

Изучение влияния дибензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка

Study of effect of dibenzoylmethane on thermal stability of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ, В.Е. СИТНИКОВА, В.Г. КСЕНОФОНТОВ, М.С. САМСОНОВА

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV, V.E. SITNIKOVA, V.G. KSENOFONTOV, M.S. SAMSONOVA

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Проведен статический и динамический термический анализ деструкции ПВХ-пленок, а также изотермический и неизотермический термогравиметрический анализ (ТГА) ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка с добавлением дибензоилметана в качестве синергетической добавки.

Ключевые слова: поливинилхлорид, деструкция, стабилизация, дибензоилметан, пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния

Static and dynamic thermal analysis of the destruction of PVC films, as well as isothermal and non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates with the addition of dibenzoylmethane as a synergistic additive were carried out.

Keywords: polyvinyl chloride, destruction, stabilization, dibenzoylmethane, zinc pentaerythritate, magnesium pentaerythritate

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-19-22

Введение

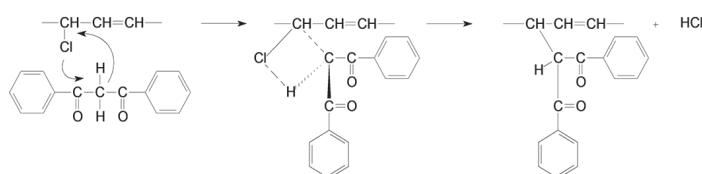
Одной из проблем, тесно связанных с деструкцией поливинилхлорида (ПВХ) при его переработке, является пожелтение получаемого изделия. Этот процесс связан с образованием полиеновых последовательностей, которые являются хромофорными группами. Полиеновые последовательности малого и среднего размера приводят к появлению желтизны, тогда как длинные полиеновые последовательности приводят к появлению красных и коричневых оттенков [1].

Внешний вид ряда изделий из поливинилхлорида является очень важным параметром, который напрямую зависит от состава используемого стабилизатора. Оловоорганические стабилизаторы чаще всего не требуют специальных добавок для получения удовлетворительного цвета, но данный класс стабилизаторов имеет высокую стоимость, что чаще всего затрудняет их использование в широком диапазоне применения. Также стоит заметить, что при смешении оловоорганических стабилизаторов с другими типами стабилизаторов в процессе вторичной переработки ПВХ возникает ряд сложностей: ускоряется деструкция полимера, резко ухудшается цвет и появляются дефекты поверхности.

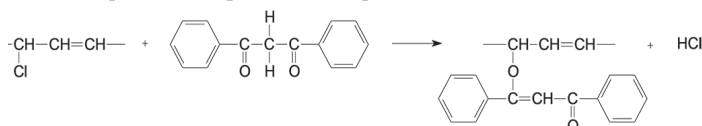
Смешанные металлические стабилизаторы показывают значительно более низкий уровень стабильности, но обладают лучшей совместимостью с другими стабилизаторами в процессе вторичной переработки.

Для снижения уровня желтизны готового изделия в смешанные металлические стабилизаторы вводят различные синергетические добавки, такие как эпоксириновое соевое масло, многоатомные спирты, β -аминокротоновые эфиры и β -дикетоны. Последние наиболее часто используются в промышленных рецептурах кальций-цинковых стабилизаторов по причине своей высокой эффективности в качестве первичного стабилизатора ПВХ при небольших дозировках.

Гюйо обнаружил, что β -дикетоны замещают аллильные хлориды посредством реакции С-алкилирования. Однако существует конкуренция с реакцией дегидрохлорирования, которая ограничивает предыдущую реакцию. Присутствие хлорида цинка катализирует реакцию С-алкилирования, потому что комплексобразование с цинком улучшает процесс присоединения к полимеру [2]:



Вероятно также, что реакция стабилизации ПВХ β -дикетонами может протекать через О-алкилирование [3]:



В ряде публикаций [2, 4] отмечается, что благодаря своей высокой эффективности в качестве первичного стабилизатора ПВХ, β -дикетоны снижают индукционный период начала деструкции и уменьшают время стабильности ПВХ, поэтому в реакционной среде должен быть высокоэффективный поглотитель соляной кислоты.

