

Изучение эффективности магний-цинкового стабилизатора на основе пентаэритрита при переработке поливинилхлорида вальцево-каландровым методом

Study of the effectiveness of magnesium-zinc stabilizer based on pentaerythritol in the roll-calender processing of polyvinyl chloride

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 Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Проведен сравнительный анализ магний-цинкового стабилизатора на основе пентаэритрита со стандартным кальций-цинковым стабилизатором на основе стеариновой кислоты. Рассмотрено влияние соотношения пентаэритритата магния (пенмагния) к пентаэритритату цинка (пенцинка) на термическую и термомеханическую стабильность поливинилхлорида (ПВХ).

Ключевые слова: поливинилхлорид, деструкция, стабилизация, «цинковые горелки», пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния

A comparative analysis of a magnesium-zinc stabilizer based on pentaerythritol and a standard calcium-zinc stabilizer based on stearic acid was carried out. The influence of the ratio of pentaerythritol magnesium (PenMg) to pentaerythritol zinc (PenZn) on the thermal and thermo-mechanical stability of polyvinyl chloride (PVC) is considered.

Keywords: polyvinyl chloride, degradation, stabilization, “zinc burners”, pentaerythritol zinc, pentaerythritol magnesium

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-12-16

Введение

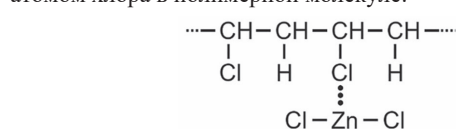
Высокая склонность поливинилхлорида (ПВХ) к деструкции под воздействием тепла, сдвиговых усилий, кислорода и ультрафиолетового излучения приводит к необходимости использования при переработке специальных химических соединений – стабилизаторов. Стабилизаторы позволяют ингибировать процесс элиминирования HCl, предотвращать образование полиеновых цепочек и связывать уже выделившуюся соляную кислоту.

Наиболее перспективным классом стабилизаторов являются смешанные металлические стабилизаторы, и в частности – кальций-цинковые стабилизаторы. Высокая вариативность по типу «состав-свойства-стоимость» данного класса стабилизаторов является значительным преимуществом по сравнению с другими классами стабилизаторов в условиях постоянно меняющейся политической и экономической конъюнктуры.

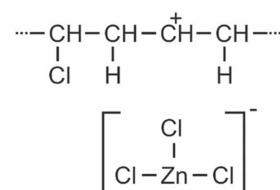
Основной проблемой использования кальций-цинковых стабилизаторов в переработке поливинилхлорида (ПВХ) является каталитическое действие хлорида цинка (ZnCl₂), являющегося побочным продуктом процесса стабилизации, приводящим к лавинообразной деструкции ПВХ с образованием коллоидного углерода («цинковых горелок»).

Существует несколько теорий, объясняющих влияние хлорида цинка на реакцию дегидрохлорирования.

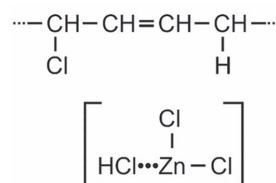
Классическая теория представляет хлорид цинка в качестве катализатора Фриделя–Крафтса, ослабляющего связь C–Cl в макромолекуле, в результате чего в этом месте наиболее вероятен отрыв атома хлора с активацией дальнейшего хода процесса элиминирования HCl. По-видимому, процесс протекает по схеме [1]:



2. образование карбкатиона (стадия определяет скорость всей реакции):



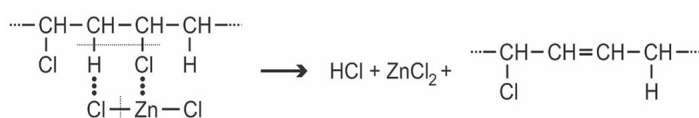
3. отщепление протона от карбкатиона и образование двойной связи в полимере:



