,5
Zn МЭГВ	9	14	24	26	0,85
Ca МЭГВ	12	20	33	38	0,89
Mg МЭГВ	11	18	30	36	0,89
Zn-Mg МЭГВ	13	24	41	47	0,92
Zn-Ca МЭГВ	14	26	43	49	0,91
Zn-Ca МЭГВ + сера	17	28	49	56	0,93
Zn МЭГВ + сера	13	19	29	35	0,88
Ca МЭГВ + ДФП	16	26	37	42	0,9
МЭГО карбоксилат Me –отс.	5	5	6	7	0,43

Окончание табл. 1

1	2				3
Zn МЭГО	9	13	22	25	0,84
Ca МЭГО	11	17	30	34	0,88
Mg МЭГО	10	16	28	32	0,88
Zn-Mg МЭГО	11	21	37	44	0,91
Zn-Ca МЭГО	11	19	37	43	0,91
Zn-Ca МЭГО +	15	25	45	52	0,92
Zn МЭГО + сера	12	16	26	32	0,87
Ca МЭГО +ДФП	14	19	35	46	0,91
МЭГС карбоксилат Me –отс.	5	5	5	6	0,33
Zn МЭГС	8	12	18	21	0,81
Ca МЭГС	10	17	24	33	0,88
Mg МЭГС	9	16	22	29	0,86
Zn-Mg МЭГС	10	20	33	38	0,90
Zn-Ca МЭГС	10	19	32	36	0,89
Zn-Ca МЭГС + сера	14	22	41	50	0,92
Zn МЭГС + сера	11	14	22	30	0,86
Ca МЭГС +ДФП	13	21	29	42	0,9

Примечание: термостабильность ПВХ - 4 мин.

Среди исследованных образцов металлсодержащих смазок моноэфиры ВИК и моноолеаты глицерина обладают большей стабилизирующей способностью в сравнении с моностеаратом глицерина. По-видимому, это следует связывать с их агрегатным состоянием – жидкие металлсодержащие смазки на основе моноэфиров ВИК и моноолеатов глицерина имеют возможность более равномерно распределяться в полимерной матрице, и образовывать химическую связь с локальными дефектными структурами в процессе термической деструкции ПВХ.

Порошкообразная металлсодержащая смазка на основе моностеарата глицерина, возможно, имеет менее равномерное распределение в объеме полимерной композиции. Таким образом, установлено, что стабилизирующая эффективность металлсодержащих смазок обусловлена наличием в составе карбоксилатов двухвалентных металлов и антиоксидантов. При этом наибольшую эффективность проявляют моноэфиры глицерина, содержащие смеси солей Zn+Mg и Zn+Ca в соотношении 1:1, а также дифенилолпропан или серу.

Литература

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. –М. Химия, 1979. – 272 с.
2. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова - СПб.: Профессия, 2007. - 727 с.
3. Колесов С.В., Берлин Ал. Ал., Минскер К.С. // Высокомолекулярные соединения. - 1977. - Т19, А.- № 2-С.381-384.
4. Klamann I.-D. // Kunststoffe.- 1999. - №7.-
5. С.56-59.
6. Mengliang Tong, Hongyan Chen, Zhanhong Yang, Runjuan Wen // Int. J. Mol. Sci. - 2011.-
7. № 12.- С.1756-1766.
8. Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А., Дмитриев Ю.К., Загидуллин Р.Н., Дебердеев Р.Я. // Химическая промышленность сегодня.-2005.-№ 8.- С-32-34.
9. Нафикова Р.Ф., Афанасьев Ф.И., Дмитриев Ю.К., Мазина Л.А., Загидуллин Р.Н., Рысаев В.У. // Башкирский химический журнал.- 2006. т.13.-№ 3.-С.63-66.
10. Degradation and stabilization of PVC. Ed. Owen. E.D.L.- NY. Elsevier Publ. 1984. 320 P.

© **Л. Б. Степанова** – соиск., инженер I кат. ОАО «Каустик», г.Стерлитамак; **Р. Ф. Нафикова** - д-р техн. наук, зав. лаб. технологии и переработки ПВХ ОАО «Каустик», г.Стерлитамак, Nafikova.RF@kaus.ru; **Л. А. Мазина** - канд. техн. наук, вед. инж. ОАО «Каустик», г.Стерлитамак; **Н. В. Улитин** - канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **К. А. Терещенко** – асп. той же кафедры, nucleurmind@yandex.ru; **Т. Р. Дебердев** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композитных материалов КНИТУ; **Р. Я. Дебердеев** - д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kgtu.ru.