Целью данной работы является определение влияния дибензоилметана на статическую и динамическую термическую стабильность ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритами цинка и магния.

Условия проведения эксперимента

Материалы. Поливинилхлорид (ПВХ) суспензионный марки ПВХ-С-5868-ПЖ с константой Фикентчера 58 ± 1 был поставлен компанией БСК. Стеарат кальция (CaSt₂) и стеарат цинка (ZnSt₂) были получены от компании Akdeniz Khemia. Пентаэритритат цинка (PenZn), пентаэритритат магния (PenMg) и дибензоилметан предоставлены компанией International Plastic Guide (IPG). Окисленный полиэтиленовый воск ПЛВО-272 был получен от компании «Инхимтек».

Подготовка солей пентаэритрита. Полученные образцы пентаэритрита цинка и пентаэритрита магния дополнительно измельчались в шаровой мельнице, после чего производился просев измельченных порошков на аналитической просеивающей машине Retsch AS 200 basic для получения фракции ниже 63 мкм.

Получение образцов ПВХ-пленок. Порошковая ПВХ-композиция смешивалась в лопастном миксере при скорости 1000 об/мин в

течение двух минут в соответствии с рецептурой, представленной в таблице 1. Затем 50 грамм полученной смеси загружались между валов лабораторных валцов Polymix 250, пластицировались и вальцевались при температуре $170 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости вращения валков 20 об/мин в течение 2 минут.

Толщина полученных пленок равна 350 ± 10 мкм.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых образцов.

	Дозировка, м.ч.				
	ПВХ	PenZn	PenMg	DBM	ПЛВО-272
Образец 1.1	200,0	6,00	0,00	0,00	0,40
Образец 1.2	200,0	6,00	0,00	1,00	0,40
Образец 1.3	200,0	6,00	0,00	2,00	0,40
Образец 2.1	200,0	0,00	6,00	0,00	0,40
Образец 2.2	200,0	0,00	6,00	1,00	0,40
Образец 2.3	200,0	0,00	6,00	2,00	0,40

Методы тестирования

Первоначальный цвет полученных пленок определяли в системе цветовых координат CIE Lab при помощи прибора DataColor Color Reader Pro. Полученные координаты цвета использовались для расчета индекса пожелтения (YI, %), наиболее удобного для оценки желтизны ПВХ-пленок [5].

Коэффициент светопропускания (LTR) был получен при помощи прибора HAZE-meter.

Статическая термическая стабильность полученных образцов ПВХ-пленок определялась в термостате в диапазоне температур от 170 до 210°C . Каждый образец ПВХ-пленки размером 40×40 мм был завернут в фольгу и уложен в термостат. Через каждые пять минут один из образцов вынимался из термостата. Общее время термостатирования было равно тридцати минутам. Для каждого образца были получены цветовые координаты L , a и b , после чего рассчитывался индекс пожелтения.

Динамическая термическая стабильность определялась на вальцах при температуре $170 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости вращения валков 20 об/мин. Образец порошковой композиции пластицировался на вальцах, и через каждые пять минут снимался образец пленки размером 40×40 мм. Толщина полученных пленок равна 350 ± 10 мкм. У каждого образца замерялись цветовые координаты L , a и b , после чего рассчитывался индекс пожелтения. Тест проводился до момента полного прилипания образца к поверхности валов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием неізотермического метода, при котором изменение массы определялось при постепенном нагреве образца с шагом 10°C в минуту до 900°C .

