

Анализ влияния стеароилбензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных магниевыми и цинковыми солями пентаэритрита

Analysis of the effect of stearyl benzoylmethane on the thermal stability of PVC films stabilized with magnesium and zinc salts of pentaerythritol

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ, В.Е. СИТНИКОВА, В.Г. КСЕНОФОНТОВ, К.А. РЫЖАНОВ

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV, V.E. SITNIKOVA, V.G. KSENOFONTOV, K.A. RYZHANOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Проведен комплекс термических тестов деструкции ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка, а также стеароилбензоилметаном, включенным в рецептуру в качестве со-стабилизатора.

Ключевые слова: поливинилхлорид, деструкция, стабилизация, стеароилбензоилметан, пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния
A complex of thermal degradation tests of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates, as well as stearyl benzoylmethane, included in the formulation as a co-stabilizer, was carried out.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-12-16

Введение

В научно-технической литературе, касающейся вопросов стабилизации ПВХ, в качестве синергетиков для смешанных металлических стабилизаторов часто указывают такой класс химических соединений, как β-дикетоны. В промышленности чаще всего используются два соединения из этого класса: дибензоилметан и стеароилбензоилметан. Подробный анализ дибензоилметана в качестве синергической добавки для стабилизатора на основе пентаэритритатов магния и цинка был приведен в предыдущей публикации [1], а в данной работе рассмотрен стеароилбензоилметан и его влияние на термическую стабильность ПВХ-пленок.

Стеароилбензоилметан, или 1-фенил-1,3-эйкозандион, имеет молекулярную массу, равную 386,63 а.е.м., представляет собой желтовато-белый порошок с запахом стеариновой кислоты, растворимый в большинстве органических растворителей [2]. Получают его в составе смеси β-дикетонов при конденсации ацетофенона и метилстеарата по Кляйзену [3, 4]. Также можно найти описание получения СБМ методом кристаллизации, включающим конденсацию ацетофенона, метилстеарата и метоксида натрия, в результате чего получается продукт лилейно-белого цвета с более высоким выходом и сниженными производственными затратами [5].

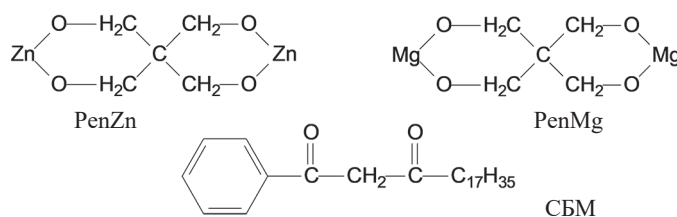
Возможность использования данного соединения в переработке ПВХ обусловлена низкой температурой плавления, составляющей от плюс 56°C до плюс 61°C, и высокой температурой кипения, равной 300°C (при 21 мм ртутного столба). Это позволяет стеароилбензоилметану стабильно присутствовать в реакционной среде расплава ПВХ, перерабатываемого в диапазоне температур от плюс 140°C до плюс 210°C.

Стеароилбензоилметан действует как вторичный стабилизатор, взаимодействуя с основными стабилизаторами для повышения термостойкости ПВХ. Он особенно эффективен в композициях, содержащих кальций/цинк, которые обычно используются в качестве основных стабилизаторов при производстве ПВХ [6].

Условия проведения эксперимента

Материалы

Поливинилхлорид (ПВХ) суспензионный марки ПВХ-С-5868-ПЖ с константой Фикентчера 58±1 был поставлен АО «Каустик» (Россия), пентаэритритат цинка (PenZn), пентаэритритат магния (PenMg) и стеароилбензоилметан предоставлены ООО «Интернешнл Пластик Гайд» (Россия).



Окисленный полиэтиленовый воск ПЛВО-272 был получен от компании ООО «ИНХИМТЕК» (Россия).

Подготовка солей пентаэритрита

Полученные образцы пентаэритритата цинка и пентаэритритата магния дополнительно измельчали в шаровой мельнице, после чего проводили просев измельченных порошков на аналитической просеивающей машине Retsch AS 200 basic (Retsch GmbH, Германия) для получения фракции ниже 63 мкм.

Получение образцов ПВХ-пленок

Порошковую ПВХ-композицию смешивали в лопастном миксере при скорости 1000 об/мин в течение двух минут до температуры разогрева 85°C в соответствии с рецептурой, представленной в табл. 1. Затем 100,0 г полученной смеси вводили в зазор между валов лабораторных вальцов Polymix 250 и вальцевали при температуре 185±2 °C и скорости вращения валков 20 об/мин в течение двух минут.

