

Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок

Effects of pentaerythritol and its magnesium and zinc salts on the thermal stability of calendered polyvinyl chloride films

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

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV, 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

Исследована эффективность термостабилизации поливинилхлоридных пленок, содержащих кальций-цинковый стабилизатор с добавлением пентаэритрита, пентаэритрита магния и пентаэритрита цинка. Выявлен высокий синергетический эффект применения пентаэритрита магния при термостабилизации системы поливинилхлорид – кальций-цинковый стабилизатор при соотношении стеаратов 1:1. Рассмотрено влияние изменения состава композиции на термостабильность пленок и предложено объяснение наблюдаемых изменений. Доказаны механизмы термостабилизации ПВХ пентаэритритом магния и пентаэритритом цинка.

Ключевые слова: поливинилхлорид, термостабилизация, пентаэритрит, пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния

The efficiency of thermal stabilization of polyvinyl chloride films containing a calcium-zinc stabilizer with the addition of pentaerythritol, magnesium pentaerythritate and zinc pentaerythritate has been investigated. A high synergistic effect of the use of magnesium pentaerythritol was revealed during the thermal stabilization of the polyvinyl chloride – calcium-zinc stabilizer system with a 1:1 stearate ratio. The influence of composition's changes on the thermal stability of the films is considered and an explanation of the observed changes is proposed. The mechanisms of thermal stabilization of PVC by magnesium pentaerythritol and zinc pentaerythritol are proved.

Keywords: polyvinyl chloride, thermal stabilization, pentaerythritol, zinc pentaerythritol, magnesium pentaerythritol

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-38-42

В процессах стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) кальций-цинковыми стабилизаторами в качестве синергетических добавок используются многоатомные спирты: пентаэритрит, маннит, ксилит, сорбит и др. Наиболее часто используют пентаэритрит [1]. Эффект стабилизации наблюдается благодаря взаимодействию водорода пентаэритрита с лабильным атомом хлора в макроцепи ПВХ, которое затрудняет дегидрохлорирование. Атом хлора в цепочках ПВХ имеет три пары несвязанных электронов, которые могут принимать атомы водорода с незаполненными орбиталями, как показано на рис. 1 [2]:

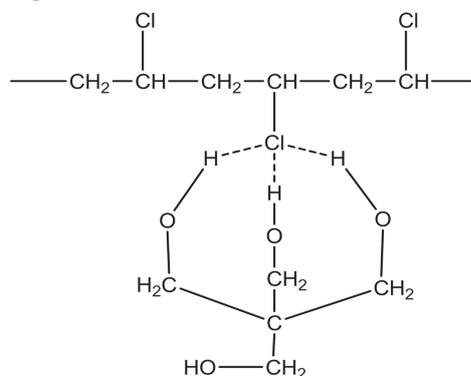


Рис. 1. Структурная формула промежуточного соединения при первичной стабилизации ПВХ пентаэритритом [2].

Аналогично происходит и вторичная стабилизация ПВХ при взаимодействии пентаэритрита с молекулой HCl, как показано на рис. 2. Кроме того, пентаэритрит способен деактивировать лабильные карбонильные структуры [3].

Пентаэритрит является примером синергетической добавки, увеличивающей длительность эффекта стабилизации, откладывая начало деструкции [4]. Особенно часто данную добавку используют

совместно с кальций-цинковым стабилизатором. Существует предположение, что увеличение времени индукции при совместном использовании пентаэритрита со стеаратами металлов связано с образованием хелатного комплекса из указанных веществ. Кинетические расчеты показывают, что хелатирование уменьшает силу ионного взаимодействия системы и тем самым увеличивает скорость замены аллильного хлора [5]. Предполагают также, что эффект обусловлен образованием комплексов пентаэритрита с продуктом взаимодействия стеарата цинка с ПВХ, задерживая дегидрохлорирование за счет ингибирования каталитической активности $ZnCl_2$, как это продемонстрировано на схеме 1 [6].

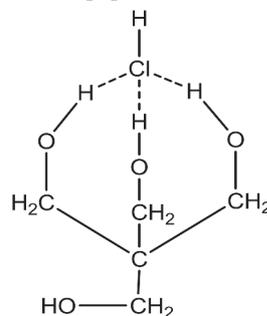


Рис. 2. Структурная формула промежуточного соединения при вторичной стабилизации ПВХ пентаэритритом.