Результаты и обсуждение

Первоначальный цвет и внешний вид образцов

При анализе внешнего вида полученных образцов ПВХ-пленок можно сразу же сделать вывод, что введение дибензоилметана положительно сказывается на первоначальном цвете образцов, что, в свою очередь, говорит о растущей термической стабильности испытанных рецептур (таблица 2).

Таблица 2. Оптические характеристики ПВХ-пленок, полученных с использованием различных систем стабилизации.

	L	a	b	YI	LTR
Образец 1.1	85,18	-2,96	23,28	44,89	54,60
Образец 1.2	87,51	-2,28	6,69	18,08	57,96
Образец 1.3	88,22	-2,63	7,75	19,59	54,17
Образец 2.1	84,06	-1,20	16,23	35,78	82,53
Образец 2.2	84,54	-1,16	11,17	27,25	82,67
Образец 2.3	87,15	-1,07	9,53	24,05	84,53

Наилучшее влияние дибензоилметан оказывает на желтизну рецептуры, стабилизированной с использованием пентаэритрита цинка (PenZn), что связано с каталитическим влиянием хлорида цинка на реакцию С-алкилирования.

Динамическая термическая стабильность

На рис. 1 и 2 представлены графики динамики деструкции образцов ПВХ-пленок при их переработке на лабораторных вальцах при $170 \pm 2^\circ\text{C}$.

При добавлении дибензоилметана в рецептуру ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом цинка, наблюдается заметное снижение индекса пожелтения на протяжении почти всего теста, но при увеличении в два раза дозировки β -дикетона наблюдается резкое ускорение термической деструкции, что на двадцатой минуте теста приводит к образованию черной неплавкой массы. Это может быть связано как с каталитическим воздействием соляной кислоты, активно выделяющейся в процессе реакции С-алкилирования, так и с возможным образованием кетала при взаимодействии пентаэритрита с дибензоилметаном.

При динамической деструкции второй серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния, мы видим сравнительно более высокие значения индекса пожелтения, так как в отсутствие хлорида цинка реакции первичной стабилизации протекают медленно, и стабилизация ПВХ идет по пути замедления деструкции за счет поглощения соляной кислоты. Дибензоилметан оказывает положительное воздействие на цвет в течение первых пятнадцати минут, после чего образцы пленок становятся оранжево-коричневого цвета, и анализ цвета становится очень затруднительным.

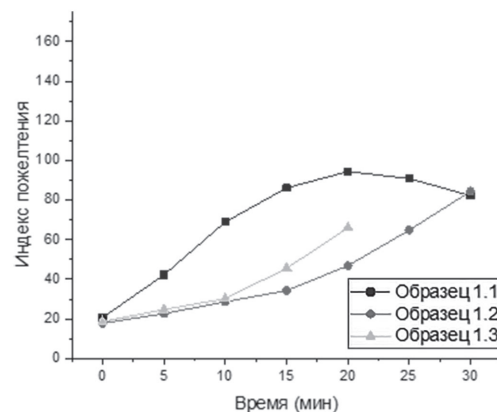


Рис. 1. Динамика деструкции первой серии образцов ПВХ-пленок в ходе термодинамического теста.

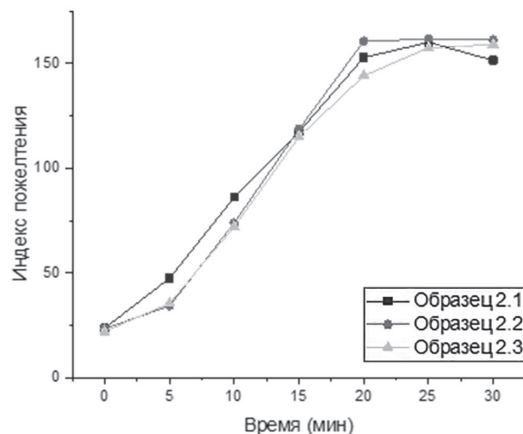


Рис. 2. Динамика деструкции второй серии образцов ПВХ-пленок в ходе термодинамического теста.