Толщина полученных пленок равна 450±10 мкм.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых образцов.

Образец	Дозировка, м.ч.				
	ПВХ	PenZn	PenMg	SBM	ПЛВО-272
Образец 1.1	100,0	3,00	0,00	0,00	0,20
Образец 1.2	100,0	3,00	0,00	0,50	0,20
Образец 1.3	100,0	3,00	0,00	1,00	0,20
Образец 2.1	100,0	0,00	3,00	0,00	0,20
Образец 2.2	100,0	0,00	3,00	0,50	0,20
Образец 2.3	100,0	0,00	3,00	1,00	0,20

Методы тестирования

Первоначальный цвет полученных пленок был определен с использованием прибора Color Reader Pro (Data Color, Китай) в цветовом пространстве CIELab по методике, изложенной в ГОСТ

P 71216-2024. В цветовом пространстве CIELab значение светлоты задано координатой L (изменяется от 0 до 100, то есть от самого темного до самого светлого), хроматическая составляющая – двумя декартовыми координатами а и b. Первая обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого (минус 128) до красного (плюс 127), вторая – от голубого (минус 128) до желтого (плюс 127).

Полученные координаты цвета (L*, a* и b*) использовали для расчета индекса пожелтения (YI E313 по стандарту ASTM E313), как параметра, наиболее удобного для оценки желтизны ПВХ-пленок.

Статическую термическую стабильность полученных образцов ПВХ-пленок определяли в термостате в диапазоне температур от плюс 170°C до плюс 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 вынимали из термостата. Общее время термостатирования – 30 минут. Деструкцию оценивали по изменению цвета термостатированных образцов.

Динамическую термическую стабильность определяли при обработке композиции на вальцах (диаметр валков равен 180 мм, зазор – 100 мкм, фрикция – 1:1) при температуре 185±2 °C и скорости вращения валков 20 об/мин. Образец порошковой композиции пластицировали на вальцах, и через каждые пять минут снимали образец пленки размером 40×40 мм. Толщина полученных пленок равна 450±10 мкм. Тест проводили в течение 30 минут. Деструкцию оценивали тем же методом, что и при статическом тесте.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием прибора DSC 204 Phoenix (Netsch, Германия) в среде азота, неизотермическим методом, при котором изменение массы определяли при постепенном нагреве образца с шагом 10°C в минуту до 900°C. Образец получали вырубкой холодным штампом.

ИК-Фурье спектроскопию проводили с применением прибора Tensor 27 (Bruker, США)

Результаты и обсуждение

Первоначальный цвет и внешний вид образцов

На первом этапе эксперимента был проведен анализ внешнего вида образцов ПВХ-пленок, полученных на лабораторных вальцах. Было отмечено, что пленки из первой серии, стабилизированные пентаэритритатом цинка, обладают значительной мутностью, в отличие от образцов из второй серии пленок, стабилизированных пентаэритритатом магния.

Результаты измерения первоначального цвета полученных пленок приведены в табл. 2. По приведенным данным можно судить о том, что введение стеароилбензоилметана (СБМ) в количестве 1,0 м.ч. в рецептуру с пентаэритритатом цинка (образец 1.2) приводит к заметному снижению желтизны образца до YI = 20,9, что может указывать на активный процесс первичной стабилизации ПВХ: замещение элиминирующихся атомов хлора на молекулы СБМ. Дальнейшее увеличение дозировки до 2 м.ч. приводит к резкому пожелтению пленки (образцы 1.3 и 2.3). Введение стеароилбензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритатом магния, не показало заметного влияния на первоначальный цвет.

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

Образец	L*	a*	b*	YI
Образец 1.1	84,19	-0,24	8,31	23,05
Образец 1.2	85,45	-0,04	7,11	20,90
Образец 1.3	84,94	-0,58	8,08	22,25
Образец 2.1	84,91	-0,44	9,59	25,04
Образец 2.2	81,89	-0,93	9,34	24,67
Образец 2.3	83,17	-1,44	9,86	24,96

Динамическая термическая стабильность

На рис. 1 и 2 представлены кривые термомеханической деструкции на лабораторных вальцах для первой и второй серии образцов. Данный тест максимально точно моделирует условия переработки ПВХ-рецептур каландровым методом.