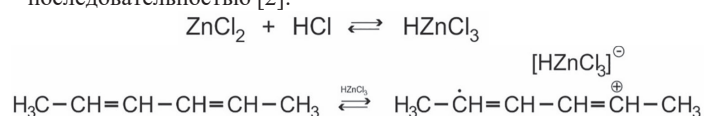
4. распад кислоты Льюиса:



Предполагается, что стадии 3 и 4 протекают очень быстро, ибо промежуточные соединения – карбкатион и кислота Льюиса – весьма неустойчивы. Возможна и другая схема – разрыв старых и образование новых связей в шестичленном молекулярном комплексе [1]:

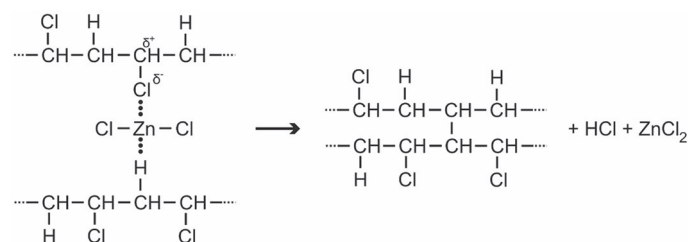


Еще одна теория включает комплексообразование с полиеновой последовательностью [2]:

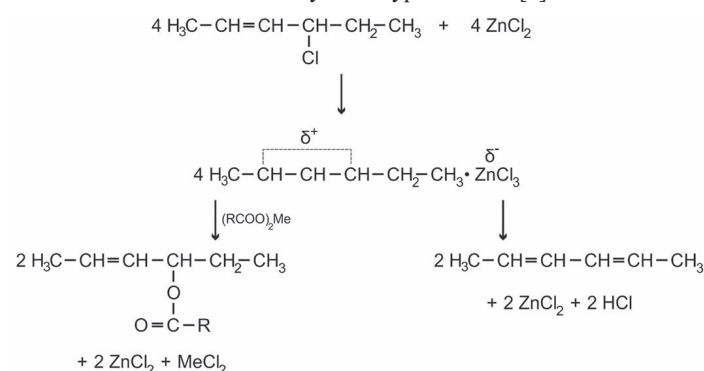


Образование так называемого поларона приводит к возрастанию скорости реакции дегидрохлорирования. Сама идея образования комплекса между хлоридом цинка и полиенами принадлежит Оуэну и Мзаибу, адаптировавшим механизм образования кислоты Бренстеда из опубликованных исследований по сжижению угля, в котором хлорид цинка использовался в качестве катализатора [2].

В статье Аббаса и Сорвика [3] приведена схема реакции сшивания макромолекул ПВХ под воздействием хлорида цинка:



Гьюо считает, что реакция замещения хлора карбоновой кислотой катализируется $ZnCl_2$, и образует промежуточные соединения в соответствии со следующим уравнением [2]:



Процесс замещения происходит до тех пор, пока присутствует стабилизатор, и когда он истощается, характер реакции меняется на быстрое удаление HCl , что приводит к резкому ухудшению качества образца.

В последние годы внимание исследователей деструкции ПВХ обращено на использование в качестве стабилизатора комплексных солей цинка на основе многоатомных спиртов: пентаэритрита [4–7], маннита [8–9] и сорбита [10]. Данные комплексные соединения обеспечивают высокий уровень стабилизации и не склонны к образованию хлорида цинка, приводящего к образованию коллоидного углерода.

Условия проведения эксперимента

Материалы. Поливинилхлорид (ПВХ) суспензионный марки 257RF с константой Фикентчера 57 ± 1 был поставлен компанией «РусВинил». Стеарат кальция ($CaSt_2$) и стеарат цинка ($ZnSt_2$) были получены от компании Akdeniz Khemia. Пентаэритритат цинка (PenZn) и пентаэритритат магния (PenMg) предоставлены компанией International Plastic Guide (IPG).

Подготовка солей пентаэритрита. Полученные образцы пентаэритритата цинка и пентаэритритата 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.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых образцов.