Статическая термическая стабильность

На рис. 3 представлена динамика деструкции образцов ПВХ-пленок при их статическом прогреве в термостате в диапазоне от 170 до 210°C .

В отсутствие сдвигового воздействия наилучший результат удается достичь с ПВХ-пленкой, стабилизированной пентаэритритом цинка с 0,5% дибензоилметана (образец 1.2). Этот образец обладает наименьшими показателями индекса пожелтения в широком диапазоне температур его прогрева, что говорит о наиболее широком окне переработки в диапазоне температур от 170 до 190°C в течение 20 минут. Такой диапазон позволит без затруднений переработать данную рецептуру стандартными методами, такими как экструзия или каландрование.

Вторая серия образцов практически не показывает улучшения индекса пожелтения при добавлении дибензоилметана. Все образцы второй серии обладают крайне узким окном переработки в диапазоне температур от 170 до 180°C в течение 10 минут.

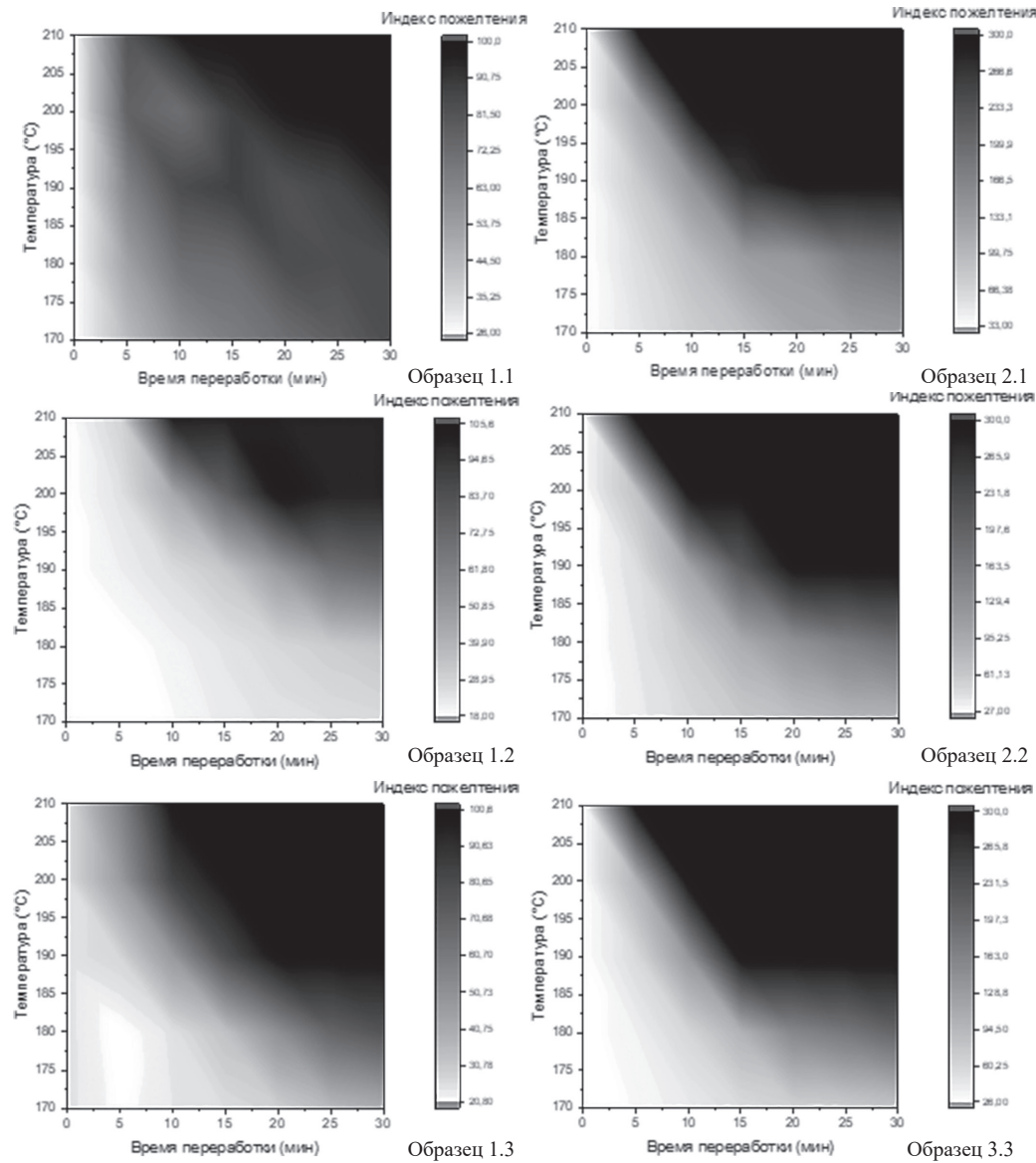


Рис. 3. Динамика разрушения испытанных образцов ПВХ-пленок в ходе статического термического теста.

Термогравиметрический анализ

На рисунках 4–7 изображены графики динамики потери массы тестируемых образцов в ходе неизотермического термогравиметрического анализа. Анализируя данные графики, можно сделать вывод, что значительного влияния на динамику потери массы введение дибензоилметана не оказывает.

