

УДК 621.316:678.175

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

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕТОКСИЧНЫЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ

Ключевые слова: Поливинилхлорид, стабилизаторы.

Созданы новые жидкие комплексные стабилизаторы для ПВХ-композиций на основе кальций-цинковых солей органических кислот. Показано, что вторичные стабилизаторы: эпоксицированное соевое масло (ЭСМ), фосфит НФ, дипентаэритрит (ДПЭТ) значительно повышают их эффективность в обеспечении статической и динамической термостабильности, текучести расплава ПВХ-композиций и цветостабильности изделий.

Keywords: PVC, stabilizers.

Created new liquid complex stabilizers for PVC compounds based on calcium and zinc salts of organic acids. It is shown that the secondary stabilizers epoxidized soybean oil (ESO), phosphite NF, dipentaerythritol (DPET) significantly increase their effectiveness in providing static and dynamic thermal stability, melt PVC color stability of compositions and articles.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) является основой многих композиционных материалов и занимает одно из ведущих мест по объему производства среди термопластичных полимеров. В настоящее время ПВХ на 69 % обеспечивает рынок пластиковых конструкционных материалов, преобладает в производстве трубопроводов и фитингов, наружной облицовки стен, окон, материалов для декорирования.

В развитии производства ПВХ и непрерывном расширении областей его применения ведущее место занимают успехи в области создания стабилизирующих добавок, применяющихся в процессе переработки и эксплуатации полимера, поскольку переработка ПВХ в силу его аномально низкой термоустойчивости невозможна без эффективной стабилизации.

Современный ассортимент стабилизаторов ПВХ весьма широк, основной удельный вес среди которых занимают металлосодержащие добавки – карбоксилаты двухвалентных металлов, преимущественно стеараты кальция, бария, цинка и свинца. Их основные функции – связывание элиминирующего при распаде ПВХ хлористого водорода и ослабление разрушающего действия механических воздействий, особенно интенсивных при термомеханической переработке ПВХ [1–8]. В настоящее время конкуренцию традиционным стабилизаторам составляют нетоксичные стабилизирующие системы, полученные на основе кальций-цинковых солей высших органических кислот. Это, прежде всего, связано с ростом требований экологической безопасности полимерных изделий [9–11].

Нами получены кальций-цинковые стабилизаторы – (КСО), содержащий олеат кальция:олеат цинка:моноолет глицерина при молярном соотношении 1,5:0,5:0,5 и стабилизатора (КСЭ) с молярным соотношением 2-этилгексоат кальция:2-

этилгексоат цинка:моноолет глицерина равным 1,5:0,5:1, соответственно.

Повышенные требования к стабилизаторам, в обеспечении высокой цветостабильности, статической и динамической термостабильности, низкой начальной желтизны изделий, хорошей перерабатываемости материалов при максимальной производительности технологического оборудования требует повышения эффективности кальций-цинковых стабилизаторов. Известно, что эффективность кальций-цинковых стабилизаторов во многом достигается совместным использованием различных вторичных стабилизаторов [12–14].

В этой связи целью настоящей работы являлось изучение влияния различных вторичных стабилизаторов на эффективность КСО, КСЭ и создание стабилизирующих систем многофункционально действия.

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 °C) 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» PROLINE P 5.

Для оценки влияния комплексных стабилизаторов на технологические свойства ПВХ–

композиций использовали пластограф «Brabender». Испытания проводили при температуре смесительной камеры 180°C и скорости вращения мешалки 35 об/мин. В камеру пластографа загружали 60 г предварительно приготовленной ПВХ композиции.

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

Результаты и обсуждение

В работе использовали стабилизаторов, действующих по различным механизмам, а именно: ЭСМ, ДПЭТ – функционирующие как акцепторы HCl; фосфит НФ – ингибирующий термическую деструкцию ПВХ взаимодействием с нестабильными карбонилаллильными группировками [15].