	Дозировка, м.ч.				
	ПВХ	$CaSt_2$	$ZnSt_2$	PenMg	PenZn
Образец 1.1	100,0	2,0	1,0	0,0	0,0
Образец 1.2	100,0	1,5	1,5	0,0	0,0
Образец 1.3	100,0	1,0	2,0	0,0	0,0
Образец 2.1	100,0	0,0	0,0	2,0	1,0
Образец 2.2	100,0	0,0	0,0	1,5	1,5
Образец 2.3	100,0	0,0	0,0	1,0	2,0

Получение образцов ПВХ-пленок. Порошковая ПВХ-композиция смешивалась в лопадном миксере при скорости 1000 об/мин в течение 2 минут в соответствии с рецептурой, представленной в таблице 1. Затем 50 г. полученной смеси загружались между

валов лабораторных вальцов polymix 250, пластицировались и вальцевались при температуре $175 \pm 2^\circ C$ и скорости вращения валков 20 об/мин в течение 2 минут.

Толщина полученных пленок равна 350 ± 10 мкм.

Методы тестирования. Первоначальный цвет полученных пленок определяли в системе цветовых координат CIELab при помощи прибора DataColor ColorReader Pro. Полученные координаты цвета использовались для расчета индекса пожелтения (YI , %), наиболее удобного для оценки желтизны ПВХ-пленок [2]. Формула для расчета индекса пожелтения приведена ниже:

$$YI = 100 \times \frac{1,28 \times X - 1,06 \times Z}{Y} \quad (1)$$

где X , Y и Z – координаты цвета в системе CIEXYZ, полученные переводом значений из координат цвета L , a и b .

Статическая термическая стабильность полученных образцов ПВХ-пленок определялась при помощи метода оценки остаточного содержания термостабилизатора, при котором образец пленки длиной 220 мм и шириной 10 мм вводился в термостат, разогретый до $210^\circ C$, со скоростью 1 мм/мин и последующей экспозицией в термостате в течение 10 минут. Полученные образцы пленок, деструктурированные в контролируемых условиях, обрабатывались при помощи программного комплекса stab.base [11].

Динамическая термическая стабильность определялась на вальцах при температуре $175 \pm 2^\circ C$ 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 по формуле (1). Тест проводился до момента полного прилипания образца к поверхности валов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием двух методов: (1) неизотермический метод, при котором изменение массы определялось при постепенном нагреве образца с шагом $10^\circ C$ в минуту до $900^\circ C$; (2) изотермический метод, при котором изменение массы определялось в процессе выдерживания образца при заданной температуре, равной $210^\circ C$, в течение 30 мин.

Результаты и обсуждение

Первоначальный цвет и внешний вид образцов. Пленки, полученные с использованием смеси стеарата кальция со стеаратом цинка, обладают заметной опалесценцией, характерной для пленок, полученных с использованием данного типа стабилизатора. Избыток стеарата кальция в смеси стабилизатора приводит к заметному ухудшению первоначального цвета ПВХ-пленок (таблица 2).

Вторая серия пленок, стабилизированных смесью пентаэритритата магния и цинка, обладает в среднем более низкими значениями индекса пожелтения в сравнении с первой серией образцов, стабилизированных стеаратами кальция и цинка (см. таблицу 2). Эти пленки также имеют высокую мутность, связанную с тем, что соли пентаэритрита не плавятся при температуре переработки поливинилхлорида и остаются в толще материала в виде распределенных частиц, рассеивающих свет. Очевидно, что данную проблему можно решить более тонким измельчением и просевом цинковой и магниевой соли пентаэритрита.

Таблица 2. Координаты цвета ПВХ-пленок, полученных с использованием различных систем стабилизации.