Лучшие результаты по перерабатываемости материала при сдвиговом воздействии показал образец 1.2, стабилизированный пентаэритритатом цинка с добавлением 1,0 м.ч. СБМ. Введение СБМ

позволяет заметно улучшить термомеханическую стабильность, что выражается в незначительном пожелтении ПВХ-пленок. Увеличение дозировки СБМ до 2,0 м.ч. (образец 1.3) со временем приводит к ускорению процесса деструкции в сравнении с образцом 1.2, но для данной рецептуры все еще наблюдается более высокая термостабильность, чем для рецептуры, содержащей только пентаэритритат цинка (образец 1.1).

В случае с рецептурами, стабилизированными пентаэритритатом магния, мы видим, что введение стеароилбензоилметана также оказывает положительное влияние на термическую стабильность и, соответственно, на цвет получаемых образцов. Однако данное влияние слабо изменяется при увеличении дозировки стеароилбензоилметана.

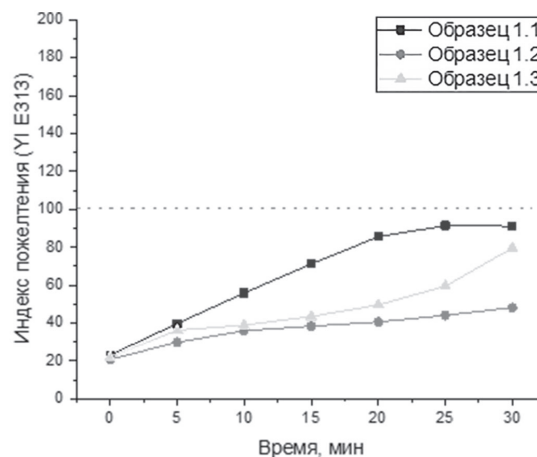


Рис. 1. Динамика деструкции первой серии образцов ПВХ-пленок в ходе динамического термического теста.

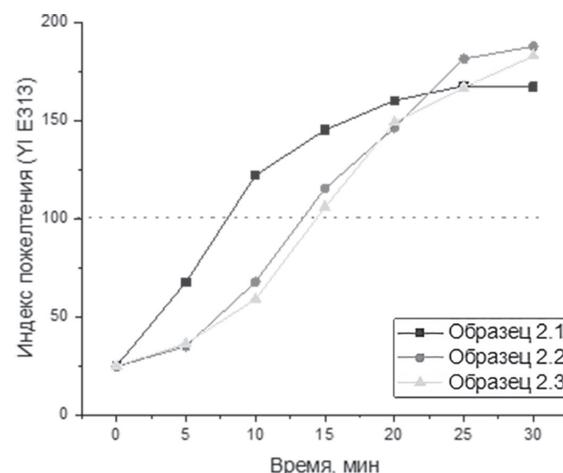


Рис. 2. Динамика деструкции второй серии образцов ПВХ-пленок в ходе динамического термического теста.

Приведенные выше данные позволяют говорить о каталитическом влиянии хлорида цинка (кислоты Льюиса) на активность стеароилбензоилметана в качестве первичного стабилизатора ПВХ. В отсутствие катализатора (вторая серия образцов) СБМ вступает в реакцию замещения неактивно. Насыщенный оранжево-красный цвет получаемых пленок (образцы 2.1–2.3) отражает большое количество сопряженных двойных связей в макромолекуле ПВХ и, соответственно, низкую эффективность данной синергической пары в роли первичного стабилизатора. Несмотря на изменение окраски, материал не прилипал к поверхности валов до 30-й минуты теста, и его образцы считали достаточно термостабильными, поскольку активная деструкция ПВХ приводит к резкому увеличению адгезии материала к металлу и преждевременному окончанию теста.

Однако тот факт, что все образцы второй серии дошли до окончания динамического термического теста, в целом свидетельствует о хорошей стабилизации ПВХ благодаря реализации вторичных механизмов – связыванию выделяющихся атомов хлора и поглощению соляной кислоты.

Статическая термическая стабильность

На рис. 3 представлены кривые динамики статической термической деструкции тестируемых образцов ПВХ-пленок.