Влияние вторичных стабилизаторов на термостабилизирующую эффективность КСО, КСЭ изучали в порошкообразной ПВХ-композиции при содержании стабилизатора 1 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ С 7059М. На рис. 1–2 представлены зависимости термостабильности порошкообразной ПВХ-композиции от содержания в составе КСО, КСЭ вторичных стабилизаторов.

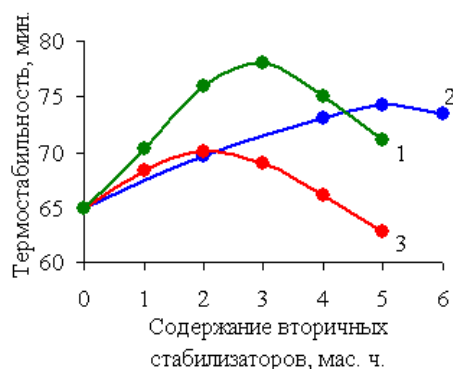


Рис. 1 – Зависимость термостабильности ПВХ-композиции от содержания вторичных стабилизаторов в КСО (температура 160 °С). 1 – ДПЭТ; 2 – ЭСМ; 3 – фосфит НФ

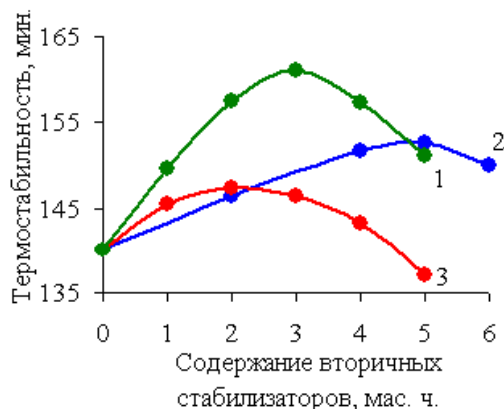


Рис. 2 – Зависимость термостабильности ПВХ-композиции от содержания вторичных стабилизаторов в КСЭ (температура 160 °С). 1 – ДПЭТ; 2 – ЭСМ; 3 – фосфит НФ

При введении в состав КСО, КСЭ вторичных стабилизаторов термостабильность ПВХ-композиции повышается, наибольший эффект достигается при дозировке: 5 мас.ч – ЭСМ, 2 мас.ч. – фосфита НФ, 3 мас.ч – ДПЭТ на 100 мас.ч. комплексного кальций–цинкового стабилизатора.

Эффективность вторичных стабилизаторов также оценивали по показателю цветостойкости и скорость выделения HCl из ПВХ, по которым, косвенно можно судить о времени сохранения материала первоначального цвета при ускоренном старении, а также сохранении физико-механических и других показателей (рис. 3–4).

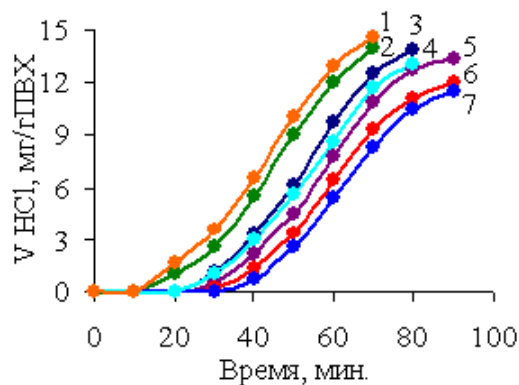


Рис. 3 – Влияние различных вторичных стабилизаторов на скорость выделения HCl из ПВХ при температуре камеры 165°C: 1 – КСО; 2 – КСО + ДПЭТ; 3 – КСЭ; 4 – КСО – М; 5 – КСЭ + ЭСМ; 6 – КСЭ + фосфит НФ; 7 – КСЭ – М