	L	a	b	YI
Образец 1.1	82,75	3,62	16,20	39,29
Образец 1.2	84,86	2,30	13,69	33,35
Образец 1.3	86,42	0,36	9,98	25,03
Образец 2.1	84,86	-2,71	12,44	27,04
Образец 2.2	84,90	-3,03	12,94	27,59
Образец 2.3	86,13	-2,55	12,38	26,82

Отдельно стоит отметить, что при переработке второй серии пленок была заметна значительная разница в смазывающем эффекте стеаратов и пентаэритритатов. Последние имеют очень слабую смазывающую способность, что будет особенно заметно при проведении динамического термического теста.

Статическая термическая стабильность

На рис. 1 и 2 представлены результаты тестирования статической термической стабильности по методу оценки остаточного содержания термостабилизатора при 210°C.

Все три образца первой серии показывают классическую картину деструкции ПВХ, катализированной хлоридом цинка, являющимся сильной кислотой Льюиса. Наличие хлорида цинка приводит к образованию так называемых «цинковых горелок» (zinc burning). Увеличение доли стеарата цинка в системе кальций-цинкового стабилизатора приводит к ускорению процесса деструкции, что одновременно связано с недостатком стеарата кальция для реакции восстановления стеарата цинка и с пропорциональным ростом содержания хлорида цинка как продукта реакции стабилизации.

Статическая стабильность образцов ПВХ-пленок второй серии, стабилизированных смесью пентаэритритатов магния и цинка, значительно отличается от соответствующих образцов первой серии. Отсутствие разницы в динамике пожелтения образцов второй серии может говорить о схожем механизме воздействия пенцинка и пенмагния на термическую стабильность ПВХ.



Рис. 1. Результаты статического термического теста первой серии образцов, стабилизированных стеаратами кальция и цинка.

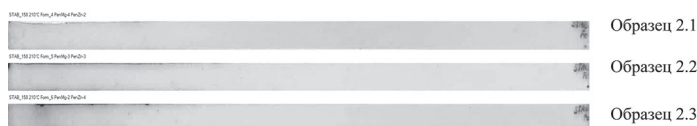


Рис. 2. Результаты статического термического теста второй серии образцов, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка.

Небольшие следы «цинковых горелок» после термостатирования на образце 2.3 могут быть связаны с остаточным содержанием непрореагировавшего оксида цинка, так как пентаэритритат цинка получен твердофазной реакцией.

Таким образом, можно сделать вывод, что смесь пентаэритритатов магния и цинка выступает в качестве эффективного стабилизатора, позволяющего обеспечивать длительную термическую стабильность ПВХ при его переработке вальцево-каландровым методом. Отчетливое пожелтение всех трех образцов второй серии говорит о том, что длительный период термической стабильности достигается не за счет реакции замещения лабильного хлора, а за счет поглощения выделяющейся соляной кислоты, что говорит о данной смеси пенмагния с пенцинком как о вторичном стабилизаторе. В дальнейшем следует подробно рассмотреть данную смесь как синергетическую добавку для первичных стабилизаторов.

Динамическая термическая стабильность

На рисунках 3 и 4 представлены графики динамики деструкции образцов ПВХ-пленок при их переработке на лабораторных вальцах при 175±2°C.

Образцы ПВХ-пленок, стабилизированных стеаратами кальция и цинка, показывают сравнительно одинаковую динамику процесса деструкции под воздействием температуры и сдвиговых усилий в зависимости от соотношения компонентов стабилизатора. Однако по причине избытка стеарата цинка, а, следовательно, и образующегося хлорида цинка, образец 1.3 на 11-й минуте тестирования деструктировал до образования почерневшей неплавкой массы, которую невозможно далее перерабатывать на вальцах и взять в качестве образца.

Вторая серия образцов обладает заметно более низкими показателями пожелтения на первом этапе тестирования (0–5 минут), что говорит о высокой эффективности данной стабилизирующей смеси как термического стабилизатора. В ходе дальнейшего вальцевания процесс пожелтения заметно ускоряется, что говорит о начале лавинообразного процесса деструкции ПВХ. Ни один из образцов второй серии не удалось перерабатывать дольше 10 минут, так как пентаэритритаты магния и цинка не обладают

смазывающим эффектом, характерным для стеаратов кальция и цинка, и в процессе вальцевания возникала высокая адгезия к поверхности валов, в результате чего снять образцы пленок уже не представлялось возможным.