Однако в качестве опровержения данной теории указывают высокое содержание полиеновых связей при стабилизации ПВХ составом, содержащим пентаэритрит и соединение цинка [7].

Так как пентаэритрит показывает повышение эффективности стабилизации даже при совместном применении со стеаратом кальция, то можно предположить взаимодействие пентаэритрита с хлоридом кальция, образующимся при стабилизации ПВХ по схеме 2 [1]. Это связано с тем, что атом кальция в молекуле $CaCl_2$ имеет много незаполненных орбиталей, а атом кислорода в пентаэритрите имеет несколько пар несвязанных электронов.

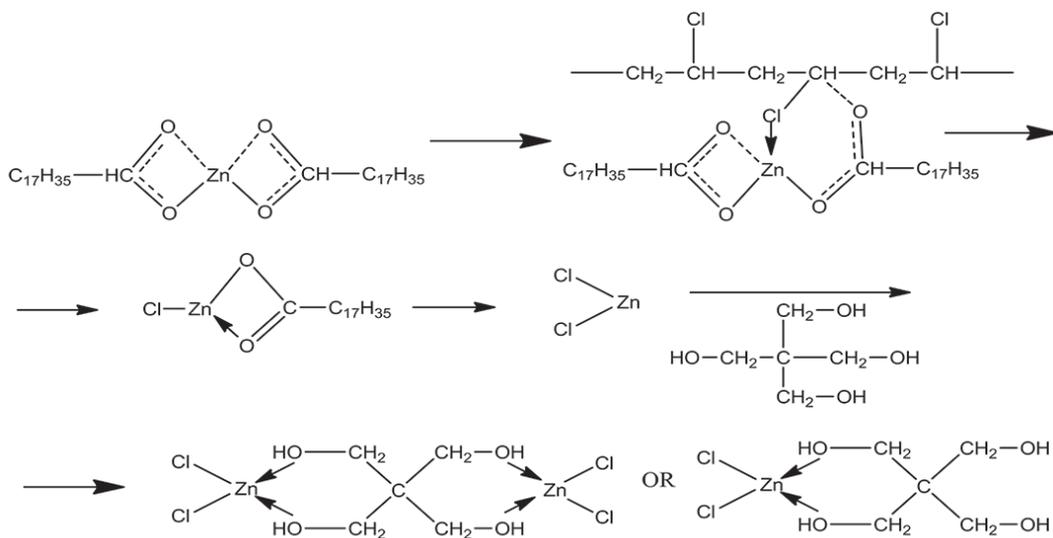


Схема 1.

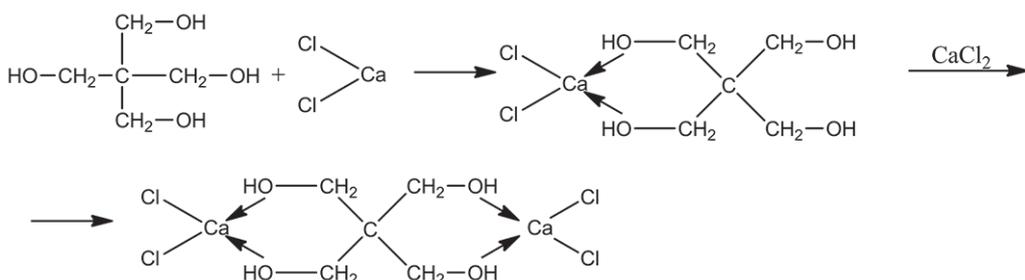


Схема 2.

Также возможно образование комплексной структуры из достаточно стабильных шестичленных колец. Более того, по результатам экспериментов можно сделать вывод о существовании координационной связи между атомом Ca и атомом Cl в ПВХ, которая намного сильнее, чем водородная связь, и может существовать более длительное время при температуре обработки ПВХ. Это означает, что циклические структуры более стабильны как при взаимодействии с атомами хлора макромолекулы ПВХ (схема 3), так и при взаимодействии с хлором молекулы соляной кислоты (схема 4) [1].