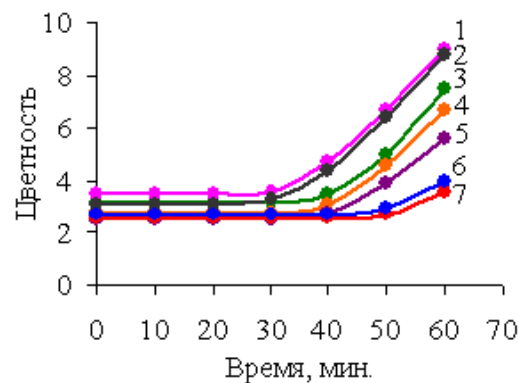


Рис. 4 – Влияние различных вторичных стабилизаторов на изменение цветостойкости пленок в процессе термообработки при 180°C: 1 – КСО; 2 – КСО + ДПЭТ; 3 – КСЭ; 4 – КСЭ + ЭСМ; 5 – КСЭ + фосфит НФ; 6 – КСО – М; 7 – КСЭ – М

Результаты исследований (рис. 3–4) показывают положительный эффект от использования вторичных стабилизаторов в повышении цветостойкости пленок и снижении скорости дегидрохлорирования полимера. Более выраженное действие по уменьшению количества выделившегося HCl проявляются при использовании фосфита НФ и ЭСМ, они также оказывают более цветостабилизирующее действие.

С учетом полученных данных создали модернизированные варианты стабилизаторов КСО, КСЭ, одновременно содержащие в составе вторич-

ные стабилизаторы: 5 мас.ч – ЭСМ, 2 мас.ч. – фосфита НФ, 3 мас.ч. – ДПЭТ на 100 мас.ч. комплексного стабилизатора, и маркировали их как комплексные стабилизаторы КСО–М, КСЭ–М. Основные характеристики разработанных комплексных стабилизаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики кальций–цинковых комплексных стабилизаторов

Наименование показателя	Комплексный стабилизатор			
	КСО	КСЭ	КСО – М	КСЭ – М
Внешний вид	Подвижные однородные маслянистые жидкости светло–коричневого цвета			
Массовая доля кальция, %	3,03	4,22	2,55	3,74
Массовая доля цинка, %	1,64	2,3	1,31	1,97
Плотность при 20°С, г/см ³	0,992	1,007	0,990	0,982
Температура вспышки, °С	194	197	197	199
Кислотное число, мг КОН/г	6,2	6,0	5,8	5,6
Массовая доля летучих веществ, %	1,6	1,4	1,3	1,2
Термостабильность ПВХ при 160 °С, мин	65	140	94	183
Цветостабильность пленки при 180 °С, мин	30	35	40	50

КСО (КСЭ) в сочетании с ЭСМ, фосфитом НФ, ДПЭТ усиливают действие жидких комплексных стабилизаторов. Термо- и цветостабильность КСО – М (КСЭ – М) выше в 1,5 раза, скорость выделения хлористого водорода существенно ниже, что определяет целесообразность их использования в составе комплексных стабилизаторов.

Для изучения влияния комплексных стабилизаторов на технологические свойства ПВХ-композиции, в условиях близких к переработке, использовали пластограф «Brabender». Действие жидких комплексных стабилизаторов, в сравнении с импортными аналогами, изучали на модельной непластифицированной ПВХ-композиции оконного профиля (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, при использовании комплексных стабилизаторов наблюдается значительное снижение крутящих моментов, энергии, затрачиваемой на плавление, повышение динамической термостабильности ПВХ-композиции. По эффективности новые комплексные стабилизаторы находятся на уровне импортных аналогов, а по некоторым показателям превосходят их.