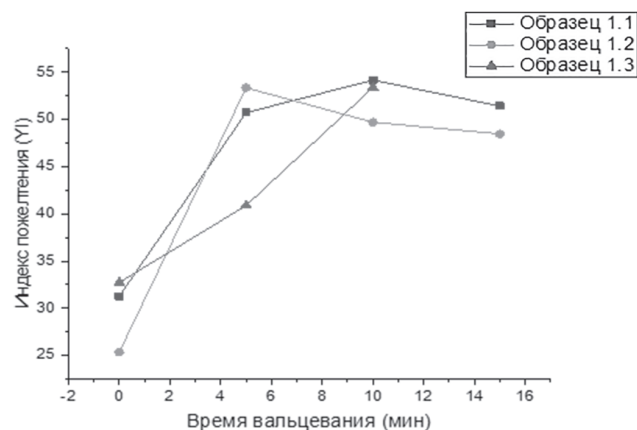


Рис. 3. Динамика деструкции первой серии образцов ПВХ-пленок в ходе термо-динамического теста.

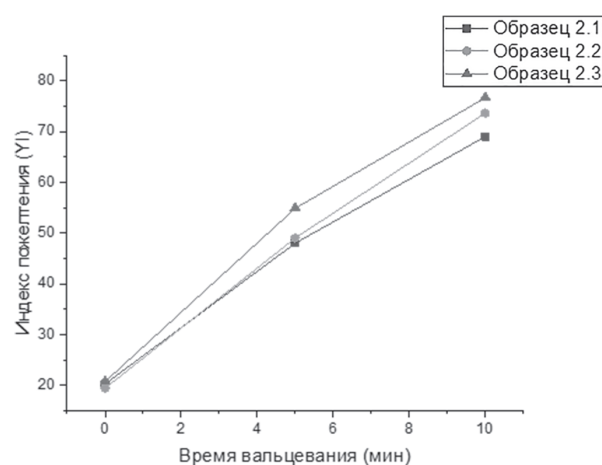


Рис. 4. Динамика деструкции второй серии образцов ПВХ-пленок в ходе термо-динамического теста.

Но, в отличие от образца 1.3, чрезмерная адгезия не была связана с образованием коллоидного углерода («цинковых горелок»). Вероятно, что активная деструкция второй серии на валах связана больше со сдвиговыми нагрузками (механическая деструкция), и при добавлении в рецептуру внешних и внутренних восков смесь пенцинка с пенмагнием может показать заметно более низкие значения индекса пожелтения.

Термогравиметрический анализ

На рисунках 5 и 6 изображены графики динамики потери массы тестируемых образцов в ходе неізотермического термогравиметрического анализа.

По результатам проведенных измерений ПВХ-пленок из первой серии можно сделать вывод, что увеличение доли стеарата цинка негативно влияет на температуру начала деструкции, температуру максимальной скорости деструкции (см. таблицу 3) и, соответственно, на скорость потери массы образцов. Особенно резко температура начала деструкции падает при избытке стеарата кальция в смеси стабилизатора (Образец 1.3), что в очередной раз подтверждает, что скорость деструкции под воздействием хлорида цинка не пропорциональна первоначальному содержанию стеарата цинка в рецептуре.

В сравнении с первой серией образцов ПВХ-пленок образцы, стабилизированные пентаэритритами магния и цинка, имеют в среднем более высокие значения температуры начала деструкции, что говорит о более длительном индукционном периоде, связанном с высокой эффективностью солей пентаэритрита в реакции поглощения соляной кислоты, а также о том, что присутствие пентаэритрита цинка не приводит к образованию катализатора деструкции ПВХ — кислоты Льюиса (ZnCl_2). Однако снижение значений температуры максимальной скорости деструкции на первой ступени свидетельствует о том, что неспособность

пенцинка и пенмагния вступать в реакцию по первичному механизму стабилизации (замещение лабильного хлора) приводит к деструкции по принципу «расстегивания молнии».