торы ПВХ-композиций было установлено, что хоть он и повышает термостабильность пленок, но из-за его высокой температуры плавления, которая стала причиной появления непроплавленных частиц пентаэритрита, внешний вид пленки ухудшается, поэтому его не рекомендовано использовать для прозрачных пленок [9].

Помимо пентаэритрита для стабилизации ПВХ применяют и его эфиры. Использование в качестве синергетической добавки димеризованных эфиров пентаэритритата со стеариновой кислотой показывало улучшение всех показателей термических тестов ПВХ-пленки, в том числе оценки цвета по системе CIELab [10]. Не менее эффективны и сложные эфиры пентаэритрита с адипиновой кислотой [11].

Еще одним типом синергетических добавок, исследуемых в последние годы, являются соли пентаэритрита – пентаэритритаты. Получение основано на смешении пентаэритрита с оксидами или гидроксидами солей (схема 7) в соотношении 1,4:1 при температуре 200–210°C в течение 2 ч [12].

Уже исследованы пентаэритритаты алюминия и цинка, доказавшие свою эффективность. Пентаэритритат алюминия показал значительное время термической стабильности при испытании материала в отсутствии сдвиговых усилий и хороший первоначальный цвет пленок, даже при его применении без других стабилизирующих добавок [13].

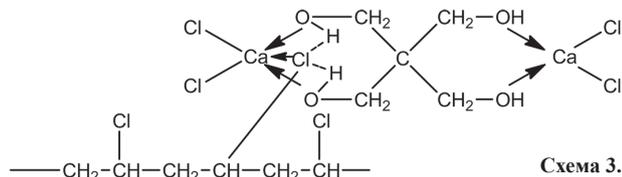


Схема 3.

Еще один возможный механизм синергетического действия в системе ПВХ-пентаэритрит-CaSt₂/ZnSt₂ предполагает хлорирование пентаэритрита, катализируемое хлоридами кальция и цинка (схема 5), и образование димеров пентаэритрита под действием соляной кислоты (схема 6) [8].

При изучении влияния синергетического эффекта пентаэритрита на оловоорганические и смешанные металлические стабилиза-



Схема 4.

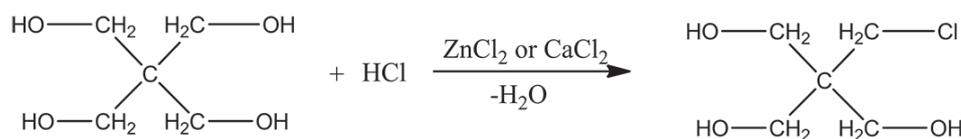


Схема 5.

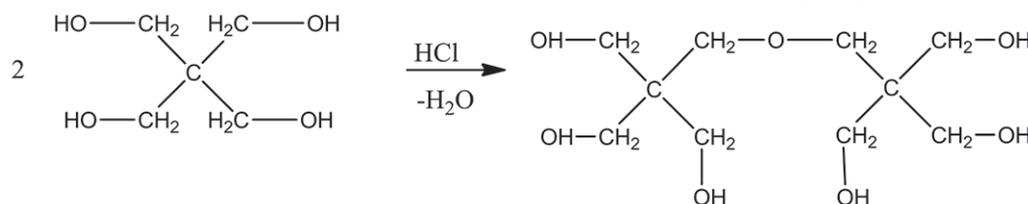


Схема 6.

Таблица 2. Первоначальный цвет полученных образцов-пленок.

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>YI, %</i>
Образец CZ 1	81,16	6,86	20,13	59,489	58,761	33,026	49,12
Образец CZ 2	83,25	6,85	18,80	63,342	62,635	36,455	46,19
Образец CZ 3	82,00	7,92	20,28	61,473	60,298	33,906	49,99
Образец Pe 1	87,77	-0,21	4,42	68,93	71,588	54,804	14,43
Образец Pe 2	88,62	-0,13	4,02	70,676	73,362	56,581	13,68
Образец Pe 3	88,02	-0,11	4,34	69,476	72,107	55,287	14,32
Образец PenZn 1	89,59	-1,10	10,06	72,197	75,421	52,48	23,46
Образец PenZn 2	89,80	-0,92	9,43	72,716	75,872	53,394	22,50
Образец PenZn 3	88,71	-1,54	16,64	70,196	73,551	45,412	34,07
Образец PenMg 1	86,37	-0,37	11,47	66,104	68,73	46,362	7,26
Образец PenMg 2	85,95	-0,27	15,70	65,338	67,887	42,311	4,69
Образец PenMg 3	85,82	-0,28	14,31	65,083	67,628	43,24	10,02