Таблица 2 – Результаты испытаний непластифицированных ПВХ-композиций на пластографе «Brabender» (Температура 180°С, скорости вращения 35 об/мин)

Показатели качества	КС О	КС Э	КСО –М	КСЭ –М	Stabil CZ 2818	Ар-Стаб КЦ 317
Время начала плавления, сек	30	28	26	24	32	25
Температура начала плавления, °С	165	158	160	154	162	154
Максимальный крутящий момент, Нм	35,2	42,1	35,5	39,1	48,1	46,8
Время плавления, сек	58	39	35	22	86	26
Равновесный крутящий момент, Нм	27,2	29,3	26,9	28,9	38,8	27,3
Энергия затрачиваемое на плавление, кНм	7,1	4,3	6,4	4,1	12,1	4,5
Динамическая термостабильность, мин	17,1 3	17,2 3	19,4 2	19,5 5	7,67	14,8

Закключение

В целом, проведенный комплекс исследований показывает многофункциональность действия новых жидких кальций–цинковых комплексных стабилизаторов. Вторичные стабилизаторы: ЭСМ, фосфит НФ, ДПЭТ значительно повышают их эффективность в обеспечении статической и динамической термостабильности, цветостабильности, текучести расплава ПВХ-композиций.

Литература

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида – Химия, 1979, 272 с.
2. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниелс - СПб.: Профессия, 2007.- 728 с.
3. Горбунов Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслов.- Москва.: Химия, 1981.- 283 с.
4. Пат № 55575951 США, МПК6 С 09 К 15/32, С 08 К 5/09. Liquid stabilizer comprising metal soar and solubilized metal perchlorate / D.F. Anderson; заявитель и патентообладатель Akcros Chemical America. - № 418057; заявл. 6.04.1995; опубл. 19.11.1996.
5. Jia-you, X. Gaofenzi cailiao kexie yu gongcheng / X. Jia-you, G. Shao-yun, W. Wei-lai // Polym. Mater. Sci. Technol.- 2005.- v.21.- № 2. – С.241-244.
6. Brinkmann, S. Stabilisatoren und Füllstoffe / S. Brinkmann, K. Regel // Kunststoffe.- 1995. - № 12. – С.2186-2189.
7. Пат 4782170 США, МКИ С 07 F 3/06. Liquid polyvinyl chloride resin stabilizer systems based on complexes of organic triphosphites with zinc chloride / K.J. Bae, M. Fisch, O. Loeffler; заявитель и патентообладатель Argus Chemical Corp. - № 862882; заявл. 13.05.86; опубл. 01.11.88.
8. Hiroyuki, G. Синергические эффекты эфиров пентаэритрита и гидрированных жирных кислот рыбьего жира с металлическим мылом на стабилизацию поливинилхлорида/ G. Hiroyuki, S. Akinori, N. Hiroshi, H. Yuzou, I. Takeo. //Jap. J. Polym. Sci. and Technol.- 1994.- v.51.-№ 8.- С. 511-517.
9. Доступно на http://www.polymer.ru/etter.php?n_id=2613.

10. Доступно на <http://www.stroybox.ru/index.php?id=882511004>.
11. Доступно на <http://veretelnikov.prom.ua/a70795-stabilizatory-pvh-profilej.html>
12. Пат 4743397 США, МКИ4 С 09 К 15/32. Homogenous stabilizer compositions for vinyl halide polymers / E.R. Quinn; заявитель и патентообладатель The Lubrizol Corp. - № 931770; заявл. 17.11.86; опубл. 10.05.88.
13. Заявка № 3708711 ФРГ, МКИ4 С 08 L 27/6. Stabilisierungsmittel für Vinylchloridpolymerisate / G. Marx; заявитель и патентообладатель BASF LACKE & FARBEN.- № 3708711.8 ; заявл. 18.03.87; опубл. 06.10.88.
14. Пат 4584241 США. МКИ В 32 В 15/00, Н 01 В 7/00. Stabilization of PVC bodies / J. H. Choi, L.E. Fortner, J.J. Mottine; заявитель и патентообладатель AT & TECHNOLOGIES INC.- № 597130 ; заявл. 6.04.84 ; опубл. 22.04.86.
15. Химические добавки к полимерам. Под. ред. Масловой И.П. Москва.: Химия, 1981.- 264 с.

© **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.