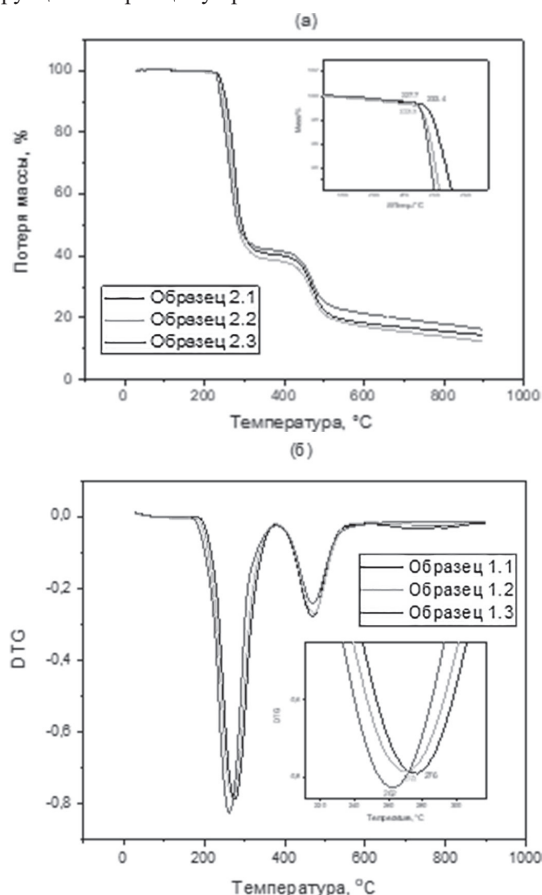


Рис. 5. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных стеаратами кальция и цинка: (а) кривая ТГА, (б) первая производная кривой ТГА.

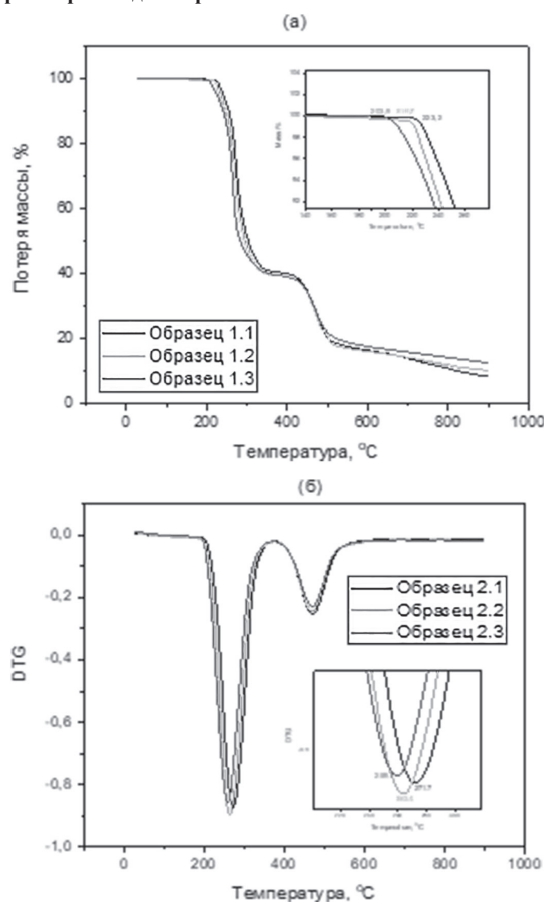


Рис. 6. Динамика потери массы образцов второй серии ПВХ-пленок, стабилизированной смесью пентаэритритатов магния и цинка: (а) кривая ТГА, (б) первая производная кривой ТГА.