нием доли стеарата цинка, являющегося первичным стабилизатором, отвечающим за благоприятный цвет образцов за счет реакции присоединения к макромолекуле ПВХ. Однако увеличение содержания стеарата кальция приводит к заметному увеличению длительности термической стабильности, поэтому наиболее эффективным соотношением стеарата кальция к стеарату цинка является 2:1. Аналогичный эффект также наблюдается во всех композициях с синергетическими добавками.

Все образцы с составителями имеют значительно более низкие значения индекса пожелтения в сравнении с композициями, стабилизированными исключительно кальций-цинковыми стабилизаторами. Сравнивая эффективности синергетических добавок по параметру *b*, отвечающему за желтизну полученных пленок, видно, что пентаэритрит обеспечивает наилучший первоначальный цвет образца, близкий к стандартным промышленным маркам кальций-цинковых стабилизаторов для поливинилхлорида. Данное наблюдение подтверждает предположение о том, что пентаэритрит вступает в реакцию стабилизации по первичному механизму [2].

Улучшение первоначального цвета при введении пентаэритрита металлов также свидетельствует о возможном протекании реакции стабилизации данными составителями по первичному механизму [15]. Однако стоит учитывать значительную разницу в показателях желтизны (*b*, CIELab) между двумя системами с пентаэритритами разных металлов, что характеризует различный уровень эффективности данных добавок в роли первичных стабилизаторов.

На рис. 3 приведены результаты теста полученных пленок по методу оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

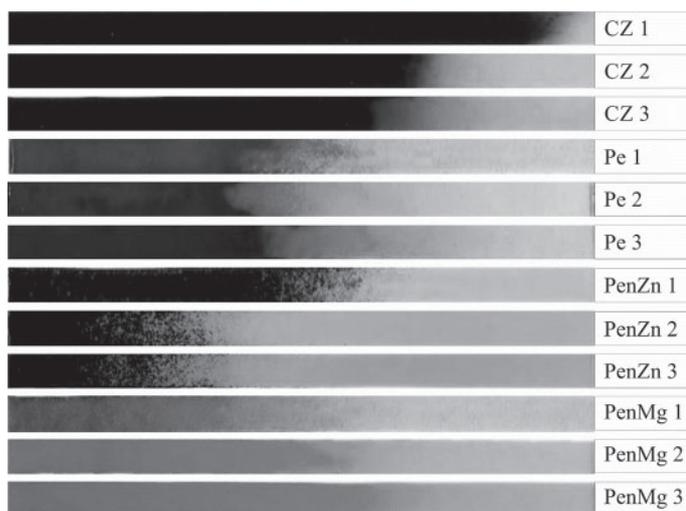


Рис. 3. Внешний вид образцов после термического теста.

Для более детального рассмотрения образцов было решено разделить их на отдельные группы, в которых будут образцы с одинаковым соотношением стеаратов кальция и цинка. На рис. 4 рассмотрены образцы с соотношением стеаратов 1:1.

При соотношении стеаратов кальция и цинка, равном 1:1, очевиден недостаток стеарата кальция для реакции восстановления стеарата цинка и предотвращения негативного влияния кислоты

Льюиса на процесс деструкции ПВХ. При введении синергетических добавок видно, что пентаэритрит магния наиболее эффективно вступает в процесс деактивации хлорида цинка, это демонстрирует отсутствие коллоидного углерода в полученном после тестирования образце. Пентаэритрит обеспечивает аналогичный стабилизирующий эффект, но в меньшей степени, чем пентаэритрит магния. Добавление пентаэритрита цинка значительно увеличивает время стабильности образца, однако влияние образующейся в ходе реакции деактивации HCl кислоты Льюиса (ZnCl) достаточно велико для ускорения деструкции ПВХ до коллоидного углерода. Данный результат тестирования композиции с PenZn свидетельствует о том, что пентаэритрит цинка раньше вступает в реакцию по первичному механизму и в меньшей степени влияет на деактивацию выделяющейся соляной кислоты (рис. 5).

