

Низкая стойкость ПВХ к энергетическим воздействиям, высокая вязкость расплава, а также адгезия полимера к металлическим поверхностям оборудования при высокотемпературной переработке обуславливает необходимость применения многокомпонентных синергетических 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 инициирования 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 металлосодержащих смазок, в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой (МЭГО), стеариновой (МЭГС) и высших α, α' -разветвленных изомерных монокарбоновых (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 металлосодержащих 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 металлосодержащих 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 как кальций и магний, обладают ионным характером и функционируют как стабилизаторы ПВХ в первую очередь за счет нейтрализации HCl: $(RCOO)_2Ca + 2HCl \rightarrow 2RCOOH + CaCl_2$ Они не замещают лабильные хлориды. Карбоксилат цинка также способен нейтрализовать HCl: $(RCOO)_2Zn + 2HCl \rightarrow 2RCOOH + ZnCl_2$ Однако он способен также работать как первичный стабилизатор по нуклеофильному механизму замещая лабильные хлориды: $(RCOO)_2Zn + -CH_2-CHCl-CH_2- \rightarrow -CH_2-CH(OOCR)-CH_2- + RCOOZnCl$ Рис. 1 - Зависимость времени термостабильности ПВХ от содержания карбоксилатов металлов в составе металлосодержащей смазки на основе ВИК: 1-

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 + сера 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