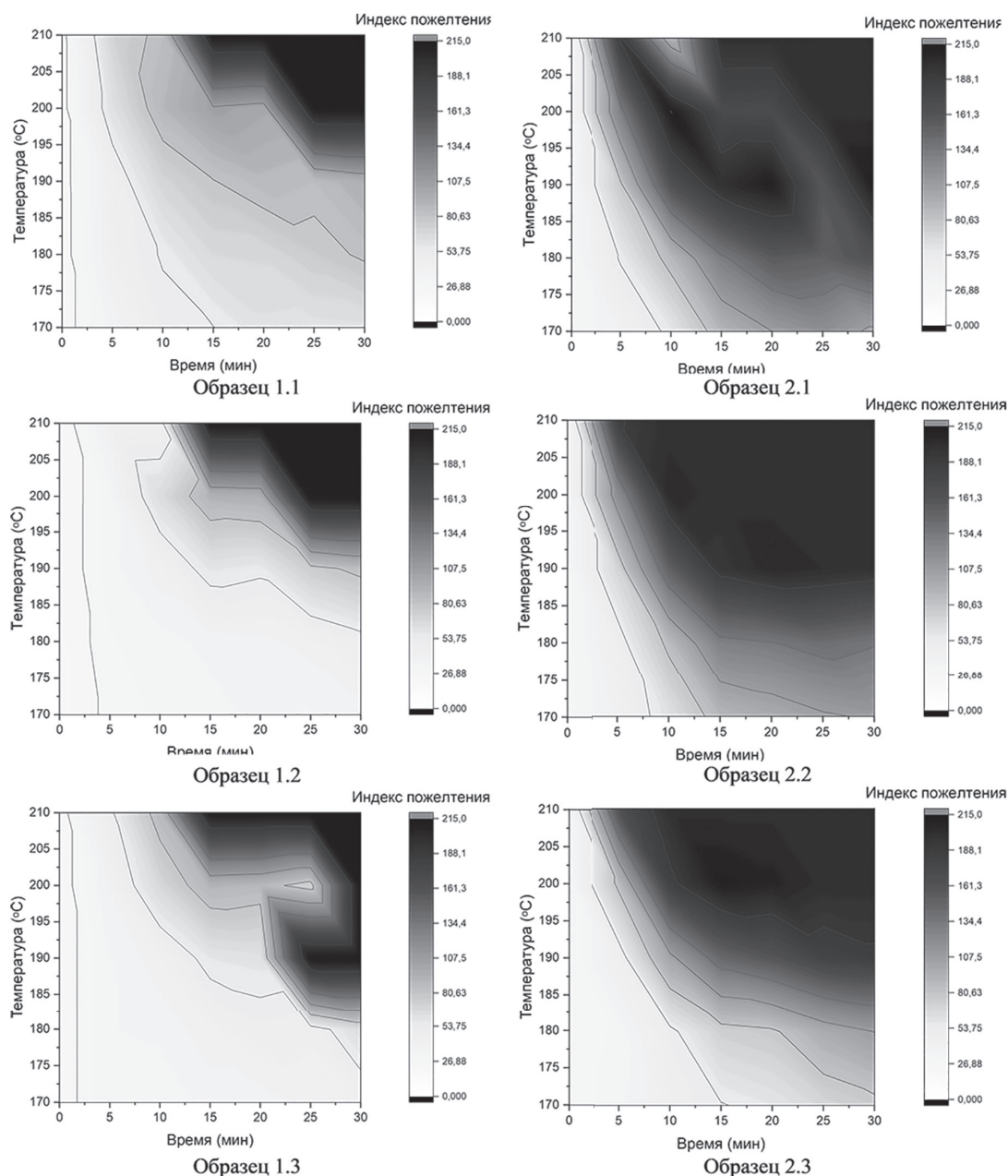


Рис. 3. Динамика деградации ПВХ-пленок в ходе статического термического теста.

По результатам статического термического теста можно сделать вывод, что введение стеароилбензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритом цинка, оказывает значительное влияние на термическую стабильность ПВХ-композиции, что выражается в увеличении периода термической обработки с сохранением удовлетворительного цвета образцов пленок для образцов 1.2 и 1.3. Также стоит отметить, что увеличение дозировки СБМ с 1,0 до 2,0 м.ч. приводит к появлению «цинковых горелок» (образованию коллоидного углерода) при более низких температурах. Вероятно, это связано со способностью СБМ под воздействием хлорида цинка вступать в реакцию С-алкилирования, что на ранних стадиях процесса деградации улучшает первоначальный цвет – сокращает количество полиеновых последовательностей, а в дальнейшем ускоряет процесс деградации ПВХ за счет более быстрой генерации хлорида цинка. Проблемой данной реакции является тот факт, что СБМ в данном случае вступает в реакцию с макромолекулой ПВХ до образования радикала за счет элиминирования HCl.