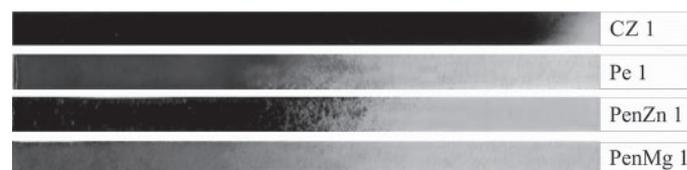


Рис. 4. Внешний вид образцов CZ 1, Pe 1, PenZn 1 и PenMg 1 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.



Рис. 5. Внешний вид образцов CZ 2, Pe 2, PenZn 2 и PenMg 2 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

Из рис. 5 видно, что увеличение количества стеарата кальция в системе приводит к повышению эффективности термостабилизации относительно полученных результатов при соотношении CaSt и ZnSt, равном 1:1, благодаря более высокой степени нейтрализации кислоты Льюиса. Данный эффект наблюдается при проведении испытаний по методу остаточной эффективности термостабилизатора для композиции с чистым кальций-цинковым стабилизатором и композиции, содержащей пентаэритрит цинка. Результат испытаний композиций с использованием пентаэритрита магния и пентаэритрита противоположный: уменьшение количества первичного стабилизатора – стеарата цинка – приводит к уменьшению времени стабильности образца. Предположительно, это может быть связано с преобладанием вторичного механизма стабилизации ПВХ пентаэритритом магния и пентаэритритом.

Несмотря на увеличение степени деструкции при испытании композиции PenMg 2, полученный образец вновь продемонстрировал наилучшую способность к деактивации кислоты Льюиса среди всех вводимых синергетических добавок. Образец с использованием пентаэритрита цинка все еще подвержен эффекту «горения цинка», о чем свидетельствует наличие коллоидного углерода в системе, хотя его количество значительно меньше, чем в системе с соотношением кальция и цинка 1:1. Отсутствие эффекта «горения цинка» в системе с пентаэритритом позволяет избежать образования коллоидного углерода в системе, однако ускорение роста

полиеновых последовательностей начинается раньше, чем при использовании пентаэритрита цинка.

Сравнение образцов с соотношениями стеарата кальция и цинка 1:1 и 3:1 (рис. 6) дает такие же результаты, как при сравнении композиций с соотношением стеаратов 1:1 и 2:1. Так, в композициях CZ 3 и PenZn 3 снижается эффект «горения цинка» благодаря нейтрализующему действию стеарата кальция, а в образцах Pe 3 и PenMg 3 наблюдается недостаточная степень удаления лабильных хлоридных групп и более интенсивное потемнение пленок.



Рис. 6. Внешний вид образцов CZ 3, Pe 3, PenZn 3 и PenMg 3 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

Интересными представляются результаты сравнения серий с соотношениями стеаратов 2:1 и 3:1. Заметное снижение каталитического действия кислоты Льюиса наблюдается только для образцов с кальций-цинковым стабилизатором. Образец PenZn 3 очень незначительно отличается от образца PenZn 2 по степени деструкции, хотя небольшое снижение количества коллоидного углерода все же присутствует. Эффекта стабилизации преимущественно по вторичному механизму пентаэритритом магния при еще более сильном уменьшении количества первичного стабилизатора становится недостаточно для обеспечения длительной стабилизации образца.

PenMg 3, как и в предыдущих рассматриваемых группах образцов, обеспечивает наилучшую длительность термической стабильности среди используемых синергетических добавок.

Сравнение всех образцов демонстрирует очевидное преимущество использования пентаэритрита магния в качестве синергетической добавки к кальций-цинковому стабилизатору, особенно при соотношении стеарата кальция и цинка 1:1. Степень деструкции образцов с пентаэритритом магния свидетельствует о достаточном количестве оставшегося в композиции стабилизатора, благодаря которому эти образцы можно подвергнуть длительному процессу переработки методом каландрования с последующим термоформованием полученных жестких ПВХ-пленок.