Стоит отдельно отметить, что, как и в случае со смесью стеаратов кальция и цинка, изменение соотношения пенцинка к пенмагнию приводит к снижению температуры начала деструкции, что может говорить о синергетическом, а не об аддитивном взаимодействии данных компонентов смеси стабилизатора.

Таблица 3. Результаты неизотермического термогравиметрического анализа.

Образец	Температура начала деструкции, °С	Температура максимальной скорости деструкции на первой ступени, °С
Образец 1.1	223,2	276,0
Образец 1.2	219,7	270,0
Образец 1.3	203,9	262,0
Образец 2.1	233,4	271,7
Образец 2.2	230,0	263,4
Образец 2.3	227,7	259,1

Далее на рис. 7 и 8 и в таблице 4 представлены результаты изотермического термогравиметрического анализа при температуре 210°C. Данный тест обычно используется для определения окна переработки термопластичных полимеров [12], но в данном случае этот тест дублирует статический термический тест и оценивает деструкцию не по потере цвета, а по потере массы, что при стандартном статическом термическом тесте измерить невозможно.

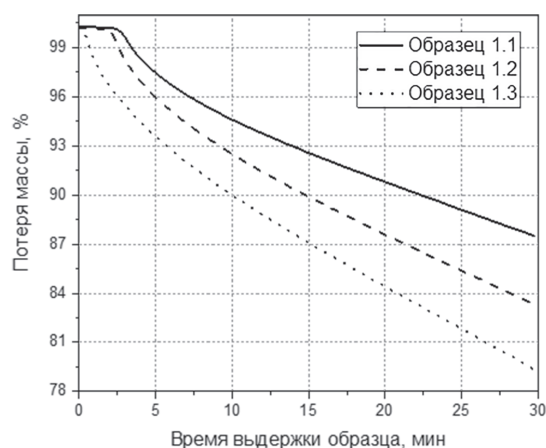


Рис. 7. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок при температуре 210°C.

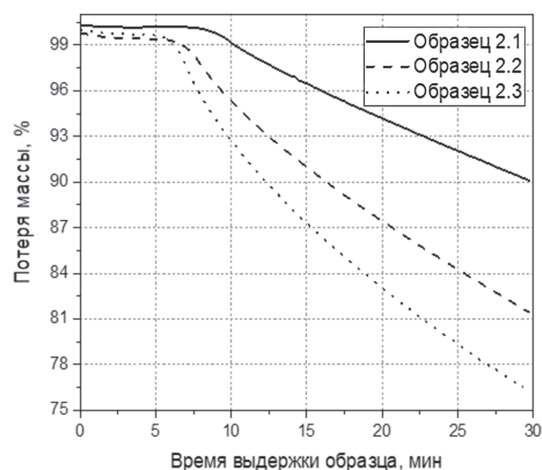


Рис. 8. Динамика потери массы образцов второй серии ПВХ-пленок при температуре 210°C.

Температура теста, равная 210°C, выбрана на основании производственных замеров максимальной температуры, при которой каландровым методом перерабатывается поливинилхлорид с константой Фикентчера, равной 57 ± 1 .

Результаты изотермического теста показывают, что смесь стеаратов кальция и цинка даёт низкое время термической стабильности при максимальной температуре переработки ПВХ на поверхности каландровых валов. Для образца 1.3 отмечается минимальное время термической стабильности, равное 0,3 мин.

Образец 2.1, стабилизированный смесью пентаэритритатов магния и цинка с избытком магния, показывает максимальное значение времени термической стабильности (8 мин.) и крайне низкую скорость потери массы, что говорит о его блестящей эффективности в качестве термического стабилизатора ПВХ. Увеличение доли пенцинка в данной смеси приводит к резкому ускорению потери массы образца при выдержке его при заданных условиях.