Введение СБМ в систему, стабилизированную пентаэритритом магния, также положительно влияет на первоначальный цвет. Увеличение дозировки в данном случае увеличивает длительность периода термической стабильности полимера. Это может говорить о том, что без каталитического воздействия кислоты Льюиса СБМ начинает вступать в реакцию менее активно, и увеличить его эффективность можно только за счёт повышения концентрации.

Термогравиметрический анализ

На рис. 4–7 представлены зависимости потери массы образцов и изменения скорости потери массы испытанных ПВХ-пленок от температуры: ТГА- и ДТГ-кривые.

Анализ данных ТГА показывает, что введение стеароилбензоилметана незначительно влияет на динамику потери массы полимера в процессе термической деградации.

На ДТГ-кривых образцов (рис. 5), стабилизированных пентаэритритом цинка (первая серия), видно, что введение стеароилбензоилметана снижает температуру начала деградации ПВХ-композиции на 3,0°C (образец 1.2) и на 5,0°C (образец 1.3), а также снижает по сравнению с образцом 1.1 энергию активации процесса деградации на 13,0% для образца 1.2 и на 18,0% для образца 1.3 (табл. 3). Это можно связать со способностью СБМ под воздействием кислот Льюиса вместо реакции замещения отщепившегося Cl вступать в реакцию С-алкилирования с выделением HCl, что приводит к ускорению процесса деградации [8].

Иная картина течения процесса деградации наблюдается при введении СБМ в ПВХ-композицию, стабилизированную пентаэритритом магния. Происходит снижение температуры начала деградации, однако энергия активации реакции деградации ПВХ не испытывает такого значительного изменения, как в случае с первой серией образцов. Это может быть следствием того, что без каталитического воздействия хлорида цинка СБМ начинает вступать преимущественно в реакцию замещения выделяющегося хлора,

и увеличение его дозировки с 1,0 м.ч. до 2,0 м.ч. улучшает показатели термической стабильности.

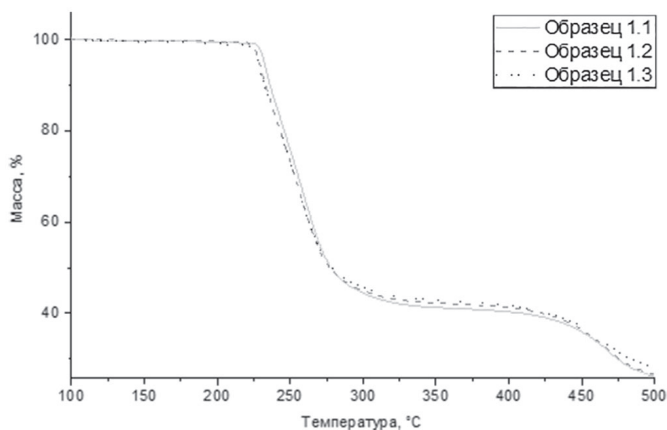


Рис. 4. ТГА-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (первая серия).

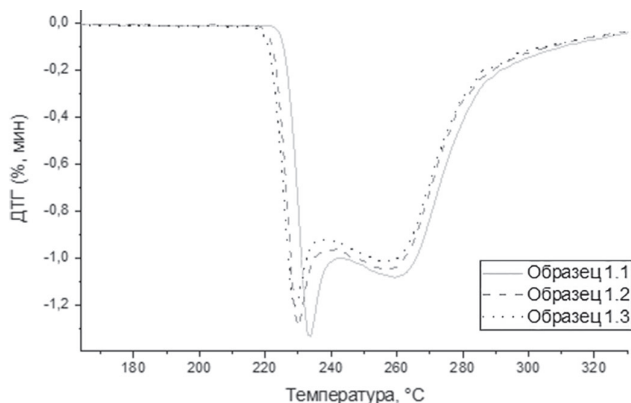


Рис. 5. ДТГ-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (первая серия).