Литература

- Wang M. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride) // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol.91. P. 2101–2109. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2006.01.011>.
- Benvides R. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. Use of β -diketones // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol.68. P. 1–10. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980404\)68:1<11::AID-APP2>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980404)68:1<11::AID-APP2>3.0.CO;2-Q).
- Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида (обзор) // *Пластические массы*. 2016. №11–12. С. 16–19. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2016-11-12-16-20>
- Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2015. – №29 (55). – С. 40–48. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.29.41>
- Wyppch G. PVC degradation & stabilization. Third Edition. Toronto, Canada : ChemTec Publishing, 2015. P. 488 - ISBN 978-1-895198-85-0.
- Iida T., Gotō K. Stabilization of Poly(vinyl chloride). V. Synergism between Metal Soaps and Polyols upon Stabilization of Poly(vinyl chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 1980. Vol.25. P. 887–900. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250516>.
- Pfaendner R., Herbst H., Hoffmann K., Sitek F. Recycling and restabilization of polymers for high quality applications. Weinheim, Germany : *Macromolecular Materials and engineering*, 1995. V. 232. P. 193–227. <https://doi.org/10.1002/apmc.1995.052320113>.
- Liao X., He B., Chen X. Chlorinated Poly(vinyl chloride) Stabilization by Pentaerythritol/Calcium-Zinc Stearate Mixtures: The Fate of Pentaerythritol. – USA : *Journal of Vinyl & Additive technology*, 2011. <https://doi.org/10.1002/vnl.20250>.
- Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В., Колерт К. Проявление синергетического эффекта при использовании пентаэритрита в процессе стабилизации поливинилхлорида различными классами стабилизаторов (обзор) // *Пластические массы*. 2014. №1–2. С. 45–47.
- Ikeda H., Goto H., Higaki Y. Synergetic effect of dimerized pentaerythritol esters with synergetic metal soap on the stabilization poly(vinyl chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol.79. P. 2029–2037. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010314\)79:11<2029::AID-APP1012>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010314)79:11<2029::AID-APP1012>3.0.CO;2-Q).
- Zhang J., Li D., Fu M. Synergistic Effect of Adipic Acid Pentaerythritol Ester With Calcium and Zinc Stearates on Polyvinylchloride Thermal. USA : *Journal of Vinyl & Additive technology*, 2014. <https://doi.org/10.1002/vnl.21436>.
- Xu S., Li D., Yu X. Study on Pentaerythritol-Zinc as a Novel Thermal Stabilizer for Rigid Poly(Vinyl Chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol.126, P. 569–574. <https://doi.org/10.1002/app.36826>.
- Xie L., Li D., Zhang J. The Effect of Pentaerythritol-Aluminum on the Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride). Osaka, Japan : *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. V. 130, P. 3704–3709. <https://doi.org/10.1002/app.39639>.
- Дмух Н.С. Влияние пентаэритрита цинка на термическую стабильность ПВХ-композиций, стабилизированных кальций-цинковым стабилизатором. – Сборник тезисов XI научно-технической конференции «Неделя науки – 2021» (с международным участием) / СПбГТИ(ТУ). Санкт-Петербург: [б.и.], 2021. С. 136. ISBN 978-5-905240-82-9.
- Li D., Zhou M., Xie L. Synergism of pentaerythritol-zinc with β -diketone and calcium stearate in poly(vinyl chloride) thermal stability // *Polymer Journal*. 2013. V. 45. P. 775–782. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.210>.
- Белухичев Е.В., Разыграев А.С., Чистякова Т.Б., Лавров Н.А. Программный комплекс для оценки остаточного содержания термостабилизатора в ПВХ-композиции // *Вестник Технологического университета*. 2021. Т. 24. №11. С. 93–97.
- Belukhichev E.V., Sitnikova V.E., Samuylova E.O., Uspenskaya M.V., Martynova D.M. Films Based on a Blend of PVC with Copolymer of 3-Hydroxybutyrate with 3-Hydroxyhexanoate // *Polymers*. 2020. №12 (2), С. 270. URL: <https://mdpi.com> (дата обращения: 21.05.2020) <https://doi.org/10.3390/polym12020270>.