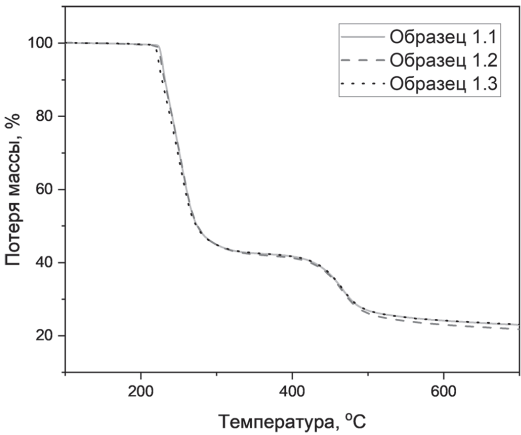


Рис. 4. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом цинка: кривая ТГА.

На графике первой производной кривой ТГА первой серии образцов видно, что температура максимальной скорости разрушения (табл. 3) снижается с увеличением содержания β-дикетона, что подтверждает негативное влияние синергетической добавки на скорость разрушения. Данная температура для второй серии образцов увеличивается на 2°C при введении β-дикетона и не меняется при увеличении его дозировки, что говорит о том, что без

каталитического влияния ZnCl_2 дибензоилметан вступает в реакцию замещения по мере отщепления Cl в процессе разрушения.

Таблица 3. Результаты неизотермического термогравиметрического анализа.

Образец	Температура начала разрушения, °C	Температура максимальной скорости разрушения на первой ступени, °C
Образец 1.1	221,5	229,5
Образец 1.2	220,8	227,8
Образец 1.3	217,3	224,6
Образец 2.1	237,1	300,8
Образец 2.2	235,2	302,7
Образец 2.3	236,4	302,1

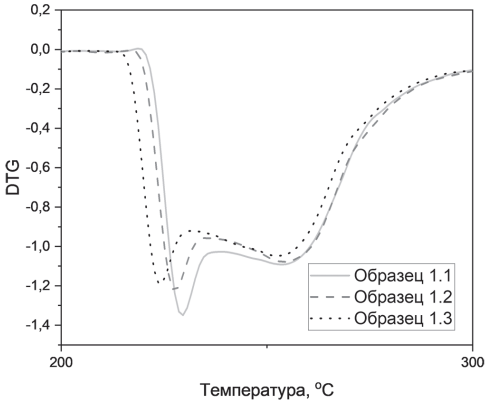


Рис. 5. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом цинка: первая производная кривой ТГА.