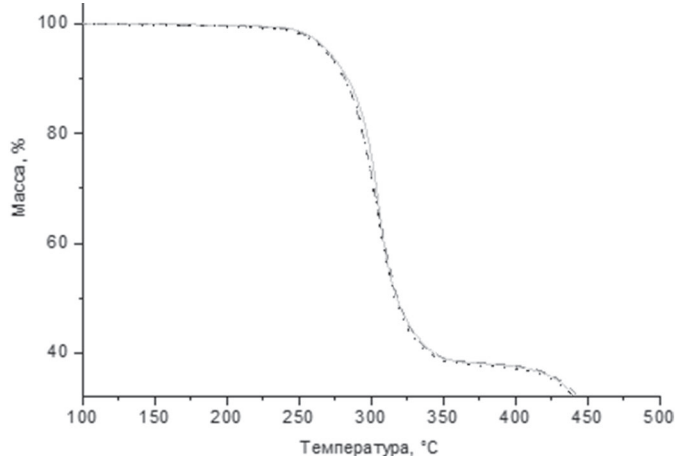


Рис. 6. ТГА-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (вторая серия).

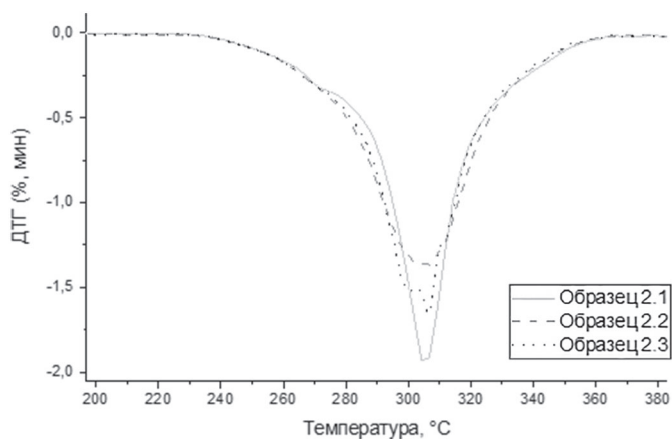


Рис. 7. ДТГ-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (вторая серия).

Таблица 3. Результаты неізотермического термогравиметрического анализа.

Образец	Температура начала деструкции, °С	Температура максимальной скорости деструкции на первой ступени, °С	Энергия активации реакции деструкции ПВХ, кДж
Образец 1.1	220,1	233,4	154,24
Образец 1.2	216,9	230,1	133,73
Образец 1.3	215,0	229,0	126,20
Образец 2.1	230,0	304,7	152,03
Образец 2.2	225,4	305,8	143,21
Образец 2.3	227,6	306,1	149,10

ИК-Фурье спектроскопия

Для более подробного анализа характера протекания процессов деструкции ПВХ-композиций, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка с добавлением СБМ, были получены ИК-Фурье спектры пропускания. Для того, чтобы иметь возможность количественного анализа спектров, образцы ПВХ-пленок подвергали горячему прессованию на термопресс-ламинаторе PRINTELLECT TPL-1304 (ММПО, Россия) при температуре 180°C и давлении прессования, равном 160,0 кПа, в течение 30 с. Полученные образцы пленок имели толщину 37 ± 2 мкм.

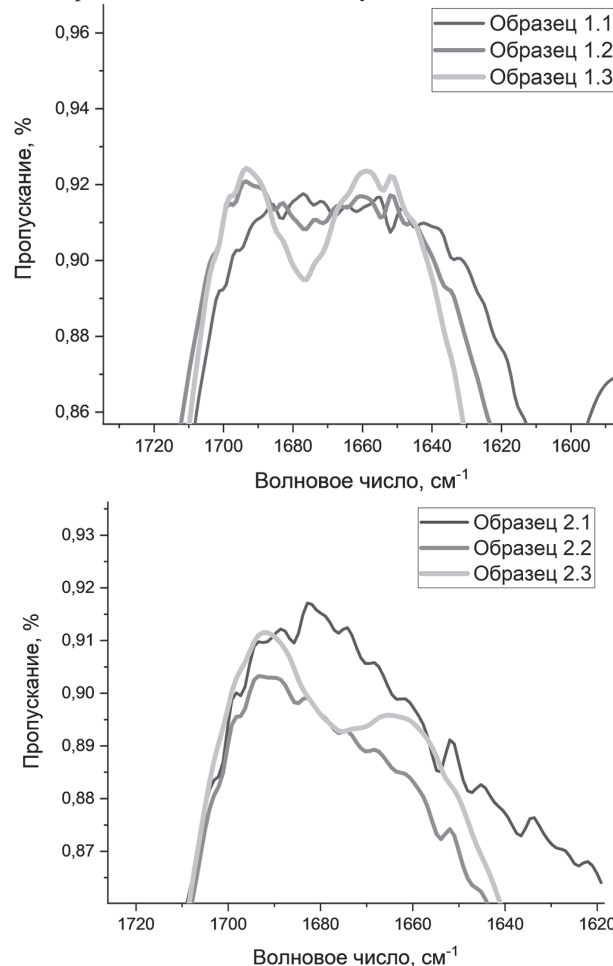


Рис. 8. ИК-Фурье спектры пропускания исследуемых образцов.