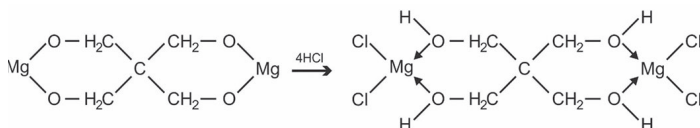
Таблица 4. Время термической стабильности образцов ПВХ-пленок из первой и второй серии.

Образец	Время термической стабильности при выдержке 210°C, мин
Образец 1.1	2,6
Образец 1.2	2,1
Образец 1.3	0,3
Образец 2.1	8,0
Образец 2.2	6,8
Образец 2.3	6,0

Заключение

Суммируя все полученные данные, можно говорить о высокой эффективности смеси пентаэритритатов цинка и магния в качестве термического стабилизатора для поливинилхлорида при переработке его каландровым методом. Данный стабилизатор характеризуется блестящей длительностью термической стабильности, сравнительно низкой первоначальной желтизной ПВХ-изделий и низкой склонностью к потере массы при температурах получения ПВХ-пленок. Дальнейшие тесты должны оценить влияние внутренних и внешних смазок на динамическую термомеханическую стабильность ПВХ.

Также по результатам проведенного комплекса тестов можно сделать вывод, что принцип действия пентаэритритата магния синонимичен пенцинку и соответствует следующей реакции:



Литература

1. Минскер, К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева. – М.: Химия, 1979. – 420 с.
2. Wypych, G. PVC Degradation & Stabilization / G. Wypych. – Toronto : ChemTech Publishing, 2015. – 488 p.

3. Abbås, K.B. Heat Stabilizers for Poly (Vinyl Chloride). I. Synergistic Systems Based on Calcium/Zinc Stearate / K.B. Abbås, E.M. Sörvik // Journal of Vinyl Technology. – 1980. – №2. – P. 87–94.
4. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ксенофонов В.Г., Самсонова М.С. Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок // Пластические массы. – 2022. – №3–4. – С. 38–42.
5. Xu, S. Study on Pentaerythritol–Zinc as a Novel Thermal Stabilizer for Rigid Poly(Vinyl Chloride) / Xu S., Li D., Yu X. // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – №126. – P. 569–574.
6. Xie, L. The Effect of Pentaerythritol–Aluminum on the Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride) / Xie L., Li D., Zhang J. // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – №130. – P. 3704–3709.
7. Li, D. Synergism of pentaerythritol–zinc with b-diketone and calcium stearate in poly(vinyl chloride) thermal stability / Li D., Zhou M., Xie L. // Polymer Journal. – 2013. – №45. – P. 775–782.
8. Zhu, L. Preparation and characterization of zinc–mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency / Zhu L., Wu Y., Shentu B., Weng Z. // Polymer Degradation and Stability. – 2016. – №133. – P. 399–403.
9. Fu, M. Synergistic effects of zinc–mannitol alkoxide with calcium/zinc stearates and with β-diketone on thermal stability of rigid poly(vinyl chloride) / Fu M., Li D., Liu H., Zhang Y., Zhang L. // Journal of Polymer Research. – 2016. – №23:13. – P. 2–13.
10. Wu, J. A facile strategy improving poly(vinyl chloride) stability by introducing unsaturated maleic acid–sorbitol ester and zinc maleic acid–sorbitol ester complex / Wu J., Tang Z., Liu X., Lin W., Feng M. // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – №181. – P. 1–11.
11. Разыграев, А.С. Программный комплекс для исследования остаточного содержания термостабилизатора в полимерной пленке / А.С. Разыграев, Е.В. Белухичев, В.Г. Ксенофонов, Н.А. Лавров, Т.Б. Чистякова // Материалы конференции Математические Методы в Технике и Технологиях – ММТТ. – 2016. – №3. – С. 94–98.
12. Moseson, D.E. Application and limitations of thermogravimetric analysis to delineate the hot melt extrusion chemical stability processing window / Moseson D.E., Jordan M.A., Shah D.D. // International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – №590. – P. 1–14.