Небольшая разница между температурой начала деструкции и температурой максимальной скорости деструкции для образца, стабилизированного пентаэритритатом цинка, связана с каталитическим воздействием хлорида цинка на деструкцию ПВХ, но в то же время стоит отметить, что введение дибензоилметана закономерно сокращает эту разницу.

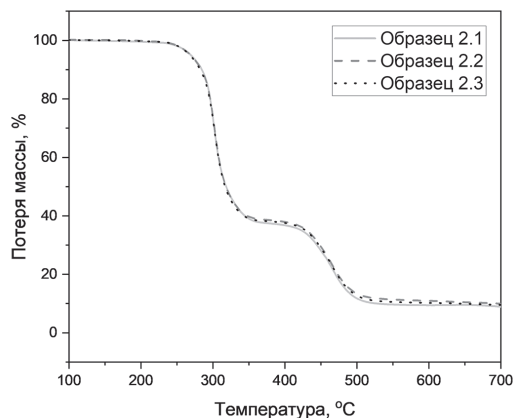


Рис. 6. Динамика потери массы образцов второй серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом магния: кривая ТГА.

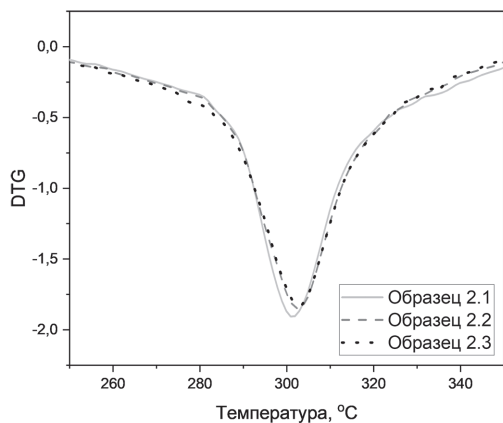


Рис. 7. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом магния: первая производная кривой ТГА.

Заключение

Подводя итоги, можно сделать вывод, что введение дибензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритатом цинка, приводит к заметному улучшению цвета на начальной стадии переработки (первые 10–15 минут) за счет реакции С-алкилирования, катализируемой хлоридом цинка (кислотой Льюиса), которая позволяет замещать лабильные атомы хлора без образования хромофорных групп. Однако протекание данной реакции генерирует большое количество свободного хлора, который ускоряет образование хлорида цинка и, соответственно, ускоряет деструкцию ПВХ.

При введении дибензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритатом магния, без каталитического воздействия хлорида цинка β -дикетон в реакцию С-алкилирования активно не вступает, но продолжает показывать свойства первичного стабилизатора, вступающего в реакцию замещения, что отражается на цвете образцов при динамическом термическом тесте.

Для промышленной переработки наибольшим потенциалом обладает первая серия образцов ПВХ-пленок, но только при введении в нее поглотителей соляной кислоты.

Литература

1. Gupta, S. Synergistic combination of metal stearates and β -diketones with hydrotalcites in poly(vinyl chloride) stabilization / Gupta S., Agarwal D.D., Banerjee S. // Journal of Applied Polymer Science. 2009. №112. P. 1056–1062.
2. Benavides, R. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. I. Use of a β -diketones / Benavides R., Edge M., Allen N.S., Tellez M.M. // Journal of Applied Polymer Science. 1998. №68. P. 1–10.
3. Tong, M. The effect of Zn-Al-Hydrotalcites Compositied with Calcium and β -diketone on the thermal stability of PVC / Tong M., Chen H., Yang Z., Wen R. // International Journal of Molecular Science. 2011. №12. P. 1756–1766.
4. Li, D. Synergism of pentaerythritol-zinc with β -diketone and calcium stearate in poly(vinyl chloride) thermal stability/ Li D., Zhou M., Xie L. // Polymer Journal. 2013. №45. P. 775–782.
5. Wypych, G. PVC Degradation & Stabilization /G. Wypych. Toronto: ChemTech Publishing, 2015. – 488 p.