В ходе анализа ИК-Фурье спектров (рис. 8) наблюдается любопытная динамика изменения интенсивности пика в области 1678 см^{-1} , характеризующего вибрационные режимы растяжения кетона, сопряженного со связью $\text{C}=\text{C}$. Такая связь будет характерна для фрагмента макромолекулы ПВХ, с которой стеарилбензоилметан вступил в реакцию С-алкилирования. Соответственно, при равном количестве СБМ, вводимого в реакционную среду, мы наблюдаем большую интенсивность выбранный пика в образце ПВХ-рецептуры, стабилизированной пентаэритритом цинка (образец 1.3), по сравнению с образцом ПВХ-рецептуры, стабилизированной пентаэритритом магния (образец 2.3). Это может указывать на то, что катализирующее воздействие хлорида

цинка делает реакцию С-алкилирования более предпочтительной, нежели реакцию О-алкилирования.

Заключение

По результатам проведенного эксперимента можно сделать вывод о том, что введение стеароилбензоилметана в ПВХ-рецептуру, стабилизированную пентаэритритами цинка и магния, позволяет значительно улучшить первоначальный цвет образцов плёнок, подвергшихся термомеханическому воздействию.

Однако стоит отметить, что в присутствии кислоты Льюиса (в нашем случае – хлорида цинка) стеароилбензоилметан склонен вступать в реакцию С-О-алкилирования, которая значительно ускоряет процесс дегидрохлорирования, что отражается в резком снижении температуры начала деструкции и энергии активации данной реакции.

Если в реакционной среде кислота Льюиса отсутствует, то ввод СБМ почти не влияет на скорость протекания процесса деструкции.

Литература

1. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ситникова В.Е., Ксенофонтов В.Г., Самсонова М.С. Изучение влияния дибензоилметана на термическую стабильность ПВХ плёнок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка // Пластические массы. 2024. №3. С. 19–22. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-19-22.
2. Ben van Lierop, Laurence Castle, Alexandre Feigenbaum. Spectra for the Identification of Additives in Food Packaging / Ben van Lierop, Laurence Castle, Alexandre Feigenbaum. Berlin: SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA. B. V. 1998. 534 с. ISBN: 9780792349860.
3. Шокова Э.А., Ким Д.К., Ковалев В.В. 1, 3-дикетоны. Синтез и свойства // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. №6. С. 773–847. EDN: TWQTPX.
4. Patent N CN102491890A, Int. Cl. C08L 55/02 (2006.01), C08L 5/07 (2006.01), C08K 13/02 (2006.01). Preparation method of dibenzoylmethane and application of dibenzoylmethane in molding processing of thermoplastic resin: N 201110376357.6: register 23.11.2011: published 13.06.2012 URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1e/98/74/76d85d971ec72f/CN102491890A.pdf> (Date of review.15.10.2025).
5. Patent N CN101531580A, Int. Cl. C07C 49/76 (2006.01), C07C 45/81 (2006.01), C07C 45/45 (2006.01). Crystallization method of stearylbenzoylmethane: N 200910116368.3: register 17.03.2009: published 16.09.2009 URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/eb/86/08527752a5cfcb/CN101531580A.pdf> (Date of review.05.10.2025).
6. Patent N EP0051334A1, Int. Cl. C08L 27/06 Heat-stabilized compositions of polyvinylchloride: N 81201180.7 : register 26.10.1981 : published 12.05.1982 Jean Guyaux – URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/f5/b3/2b/a2170c03fc6ef9/EP0051334A1.pdf> (Date of review.18.10.2025).
7. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Tellez M.M. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. I. Use of a β -diketones. // Journal of Applied Polymer Science. 1998. N68. P. 1–10. DOI:10.1002/(SICI)1097-4628(19980404)68:1<11::AID-APP2>3.0.CO;2-Q.